

Anna Lasińska

Analiza nieorganicznych i organicznych pozostałości po wystrzale z broni palnej

Wstęp

W kryminalistyce analiza pozostałości powystrzałowych (ang. *gunshot residue*, GSR) jest metodą badań często stosowaną w celu wyjaśniania okoliczności zdarzeń z użyciem broni palnej. Badania pozostałości po wystrzale z broni palnej są prowadzone na polskim rynku kryminalistycznym już od 1998 r. W tym procesie cząsteczki GSR są wykrywane na wskazanych obiektach, takich jak ręce podejrzanego, ubranie, skóra osoby oddającej strzał z broni palnej oraz w otoczeniu domniemanego zdarzenia. Obecność GSR na osobie podejrzanego jest istotnym wskaźnikiem oceny jej zeznania.

Robin Mejia zadał w swojej publikacji kilka pytań na temat wykorzystywania metod badań do analizy pozostałości powystrzałowych: *Która metoda jest najbardziej efektywna? W jaki sposób zmniejszyć ilość fałszywych negatywnych lub fałszywych pozytywnych wyników? Czy aktualnie możliwe jest stwierdzenie z całą pewnością, że dana osoba oddała strzał z broni palnej?* Istnieje wiele pytań, na które odpowiedź jest bardzo trudna, niejednoznaczna, a wręcz niemożliwa¹.

Aleksandar Ivanović podkreślił, że w ciągu 10 lat swojej intensywnej pracy jako biegły sądowy nadal nie jest w stanie znaleźć na tyle dobrej metody, aby na jej podstawie z całą pewnością stwierdzić, że podejrzany oddał strzał z broni palnej, mimo że wiadomo na sto procent, iż strzelił on z tej broni².

Obecnie identyfikacji cząstek powystrzałowych nie nadaje się znamion pewności, lecz dużego prawdopodobieństwa, podobnie zresztą jak w przypadku badań fizykochemicznych wszelkich innych mikrośladów. Niemniej jednak nadal cząstkom trójskładnikowym, zwłaszcza licznie występującym w danym materiale, jest przyporządkowana najwyższa wartość dowodowa. Ustalenie obecności metalicznych cząstek powystrzałowych w materiale pobranym z rąk lub odzieży osoby podejrzanego pozwala stwierdzić z bardzo dużym lub dużym prawdopodobieństwem, że strzelała ona, dotykała broni, z której strzelano, lub jakiegokolwiek zanieczyszczonego pozostałościami powystrzałowymi przedmiotu, lub też znajdowała się w pobliżu, gdy oddano strzał z broni palnej.

Pozostałości powystrzałowe, znane również jako pozostałości powystrzałowe z łuski (ang. *cartridge discharge residue*, CDR) lub pozostałości powystrzałowe z broni palnej (ang. *firearms discharge residue*, FDR), to mikrocząstki powstałe podczas oddawania strzału. W skład pozostałości powystrzałowych wchodzi: niespalone lub częściowo spalone cząsteczki prochu, cząsteczki pochodzące ze spłonki amunicji, pozostałości smarów oraz metale z łuski i użytej broni. Nieorganiczne pozostałości powystrzałowe – azotany, azotyny, cząstki metaliczne – pochodzą właśnie ze spłonki i materiału miotającego oraz z innych źródeł: łuski, płaszczka pocisku, lufy broni. Typowe cząstki GSR mają kształt sferyczny

¹ R. Mejia, *Why we cannot rely on firearms forensics*, „New Scientist” 2005, nr 2527, s. 6.

² A. Ivanović, *Is there a way to precisely identify that the suspect fired from the firearm?*, „Forensic Science International” [online] 2003; nr 136 (Supplement 1), s. 158–159, [http://www.fsijournal.org/article/S0379-0738\(15\)00108-5/references](http://www.fsijournal.org/article/S0379-0738(15)00108-5/references).

o rozmiarach rzędu mikrometrów. Są one złożone z odpowiednich metali ciężkich, takich jak: ołów + bar + antymon, tytan + cynk oraz związków strontu³. Jako małe, lecz ciężkie drobinę mogą zostać przemieszczone na większe odległości, np. w przypadku pistoletu lub rewolweru kaliber 0.38 tego rodzaju ślady można znaleźć do około 1 m od wylotu lufy⁴.

Charakterystycznych, typowych i unikalnych cząsteczek pozostałości nie można się jednak spodziewać w coraz częściej wykorzystywanej czystej, nietoksycznej amunicji, wolnej od ołowiu.

Instytut Wojskowy, Instytut Kryminalistyki oraz departamenty Policji Stanowej w Rio de Janeiro i Sao Paulo w Brazylii od początku XXI wieku prowadzą badania nad nietoksyczną amunicją⁵. Brazylijski rynek broni palnej i amunicji różni się od innych krajów tym, że jest zdominowany przez dwie fabryki broni: strzeleckiej i lekkiej (Industria de Material Belico Brasil, IMBEL i Forjas Taurus SA) oraz tylko jednego producenta amunicji (Companhia Brasileira de Cartuchos, CBC). Ogromna liczba broni i amunicji o różnej konstrukcji jest codziennie zatrzymywana przez organy ścigania, ale w więcej niż w 90% przypadków stosowano oryginalną lub przerobioną amunicję firmy CBC. Przeanalizowano kilka rodzajów nietoksycznej amunicji, pochodzącej z tych firm, wystrzelonej z broni palnej różnego kalibru⁶. Na podstawie analizy EDS (ang. *Energy Dispersive Spectrometry*)⁷ w prochu amunicji stwierdzono obecność miedzi (Cu) i cynku (Zn). Przeprowadzono analizę SEM (z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM) dwóch generacji amunicji, która miała na celu ujawnienie morfologii i składu pozostałości wytworzonych w wyniku spalania mieszanin. Obserwowano zróżnicowaną wielkość sferoidalnych cząsteczek pomiędzy 0,5 a 20 µm. W przypadku amunicji produkowanej od 1998 do 2002 r. badania prochu wykazały obecność prawie wyłącznie strontu (Sr). Źródłem tego pierwiastka może być deklarowana przez producenta obecność azotanu strontu [Sr(NO₃)₂]. Ślady sodu (Na) i potasu (K) często były ujawniane w próbkach pobranych z rąk strzelającego, tak jak i ślady żelaza (Fe). W amunicji kolejnej generacji, produkowanej od 2002 r., stront (Sr) nie był wykrywalny, obserwowano natomiast obecność głównie glinu (Al), krzemu (Si) i potasu (K). Pierwiastki te były obecne w więcej niż 90% cząstek analizowanych w różnych proporcjach. Inne, które wykryto za pomocą mikroanalizatora EDS, to wapń (Ca), siarka (S), sód (Na), magnez (Mg) i chlor (Cl). W próbkach pobranych z lufy lub z ręki strzelającego również wykryto sód (Na), chlor (Cl) i magnez (Mg), ale zwykle jako składnik drugorzędny⁸.

W 2011 r. Ingrid T. Weber i inni jako pierwsi zastosowali wysoko fotoluminescencyjne związki chemiczne typu metal – kompleks organiczny w celu znakowania amunicji. Testy przeprowadzono na kompleksach zawierających jony europu (Eu³⁺) i terbu (Tb) oraz pirydyny (C₅H₅N) i kwasu dikarboksylogowego. Wykazano, że znaczniki były

³ O. Dalby, D. Butler, J. Birkett, *Analysis of gunshot residue and associated materials – a review*, „Journal of Forensic Science” 2010, nr 4, s. 924; L. Gunaratnan, K. Himberg, *The identification of gunshot residue particles from lead free Sintox ammunition*, „Journal of Forensic Science” 1994, nr 39, s. 532; P. Collins i in., *Glass-containing gunshot residue particles: a new type of highly characteristic particle?*, „Journal of Forensic Science” 2003, nr 48, s. 538; *Guide for primer gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry* [online], <http://www.swggsr.org/documents.html> 2011 [dostęp: 1 IX 2016].

⁴ H. Meng, B. Caddy, *Gunshot residue analysis – a review*, „Journal of Forensic Science” 1997, nr 42, s. 553.

⁵ A. Martiny i in., *SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition*, „Forensic Science International” 2008, nr 177, s. e9.

⁶ Tamże.

⁷ Metodą energodispersyjną spektrometrii rentgenowskiej.

⁸ Tamże.

widoczne przy stężeniu około 5% wagowych⁹. W 2012 r. ta sama grupa przeprowadziła testy z wykorzystaniem jonów iterbu (Yb) i terbu (Tb) w kompleksie z pirydyną i kwasem dikarboksylovym¹⁰.

W celu wizualizacyjnej identyfikacji pozostałości powystrzałowych Caline A. Destefani i inni również zastosowali optyczne znaczniki oparte na wysoko fotoluminescencyjnych związkach chemicznych typu metal – kompleks organiczny¹¹. W wyniku reakcji jonów europu (Eu^{3+}) z kwasem pikrynowym ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$) i kaprolaktamem metylowym otrzymano znacznik $[\text{Eu}(\text{PIC})_3(\text{NMK})_3]$ dający zabarwienie żółte przy emisji o długości 254 nm i czerwone o długości 369 nm. Badania przeprowadzono na konwencjonalnej amunicji typu .38 CBC dostępnej na terenie Ameryki Południowej. Znacznik dodawano do prochu w pięciu różnych stężeniach: 2 mg, 5 mg, 10 mg, 25 mg i 50 mg. Amunicja była ponownie składana. Pozostałości uzyskiwano po wystrzeleniu amunicji z rewolweru Taurus kaliber .38 z odległości 50 cm do tarczy zrobionej z czarnej odzieży. Przed każdym strzałem broń była czyszczona. Analizę wykonywano przy użyciu następujących instrumentów: spektrometru osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) w podczerwieni (FTIR-ATR), termogravimetru sprzężonego z różnicową analizą termiczną (TG/DTA) w zakresie temperatur od 25°C do 1000°C, analizatora cyklotronowego rezonansu jonów z fourierowską transformacją ze spektrometrią mas i jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI(±)-FT-ICR MS), analizatora cyklotronowego rezonansu jonów z fourierowską transformacją z tandemem spektrometrii mas i jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI(±)-FT-ICR MS/MS) oraz spektrofluorometru sprzężonego z lampą ksenonową w zakresie wzbudzenia od 500 do 750 nm w temperaturze pokojowej. Testy wykazały obecność znaczników w pozostałościach powystrzałowych na strzelcu i broni przy stężeniu 25 mg i 50 mg znacznika w prochu. Znaczniki były widoczne nawet po upływie czterech miesięcy od momentu wystrzału.

W 2014 r. I.T. Weber i inni przeprowadzili badania ze znakowaną amunicją nietoksyczną, bezołowiową¹². Ocenili wpływ znaczników na prędkość pocisków w funkcji ich procentowej zawartości w prochu, możliwości zebrania luminescencyjnych pozostałości powystrzałowych (LGSR), czas, po jakim można zebrać LGSR po umyciu rąk, przeniesienie LGSR na obiekty dotykane przez strzelca, rozproszenie w miejscu symulowanego zdarzenia i na symulowanym uszkodzonym. Zaobserwowano, że zawartość znaczników powyżej 10% wagowych powoduje zmniejszenie prędkości pocisku. Natomiast dodanie znacznika w ilości 2% wagowych minimalizuje efekt spowalniania i pozwala na ujawnienie, zebranie i analizę LGSR. Podczas testów na symulowanym miejscu zdarzenia LGSR ujawniono w odległości do 9,4 m od strzelca i bez problemu znaleziono je na uszkodzonym. Pozostałości LGSR na rękach mytych wielokrotnie (ponad 16 razy) były obecne nawet po 9 godzinach. Pozostałości tego typu mogą być analizowane przy użyciu spektroskopii Ramana oraz SEM/EDS.

⁹ I.T. Weber i in., *High photoluminescent metal-organic framework as optical markers for the identification of gunshot residues*, „Analytical Chemistry” 2011, nr 83, s. 4720.

¹⁰ I.T. Weber i in., *Up-conversion properties of lanthanide-organic framework and how to track ammunition using these materials*, „RSC Advances” 2012, nr 2, s. 3083.

¹¹ C.A. Destefani i in., *Europium-organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry*, „Microchemical Journal” 2014, nr 116, s. 216.

¹² I.T. Weber i in., *Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context*, „Forensic Science International” 2014, nr 244, s. 276.

Obecnie w niektórych krajach europejskich amunicja używana przez policję jest znakowana specyficznymi, nieorganicznymi pierwiastkami. Znaczniki dodawane do amunicji powodują wzrost formowania się charakterystycznych cząsteczek podczas wystrzału. Przykładem tego jest amunicja produkowana przez RUAG Ammotec AG, która zawiera GdTiZn (mieszanina nieorganiczna gadolinu, tytanu i cynku) i może też zawierać śladowe ilości wapnia (Ca) oraz siarki (S), natomiast amunicja produkowana przez MEN GmbH zawiera w swoim składzie GaCuSn (mieszanina nieorganiczna galu, miedzi i cyny), a także śladowe ilości potasu (K) i siarki (S).

Tym śladom towarzyszą zwykle inne, niecharakterystyczne pozostałości, np. drobiny mosiądzu, stali, kamienia do zapalniczek, siarki i inne. W tym wypadku pomocna będzie analiza organicznych składników pozostałości powystrzałowych OGRS (ang. *organic gunshot residua*).

Organiczne GSR (OGRS) pochodzą głównie z materiału miotającego i smarów używanych do konserwacji broni, występują w postaci niespalonych lub częściowo spalonych cząstek prochu oraz produktów ich przemiany, a także w postaci węglowodorów.

Materiał miotający używany do produkowania amunicji jest znany jako proch bezdymny. Jest on nisko wybuchowy, szybkość reakcji przebiega na tyle powoli, że pozwala na użycie go jako materiału miotającego dla pocisków. Prochy bezdymne są jednobazowe (nitroceluloza), dwubazowe (nitroceluloza, nitrogliceryna) lub trójbazowe (nitroceluloza, nitrogliceryna, nitroguanidyna). Do produkcji materiału miotającego zwykle wykorzystuje się jeden albo więcej stabilizatorów w zależności od ich struktury chemicznej, co zapobiega spontanicznemu, egzotermicznemu, katalityczno-kwasowemu rozkładowi nitrocelulozy, nitrogliceryny i estrów kwasu azotowego. Difenylamina (DPA) reaguje z tlenkami azotu tworzonymi przez powolny rozkład nitrocelulozy (NC) i w ten sposób zamienia się na odpowiednie N-nitrozo i nitro-pochodne. Difenylamina jest czystym stabilizatorem, który, jak inne substancje, takie jak: metylo- i etylocentrality, może dawać efekt stabilizujący i efekt żelowania, co z kolei upraszcza produkcję prochów bezdymnych. Difenylamina jest stabilizatorem najczęściej stosowanym do prochów jednobazowych, natomiast etylocentrality do prochów dwubazowych, jako substancje żelujące nitroglicerynę. Zwykle materiał miotający zawiera DPA razem z etylocentralitem. W chińskiej amunicji często etylocentralit zastępuje się metylocentralitem. Akardyt II jest używany najczęściej jako stabilizator w prochach dwubazowych. W materiale miotającym typowej, konwencjonalnej amunicji znajduje się najczęściej nitroceluloza¹³. Inne substancje są wprowadzane do składu materiału miotającego w konkretnym celu, np. dinitrotolueny są używane jako modyfikatory szybkości spalania, a ftalany jako plastyfikatory. Inne związki stosowane jako stabilizatory to mocznik i difenylamina, wyższe alkohole, kamfora, węglowodory, wazeliny. Czystymi stabilizatorami są głównie difenylamina i akardyt I. Stabilizatory wywołujące efekt żelowania to: centralit I, centralit II, centralit III, akardyt II akardyt III, ethylphenylurethane, methylphenylurethane i diphenylurethane.

Obecnie są prowadzone również badania nad zachowaniem się prochu podczas procesu starzenia i oceną prawdopodobnej jego trwałości na podstawie m.in. analiz difenylaminy, metylocentralitów, etylocentralitów oraz innych stabilizatorów i ich produktów rozkładu. Mechanizm starzenia prowadzi do formowania się różnych produktów reakcji. Okazuje się, że występowanie pochodnych DPA w starzonym prochu zależy od temperatury, w której jest prowadzony ten proces¹⁴.

¹³ D. Laza i in., *Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residua*, „Journal of Forensic Science” 2007, nr 52, s. 842.

¹⁴ Tamże.

Zakres podłoży, z których można zebrać GSR, jest dość szeroki. Są to: skóra, pojazdy (siedzenia, drzwi, okna, sufit, kierownica itd.), miejsce zdarzenia, drzwi, okna, części ciała, odzież i inne powierzchnie, które stanowiły tarczę.

Należy podkreślić, że o ile typowe GSR obecne na przykład na rękach można zebrać maksymalnie po ośmiu godzinach (w Niemczech – do czterech – sześciu godzin), o tyle OGSR utrzymują się dłużej. Nieorganiczne GSR są przenoszone znacznie łatwiej niż organiczne GSR. Mikroślady w postaci nieorganicznych GSR mogą pochodzić z kontaminacji, natomiast OGSR mogą pomóc w odróżnianiu ich pochodzenia. James Arndt i inni podjęli badania nad „wytrwałością” organicznych pozostałości powystrzałowych na dłoniach strzelca¹⁵. Stwierdzono, że maksymalny czas, po jakim jest możliwe zebranie OGSR, to około 24 godziny. Nie obserwowano przy tym przenoszenia się OGSR na inne objekty. Umycie rąk mydłem lub innymi środkami czyszczącymi powoduje całkowite pozbycie się organicznych pozostałości ze skóry dłoni.

Techniczno-analityczna strona badań GSR jest ustandaryzowana i oparta na zaakceptowanych standardach międzynarodowych. Jedynie interpretacja wyników analizy jest w mniejszym stopniu zdefiniowana (biegły interpretuje te wyniki na swój sposób, indywidualnie). Interpretacja wyników nie jest podyktowana żadnymi standardami międzynarodowymi, wpływają na nią natomiast liczne paradygmaty – m.in.: rodzaj zdarzenia, miejsce i sposób pobrania, zabezpieczenia mikrośladów, pogoda (czy padał deszcz, czy wiał wiatr), ubiór (czy osoba, która użyła broni, miała rękawiczki, czapkę) – które mają wpływ na obecność lub brak cząstek GSR na danej osobie, nie mówiąc już o ilości cząstek. Końcowe wnioski, jakie stawia biegły, w ścisły sposób zależą od niego samego.

Problematycznym aspektem badawczym jest istnienie cząstek, które są podobne pod względem struktury i składu pierwiastkowego, a nie pochodzą z broni palnej¹⁶. Znalazienie źródła cząstek niepochodzących z broni palnej i potwierdzenie tego mogłoby spowodować, że obecnie wykorzystywana metoda byłaby całkowicie nieprawidłowa. Takie źródła nie zostały jednak jeszcze potwierdzone. Na przykład klocki hamulcowe albo elementy sprzęgła samochodowego mogą wytwarzać cząstki o podobnym składzie pierwiastkowym, ale o innym kształcie¹⁷. Również resztki z zapłonika poduszki powietrznej w samochodzie mogą być źródłem wielu różnych cząstek, które dają się odróżnić od cząstek GSR¹⁸.

Badania na obecność pozostałości GSR i OGSR są prowadzone wieloma metodami, m.in.: testy barwne, spektroskopia Raman, spektroskopia w podczerwieni (ATR-FTIR), hybrydowa spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie

¹⁵ J. Arndt i in., *Preliminary evolution of the persistence of organic gunshot residua*, „Forensic Science International” 2012, nr 222, s. 137.

¹⁶ P.V. Mosher i in., *Gunshot residue-similar particles produced by fireworks*, „Canadian Society of Forensic Science” 1998, nr 31, s. 157; K.L. Kosanke, R.C. Dujay, B.J. Kosanke, *Characterization of pyrotechnic reaction residue particles by SEM/EDS*, „Journal of Forensic Science” 2003, nr 48, s. 531; ciż sami, *Pyrotechnic reaction residue particles*, „Journal of Forensic Science” 2006, nr 51, s. 296; F.S. Romolo, P. Margot, *Identification of gunshot residue: a critical review*, „Forensic Science International” 2000, nr 119, s. 195.

¹⁷ C. Torre i in., *Brake linings: a source of non-GSR particles containing lead, barium and antimony*, „Journal of Forensic Science” 2002, nr 47, s. 494; B. Cardinetti i in., *X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupation origin*, „Forensic Science International” 2004, nr 143, s. 1; B. Burnett, *Errors in gunshot residue assessment by scanning electron microscopy elemental analysis in criminal cases: III. Friction-brake particles assigned as highly specific gunshot residue particles* [online], <http://www.meixatech.com/articles.html> [dostęp: 1 IX 2016].

¹⁸ R.E. Berk, *Automated SEM/EDS analysis of airbag residue. II: Airbag residue as a source of percussion primer residue particles*, „Journal of Forensic Science” 2009, nr 54, s. 69.

(MC-ICP-MS), spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF), neutronowa analiza aktywacyjna (NAA), atomowa spektroskopia absorpcyjna (AAS), atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES), chromatografia gazowa z analizą energii cieplnej (GC-TEA), chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS), wysokoprężna chromatografia cieczowa (HPLC), wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa z detekcją elektrochemiczną (HPLC-PMDE), chromatografia cieczowa z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS), wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym i spektrometrią mas (HPLC-API-MS), elektroforeza kapilarna (CE), spektrometria mas sprzężona z czasem przelotu jonów wtórnych ToF-SIMS, laserowa ablacja sprzężona ze spektrometrią mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (LA-ICP-MS), chromatografia cieczowa sprzężona z kwadropolowym czasem przelotu (LC-QTOF), mikroskopia konfokalna oraz najpowszechniej stosowana metoda skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM/EDS). Większość z tych metod jest w stanie potwierdzić obecność specyficznych składników (metali) w pozostałościach.

Mikroskopia elektronowa SEM w połączeniu z mikroanalizą rentgenowską jest metodą wykorzystywaną rutynowo do badań broni palnej i amunicji w wielu laboratoriach kryminalistycznych na całym świecie. Mikroskopy elektronowe do badań kryminalistycznych są wyposażone w dodatkowe oprogramowanie umożliwiające analizę cząsteczek pozostałości po wystrzale z broni palnej¹⁹. Ślady po wystrzale z broni palnej zazwyczaj zabezpiecza się na stoliku mikroskopowym. Pakiet do analizy GSR pozwala na automatyczną klasyfikację cząstek GSR większych od np. 0,5 µm i innych cząstek wskaźnikowych, np. duże ilości ołowiu (Pb). Wynikiem analizy GSR jest automatycznie generowany raport z badań, który zawiera liczbę znalezionych cząsteczek z uwzględnieniem zdefiniowanych klas²⁰.

Lis G.A. Melo i inni zaproponowali analizę pozostałości GSR metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM ze względu na obecność sub- i mikrocząsteczek, średnicy rzędu 2–10 nm, tzn. poniżej poziomu detekcji automatycznego wyszukiwania w mikroskopie SEM²¹. Wykazano, że w amunicji firmy CBC cząsteczki te składają się głównie z tlenku ołowiu. Za pomocą metody dyfrakcji elektronów stwierdzono, że są to krystaliczne nanocząsteczki, które tworzą aglomeraty wewnątrz większych cząstek GSR. Wbrew powszechnej wiedzy o amorficznej strukturze mikrometrycznych cząstek GSR okazało się, że nanocząstki GSR wykazują bardziej krystaliczną strukturę²². Dzięki analizie EDX stwierdzono również obecność dużej liczby cząsteczek zawierających jedynie ołów i antymon (PbSb). Interesującym spostrzeżeniem było to, że bar nie był obecny w nanocząsteczkach GSR.

Spektroskopia Ramana jest jedną z metod alternatywnych do analizy organicznych GSR, najczęściej pozostałości pochodzących z nietoksycznej amunicji, tzn. wolnej od ołowiu²³. Analiza metodą spektroskopii Ramana jest stosowana do identyfikacji nie-

¹⁹ H. Krüsemann, *SEMs and forensic science*, „Problems of Forensic Sciences” 2001, nr 47, s. 110.

²⁰ A. Filewicz, *Kryminalistyczne badania pozostałości po wystrzale z broni palnej (GSR)*, Warszawa 2001, s. 85.

²¹ L.G.A. Melo i in., *Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition*, „Forensic Science International” 2014, nr 240, s. 69.

²² O. Dalby, D. Butler, J. Birkett, *Analysis of gunshot residue...*, s. 924; F.S. Romolo, P. Margot, *Identification of gunshot residue...*, s. 195; *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy-Dispersive Spectroscopy* ASTM E 1588-10 (norma ASTM 1588 wersja 10 – przyp. red.), s. 17.

²³ M. Lopez-Lopez i in., *Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess*

spalonego i częściowo spalonego prochu. Obecnie ta metoda może być uzupełnieniem i potwierdzeniem informacji uzyskanych po analizie SEM/EDS. Maria Lopez-Lopez i inni badali efekt pamięci broni, który odgrywa istotną rolę w łączeniu znalezionych GSR z wystrzeloną amunicją²⁴. Wykonano około 20 strzałów z odległości około 30 cm do tarczy papierowej, używając tej samej broni i dwóch różnych typów amunicji. Analiza widmowa wykazała obecność difenylaminy i jej pochodnych w jednym rodzaju amunicji (SB-T 93+), a w drugim (SB 96+) obecność centralitu etylowego. Pozostałości GSR w obu amunicjach były ujawnione w badaniu na obecność pasma difenylaminy (1342 cm^{-1}) w widmie Ramana. Gdy nie strzelano amunicją typu SB 96+, to nie było pozostałości GSR, które świadczyłyby o użyciu tej amunicji. Po wykonaniu od jednego do dziesięciu strzałów okazało się, że od 1,5 do 6% analizowanych cząstek odpowiadało amunicji typu SB 96+, co świadczyło o występowaniu efektu pamięci broni.

Podjęto również próbę analizy organicznych pozostałości powystrzałowych techniką spektroskopii w podczerwieni (FTIR)²⁵. Metoda jest nieniszcząca i szybka. Początkowe badania pozostałości powystrzałowych za pomocą FTIR były związane z analizą jakościową składu chemicznego oraz określeniem odległości strzału. Justin Bueno i inni²⁶ wykorzystali do badań spektrometrię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR – FTIR). Widma w podczerwieni analizowano w zakresie $1800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ dla pojedynczych cząstek pozostałości GSR. W trybie ATR rozdzielczość spektralna wynosiła 4 cm^{-1} . Analiza wykazała obecność pasm rozciągających asymetrycznych i symetrycznych NO_2 oraz pasma rozciągającego NO w 1629 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} i 816 cm^{-1} . Te pasma są charakterystyczne dla nitrocelulozy. Na podstawie różnicy pomiędzy uzyskanymi widmami z pozostałości GSR próbowano określić kaliber użytej amunicji. Jednak różnorodność składu pozostałości pozwala jedynie na spekulacje związane z przyporządkowaniem cech charakterystycznych cząstek GSR do kalibru amunicji.

Alternatywnymi i uzupełniającymi technikami badań organicznych GSR są metody chromatograficzne²⁷.

Désiré Laza i inni zastosowali metodę chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemem spektrometrii mas (LC-MS/MS) do analizy organicznych składników z pozostałości materiału miotającego²⁸. Metoda pozwala na analizę stabilizatorów zawartych w mieszaninie materiału miotającego (akardyt II, etylcentralit, difenylamina, metylocentralit,

the weapon memory effect, „Forensic Science International” 2013, nr 231, s. 1; J. Bueno, V. Sikirzhitski, I.K. Lednev, *Raman spectroscopic analysis of gunshot residues offering great potential for caliber differentiation*, „Analytical Chemistry” 2012, nr 84, s. 4334; M. Lopez-Lopez, J.J. Delgado, C. Garcia-Ruiz, *Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy*, „Analytical Chemistry”, 2012, nr 84, s. 3581.

²⁴ M. Lopez-Lopez i in., *Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy*..., s. 1.

²⁵ J. Bueno, V. Sikirzhitski, I. K. Lednev, *Attenuated total reflectance FT-IR Spectroscopy for gunshot residue analysis: potential for ammunition determination*, „Analytical Chemistry” 2013, nr 85, s. 7287; ciż sami, J. Bueno, I. K. Lednev, *Attenuated total reflectance FT-IR imaging for rapid and automated detection of gunshot residue*, „Analytical Chemistry” 2014, nr 86, s. 3389.

²⁶ J. Bueno i in., *Attenuated total reflectance FT-IR Spectroscopy for gunshot residue analysis*..., s. 7287.

²⁷ O. Dalby, D. Butler, J. Birkett, *Analysis of gunshot residue*..., s. 924; D. Laza i in., *Development of a quantitative LC-MS/MS method*..., s. 842; S. Benito i in., *Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry*, „Forensic Science International” 2015, nr 246, s. 79; R.V. Taudte i in., *Detection of gunshot residues using mass spectrometry*, „BioMed Research International” 2014, s. 1; J. Wade Moran i in., *Skin permeation of organic gunshot residues: implications for sampling and analysis*, „Analytical Chemistry” 2014, nr 86, s. 6071.

²⁸ D. Laza i in., *Development of a quantitative LC-MS/MS method*..., s. 842.

N-nitrosodifenyloamina, 2-nitrodifenyloamina i 4-nitrodifenyloamina). Analizowano pozostałości powystrzałowe zebrane z dłoni strzelca za pomocą jednorazowych wymazówek. Do badań wykorzystano amunicję typu *lead free*, tzn. niezawierającą ołowiu, oraz amunicję typu *without heavy metals*, tzn. niezawierającą ciężkich metali. Wyniki wykazały, że w materiale miotającym zwykle używa się etylcentrality oraz difenyloaminę jako stabilizatorów. Difenyloamina została wykryta wraz z pochodnymi azotanowymi. Autorzy twierdzą, że metoda LC-MS/MS może być stosowana rutynowo w wykrywaniu pozostałości powystrzałowych. Badania wymagają uzupełnienia w postaci analizy pozostałości na osobach, które nie użyły broni, ale były w pobliżu miejsca zdarzenia.

Sandra Benito i inni w celu scharakteryzowania organicznych pozostałości powystrzałowych w amunicji typu *lead free* zastosowali metodę chromatografii cieczowej z kwadropolowym detektorem mas sprzężonym z analizatorem czasu przelotu (LC-Q-TOF)²⁹. Zidentyfikowano 18 składników prochu w pozostałościach powystrzałowych. Były nimi: dodatki w postaci plastyfikatora ftalanu dietylu (DEP), stabilizatorów, takich jak centrality EC i MC oraz produkty rozkładu difenyloaminy (DPA). Ftalan dietylu nie jest charakterystycznym związkem dla pozostałości powystrzałowych, gdyż może on pochodzić z elementów plastikowych, kosmetyków, pestycydów. Ujawnienie produktów rozpadu DPA i centraliów w pozostałościach powystrzałowych daje większe prawdopodobieństwo, że te związki pochodzą właśnie z wystrzelonej amunicji. Centrality są stosowane wyłącznie do prochów, ich używanie jest ograniczone jedynie do amunicji. Wobec powyższego ujawnienie wymienionych składników i ich pochodnych pozwala na identyfikację GSR, szczególnie gdy została użyta amunicja typu *lead free* czy *non-toxic*. Wiadomo również że taka amunicja generuje pozostałości nieorganiczne, które nie są typowe w rutynowych badaniach GSR. Według autorów zastosowana przez nich technika, ze względu na szeroki zakres możliwości analitycznych, a także na jej szybkość i precyzyjność, jest istotnym atrybutem w analizie organicznych GSR w stosunku do innych publikowanych metod. LC-QTOF daje możliwość dokładnego pomiaru masy fragmentów jonów. Pozwala jednocześnie na pracę w trybie tandemu MS/MS.

Skuteczność metody, a zwłaszcza zastosowanie tandemu MS/MS, zostało potwierdzone również w publikacji R.V. Taudte i in.³⁰ Czułą techniką pod względem wykrywalności związków chemicznych jest detektor mas z potrójnym kwadrupolem, która pozwala na analizę małych ilości materiału w zakresie nano- i pikogramów. Optymalne wyniki badań można również uzyskać przy wykorzystaniu technik jonizacji: EI (elektronowa – przyp. red.), ESI (elektrorozpylanie – przyp. red.) czy APCI (chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym – przyp. red.), które pozwalają na identyfikację składników organicznych GSR.

Techniki chromatograficzne mają przede wszystkim na celu ujawnianie materiału miotającego, z uwzględnieniem zmiany ich formuły podczas produkowania amunicji. Pozwalają na pracę z niewielką koncentracją OGSR. Obecnie są prowadzone badania nad przenikalnością skóry, przenoszeniem, procesem starzenia, koncentracją w skórze i na innych podłożach, a także oddziaływaniem na pozostałości GSR pochodzące ze splonki.

Badania z wykorzystaniem szybkich kamer mogą dostarczyć dodatkowych informacji związanych z dynamicznym efektem obserwowanym podczas wystrzału. Dzięki nim można zaobserwować zróżnicowanie formowania się kształtu chmury dymu

²⁹ S. Benito i in., *Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition...*, s. 79.

³⁰ R.V. Taudte i in., *Detection of gunshot residues using...*, s. 1.

w zależności od rodzaju broni palnej, a tym samym na zróżnicowanie rozkładu cząstek GSR. Ma to istotny wpływ w formułowaniu i interpretacji wyników analizy badań GSR i nie zawsze jest w pełni uwzględniane w raportach kryminalistycznych. Hans Ditrich w swojej publikacji przedstawił wyniki badań z obserwacji powstawania chmury dymu i efektów z tym związanych po oddaniu strzału z różnych typów broni (pistolety, rewolwery, strzelby)³¹. Testowe strzały z wyżej wymienionych typów broni zostały sfilmowane za pomocą wysoko wyspecjalizowanego aparatu cyfrowego z prędkością 3000, 6000, 10 000 klatek na sekundę. Uzyskane zdjęcia zostały przeanalizowane z wykorzystaniem standardowego oprogramowania graficznego ImageJ. Okazało się, że formowanie mgielki po wystrzale, a tym samym rozkład cząsteczek dymu, zależy od specjalnej konstrukcji broni. We wszystkich badanych pistoletach pierwszy strumień gazu i cząsteczek jest emitowany z lufy i tworzy najpierw stożek, który zostaje w pewnym momencie zaburzony i w obwodzie tworzy się wir. Kąt stożka zależy od długości lufy, kalibru i prędkości strumienia oraz typu amunicji. Następnie wir tworzy pierścień, który przekształca się w kulista chmurę dymu i cząstek, w wyniku wewnętrznych turbulencji. W tym czasie mniejszy strumień gazu i spalonych cząstek przenika chmurę wraz z pociskiem. Większość cząstek emitowanych z lufy jest skierowanych od strzelca. Tylko niewielka część osiadzie na rękach strzelca, co zależy od kombinacji broni i amunicji. Również inne możliwe źródła pozostałości po wystrzale zdecydowanie różnią się od budowy broni. Takimi źródłami są głównie mechanizm wyrzucania łuski z pistoletu, wycięcie na spuście lub szczelina między bębnum a lufą w rewolwerze.

Bez względu na to, jakie metody są stosowane do analizy GSR, możliwe są cztery rodzaje wyników:

- 1) cząstki GSR są obecne w próbce i są wykrywalne podczas analizy,
- 2) brakuje cząstek GSR i tym samym nie zostaną wykryte żadne cząstki.

Mimo że powyższe warunki są dość jednoznaczne, nie ma konkretnych wymagań co do prawidłowego wnioskowania wyniku (SWGSR 2011). Pozostałe dwie możliwości są problematyczne:

- 3) cząstki GSR są nieobecne, ale wyniki analizy wskazują na ich obecność (wynik fałszywy, pozytywny),
- 4) cząstki GSR są obecne, ale podczas analizy ich nie wykryto (wynik fałszywy, negatywny).

Wysiłek ośrodków badawczych jest ukierunkowany na zapewnienie wysokiego poziomu precyzji w wykrywaniu cząsteczek GSR. Systematycznie ulepsza się sprzęt analityczny, stale udoskonala badania porównawcze. Stosuje się również środki przeciw zanieczyszczeniu próbek, kontaminacji, obsłudze niewłaściwych urządzeń lub błędnej interpretacji danej cząstki. Procedury pobierania próbek oraz procedury kalibracji urządzeń są skomplikowane, co wymaga zatrudniania odpowiedniego personelu i jego szkolenie. Sporadyczne niejasności powodują żywe dyskusje na temat pochodzenia wykrytych cząstek, czy pochodzą one z klocków hamulcowych, czy z materiałów pirotechnicznych itp. Niestety, wielokrotnie stwierdzono, że obecnie podejmuje się mniej wysiłku, aby wyniki analizy poddać krytycznej ocenie.

W artykule przedstawiono rezultaty pilotażowych badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską oraz spektroskopii Ramana składu chemicznego i cech morfologicznych cząstek rozproszonych na baweł-

³¹ H. Ditrich, *Distribution of gunshot residua – the influence of weapon type*, „Forensic Science International” 2012, nr 220, s. 85

nianej tkaninie po użyciu broni palnej. Celem badań jest opracowanie metodyki analizy chemicznej cząstek powystrzałowych pochodzących z amunicji zawierającej ołów oraz amunicji bezołowiowej, a także opracowanie procedur badawczych ujawniania pozostałości po użyciu z broni palnej i w przyszłości wdrożenie do rutynowej praktyki opiniotwórczej w Biurze Badań Kryminalistycznych ABW, w tym typowanie rodzaju materiałów dowodowych i materiału porównawczego. Wskazane jest także opracowanie własnych kryteriów interpretacji wyników badań pozostałości powystrzałowych w celu powiązania osoby podejrzanej z użyciem broni palnej.

Metody badawcze

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Istotą mikroskopii skaningowej SEM jest skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez układ elektrooptyczny mikroskopu. Taką wiązkę formuje układ magnetycznych soczewek elektronowych. Próbkę są skanowane wiązką elektronów odchylną przez cewki. Odchylenie wiązki tworzącej obraz na monitorze jest zsynchronizowane z odchyleniem wiązki skanującej próbkę. Sygnał z powierzchni próbki (najczęściej elektrony wtórne lub odbite) dociera do detektora. Sygnał wychodzący z detektora steruje jasnością obrazu wyświetlanego na monitorze. Powiększenie mikroskopu skaningowego wynika z relacji wielkości obszarów skanowanych na próbce i na monitorze.

Mikroanaliza rentgenowska (EDS)

Metoda mikroanalizy rentgenowskiej polega na wzbudzaniu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego przez silnie zogniskowaną wiązkę elektronów, o średnicy zazwyczaj rzędu 1 μm . Mikroanalizator rentgenowski, zwany też mikrosondą elektronową, służy do analizowania promieniowania charakterystycznego, co pozwala na określenie składu chemicznego w danym mikroobszarze. Do detekcji promieniowania w mikroanalizie rentgenowskiej zastosowano spektrometr mierzący energię promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Analiza składu chemicznego EDS pozwala wykrywać pierwiastki przy zawartości około 0,1% wagowych oraz uzyskiwać wyniki ilościowe przy zastosowaniu odpowiedniej kalibracji. Każde zarejestrowane widmo odzwierciedla dwa podstawowe typy promieniowania rentgenowskiego, tj. promieniowanie charakterystyczne i promieniowanie tła. W analizie ilościowej promieniowanie tła jest odejmowane od widma. Widmo jest wyskalowane na osi odciętych w keV, a na osi rzędnych w liczbie impulsów lub liczbie impulsów na sekundę. Linie spektralne są widoczne jako piki przewyższające tło. Mikroanaliza jakościowa polega na uzyskaniu czytelnego spektrum promieniowania rentgenowskiego z wybranego fragmentu próbki. W analizie ilościowej stężenie pierwiastków oblicza się na podstawie proporcjonalnej zależności natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od zawartości pierwiastków w analizowanej objętości. Przeliczenie intensywności pików na zawartość procentową pierwiastków, dokonywane przez oprogramowanie mikroanalizatora, należy jednak traktować jedynie jako szacunkową ocenę, jeśli nie przeprowadza się dokładnej kalibracji za pomocą odpowiednich wzorców.

W stosowanej bezwzorcowej analizie ilościowej wykorzystuje się korekcję macierzową ZAF i normalizację do 100% stężenia pierwiastków zidentyfikowanych. W praktyce obserwuje się duży rozrzut wyników mikroanalizy³².

Spektroskopia ramanowska

Metody spektroskopowe można podzielić ogólnie na emisyjne i absorpcyjne. Metody emisyjne to takie, w których o budowie i składzie próbki wnioskuje się na podstawie analizy promieniowania emitowanego przez substancję badaną. W praktyce jednak częściej stosuje się metody absorpcyjne, które polegają na analizie promieniowania pochłanianego z przepuszczanej przez próbkę wiązki promieniowania elektromagnetycznego. Przewaga metod absorpcyjnych bierze się stąd, że odpowiednio wysokie natężenie promieniowania emitowanego występuje dopiero w podwyższonej temperaturze, ale podgrzewanie polimerów może skończyć się destrukcją związku chemicznego. Metodą pośrednią między spektroskopią emisyjną i absorpcyjną jest spektroskopia rozpraszania, zwłaszcza spektroskopia „ramanowska” badająca rozpraszanie monochromatycznej wiązki przez badaną substancję³³.

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (IR) razem ze spektroskopią Ramana dają informację o widmie oscylacyjno-rotacyjnym cząsteczki w podstawowym stanie elektronowym. Są to metody uzupełniające się. Decydujący wpływ na postać widm ciał stałych i cieczy mają wzbudzenia oscylacyjne, których energia jest o 1–2 rzędy większa od energii wzbudzeń rotacyjnych. Rotacje molekuł ciał stałych i cieczy są hamowane wskutek oddziaływań międzycząsteczkowych, a wzbudzenia rotacyjne powodują jedynie zwiększenie szerokości pasm absorpcyjnych. Z tego powodu widma ciał stałych i cieczy noszą nazwę **widm oscylacyjnych**. W fazie gazowej molekuly rotują stosunkowo swobodnie, dzięki czemu w widmie gazu można zaobserwować oddzielne przejścia oscylacyjno-rotacyjne, a odpowiednie widma noszą nazwę **widm oscylacyjno-rotacyjnych**. Liczba rodzajów drgań, ich częstość i amplituda ściśle charakteryzują cząsteczkę. Jeżeli drganie cząsteczki powoduje zmianę jej elektrycznego momentu dipolowego, to drganie jest aktywne w widmie IR. Jeżeli drganie cząsteczki powoduje zmianę jej polaryzowalności, jest ono aktywne w widmie Ramana. W przypadku występowania w cząsteczce środka symetrii, drganie aktywne w widmie IR jest nieaktywne w widmie Ramana, i odwrotnie (tzw. zakaz alternatywny). W cząsteczkach, które nie mają środka symetrii, występują drgania ujawniające się w obu widmach. Bardzo często widma IR i ramanowskie różnią się natężeniem pasm odpowiadających poszczególnym drganiom, np. grupy funkcyjne silnie polarne są lepiej widoczne w widmie IR, podczas gdy wiązania podwójne i potrójne oraz drgania szkieletu węglowego cząsteczki są lepiej widoczne w widmie Ramana. Drgania w pełni symetryczne są zazwyczaj lepiej widoczne w widmie Ramana³⁴.

Spektroskopia ramanowska bada zmiany częstotliwości światła rozproszonego przez molekuly. Jeśli częstość padającego światła jest ν_0 , a częstość światła rozproszonego jest ν_r , to wtedy przesunięcie częstości $\nu_r - \nu_0 = \Delta\nu$ stanowi częstość Ramana. Zbiór częstości Ramana tworzy widmo Ramana. Przesunięcie częstości $\Delta\nu$ jest równoważne zmianie energii $\Delta\nu \times h$. Zamiast częstości ν podawana jest zwykle odpowiadająca jej liczba falowa³⁵.

³² A. Szummer, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Warszawa 1994, s. 244.

³³ J. Sadlej, *Spektroskopia molekularna*, Warszawa 2002, s. 132.

³⁴ H. Barańska, A. Łabudziński, J. Terpiński, *Laserowa spektroskopia ramanowska*, Warszawa 1981, s. 5.

³⁵ H.A. Szymański, *Raman spectroscopy*, New York 1967, s. 198.

Spektroskopia ramanowska umożliwia określenie składu chemicznego, formy krystalicznej, stopnia uporządkowania, rozkładu przestrzennego naprężeń oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w badanym materiale.

Widma absorpcyjne w podczerwieni i widma Ramana mogą być wykorzystywane do identyfikowania nieznanymi substancji, wykrywania w cząsteczce określonych grup atomów lub rodzajów wiązań chemicznych, ustalania struktury geometrycznej cząsteczek oraz do analizy drgań cząsteczki. Natężenie pasm w widmie podczerwieni oraz Ramana można przewidywać na podstawie reguł empirycznych. Istnieje jednak wiele wyjątków, np. grupie $C\equiv N$ odpowiada bardzo intensywne pasmo w widmie Ramana, a niekiedy bardzo słabe w widmie podczerwieni. Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C–H grup alifatycznych są intensywne w widmie Ramana, natomiast mało intensywne w widmie podczerwieni. Natężenie tych pasm jest proporcjonalne do liczby wiązań C–H w danej cząsteczce. Z kolei pasma odpowiadające drganiom zginającym wiązania C–H mają średnie natężenie w widmie podczerwieni, są natomiast słabe w widmie Ramana³⁶.

Część eksperymentalna

Przygotowanie materiału do badań obejmowało wybór amunicji, broni oraz pobranie reprezentatywnej próbki mikrośladów i ich skoncentrowania na niewielkiej powierzchni próbnika przez wielokrotne przyłożenie stolika mikroskopowego pokrytego materiałem klejącym do interesującej powierzchni fragmentu odzieży stanowiącej tarczę. Następnie porównano uzyskane wyniki ze składem materiału spłonkowego wyjętego z łusek oraz składem drobin zebranych z denka odzyskanych pocisków. Kolejnym etapem badań było określenie składu chemicznego organicznych pozostałości przez zeskrobanie drobin z okolic miejsca wlotowego pocisku.

Do badań wykorzystano dwa rodzaje amunicji: S&B 9×19 mm Luger oraz G.F.L. 9×19 mm Fiocchi. Strzały oddano z pistoletów GLOCK oraz Walter. Każda z wybranej broni była używana do jednego rodzaju amunicji w celu zminimalizowania kontaminacji. Strzały oddano do specjalnie przygotowanych tarcz z tektury obłożonej bawełnianym materiałem. Odległości strzałów wyznaczono dla każdego rodzaju broni na 10, 20, 30, 50 oraz 100 cm. Dla amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiocchi wykonano dodatkowo strzały z odległości 5 cm i 70 cm. Próbki do badań pobrano ze spłonki łusek po oddaniu strzału oraz z denka odzyskanych pocisków. Stanowiły one materiał porównawczy. Następnie za pomocą specjalnych podstawek mikroskopowych z przyklejoną dwustronną węglową folią adhezyjną zabezpieczono mikroślady z obszarów wszystkich przestrzelin w odległości około 5 cm od miejsca otworu wlotowego pocisku.

Badania fizykochemiczne zgromadzonych próbek przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) sprzężonego z mikroanalizatorem rentgenowskim (EDS), dodatkowo wyposażonego w specjalne oprogramowanie do badań pozostałości po wystrale (GSR) – Inka (wersja 5 zgodna z normą ASTM E 1588 wersja 10).

Proces pomiarowy polegał na obserwowaniu obrazu z wykorzystaniem detekcji elektronów wstecznie rozproszonych, w celu ustalenia położenia cząstek o interesującej średniej wartości liczby atomowej, zebrania widma rentgenowskiego i obserwowania

³⁶ H. Barańska, A. Łabudziński, J. Terpiński, *Laserowa spektroskopia...*, s. 12.

obrazu dla każdej indywidualnej cząstki. Lokalizację interesujących cząstek o kulistym kształcie i wielkości większej od $1,0 \mu\text{m}$ oraz zebranie widm rentgenowskich przeprowadzono za pomocą oprogramowania do automatycznego „przeszukiwania” powierzchni stolika z naniesionymi mikrośladami. Program ten wyszukuje cząstki o określonych cechach i analizuje kolejno prostokątne obszary, na które została podzielona powierzchnia stolika mikroskopowego. Liczba i wielkość pól jest zależna od ustalonego powiększenia. Program wymaga zdefiniowania przez operatora następujących parametrów pomiaru: położenia stolika z materiałem dowodowym oraz standardu kobalt–złoto (służącego do określenia zakresu sygnału rejestrowanego przez detektor BSE w mikroskopie elektronowym), ustalenia zbioru spodziewanych klas chemicznych cząstek, wyznaczenia górnej i dolnej granicy rozmiarów cząstek oraz maksymalnej ich liczby w analizowanym polu. Po wykonaniu automatycznego „przeszukiwania” przeprowadzono manualne potwierdzenie klasy chemicznej ustalonej dla każdej z cząstek na podstawie otrzymanego widma rentgenowskiego oraz dokonano obserwacji zapisanego obrazu cząstki w celu zbadania jej morfologii.

Przed badaniami SEM/EDS próbki umieszczano w komorze próżniowej mikroskopu elektronowego na stoliku goniometrycznym. Jednorazowo na stoliku umieszczano maksymalnie do sześciu aluminiowych podstawek z przyklejonymi próbkami pozostałości powystrzałowych. Oddzielnie wykonywano badania pozostałości zebranych z amunicji bezołowiowej i oddzielnie pozostałości zebranych z amunicji ołowiowej. Osobno też wykonano badania materiału porównawczego w postaci pozostałości zebranych ze splonki łusek i pocisków.

Badania (SEM/EDS) zostały wykonane z zachowaniem następujących stałych warunków pracy:

- próżni,
- napięcia przyspieszającego wiązkę elektronów w SEM – 20 kV,
- odległości roboczej – 15 mm,
- detektora mikroskopu elektronowego – BSE (detektor elektronów odbitych),
- detektora sondy elektronowej – typu SDD o powierzchni okienka 50 mm^2 ,
- minimalnej wielkości poszukiwanej cząstki – $1,0 \mu\text{m}$,

Badania organicznych składników pozostałości powystrzałowych przeprowadzono metodą spektroskopii Ramana. Materiał do badań wymagał odpowiedniego przygotowania. Drobinę pozostałości powystrzałowych (resztki niespalonego prochu) widoczne gołym okiem zeszkrobano z powierzchni tarcz na specjalne płytki aluminiowe. Ze względu na ograniczenia czasowe i przeprowadzenie badań poza BBK ABW analizę wykonano tylko dla jednej wybranej odległości strzału. Próbkę pobrano z materiału tarcz ustawionych w odległości 20 cm od strzelca.

W analizie zastosowano pobudzenie niskoenergetyczną linią 532 nm oraz 785 nm lasera czerwonego. Zaopatrzony w filtry polaryzacyjne spektrometr umożliwia pomiar stopnia depolaryzacji pasm, co znacznie ułatwia identyfikację drgań charakterystycznych. Spektrometr jest sprzężony z układem mikroskopowym, który pozwala na zbieranie widm ramanowskich z objętości próbki około $1 \mu\text{m}^3$. Cenną modyfikacją spektroskopii ramanowskiej jest spektrometria mikroramanowska. Spektrometria mikroramanowska to połączenie spektrometrii Ramana i mikroskopii optycznej. Na ekranie monitora jest widoczny obraz mikroskopowy (przy odpowiednim powiększeniu) badanej powierzchni preparatu. Typowe urządzenie do przesuwania preparatu pod mikroskopem pozwala wybrać odpowiednie miejsce do analizy za pomocą spektrometrii ramanowskiej. Dzię-

ki sprzężeniu spektrometru ramanowskiego z mikroskopem wyposażonym w przesuw skanujący jest możliwe zebranie widm z kilku punktów powierzchni górnej lub dolnej próbki i sporządzenie map na podstawie wielkości wybranej do porównywania widm.

Procedura wyznaczania intensywności pasm jest bardzo ważnym elementem prawidłowego stworzenia obrazu mikroramanowskiego. W tym celu zaznaczono obszar składający się z kilkunastu punktów położonych w linii prostej, z których były zbierane widma. Wyznaczone wartości stosunku intensywności pasm są przedstawione w postaci mapki składającej się z kolorowych kwadracików. Skala w postaci tęczy barw przyporządkowuje kolory wartościom mapowanej wielkości, podając jednocześnie zakres jej zmienności wyznaczanej w badanym obszarze. Jest to obrazowa postać funkcji określonej w punktach pomiaru, która za pomocą programu OMNIC For Nicolet Almega (Thermo Electron Corporation 2004) wykorzystującego odpowiedni wielomian może być aproksymowana³⁷ funkcją określoną we wszystkich punktach obszaru, przedstawioną w postaci gładkiego rozkładu barw na mapie. Spektroskopia mikro-Ramana jest uważana za metodę nieniszczącą substancję podczas jej badania, która pozwala na uzyskanie informacji o składzie chemicznym próbki w mikroskali.

Wyniki i dyskusja

Badania SEM/EDS

Badaniom z wykorzystaniem metody SEM/EDS zostały poddane mikrodrobiny pozostałości po wystrzale z broni palnej. W celu określenia wydajności oraz przydatności materiału porównawczego przeprowadzono na wstępie oględziny łusek oraz pocisków po oddaniu strzałów (zdj. 1).



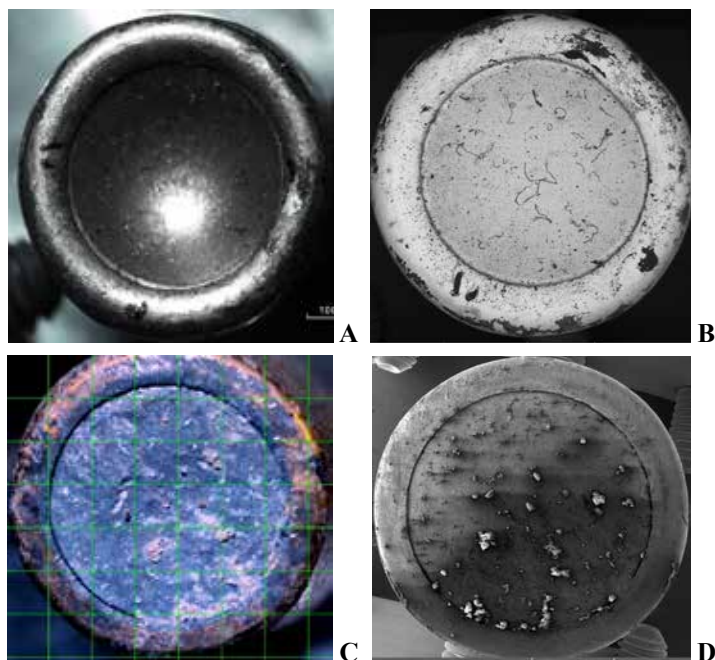
Zdj. 1. Denko łusek z amunicji S&B 9×19 mm Luger (A) oraz G.F.L. 9×19 mm Fiocchi (B) wykonane za pomocą stereomikroskopu³⁸.

Próbki mikrodrobin pozostałości GSR zostały pobrane za pomocą drewnianych wykałaczek z wnętrza łusek, ze spłonki. Następnie mikrodrobiny przyklejono do powierzchni okrągłych aluminiowych podstawek mikroskopowych za pomocą przewodzących węglowych adhezyjnych folii. Badano morfologię mikrodrobin z danej spłonki.

³⁷ Aproksymacja – proces określania rozwiązań przybliżonych na podstawie rozwiązań znanych, które są bliskie rozwiązaniu dokładnym w ściśle sprecyzowanym sensie (przyp. red.).

³⁸ Wszystkie materiały ilustracyjne i tabele zostały opracowane przez autorkę tekstu.

Scharakteryzowano klasy pod względem składu pierwiastkowego i liczby zidentyfikowanych cząstek w danej klasie. W przypadku pocisków wykonano próby pomiarów SEM/EDS bezpośrednio z powierzchni denka odzyskanych pocisków (zdj. 2). Pociski wkładano w specjalny aluminiowy uchwyt stosowany do badań materiałów o większych gabarytach. Na stoliku goniometrycznym, we wnętrzu mikroskopu elektronowego, pocisk w pozycji pionowej był utrzymywany za pomocą nakrętek wychodzących z nagwintowanych otworów aluminiowego uchwytu. Ta metoda pozwala jedynie na analizę płaskich równych powierzchni. Dlatego wykonanie pomiarów bezpośrednio z powierzchni denka za pomocą automatycznego „przeszukiwania” było możliwe jedynie dla pocisku pochodzącego z amunicji S&B 9×19 mm Luger. W przypadku denka pocisku pochodzącego z amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiocchi nie było możliwe wykonanie bezpośredniej analizy ze względu na jego kształt. Denko pocisku było zaokrąglone, co jest widoczne na zdj. 2 A jako zagłębienie.



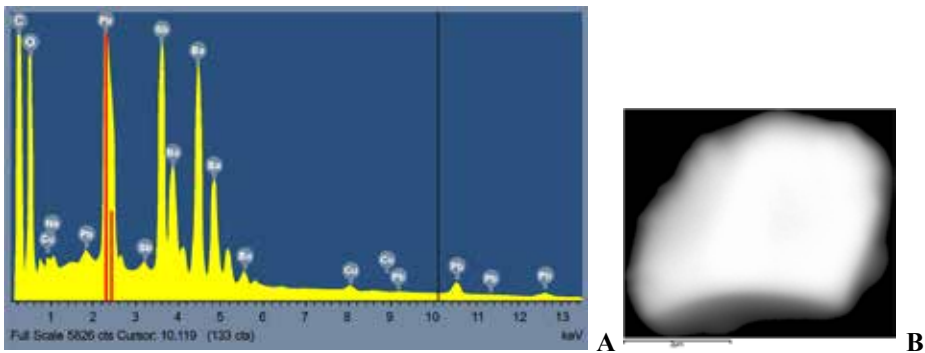
Zdj. 2. Powierzchnie denek pocisków wykonane za pomocą stereomikroskopu: G.F.L. 9×19 mm Fiocchi (A) i S&B 9×19 mm Luger (C) oraz mikroskopu SEM: G.F.L. 9×19 mm Fiocchi (B) i S&B 9×19 mm Luger (D).

W celu pozyskania materiału do badań pobrano mikrodrobiny z powierzchni denka pocisku za pomocą drewnianej wykałaczki. Podobnie jak dla pozostałości GSR pozyskanych z łusek zbadano morfologię mikrodrobin z denka pocisków, scharakteryzowano klasy pod względem składu pierwiastkowego i liczbę zidentyfikowanych cząstek w danej klasie. Wyniki uzyskane z automatycznego „przeszukiwania” oraz po manualnej korekcji wykonanej na podstawie oceny morfologii mikrodrobin zebranych z obu typów amunicji zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Mikrodrobiny zebrane ze spłonki i z denka pocisku amunicji S&B 9×19 mm Luger i G.F.L. 9×19 mm Fiocchi.

Klasy	Rodzaj klasy	Liczba cząstek charakterystycznych, zgodnych i środowiskowych w mikrodrobinach pobranych ze spłonki łuski		Liczba cząstek charakterystycznych, zgodnych i środowiskowych w mikrodrobinach pobranych z denka pocisku	
		9×19 mm S&B	9×19 mm G.F.L.	9×19 mm S&B	9×19 mm G.F.L.
Pb Sn Sb Ba	charakterystyczne	0	0	0	0
Pb Sb Ba	charakterystyczne	1967	0	81	0
Ba Ca Si	zgodne Pb Sb Ba	8	0	4	0
Sb Ba	zgodne Pb Sb Ba	6635	0	1	0
Pb Sb	zgodne Pb Sb Ba	159	0	379	0
Ba Al	zgodne Pb Sb Ba	2	0	3	0
Pb Ba	zgodne Pb Sb Ba	6	0	347	0
Pb	zgodne Pb Sb Ba	145	0	30147	0
Sb	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0
Ba	zgodne Pb Sb Ba	1	0	0	0
Pb Ca	zgodne Pb Sb Ba	7	0	505	0
Pb Cl	zgodne Pb Sb Ba	21	0	0	0
S Sb	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0
Pb Sn Sb	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0
Zr O	lead-free/ non-toxic (bezołowiowe/ nietoksyczne)	0	725	0	0
K Si Al	środowiskowe	0	1020	0	4
Cu Zn	środowiskowe	80	12	1066	558
Fe	środowiskowe	77	14	22	4
Cu	środowiskowe	78	32	115	58887
Zn	środowiskowe	5	1	0	0
Ba SO ₄	środowiskowe	717	0	52	5
Pb Sn	środowiskowe	0	0	0	0
K Cl	środowiskowe	8	6	0	1
Ti	środowiskowe	4	0	1	0
Si	środowiskowe	55	40	2780	0
AlSi	środowiskowe	29	1	0	0

W mikrodrobinach zebranych z wnętrza łuski pochodzącej z amunicji S&B 9×19 mm Luger stwierdzono obecność takich cząsteczek, których skład pierwiastkowy oraz kształt świadczyły o tym, że są to charakterystyczne i zgodne cząsteczki pozostałości po wystrzale z broni palnej, o następujących składach pierwiastkowych: PbSbBa, SbBa, PbSb, BaAl, PbBa, Pb, PbCa, PbCl (zdj. 3 i tab. 2) Jest to amunicja typu SINTOX.



Zdj. 3. Widmo EDS składu pierwiastkowego pojedynczej mikrodrobiny GSR wydłubanej ze spłonki amunicji S&B 9×19 mm Luger (A), zdjęcie SEM cząsteczki charakterystycznej pozostałości GSR na powierzchni stolika mikroskopowego (B).

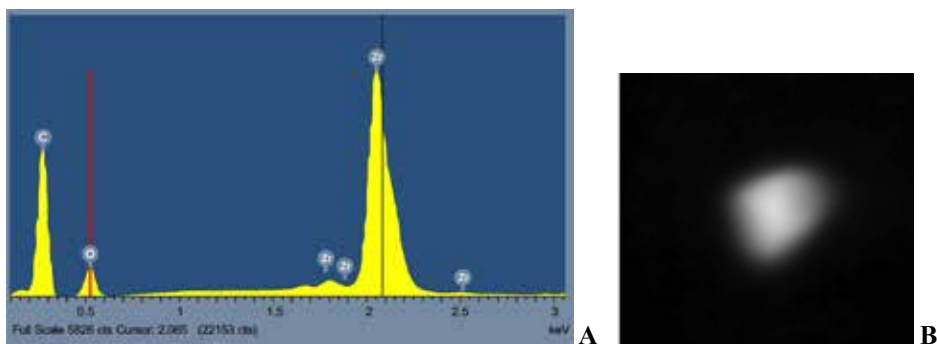
Tab. 2. Pierwiastki wchodzące w skład pojedynczej mikrodrobiny GSR wraz z zawartością (procent wag.) poszczególnych pierwiastków.

Pierwiastek	Procent wagowy	Błąd pomiaru
Ba	22,44	0,21
	22,44	
Sb	25,02	0,18
Pb	16,71	0,26
O	15,40	0,20
S	7,55	0,09
Cu	0,97	0,09

Mikrodrobiny spłonkowe o średnicach od kilku do kilkunastu mikrometrów miały w większości nieregularne kształty. Drobinę pobrano z wnętrza łuski. Charakteryzują się one nieco odmiennym kształtem i wielkościami w stosunku do cząsteczek, które zostały wyrzucone po oddaniu strzału. Obserwuje się znacznie mniejszą liczbę cząsteczek o regularnych i kulistych kształtach.

Podobny wynik został uzyskany po analizie powierzchni denka odzyskanego pocisku po wystrzeleniu amunicji S&B 9×19 mm Luger. Na podstawie zebranych danych (tab. 1) widać, że liczba pozyskanych cząstek charakterystycznych z łuski jest znacznie większa niż w materiale denka pocisku.

W mikrodrobinach pobranych z wnętrza łuski pochodzącej z amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiochi nie stwierdzono obecności charakterystycznych i zgodnych cząstek typowych dla pozostałości powystrzałowych. Zidentyfikowano natomiast liczne mikrodrobiny o średnicy kilku mikrometrów zawierające tlenek cyrkonu oraz liczne drobinę zawierające glin (Al), krzem (Si) oraz potas (K) (zdj. 4 i tab. 3).



Zdj. 4. Widmo EDS składu pierwiastkowego pojedynczej mikrodrobiny GSR wydłubanej ze spłonki amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiocchi (A), zdjęcie SEM cząsteczki charakterystycznej pozostałości GSR na powierzchni stolika mikroskopowego (B).

Tab. 3. Pierwiastki wchodzące w skład pojedynczej mikrodrobiny GSR wraz z zawartością (procent wag.) poszczególnych pierwiastków.

Pierwiastek	Procent wagowy	Błąd pomiaru
Zr	69,07	0,35
O	24,74	0,27
Si	0,34	0,06
Na	0,28	0,04

Analiza powierzchni denka odzyskanego pocisku z amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiocchi nie wykazała obecności tlenu cyrkonu w mikrodrobinach. Głównym składnikiem pocisku jest miedź.

Wydaje się więc, że najbardziej wydajnym materiałem porównawczym jest łuska. Jednak w przypadku badań typowej amunicji zarówno jeden, jak i drugi element amunicji może być dobrym materiałem porównawczym. W amunicji bezołowiowej rodzaj wyrzucanych cząsteczek jest nietypowy, dlatego może stanowić problem w identyfikacji mikrośladów za pomocą rutynowo wykorzystywanej techniki SEM/EDS. Prawdopodobnie nastąpiła kontaminacja (zanieczyszczenie) metalami, z których pocisk jest wykonany. Sygnał od cząstek tlenu cyrkonu na powierzchni dna pocisku mógł ulec zagłuszeniu.

Drugim etapem badań była analiza nieorganicznych pozostałości powystrzałowych uzyskanych z amunicji S&B 9×19 mm Luger oraz G.F.L. 9×19 mm Fiocchi i osadzonych na powierzchni materiału bawełnianego. Mikroślady pobrano w promieniu około 5 cm wokół przestrzeliny. Z uwagi na obecność metali powierzchni stolików z naniesionymi pozostałościami powystrzałowymi nie pokryto przewodzącą warstwą węgla. W przypadku badań materiałów nieprzewodzących napyłone warstwy odgrywają rolę nie tylko przewodnika prądu elektrycznego, lecz także zabezpieczają badaną próbkę przed termicznym oddziaływaniem wiązki elektronowej. Program do automatycznej identyfikacji śladów powystrzałowych wyszukał cząstki o określonych cechach. Zgodność składu pierwiastkowego każdej cząstki, ustalonego na podstawie zarejestrowanego dla tej cząstki widma rentgenowskiego z przypisaną jej przez program klasą chemiczną, była sprawdzana i korygowana przez operatora.

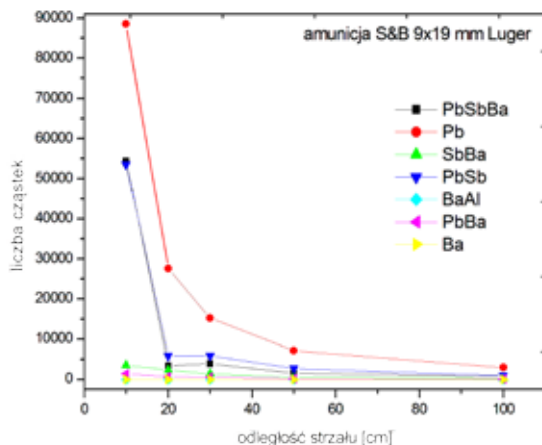
W tabeli 4 przedstawiono wyniki uzyskane po oddaniu strzału amunicją S&B 9×19 mm Luger z różnej odległości do tarcz wykonanych z materiału bawełnianego. Na bada-

nym materiale stwierdzono obecność cząstek metalicznych o składzie i morfologii typowej dla śladów powystrzałowych. Ujawniono wśród nich – w zależności od odległości – od kilkuset do kilkudziesięciu tysięcy charakterystycznych cząstek trójskładnikowych Pb-Sb-Ba oraz od kilkuset do kilkudziesięciu tysięcy dwu- i jednoskładnikowych cząstek zgodnych.

Tab. 4. Mikrodrobiny zebrane z powierzchni tarczy z okolic przestrzeliny, strzały z różnych odległości amunicją S&B 9×19 mm Luger.

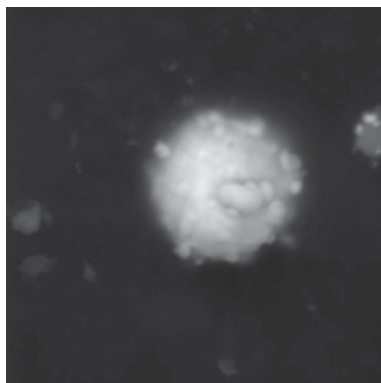
Klasy	Rodzaj klasy	Liczba cząstek w zależności od odległości od tarczy				
		10 cm	20 cm	30 cm	50 cm	100 cm
Pb Sn Sb Ba	charakterystyczne	0	0	0	0	0
Pb Sb Ba	charakterystyczne	54305	3433	3909	1523	802
Ba Ca Si	zgodne Pb Sb Ba	5	16	21	4	5
Sb Ba	zgodne Pb Sb Ba	3545	2357	1432	573	247
Pb Sb	zgodne Pb Sb Ba	53540	5838	5873	2745	961
Ba Al	zgodne Pb Sb Ba	0	6	5	4	1
Pb Ba	zgodne Pb Sb Ba	1410	742	616	226	136
Pb	zgodne Pb Sb Ba	88575	27664	15302	7153	2985
Sb	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0	0
Ba	zgodne Pb Sb Ba	0	13	15	4	2
Pb Sn Ca Ba Si	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0	0
Pb Ca Ba Si	zgodne Pb Sb Ba	2	11	4	1	2
Pb Ca	zgodne Pb Sb Ba	186	514	251	157	59
Pb Cl	zgodne Pb Sb Ba	4	6	4	5	0
S Sb	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0	0
Pb Sn Sb	zgodne Pb Sb Ba	0	0	0	0	0
Ti Zn Gd	lead-free / non-toxic (bezołowiowe/ nie- toksyczne)	0	0	0	0	0
Cu Sn Ga	lead-free / non-toxic (bezołowiowe/ nie- toksyczne)	0	0	0	0	0
Zr	lead-free / non-toxic (bezołowiowe/ nie- toksyczne)	0	0	0	0	0
K Si Al	środowiskowe	2	9	11	1	0
Cu Zn	środowiskowe	3	23	14	11	8
Sn	środowiskowe	0	0	0	0	0
Fe	środowiskowe	3	47	64	51	160
Cu	środowiskowe	6	38	35	9	17
Zn	środowiskowe	1	8	8	10	13
Bi	środowiskowe	0	0	6	59	3
Ba SO ₄	środowiskowe	343	1168	909	291	106
Pb Sn	środowiskowe	0	0	0	0	0
K Cl	środowiskowe	0	11	4	8	4
Ti	środowiskowe	1	11	4	3	4
Si	środowiskowe	11	47	28	12	0
Al Si	środowiskowe	19	15	12	3	2

Najwięcej cząstek charakterystycznych i zgodnych zidentyfikowano na powierzchni tarczy, do której oddano strzał z odległości 10 cm. Nie zaobserwowano dwuskładnikowych cząstek zgodnych o składzie pierwiastkowym BaAl. Zarejestrowano największą liczbę cząstek ołowiu oraz dwuskładnikowych cząstek typu PbSb. Podobną tendencję (dominacja cząstek zgodnych o składzie Pb oraz PbSb oraz znikoma liczba lub brak cząstek o składzie BaAl) obserwowano na stolikach z mikrośladami zebranymi z tarcz, do których oddano strzał z większych odległości (wykres 1).



Wykres 1. Zależności liczby cząstek charakterystycznych i zgodnych od odległości strzału.

W miarę zwiększania dystansu strzelca od tarczy zmniejsza się ilość mikrośladów zebranych na stolikach. Najmniejszą liczbę cząstek charakterystycznych i zgodnych ujawniono na stoliku z mikrośladami uzyskanymi po wystrzale z odległości 1 m. Typowy kształt cząstki charakterystycznej przedstawia (zdj. 5).



Zdj. 5. Zdjęcie SEM cząsteczki charakterystycznej pozostałości po wystrzale z broni palnej na powierzchni stolika mikroskopowego.

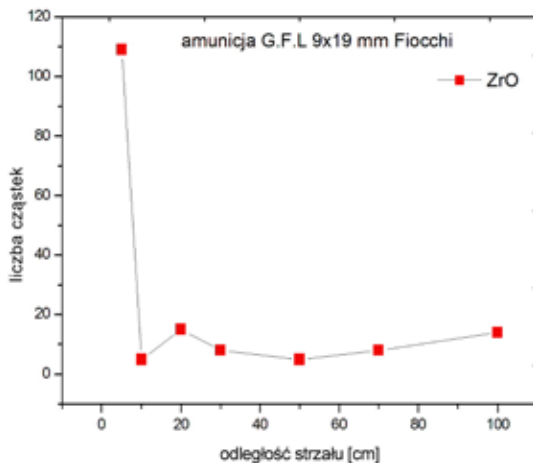
We wszystkich zbadanych próbkach tym śladom towarzyszyły inne niecharakterystyczne pozostałości, np. drobiny mosiądzu (miedź, cynk), kryształki siarczanu baru (BaSO_4) i inne.

Wyniki uzyskane po wystrzale amunicją G.F.L. 9×19 mm Fiocchi z różnych odległości do tarcz wykonanych z materiału bawełnianego przedstawiono w tab. 5.

Tab. 5. Mikrodrobiny zebrane z powierzchni tarczy z okolic przestrzeliny, strzały z różnych odległości amunicją G.F.L. 9×19 mm Fiocchi.

Klasy	Rodzaj klasy	Liczba cząstek w zależności od odległości od tarczy						
		5 cm	10 cm	20 cm	30 cm	50 cm	70 cm	100 cm
ZrO	lead-free/ non-toxic (bezołowiowe/ nietoksyczne)	109	5	15	8	5	8	14
Cu Zn	środowiskowe	221	102	22	9	3	30	2
Ni	środowiskowe	73	0	3	3	4	18	2
Fe	środowiskowe	229	96	285	116	146	66	189
Cu	środowiskowe	1220	272	162	28	19	168	12
Zn	środowiskowe	55	14	57	18	11	24	22
Bi	środowiskowe	0	0	0	0	0	0	0
Ba SO ₄	środowiskowe	22	6	15	28	17	2	24
Pb Sn	środowiskowe	0	0	0	0	0	0	0
K Cl	środowiskowe	48	15	33	17	26	15	26
Ti	środowiskowe	12	3	17	7	13	5	11
Si	środowiskowe	2494	606	2049	511	506	1518	614
K Al Si	środowiskowe	8063	802	2716	476	1169	3502	1148

Na badanym materiale stwierdzono obecność cząstek metalicznych o składzie i morfologii nietypowej dla śladów powystrzałowych. Ujawniono wśród nich – w zależności od odległości – od kilku do kilkudziesięciu cząstek tlenku cyrkonu (ZrO). Najwięcej cząstek ZrO (109 cząstek) zidentyfikowano na powierzchni tarczy, do której oddano strzał z odległości 5 cm. Na pozostałych tarczach liczba cząstek ZrO zmieniała się wraz ze wzrostem odległości strzału, w niewielkim zakresie fluktuując w liczbie od kilku do kilkunastu (wykres 2).



Wykres 2. Zależność liczby cząstek ZrO od odległości strzału.

W zakresie odległości strzału od 10 cm do 100 cm nie obserwowano wyraźnego spadku liczby cząstek ZrO wraz ze wzrostem odległości. W zabezpieczonych mikroskładach obserwowano głównie trójskładnikowe cząsteczki zawierające glin (Al), krzem (Si) i potas (K). Pierwiastki te stanowiły więcej niż 90% analizowanych cząstek. Inne pierwiastki, które wykryto za pomocą mikroanalizatora EDS, to chlor (Cl), nikiel (Ni), żelazo (Fe), miedź (Cu) i cynk (Zn).

Badania spektroskopią Ramana

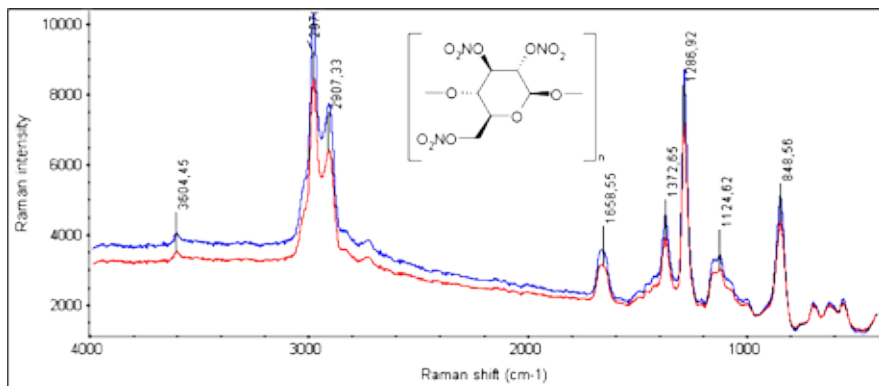
W niniejszym artykule omówiono wybrane zakresy występowania pasm charakterystycznych w widmach cząsteczek i makrocząsteczek organicznych. W zakresie $3100\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ występują pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grupy CH_2 , [ν_{CH_2} (R, IR)]. W zakresie $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ występują pasma odpowiadające drganiom rozciągającym asymetrycznym grupy NO_2 . W zakresie $1390\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się pasma odpowiadające drganiom rozciągającym symetrycznym grup NO_2 . W zakresie poniżej 850 cm^{-1} są widoczne pasma odpowiadające drganiom rozciągającym, symetrycznym (ν_{NO_2}), nożycowym (δ_{NO_2}). W zakresie 697 cm^{-1} , 446 cm^{-1} i 1455 cm^{-1} występują pasma odpowiadające obecności soli PbSO_4 i BaCO_3 ³⁹. Zakres pasm charakterystycznych zestawiono w tab. 6.

³⁹ J. Bueno, V. Sikirzhitski, I.K. Lednev, *Raman spectroscopic analysis of gunshot residua...*, s. 4334; M. Lopez-Lopez, J.J. Delgado, C. Garcia-Ruiz, *Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues...*, s. 3581; S.P. Sharma, S.C. Lahiri, *A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy as a probe for the identification of bullet entrance holes and the distance of firing*, „Science & Justice” 2009, nr 49, s. 197; M. Lopez-Lopez, J.L. Ferrando, C. Garcia-Ruiz, *Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy*, „Analytica Chimica Acta” 2012, nr 717, s. 92; S. Stich i in., *Raman microscopic identification of gunshot residue*, „Journal of Raman Spectroscopy” 1998, nr 29, s. 787.

Tab. 6. Zakresy występowania pasm charakterystycznych wskazanych jako diagnostyczne w identyfikacji poszczególnych związków organicznych. Podano zakresy częstości drgań, rodzaj pasma, oznaczenia rodzajów drgań oraz rodzaj drgania.

Zakres częstości drgań/cm ⁻¹	Rodzaj pasma	Oznaczenie rodzaju drgania	Rodzaj drgań
2971, 2907	CH ₂	ν_{CH_2}	rozciągające wiązania symetryczne
1650–1500	NO ₂	ν_{asymNO_2}	rozciągające wiązania asymetryczne
	C=C	$\nu_{\text{C=C}}$	rozciągające
1455	CO ₃	ν_{1CO_3}	rozciągające wiązania asymetryczne
1390–1250	NO ₂	ν_{symNO_2}	rozciągające wiązania symetryczne
1200–1000	CO	ν_{CO}	rozciągające
Poniżej 850	NO ₂	$\delta_{\text{NO}_2}, \nu_{\text{NO}_2}$	drżania nożycowe symetryczne
	CO ₃	ν_{2CO_3}	asymetryczne drżania deformacyjne

Dla nitrocelulozy (wykres 3) charakterystyczne są pasma przy 2971 cm⁻¹ i 2907 cm⁻¹ odpowiadające drżaniom rozciągającym symetrycznym grupy CH₂. Pasma przy 1658 cm⁻¹ odpowiada drżaniom rozciągającym asymetrycznym grupy NO₂, a pasmo przy 1286 cm⁻¹ – drżaniom rozciągającym symetrycznym grupy NO₂. Obserwowano również pik przy 1124 cm⁻¹ odpowiadający drżaniom rozciągającym grupy C–O oraz przy 848 cm⁻¹ – drżaniom nożycowym NO₂⁴⁰.

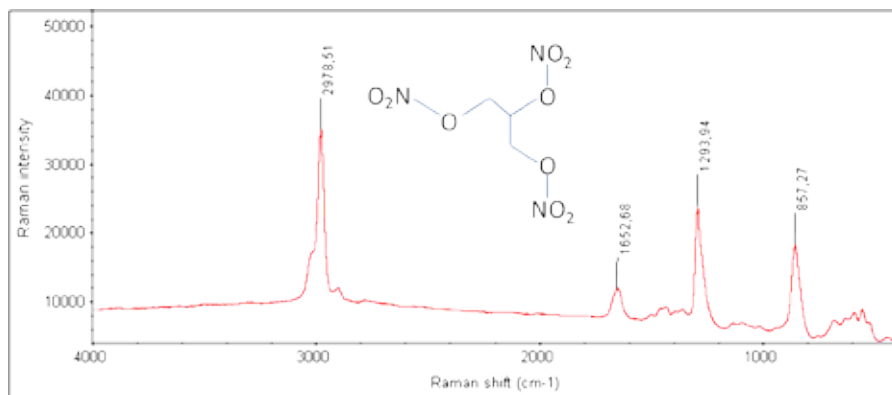


Wykres 3. Widmo Ramana czystej nitrocelulozy w zakresie 4000–400 cm⁻¹ – linia wzбудzająca 532 nm.

W widmie nitrogliceryny (wykres 4) wyróżniono pasma przy 2978 cm⁻¹ odpowiadające drżaniom rozciągającym symetrycznym grupy CH₂. Pasma przy 1652 cm⁻¹ odpowiada drżaniom rozciągającym asymetrycznym grupy NO₂, a pasmo przy 1293 cm⁻¹ – drżaniom rozciągającym symetrycznym grupy NO₂. Obserwowano również pik w 857 cm⁻¹ odpowiadający drżaniom nożycowym NO₂⁴¹.

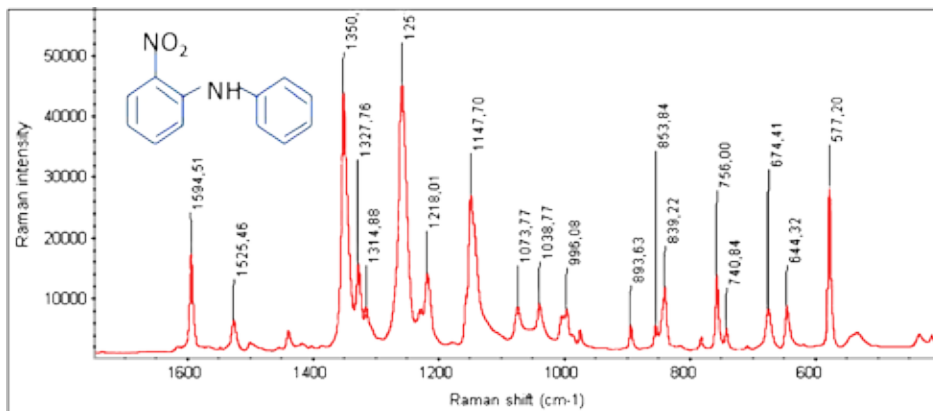
⁴⁰ S.P. Sharma, S.C. Lahiri, *A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy...*, s. 197.

⁴¹ Tamże.



Wykres 4. Widmo Ramana czystej nitrogliceryny w zakresie 4000–400 cm^{-1} – linia wzbudzająca 532 nm.

W widmie 2-nitrodifenyloaminy (wykres 5) zaobserwowano pasmo przy 1594 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym symetrycznym C=C pierścienia aromatycznego oraz pasma w zakresie 1400–1150 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym CH i drganiom rozciągającym C=C, charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych. Pasma w zakresie 1000–550 cm^{-1} odpowiadały drganiom wahadłowemu grupy CH oraz drganiom rozciągającym C=C, charakterystycznym dla pierścieni aromatycznych. Podobne widmo zostało przedstawione w publikacjach P. Sett i inni oraz Lindblom i inni⁴².

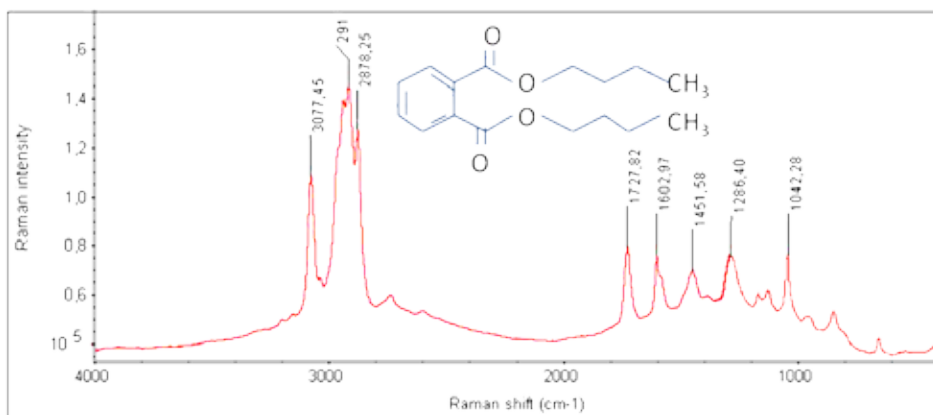


Wykres 5. Widmo Ramana czystej 2-nitrodifenyloaminy w zakresie 2000–400 cm^{-1} – linia wzbudzająca 532 nm.

W zakresie 3200–2800 cm^{-1} ftalanu dibutyłu (wykres 6) występuje pasmo przy 3077 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym C=H oraz pasma pomiędzy 3000–

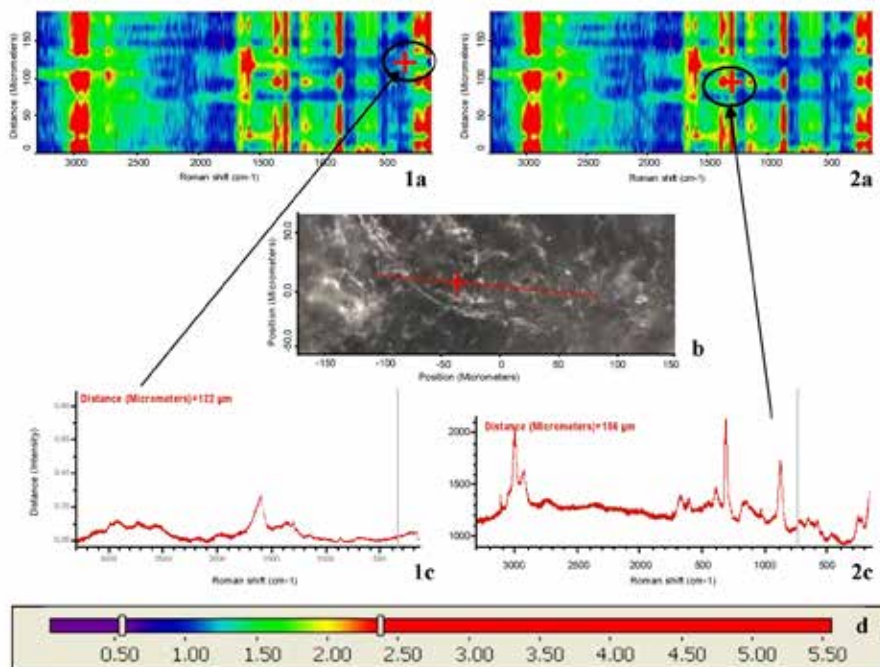
⁴² T. Lindblom, A.A. Christy, F.O. Libnau, *Quantitative determination of stabilizer in single base propellant by chemometric analysis of Fourier transform infrared spectra*, „Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems” 1995, nr 29, s. 243; P. Sett, A.K. De., S. Chattopadhyay, P.K. Mallick, *Raman excitation profile of diphenylamine*, „Chemical Physics” 2002, nr 276, s. 211.

2800 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym grup CH_2 i CH_3 . Pasma przy 1728 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym $\text{C}=\text{O}$, wąskie pasmo przy 1602 cm^{-1} zaś drganiom rozciągającym symetrycznym pierścienia aromatycznego.



Wykres 6. Widmo Ramana czystego ftalanu dibutyłu w zakresie 4000–400 cm^{-1} – linia wzbudzająca 532 nm.

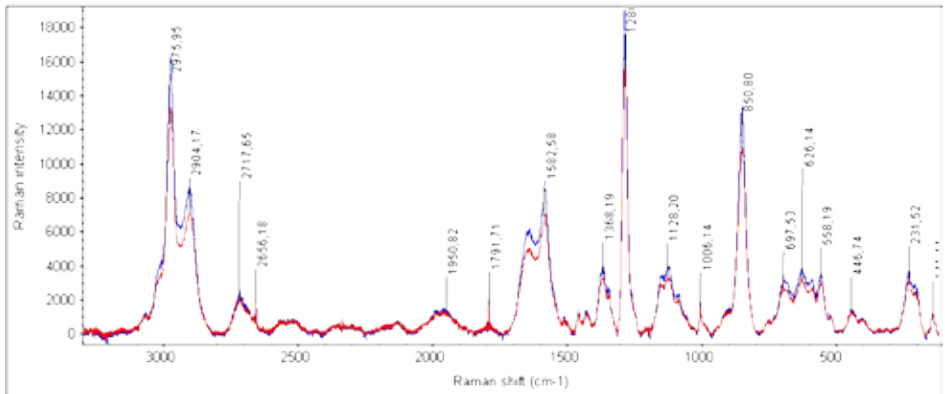
W celu zbadania homogeniczności mikrodrobin niespalonego lub częściowo spalonego prochu wykonano mapowanie ramanowskie kilku ziaren prochu. Jedynie niektóre ziarna wykazały obecność ostrych pasm charakterystycznych. Najbardziej wyraźne w widmie ramanowskim mikrodrobin pozostałości powystrzałowych są pasma odpowiadające grupom NO_2 oraz CH_2 , nitrogliceryny i nitrocelulozy. Na zdjęciu 6 i wykresie 7 pokazano mapy zmiany intensywności pasma drgań rozciągających grupy NO_2 oraz pasma drgań rozciągających symetrycznych grupy CH_2 . W przypadku mikrodrobin pochodzącej z pozostałości od amunicji G.F.L 9×19 mm Fiocchi zawierającej nitroglicerynę i nitrocelulozę intensywność pasma grupy NO_2 zmienia się od 0,10 do 5,50. Ta zmiana pozwala sądzić, że układ nie jest homogeniczny. Pojawiają się obszary niemal pozbawione związków chemicznych zawierających pasma grupy NO_2 .



Zdj. 6. Mapy zmiany intensywności pasma drgań rozciągających grupy NO_2 w ziarnie niespalonego prochu z amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiocchi (1a, 2a); obraz analizowanego fragmentu powierzchni próbki z mikroskopu konfokalnego (b); widma Ramana w punktach zaznaczonych czerwonym krzyżykiem odpowiednio na mapach (1c, 2c); skala przyporządkowania kolorów wartościom zmiany intensywności pasma grupy NO_2 (d).

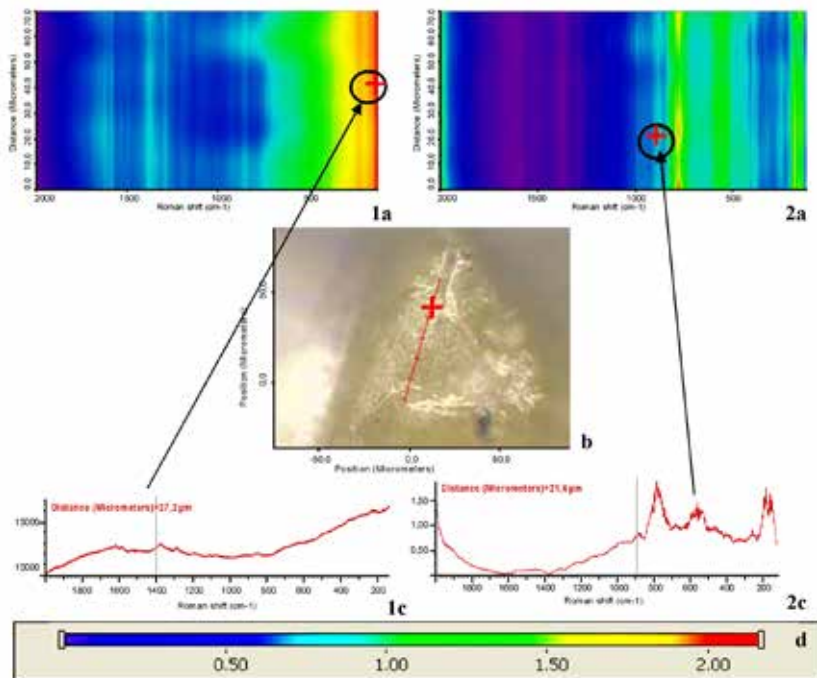
Widma przedstawione na zdj. 6 odzwierciedlają charakter badanej mikrodrobiny pod względem składu chemicznego w jednym punkcie na mapie. W zależności od rozkładu barw na mapie obserwowano zmiany intensywności pasm interesujących osoby badające. W punkcie zaznaczonym na mapie (zdj. 6.1a) czerwonym krzyżykiem w obszarze jasnozielonym widoczne w widmie (zdj. 6.1c) jest głównie pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym C–C. Natomiast w punkcie zaznaczonym na mapie (zdj. 6.2a) czerwonym krzyżykiem w obszarze czerwonym widoczne w widmie (zdj. 6.2c) są wszystkie pasma związane z obecnością nitrogliceryny i nitrocelulozy.

Widmo sumaryczne (wykres 7) jest to złożenie widm nitrogliceryny i nitrocelulozy. Obserwowane są również inne pasma. Prawdopodobnie są to pasma odpowiadające pasmom charakterystycznym dla ftalanu dibutyłu oraz 2-nitrodifenyloaminy. W celu dokładnego określenia pozostałych składników mikrodrobiny wymagane jest przeprowadzenie dokładniejszych badań.



Wykres 7. Sumaryczne widmo Ramana zebrane z 19 punktów pomiarowych mapy dla ziarna niespalonego prochu z amunicji G.F.L. 9×19 mm Focchi w zakresie 4000–400 cm^{-1} , przy pobudzeniu niskoenergetyczną linią 780 nm lasera czerwonego.

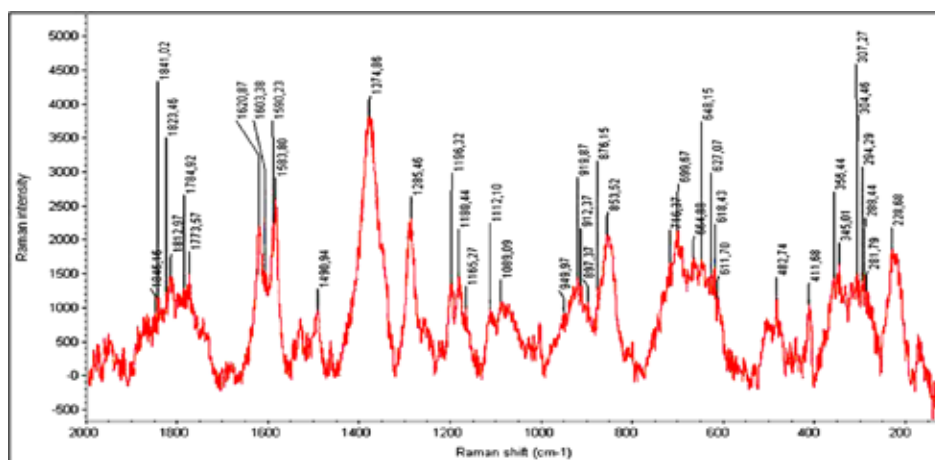
W przypadku mikrodrobiny pochodzącej z pozostałości od amunicji S&B 9×19 mm Luger zawierającej nitrocelulozę intensywność pasma grupy NO_2 zmienia się od 0,10 do 2,20. Ta zmiana pozwala sądzić, że układ nie jest homogeniczny (zdj. 7).



Zdj. 7. Mapy zmiany intensywności pasma drgań rozciągających grupy NO_2 w ziarnie niespalonego prochu z amunicji S&B 9×19 mm Luger (1a i 2a); obraz analizowanego fragmentu powierzchni próbki z mikroskopu konfokalnego (b); widma Ramana w punkcie zaznaczonym czerwonym krzyżykiem odpowiednio na mapach (1c i 2c); skala przyporządkowania kolorów wartościom zmiany intensywności pasma grupy NO_2 (d).

Podobnie jak w poprzedniej próbie w zależności od rozkładu barw na mapie obserwowano zmiany intensywności interesujących nas pasm. W punkcie zaznaczonym na mapie czerwonym krzyżykiem w obszarze czerwonym (zdj. 7.1a) widoczne w widmie na zdj. 7.1c są pasma nitrocelulozy o niewielkiej intensywności. Natomiast w punkcie zaznaczonym na mapie czerwonym krzyżykiem w obszarze jasnoniebieskim (zdj. 7.2a) widoczne w widmie na zdj. 7.2c są pasma o większej intensywności, co jest związane z obecnością nitrocelulozy.

Widmo sumaryczne (wykres 8) zawiera głównie widmo nitrocelulozy. Pasma w zakresie $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ i 1300 cm^{-1} są odpowiedzialne za obecność w mikrodrobinach cząsteczek węgla.



Wykres 8. Sumaryczne widmo Ramana zebrane z siedmiu punktów pomiarowych mapy dla ziarna niespalonego prochu z amunicji S&B 9×19 mm Luger w zakresie 4000–400 cm^{-1} , przy pobudzeniu niskoenergetyczną linią 780 nm lasera czerwonego.

Podsumowanie

Badania morfologii oraz nieorganicznych składników typowych cząstek pozostałości powystrzałowych zapewniają pewną identyfikację materiału dowodowego. Zaprezentowano tutaj znaną od dawna w świecie nauki metodę analizy cząstek, jaką jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), która w pierwszej fazie badań ma na celu ich zlokalizowanie. Mikroanalizator rentgenowski (EDS) sprzężony z mikroskopem daje możliwość określenia składu pierwiastkowego analizowanych cząstek. Na podstawie przeprowadzonych badań dwóch zestawów śladów powystrzałowych otrzymanych podczas eksperymentu z użyciem pistoletów Glock i Walter oraz amunicji, kaliber 9 mm, stwierdzono, że ich powtarzającą się cechą jest występowanie wśród całej populacji (prowadzone są badania populacyjne) metalicznych śladów powystrzałowych pochodzących ze sponki amunicji S&B 9×19 mm Luger dużej liczby charakterystycznych i zgodnych cząstek oraz ze sponki amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiochi do kilkudziesięciu cząstek tlenku cyrkonu. Zgodnie z przewidywaniami liczba charakterystycznych i zgodnych cząstek pochodzących ze sponki amunicji S&B 9×19 mm Luger zmniejszała

się wraz z odległością. Samo ujawnienie cząstek charakterystycznych i zgodnych w zabezpieczonym materiale nie powinno być pominięte przy formułowaniu opinii. W takich przypadkach wnioskowanie w kategorii prawdopodobieństwa wydaje się uzasadnione, gdyż może wnieść istotny wkład do badań.

Ujawnione pozostałości pochodzące ze spłonki amunicji ekologicznej, celowo znakowanej i wykorzystywanej jedynie przez służby, wskazują na kontaminację. Pozwala to na odróżnienie tych pozostałości od pozostałości spłonkowych o typowym składzie zebranych na miejscu zdarzenia, które pochodzą z amunicji stosowanej w celach przestępczych.

Eksperyment z amunicją ekologiczną, G.F.L. 9×19 mm Fiocchi wykazał obecność nietypowych pozostałości powystrzałowych zawierających głównie cząstki tlenku cyrkonu (ZrO) zgodne ze składem spłonki. W porównaniu z wynikami uzyskanymi po wystrzeleniu amunicji o typowym składzie pierwiastkowym spłonki, nie obserwowano wyraźnych zmian liczby cząstek ZrO wraz ze wzrostem odległości. Ze względu na dostępność rynkową badanej amunicji tlenek cyrkonu nie jest już tak pewnym dowodem, mimo że rzadko występuje w środowisku. Opinia oparta jedynie na wynikach analizy SEM/EDX będzie miała zatem charakter negatywny.

Po przeprowadzeniu badań związanych z możliwością uzyskania pozostałości powystrzałowych z powierzchni denka pocisku, stwierdzono, że jedynie pocisk pochodzący z amunicji S&B 9×19 mm Luger zawierał charakterystyczne i zgodne cząstki pozostałości powystrzałowych. W przypadku pocisku pochodzącego z amunicji ekologicznej nie znaleziono cząstek tlenku cyrkonu.

Na podstawie analizy ujawniania cząstek pozostałości powystrzałowych można wnioskować, że jedynie amunicja o typowym składzie spłonkowym może dawać pozytywne wyniki badań metodą SEM/EDS. W przypadku pozostałości pochodzących z amunicji ekologicznej – pod warunkiem, że nie jest ona stosowana jedynie przez służby – analiza z wykorzystaniem metody SEM/EDS jest niewystarczająca i trudna. Jak na wstępie wspomniano, pomocna może się stać analiza organicznych składników pozostałości powystrzałowych.

Analizowano również pozostałości powystrzałowe ujawnione na tarczy wykonanej z materiału bawełnianego, do której oddano strzał z odległości około 20 cm. Porównania składu organicznego pozostałości dokonano dla amunicji S&B 9×19 mm Luger oraz amunicji ekologicznej G.F.L. 9×19 mm Fiocchi. W próbkach uzyskanych z amunicji S&B 9×19 mm Luger wykazano obecność nitrocelulozy. Maksimum pasma występowało przy 1285 cm⁻¹. W materiale uzyskanym z amunicji G.F.L. 9×19 mm Fiocchi wykazano obecność nitrocelulozy i nitrogliceryny oraz prawdopodobnie takich pochodnych, jak 2-nitrodifenyloaminy i 4-nitrodifenyloaminy. Maksimum pasma nitrodifenyloaminy występowało przy 1368 cm⁻¹.

Mapowanie ramanowskie wykazało niehomogeniczność ziaren prochu. Jedynie niektóre ziarna wykazały obecność ostrych pasm charakterystycznych. W większości badane ziarna zawierały głównie węgiel.

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu⁴³ wykazano możliwość identyfikacji składników nieorganicznych oraz niektórych związków organicznych zawartych w pozostałościach powystrzałowych na podstawie SEM/EDS oraz spektrometrii mi-

⁴³ Za pomoc w przeprowadzeniu eksperymentu autorka serdecznie dziękuje: Zastępcy Dyrektora BBK ABW płk. Dariuszowi Błachutowi, Pawłowi Zajmie, a także kierownictwu Centralnego Ośrodka Szkolenia ABW za udostępnienie strzelnicy oraz Kolegom kierującym i odpowiedzialnym za strzelnicę.

Badania zostały przeprowadzone na urządzeniach zakupionych w ramach projektu badawczego Nr 0023/RID3/2012/02 z 30 VII 2012 r., finansowanego ze środków NCBiR.

kroramanowskiej, a także wykazano możliwość obrazowania – mapowania zmian intensywności pasm niektórych grup funkcyjnych substancji organicznych obecnych w pojedynczym ziarnie.

Należy zauważyć, że zrealizowany eksperyment to jedynie wstęp do podjęcia dalszych, bardziej zaawansowanych badań prowadzących do identyfikacji, klasyfikacji oraz segregacji mikrośladów pochodzących z przestępstw z udziałem broni.

Bibliografia:

1. Arndt J. i in., *Preliminary evolution of the persistence of organic gunshot residua*, „Forensic Science International” 2012, nr 222.
2. Barańska H., Łabudziński A., Terpiński J., *Laserowa spektroskopia ramanowska*, Warszawa 1981, PWN.
3. Benito S. i in., *Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry*, „Forensic Science International” 2015, nr 246.
4. Berk R.E., *Automated SEM/EDS analysis of airbag residue. II: Airbag residue as a source of percussion primer residue particles*, „Journal of Forensic Science” 2009, nr 54.
5. Bueno J. i in., *Attenuated total reflectance FT-IR imaging for rapid and automated detection of gunshot residue*, „Analytical Chemistry” 2014, nr 86.
6. Bueno J. i in., *Attenuated total reflectance FT-IR Spectroscopy for gunshot residue analysis: potential for ammunition determination*, „Analytical Chemistry” 2013, nr 85.
7. Bueno J., Sikirzhytski V., Lednev I.K., *Raman spectroscopic analysis of gunshot residua offering great potential for caliber differentiation*, „Analytical Chemistry” 2012, nr 84.
8. Burnett B., *Errors in gunshot residue assessment by scanning electron microscopy/elemental analysis in criminal cases: III. Friction-brake particles assigned as highly specific gunshot residue particles* [online], <http://www.meixatech.com/articles.html> 2011 [dostęp: 1 IX 2016].
9. Cardinetti B. i in., *X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupation origin*, „Forensic Science International” 2004, nr 143.
10. Collins P. i in., *Glass-containing gunshot residue particles: a new type of highly characteristic particle?*, „Journal of Forensic Science” 2003, nr 48.
11. Dalby O., Butler D., Birkett J., *Analysis of gunshot residue and associated materials – a review*, „Journal of Forensic Science” 2010, nr 4.
12. Destefani C.A. i in., *Europium-organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry*, „Microchemical Journal” 2014, nr 116.
13. Ditrich H., *Distribution of gunshot residua – the influence of weapon type*, „Forensic Science International” 2012, nr 220.
14. Filewicz A., *Kryminalistyczne badania pozostałości po wystrzale z broni palnej (GSR)*, Warszawa 2001, Centralne Laboratorium Kryminalistyczne KGP.
15. *Guide for primer gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry* [online], Scientific Working Group for Gunshot Residue, <http://www.swggsr.org/documents.html> 2011 [dostęp: 1 IX 2016].

16. Gunaratnan L., Himberg K., *The identification of gunshot residue particles from lead free Sintox ammunition*, „Journal of Forensic Science” 1994, nr 39.
17. Ivanović A., *Is there a way to precisely identify that the suspect fired from the firearm?*, „Forensic Science International” 2003, nr 136 (Supplement 1).
18. Kosanke K.L., Dujay R.C., Kosanke B.J., *Characterization of pyrotechnic reaction residue particles by SEM/EDS*, „Journal of Forensic Science” 2003, nr 48.
19. Kosanke K.L., Dujay R.C., Kosanke B.J., *Pyrotechnic reaction residue particles*, „Journal of Forensic Science” 2006, nr 51.
20. Krüsemann H., *SEMs and forensic science*, „Problems of Forensic Sciences” 2001, nr 47.
21. Laza D. i in., *Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residues*, „Journal of Forensic Science” 2007, nr 52.
22. Lindblom T., Christy A.A., Libnau F.O., *Quantitative determination of stabilizer in single base propellant by chemometric analysis of Fourier transform infrared spectra*, „Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems” 1995, nr 29.
23. Lopez-Lopez M., Delgado J.J., Garcia-Ruiz C., *Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy*, „Analytical Chemistry” 2012, nr 84.
24. Lopez-Lopez M., Ferrando J.L., Garcia-Ruiz C., *Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy*, „Analytica Chimica Acta” 2012, nr 717.
25. Lopez-Lopez M. i in., *Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess the weapon memory effect*, „Forensic Science International” 2013, nr 231.
26. Martiny A. i in., *SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead – free ammunition*, „Forensic Science International” 2008, nr 177.
27. Mejia R., *Why we cannot rely on firearms forensics*, „New Scientist” 2005, nr 2527.
28. Melo L.G.A. i in., *Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition*, „Forensic Science International” 2014, nr 240.
29. Meng H., Caddy B., *Gunshot residue analysis – a review*, „Journal of Forensic Science” 1997, nr 42.
30. Mosher P.V. i in., *Gunshot residue-similar particles produced by fireworks*, „Canadian Society of Forensic Science” 1998, nr 31.
31. Romolo F.S., Margot P., *Identification of gunshot residue: a critical review*, „Forensic Science International” 2000, nr 119.
32. Sadlej J., *Spektroskopia molekularna*, Warszawa 2002, WNT.
33. Sett P., De A.K., Chattopadhyay S., Mallick P.K., *Raman excitation profile of diphenylamine*, „Chemical Physics” 2002, nr 276.
34. Sharma S.P., Lahiri S.C., *A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy as a probe for the identification of bullet entrance holes and the distance of firing*, „Science & Justice” 2009, nr 49.
35. *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy-Dispersive Spectroscopy*, ASTM E 1588-10.
36. Stich S. i in., *Raman microscopic identification of gunshot residue*, „Journal of Raman Spectroscopy” 1998, nr 29.

37. Szummer A., *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Warszawa 1994, WNT.
38. Szymański H.A., *Raman spectroscopy*, New York 1967, Plenum Press.
39. Taudte R.V. i in., *Detection of gunshot residues using mass spectrometry*, „BioMed Research International” 2014.
40. Torre C. i in., *Brake linings: a source of non-GSR particles containing lead, barium and antimony*, „Journal of Forensic Science” 2002, nr 47.
41. Wade Moran J. i in., *Skin permeation of organic gunshot residues: implications for sampling and analysis*, „Analytical Chemistry” 2014, nr 86.
42. Weber I.T. i in., *High photoluminescent metal-organic framework as optical markers for the identification of gunshot residues*, „Analytical Chemistry” 2011, nr 83.
43. Weber I.T. i in., *Up-conversion properties of lanthanide-organic framework and how to track ammunitions using these materials*, „RSC Advances” 2012, nr 2.
44. Weber I.T. i in., *Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context*, „Forensic Science International” 2014, nr 244.

Abstrakt

W publikacji przedstawiono rezultaty pilotażowych badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską oraz spektroskopii Ramana. Wykazano możliwość identyfikacji składników nieorganicznych oraz niektórych związków organicznych zawartych w pozostałościach powystrzałowych, a także wprowadzono nowy element badawczy w postaci mapowania zmian intensywności pasm niektórych grup funkcyjnych substancji organicznych obecnych w pojedynczym ziarnie. Celem badań jest stopniowe i systematyczne opracowywanie metodyki analizy chemicznej cząstek powystrzałowych pochodzących z amunicji zawierającej ołów oraz z amunicji bezołowiowej, a także opracowanie procedur badawczych dotyczących oznaczania pozostałości po użyciu z broni palnej, w tym typowanie rodzaju materiałów dowodowych i materiału porównawczego oraz wdrożenie ich do rutynowej praktyki opiniodawczej w Biurze Badań Kryminalistycznych ABW. Wskazane jest także opracowanie własnych kryteriów interpretacji wyników badań pozostałości powystrzałowych w celu powiązania osoby podejrzanej z użyciem broni palnej. Należy zaznaczyć, że zrealizowany eksperyment jest jedynie wstępem do podjęcia dalszych, bardziej zaawansowanych badań, prowadzących do identyfikacji, klasyfikacji oraz dyskryminacji mikrośladów pochodzących z przestępstw z udziałem broni.

Słowa kluczowe: skaningowa mikroskopia elektronowa, SEM, mikroanaliza rentgenowska, EDS, pozostałości po wystrzale z broni palnej, GSR, spektroskopia Ramana.

Abstract

The paper describes the results of the Raman spectroscopy and scanning electron microscopy equipped with X-ray in the primary analysis of gunshot residues. It demonstrates the ability to identify inorganic components and the organic compounds contained in the gunshot residue, and also introduces a new element of the research in the

form of mapping changes in the intensity of bands of some functional groups of organic substances to be found in a single grain. The aim of the research is a gradual and systematic elaboration of the methodology of chemical analysis of gunshot residue particles, originating from ammunition containing lead and unleaded ammunition. Further aim is to develop the testing procedures remains with use of firearms and their implementation in consultative routine practice in the Forensic Laboratory ABW, choosing the type of evidence and comparative materials. In order to relate the person suspected to fact of using firearms, it is advisable to elaborate individual criteria of interpreting the results of gunshot residues study. It should be noted that the conducted experiment determines only a prelude for conducting more advanced researches which lead to the identification, classification and discrimination of microtraces originated from crime use of firearms.

Keywords: scanning electron microscopy, SEM, X-ray analysis, EDX, gunshot residue, GSR, Raman spectroscopy.