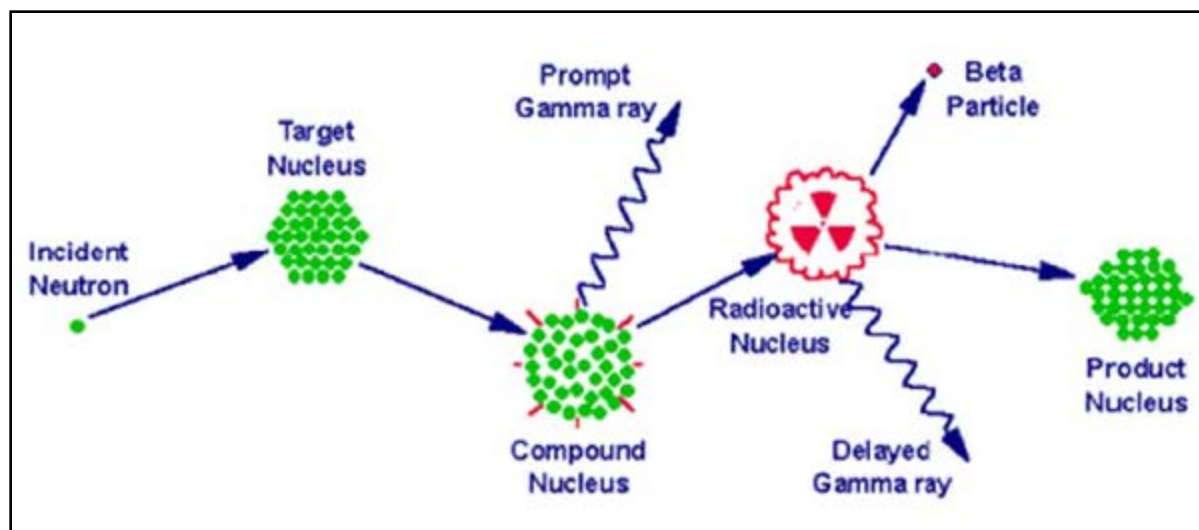

Deo III – Postupci ekspertize tragova požara

Destruktivni metodi – neutronska aktivaciona analiza

Aktivaciona analiza predstavlja tehniku u kojoj se koristi nuklearna reakcija da bi se otkrili elementi u tragovima.

Neutronska aktivaciona analiza (NAA) bazira se na procesima koji se odigravaju u atomskom jezgru pri čemu se za nuklearnu reakciju aktiviranja elementa koji se detektuju koriste **neutroni**.



Destruktivni metodi – neutronska aktivaciona analiza

Ova pojava je poznata kao **veštačka radioaktivnost** i koristi se za uređaje pomoću kojih se neutronsom aktivacijom stvaraju veštački radioaktivni elementi i njihovi **izotopi**.

Merenjem vremena poluraspada aktiviranih elemenata vrši se njihova identifikacija pomoću takozvanih višekanalnih analizatora.

U zavisnosti od tipa dobijenog radionukleida, osetljivost metoda ide do 10^{-12} grama.

Uzorak koji se ispituje pakuje se u specijalne plastične kapsule otporne na visoku temperaturu, i stavlja u nuklearni reaktor, gde se bombarduje neutronima. Nakon ozračivanja koje može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana, uzorak se vadi i smešta u višekanalni analizator.

Destruktivni metodi – neutronska aktivaciona analiza

Metod se sastoji iz dve faze.

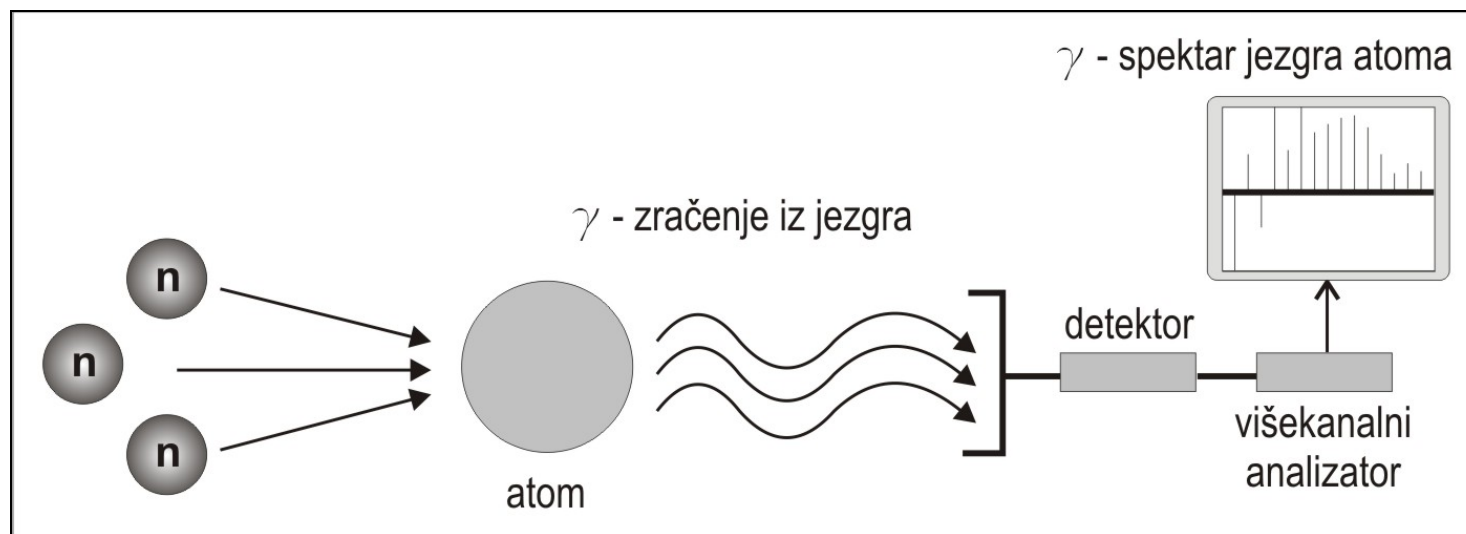
U prvoj fazi, kapsula sa uzorkom se ozračava neutronima. Ovo se najčešće vrši u nuklearnim reaktorima pošto su osnovni produkti atomske fisije (raspadanja) neutroni.

U drugoj fazi, kapsula sa ozračenim uzorkom se stavlja u kontejner u kojem se nalaze detektori koji mere veštačku radioaktivnost. Dobijeni podaci se analiziraju višekanalnim analizatorom i na kraju, nakon kompjuterske obrade, printer-ploter ispisuje dobijeni dijagram. Metod je veoma osetljiv i omogućava identifikaciju nemerljivo malih količina elemenata u nekom uzorku.

Destruktivni metodi – neutronska aktivaciona analiza

Primena:

- a) za detekciju i određivanje ostataka **toksičnih materija** u hrani, ljudskim tkivima, kostima, krvnoj plazmi, izlučevinama itd,
- b) za **individualizaciju**, tj. određivanje pripadnosti kose i noktiju određenom licu, za **lokalizaciju narkotika** (određivanje geografskog porekla prirodnih droga i sirovine za droge) i **određivanje fabričkog porekla materijala** kao što su: tkanine, staklo, dentalni metal itd.,
- c) analizu ostataka posle pucanja iz vatrenog oružja na koži, kostima, otvoru rane itd.



Destruktivni metodi - laserska mikrospektralna analiza

Metod je nastao sedamdesetih godina prošlog veka. Najmanja količina materijala sa kojom je moguće izvršiti spektrografsku analizu iznosi negde oko jedan miligram.

Uređaj za analizu predstavlja kombinaciju mikroskopa i impulsnog lasera.

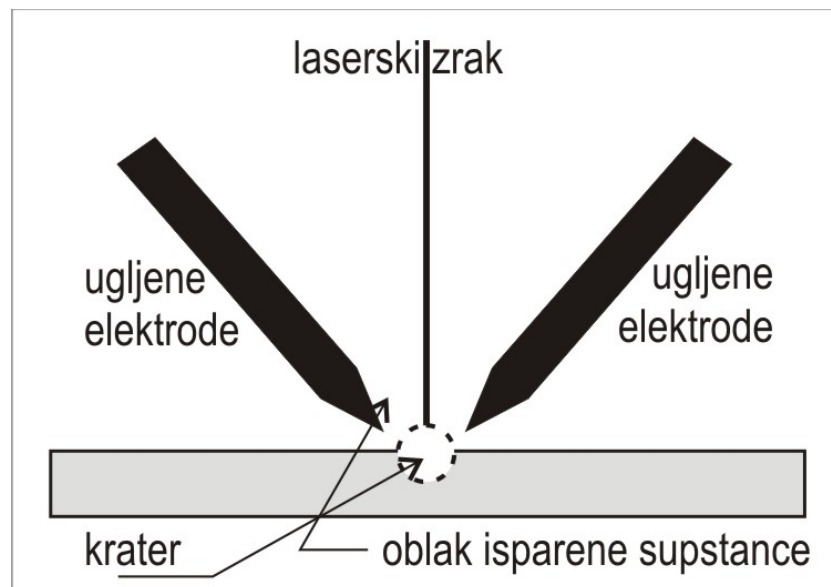
Najpre se mikroskopom otkrije trag uz pomoć optičkog uvećanja, a zatim se trag bombarduje snopom laserskih zraka. U tu svrhu se koristi impulsivni laser, koji daje kratkotrajno emitovanu, koherentnu i strogo paralelnu svetlost.

Pomoću laserskih zraka energija se koncentriše na površinu prečnika od 0.01 do 0.25 mm na kojoj se dostiže temperatura od 8000 °C.

Destruktivni metodi - laserska mikrospektralna analiza

Na mikroskopsko postolje se postavlja deo na kojem se nalazi uzorak. Pomoću izmenljivih objektivu biraju se potrebna uvećanja u intervalu od 25 do 500 puta.

U vidnom polju okulara nalaze se dve ukrštene končanice koje služe kao nišan za usmeravanje laserskog snopa. Pre početka analize, u specijalne držače stavljaju se dve ugljene elektrode koje su postavljene neposredno iznad mesta na koje je usmeren laserski zrak. S obzirom da je bljesak laserskog zraka veoma jak, tehnički je rešeno da se bez zaklanjanja bljeska laser ne može aktivirati.



Destruktivni metodi - laserska mikrospektralna analiza

Na mestu na koje udara laserski zrak u deliću sekunde proključa materijal od kojeg je sačinjen uzorak, što dovodi do stvaranja oblačića isparene supstance. Pošto se neposredno iznad tog mesta nalaze dve ugljene elektrode, to se stvoreni oblačić, u određenom trenutku, nađe tačno između vrhova elektroda.

U tom trenutku dolazi do paljenja električnog luka koji pobuđuje atom na zračenje svetlosti određene talasne dužine, s tim što je upotrebljena količina materijala izuzetno mala, tako da se na uzorku golim okom ne može uočiti mesto na koje je laserski zrak udario.

Primena ovog metoda ne ostavlja nikakve tragove na ispitivanoj površini pa se laserska mikrospektralna analiza može slobodno primeniti na predmetima od velike vrednosti, kao i na veoma malim delovima materije.

Destruktivni metodi - laserska mikrospektralna analiza

Ova analiza se može vršiti i po dubini uzorka, odnosno, dno kratera se uoštiri i u njegov centar se ponovo aktivira laser (može se analizirati sloj po sloj).

Za razlaganje spektara može da se koristi bilo koji spektrograf, ali se najčešće zajedno sa laserskim mikroanalizatorom (LMA) kupuje i spektrograf. Ukoliko je LMA snabdeven sa dodatnim delom sa foto kamerom moguće je vršiti snimanja pre i posle laserskog udara. Pri LMA broj pobuđenih atoma je znatno manji u odnosu na klasične spektrografske analize, pa se za registraciju spektralnih linija koriste veoma osetljive spektro-fotoploče, koje se uglavnom upotrebljavaju kod astronomskih snimanja,

Destruktivni metodi - atomsko-apsorpciona spektrofotometrija

Atomi istog elementa, kada su pobuđeni, prilikom povratka na stacionarnu orbitu, emituju zračenje strogo određene talasne dužine, što predstavlja karakteristiku tog hemijskog elementa.

Kada se isti atomi nalaze u stacionarnom, nepobuđenom stanju, mogu da apsorbuju (upijaju) samo zračenje one talasne dužine koju emituju kada su pobuđeni. S obzirom na to, osnovni deo svakog atomsko-apsorpcionog spektrofotometra (AAS) je lampa koja emituje zračenje karakteristično za svaki element. Ove lampe se nazivaju «*lampe sa šupljom katodom*», s tim što je kod njih svaka katoda napravljena od elemenata čije se zračenje očekuje.

U pogledu tačnosti, preciznosti i osetljivosti, atomsko-apsorpciona spektrofotometrija daleko je bolja od ostalih spektrohemijskih analiza.

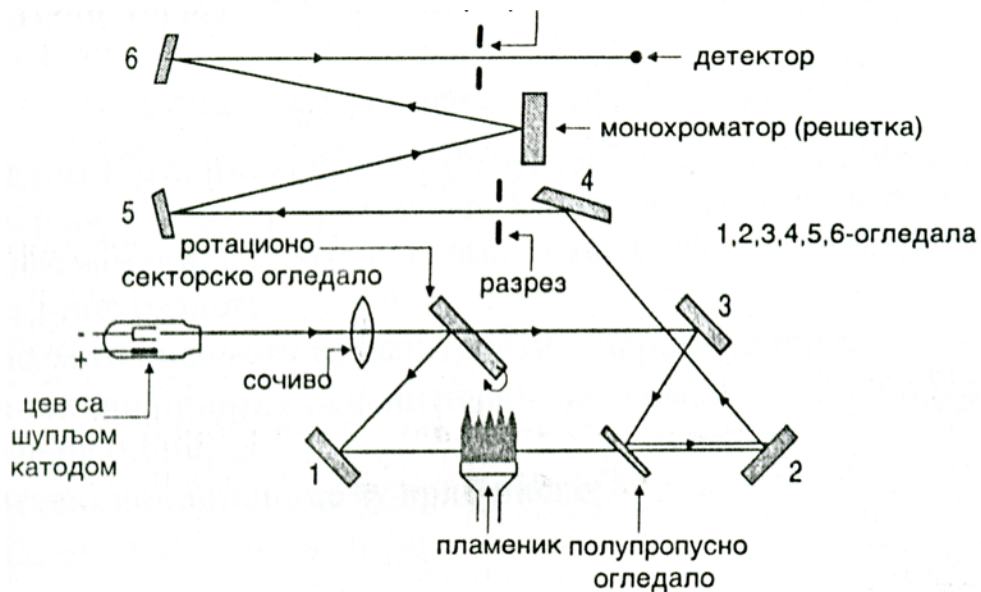
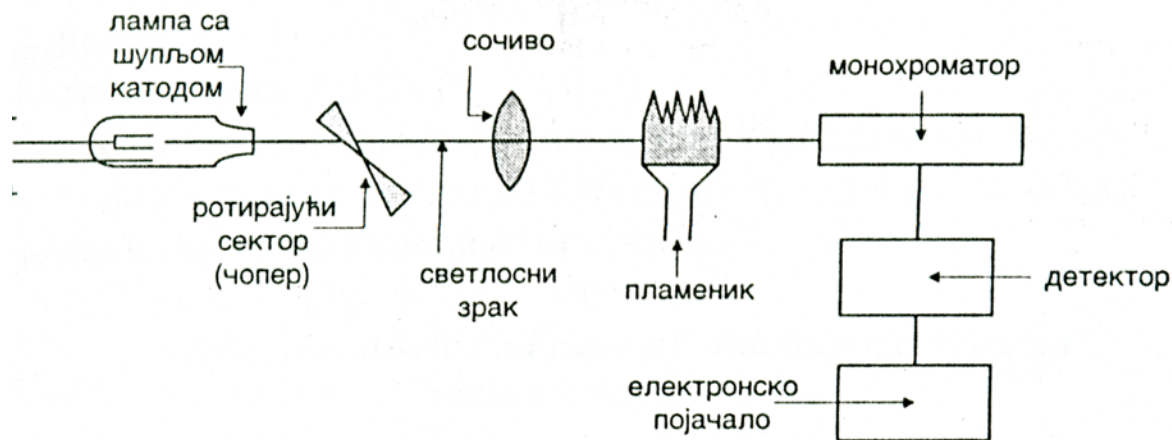
Destruktivni metodi - atomsko-apsorpciona spektrofotometrija

Princip rada ovog uređaja se zasniva na prolazu karakterističnog zračenja iz šuplje katode kroz uzorak, raspršen pomoću plamenika, koje pada na optičku rešetku gde se izdvaja željena talasna dužina, a sa rešetke preko ogledala, zrak pada na detektor koji je povezan sa pojačivačem i ploterom (kod novih tipova AAS deo uređaja od momenta detekcije je kompjuterizovan, tako da se na ekranu dobijaju svi potrebni podaci, a po potrebi štampaju se pomoću printer-plotera).

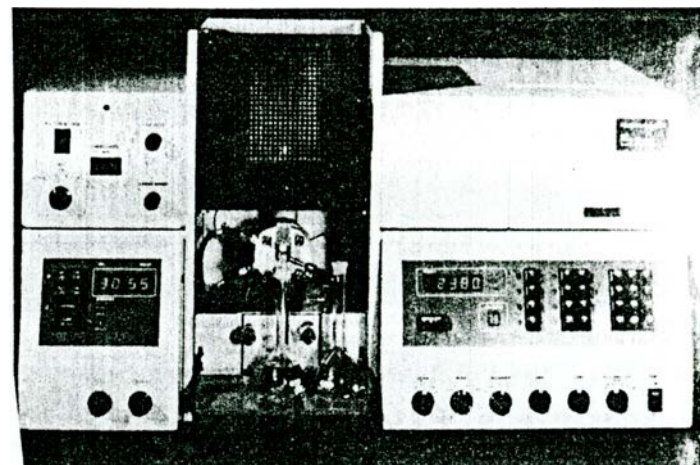
Ukoliko u raspršenom uzorku nema atoma čije zračenje emituje lampa sa šupljom katodom, tada će intenzitet zraka koji ulazi u uzorak biti jednak intenzitetu zraka nakon izlaska iz uzorka. U takvom slučaju detektor ne registruje promenu intenziteta ulaznog i izlaznog zraka, što se na ploteru manifestuje u vidu prave linije.

Ako u raspršenom uzorku ima atoma čije karakteristično zračenje emituje lampa sa šupljom katodom, tada će ovi atomi apsorbovati deo tog zračenja, i to proporcionalno količini atoma u uzorku. U tom slučaju intenzitet ulaznog zraka je manji od ulaznog. Ovu promenu intenziteta registruje detektor, što izaziva skok olovke plotera sa osnovne linije.

Destruktivni metodi - atomsko-apsorpciona spektrofotometrija



Zbog izrazite osetljivosti ovaj metod je našao široku primenu u kriminalističkoj tehnici u svim slučajevima gdje je kvantitet nekog hemijskog elementa u uzorku odlučujući faktor.



Destruktivni metodi - hromatografski metodi – tankoslojna hromatografija

U osnovi svake hromatografske tehnike su dva sistema: sistem na kojem se vrši razdvajanje komponenti i sistem pomoću kojeg se to razdvajanje vrši.

Tankoslojna hromatografija predstavlja jednostavan, relativno brz i veoma osetljiv metod za separaciju, odnosno analizu hemijskih supstanci. Metod se zasniva se na separaciji dve ili više hemijskih komponenti na tankom sloju nekog adsorbensa nanetog na čvrstu podlogu (staklena ploča, aluminijumska ili plastična traka i sl.) pomoću sistema organskih rastvarača, tzv. razvijača.

U **tankoslojnoj homatografiji** komponente se razdvajaju na tankom sloju silika-gela, nanesenom na staklenu ploču, najčešće pomoću smeše načinjene od raznih organskih rastvarača. Ova smeša koja razvija hromatogram naziva se *razvijač* i njegov sastav zavisi od smeše koja se hromatografira.

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – tankoslojna hromatografija

Tehnika tankoslojne hromatografije: na staklenu ploču, na kojoj se nalazi tanak sloj silika-gela, nanese se mala količina uzorka. Zatim se između svakog nanesenog uzorka nekom šiljatom alatkom zagrebe uska traka silika-gela sve do staklene ploče. Tako se međusobno fizički odvajaju svi uzorci. Na isti način se nasuprot mesta gde su uzorci naneseni omeđi gornji kraj ploče. Kao rezultat dobijaju se uske trake potpuno fizički odvojene jedna od druge. Tako pripremljena ploča stavlja se u specijalno konstruisanu staklenu komoru koja može da se poklopi.

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – tankoslojna hromatografija

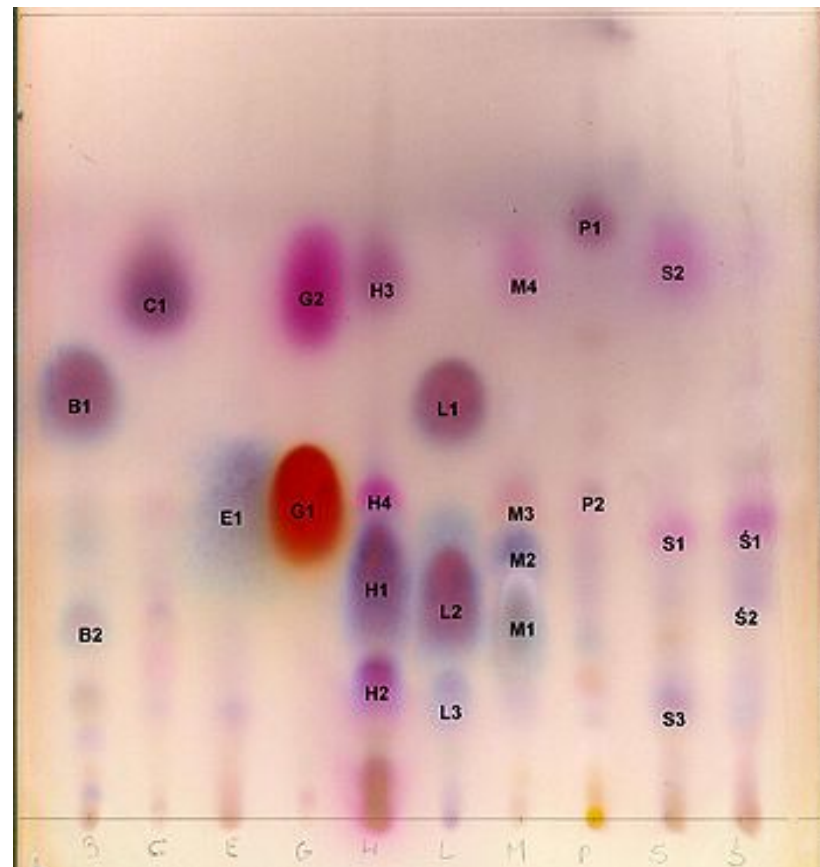
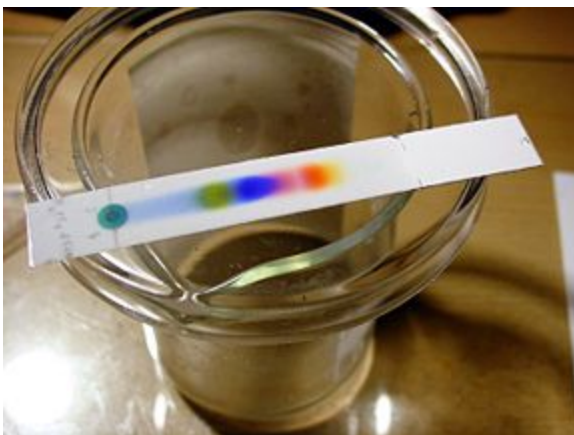
Posle svih priprema u komoru se stavlja hromatografska ploča (skidanjem poklopca, iz komore izlazi minimalna količina isparenih molekula razvijača pošto su oni uvek teži od vazduha).

Umakanjem ploče u razvijač, kapilarnom elevacijom razvijač počinje da se penje uz ploču (sloj silika-gela upija razvijač) i prelazi preko nanesenog uzorka vukući ga za sobom. U zavisnosti od vrste komponenata u ispitivanom uzorku, one se brže ili sporije penju uz ploču, što zavisi od sile sa kojom se pojedina komponenta drži za sloj silika-gela. Komponente koje se čvršće drže za silika-gel putuju sporije, i obrnuto.

Hromatogram se razvija u trenutku kada razvijač dođe do gornje omeđene ivice na ploči. *Visine koje dostignu pojedine komponente su karakteristične i označavaju se kao R_f vrednosti.* Iste komponente penju se uvijek do iste visine.

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – tankoslojna hromatografija

Ponekad su razvijene komponente nevidljive i tada se pristupa tzv. vizuelizaciji hromatograma, tj. osušena ploča se prska specifičnim reagensom koji stupa u hemijsku reakciju sa određenom komponentom dajući bojenu reakciju. Ova metoda se najčešće koristi za identifikaciju droga i eksploziva.



Hromatogram 19 vrsti ulja obojen vanilom

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – gasna hromatografija

Hromatografska tehnika kod koje se uzorci pre analize prevode u gasovito stanje (uzorak mora da bude u gasovitom ili da se prevedu u tečno stanje, odn. mora da se rastvara u vodi ili nekom organskom rastvaraču).

Pošto se ceo tok analize vrši u gasovitom stanju, ona se obavlja u zatvorenom sistemu. Pojedine komponente razdvajaju se u hromatografskoj koloni koja može biti u vidu čelične ili staklene cevi, ili kvarcnog kapilara.

U zavisnosti od vrste kolona može biti duga od 60 cm do 100 m, dok se prečnik kolone kreće od 6 do 0.1 mm. Kolone se pune specijalnim vrstama adsorbensa u vidu sitnih kuglica koje su presvučene određenom aktivnom supstancom. Punjenje kolone zavisi od supstance koja se ispituje.

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – gasna hromatografija

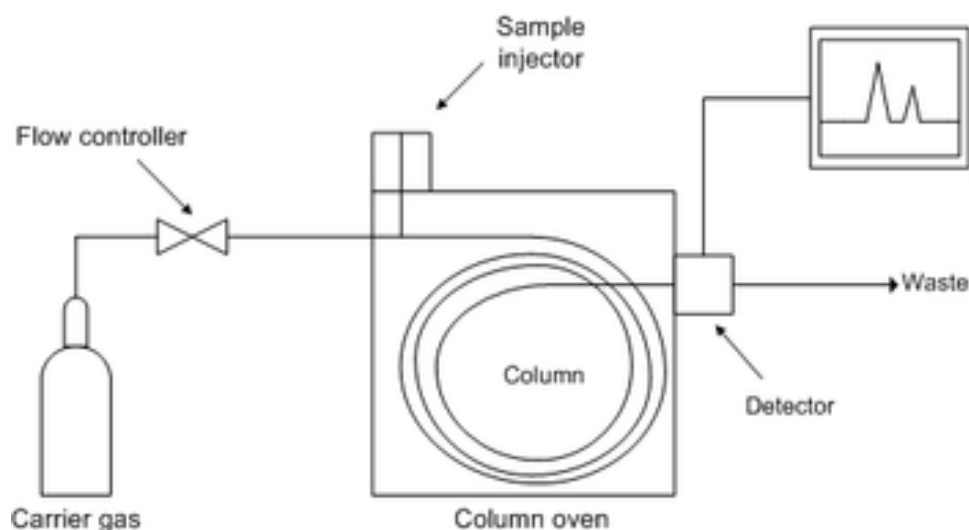
Tok analize: peć se zagreva na željenu temperaturu, a ujedno se uključuje i mikropeć na sistemu za ubacivanje uzorka, koja održava temperaturu tako da bude oko 50 °C viša od temperature peći. Redukcioni ventil za noseći gas se otvara i podešava željeni pritisak. Podrazumeva se da je pre svega ovoga u peć montirana hromatografska kolona. Kada se uspostavi željeni protok inertnog gasa kroz ceo sistem uključuju se detektor, pojačivač i pisač.

Sistem funkcioniše na sledeći način: noseći gas prolazi kroz kolonu i ulazi u detektor u trenutku kada se svi parametri ujednače; tada pisač ispisuje pravu liniju, a uređaj je spreman za analizu. Pomoću specijalnog mikrošprica, preko sistema za ubacivanje uzorka, ušprica se u hromatografsku kolonu željena količina uzorka (mikrolitar). Kada se uzorak ubaci u kolonu, zbog visoke temperature sistema za ubacivanje uzorka on trenutno ispari, a noseći gas ga potiskuje u hromatografsku kolonu.

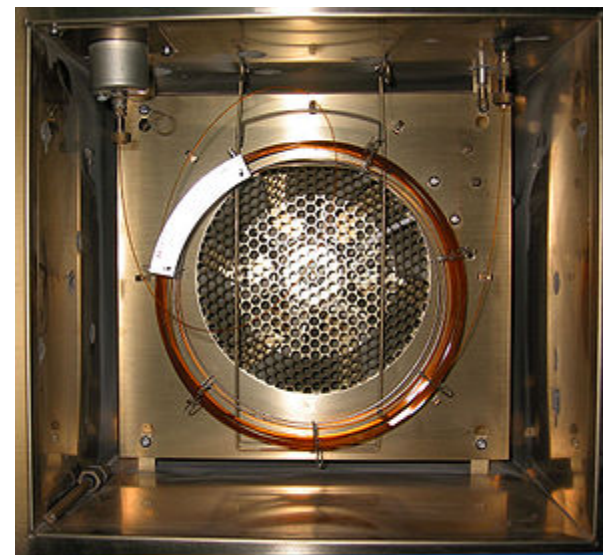
U koloni počinje razdvajanje pojedinih komponenata, odnosno komponente koje se čvršće vezuju za aktivnu supstancu kreću se sporije dok se slabije vezane komponente brže kreću i prve izlaze iz kolone, što se beleži pomoću detektora (u zavisnosti od supstance koja se ispituje koriste se razne vrste detektora). Dobijeni signal detektor prosleđuje pojačivaču, a ovaj ga ispisuje na pisaču.

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – gasna hromatografija

Hromatogram se sastoji od čitavog niza maksimuma, odnosno minimuma – **pikova**. Kod ove analize vreme koje protekne od trenutka ubacivanja uzorka u kolonu do ispisivanja maksimuma na piku naziva se *retenziono vreme*; ono je karakteristična veličina, pod uslovom da se sve analize vrše uz iste parametre (brzina protoka nosećeg gasa, temperatura peći, količina ubačenog uzorka...). Površina ispod pika direktno je proporcionalna koncentraciji izdvojene komponente, to omogućava i veoma precizne kvantitativne analize. Gasna hromatografija našla je veliku primenu za ispitivanje tragova zapaljivog sredstva kojim je izvršena neka paljevina.



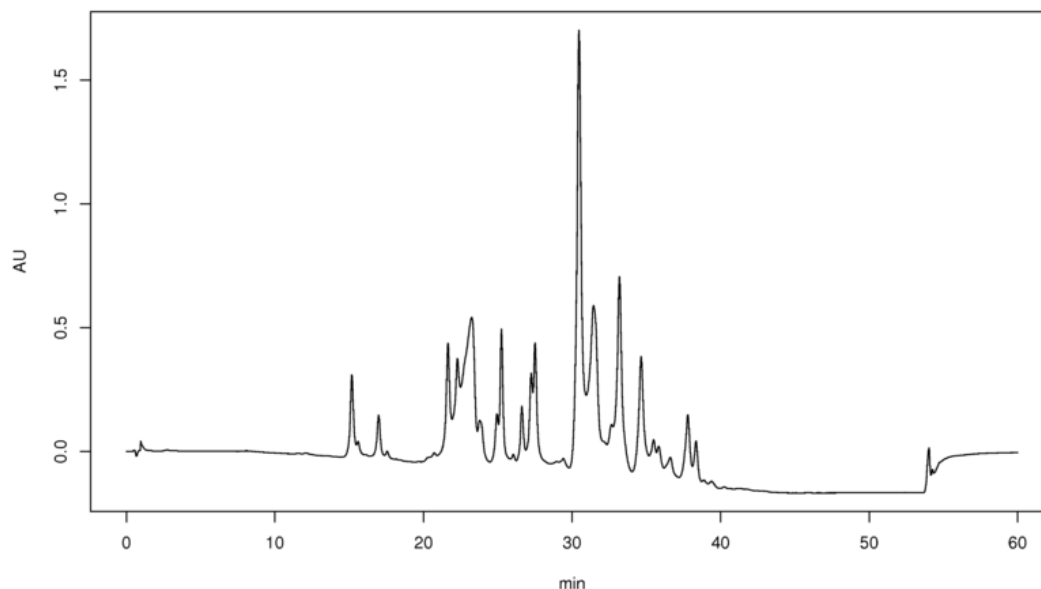
Blok dijagram gasnog hromatografa



Peć gasnog hromatografa, otvorena da bi se videle kapilarne kolone

Destruktivni metodi - hromatografski metodi – tečna hromatografija

Tečna hromatografija se izvodi se kao i gasna hromatografija u zatvorenom sistemu, a umesto nosećeg gasa koristi noseću tečnost koja se pomoću specijalne pumpe potiskuje kroz sistem. Kolona je znatno kraća, a detektor se bira u zavisnosti od ispitivanih uzoraka. Ova metoda zove se i «*hromatografija velike moći razlaganja*». I ovde postoji rezervoar sa rastvaračem (umesto boce sa nosećim gasom); noseća tečnost ulazi u pumpu koja je potiskuje kroz sistem. Tečnost se ubacuje u kolonu koja se nalazi u zagrejanjnoj peći, a na ulazu u kolonu nalazi se komora za unošenje uzoraka. Uzorak koji je ubačen u kolonu potiskuje se nosećom tečnošću, a na koloni započinje razdvajanje pojedinih komponenata koje sukcesivno ulaze u detektor. Odatle se dobijeni signal prosleđuje kompjuteru koji obrađuje podatke i po želji ispisuje dobijeni hromatogram na printer-ploteru. Dobijeni hromatogrami su veoma slični sa gasno-hromatografskim.



Adresa za kontakt:

**Dr Milan Blagojević, red. prof.
Fakultet zaštite na radu u Nišu
18106 Niš, Čarnojevića 10a**

E-mail:

milan.blagojevic@znr fak.ni.ac.rs