

## Use of X-ray Diffraction in Forensic Science

## POUŽITÍ RENTGENOVÉ DIFRAKCE VE FORENZNÍ OBLASTI

M. Kotrlý

*Kriminalistický ústav Praha, p.schr. 62/KUP, Strojnická 27, 170 89 Praha 7***Keywords**

forensic science, powder diffraction, phase analysis

**Abstract**

The majority of expert examination in forensic science is concerned with comparison, determination, and description of arbitrary samples that were in contact with persons and things. In forensic labs it is possible to find natural materials, any human products, etc. We can find anything there (from fragments of a prehistoric vessel, through data records and documents to high-tech electronic semi-permeable waffles). In this context, the use of X-ray diffraction methods proves to be very important. It brings great benefits and analytical possibilities into forensic expert work, which cannot be easily replaced by other methods. Of course the method must be used in combination with other analytical techniques (SEM EDS/WDS, micro XRF, optical microscopy, FTIR, etc.). Conclusions of expert examinations are a basis for the decision about guilt and punishment, and there is a tendency to determine better phases by two independent methods.

Importance of XRD phase analysis in forensic science lies namely in: analysis of relatively small-volume samples, relatively non-destructive (probative value is preserved), exact phase analysis (unlike other instrumental chemical methods), quantitative analysis (in majority of cases), conclusive for a court.

XRD methods are used for comparison and identification of traces: soils and soil phases, mineralogical and petrological materials, gemstones and other materials used in jewellery, paints and pigments (cars, tools, paintings, object d'arts, etc.), post blast residues, components of explosives and pyrotechnical composition, plastics and polymers, pharmaceutical products and polymers (incl. drugs), buildings materials, alloys and metals, fillers and additives, fillings of safes, "unknown" samples

Forenzní oblast je částí veřejnosti vnímána jako určitým způsobem vzrušující až fascinující, realita však obvykle natolik zajímavá není a některé případy mohou být až frustrující. Většina expertiz v kriminalistice se zabývá určováním, popisem a komparacemi prakticky libovolných látek, které mohou přijít do styku s osobami či předměty. V obecném případě se ve forenzní laboratoři lze setkat s materiály jak přírodního původu, tak i libovolnými hmotami vzniklými činností člověka (myšleno opravdu v tak širokém pojetí, jak se nabízí). Většina ostatních pracovišť, ústavů, škol bývá určitým způsobem specializována na skupinu látek. Do kriminalistické laboratoře může přijít prakticky cokoliv (od fragmentu pravěké nádoby, přes datové záznamy, dokumenty, až po high-tech polopropustné polovodičové vrstvy) a laboratoř by měla být schopná alespoň částečně fázi určit. Světová forenzní

pracoviště proto jsou vybavena špičkovými analytickými přístroji, které jsou schopné analyzovat větší část přestavitelných materiálů a hmot.

V tomto kontextu jsou velmi významné i možnosti rentgenovým metod, a již se jedná o strukturní a fázovou analýzu, tak i prosvětlovací a defektoskopické metody.

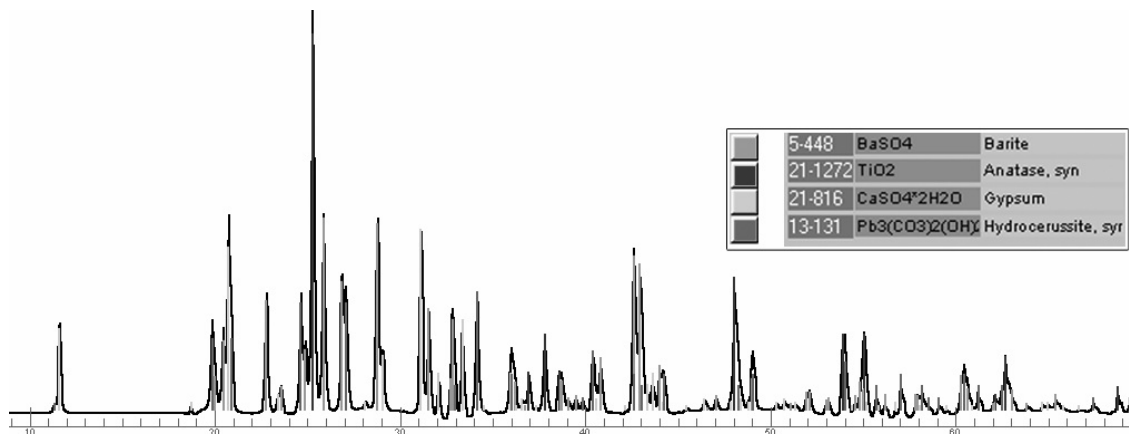
Rentgenová difrakce (prášková, nebo monokrystalová) přináší ve forenzní oblasti řadu výhod a analytických možností, které lze jen velmi obtížně nahradit jinou instrumentací. Samozřejmě ale ani XRD metody nejsou samospasitelné a jsou obvykle používány v kombinacích s dalšími metodami (zejména SEM-EDS/WDS, optickou mikroskopií, XRF, FTIR apod.).

V poslední době se ve forenzní oblasti stále více prosazuje trend určení fáze minimálně dvěma nezávislými metodami. Závěry expertiz jsou podklady pro rozhodování orgánů činných v trestním řízení, tj. rozhodování o vinně a trestu, a výsledky proto musí mít co nejvyšší stupeň hodnověrnosti. Zde je úloha XRD metod velmi obtížně nahraditelná, protože umožňuje fázovou analýzu na fyzikálně jiném principu než většina standardních analytických metod pro anorganickou i organickou bázi. [1]

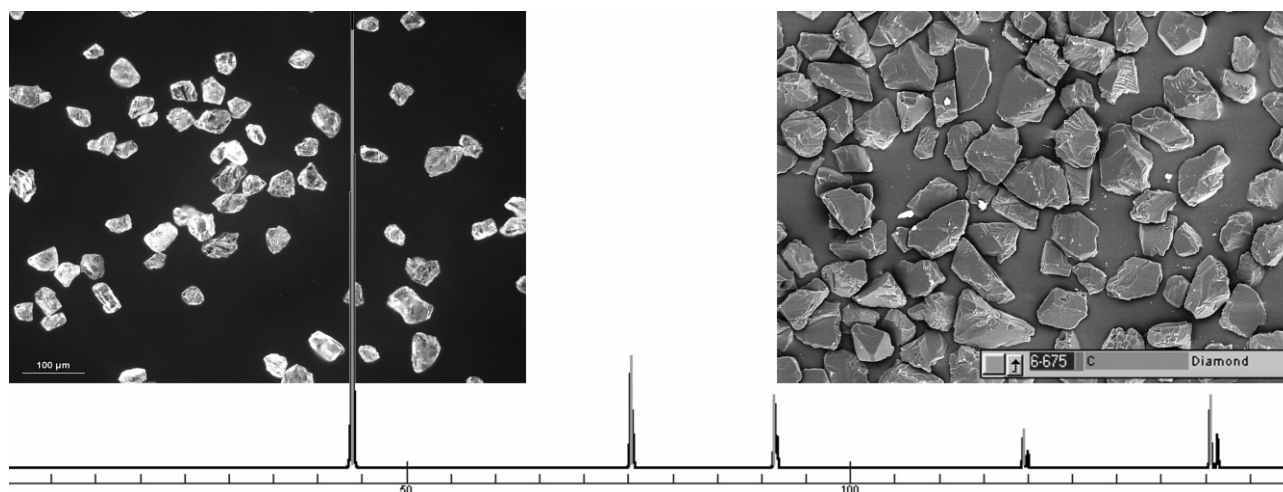
Rentgenové metody se v oblastech kriminalistické identifikace a komparace používají s výhodou pro stopy:

- zemin a dalších zeminových fází
- mineralogické a petrologické materiály
- drahé kameny a další gemologické objekty
- pigmentové fáze v nejširším pojetí
- povýbuchové zplodiny, komponenty výbušniny a pyrotechnických složí (anorganické i organické fáze)
- plastické hmoty a polymery
- farmaceutické produkty a kosmetické výrobky (včetně drog)
- stavební materiály
- slitiny a kovy
- plniva a aditiva (polymery, papírenské produkty, atd.)
- výplně trezorů
- "neznámé" vzorky (v nejširším pojetí)

V kontextu výše uvedeného je vcelku zajímavé, že XRD metody nepatří mezi tradiční metody používané v kriminalistice. Tento stav byl dán složitější přístrojovou instrumentací v minulosti, dále obtížnějším manuálním vyhodnocováním záznamů před rozvojem počítačových aplikací a i některými dalšími vlivy. [2] Ve forenzní oblasti stojí analytik často před problémem identifikace zcela neznámých fází ve směsi (manuálně tento problém mohl být u vícesložkového systému až neřešitelný) a větší možnost implementace byla umožněna až s rozvojem



Obr. 1. Identifikace čtyř různých fází bílých pigmentů ve fragmentu malby.



Obr. 2. Pokus o celní podvod - diamantový prášek deklarovaný jako křemen (vlevo snímek z optického mikroskopu, vpravo SEM).

identifikačního softwaru a elektronických databází, které zpracování obdobných zadání umožnily. Stále je však z celosvětového hlediska použití XRD metod doménou jen některých pracovišť, a to i přesto, že spektrum znaleckých zkoumání, které centrální laboratoře provádí, je ve většině rozvinutých zemí světa obdobné. Aktuálně jsou XRD metody využívány na pracovištích FBI (USA), BKA (Německo), FSS (Velká Británie), NFI (Nizozemí), centrální laboratoře v Polsku, na Ukrajině a v Rusku, laboratoře v Japonsku a v Austrálii.

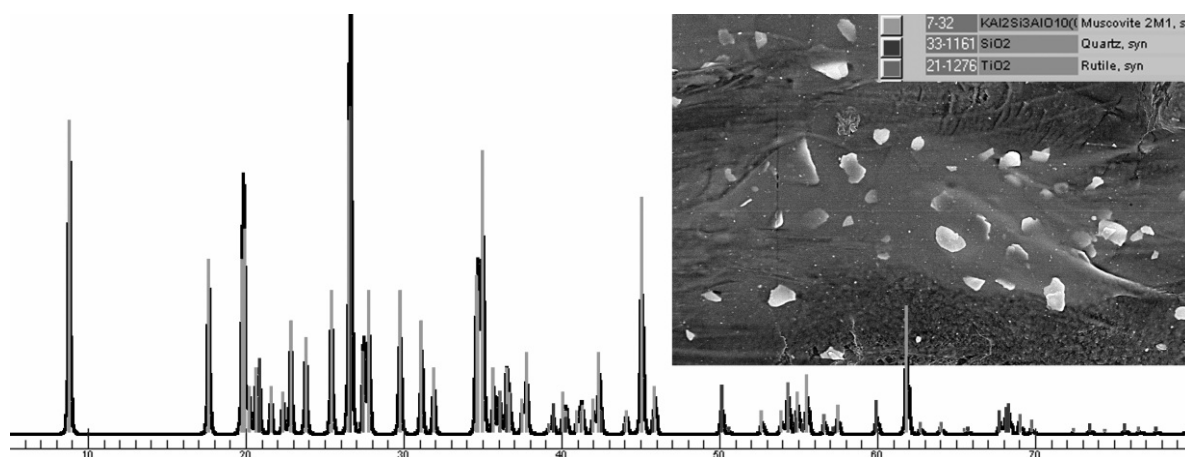
V Československu začala být XRD analýza využívána na Kriminologickém ústavu Praha v 60-tých letech minulého století k identifikaci zkratových produktů na měděných vodičích. V 90-tých letech byla vybudována laboratoř práškové difrakce se dvěma goniometry v klasické Bragg-Brentanově reflexní geometrii a dalším zdrojem záření, který je využíván pro Guinier de Wolfovu a Gandolfiho komoru s klasickým filmovým záznamem. Na těchto komorách jsou snímány vzorky, kde množství nedostačuje pro goniometrii (ani při použití monokrystalových křemíkových nosičů), nebo pro vzorky, které není možné z různých důvodů napráškovat (menší drahé kameny, brisantní traskaviny, apod.). Filmové záznamy z těchto komor jsou následně digitalizovány a vyhodnocovány

obdobně jako záznamy z obou goniometrů. Pro vyhodnocování jsou využívány databáze ICDD a klientské databáze.

Význam XRD a fázové analýzy ve forenzní oblasti spočívá zejména:

- v možnosti analýzy relativně malých objemů vzorků
- metoda je relativně nedestruktivní (vzorek i po případném napráškování lze využívat k dalším analýzám) - z uvedeného faktu vyplývá i fakt zachování důkazní hodnoty materiálu
- metoda umožňuje přesnou identifikaci fází ve směsi (na rozdíl od dalších instrumentálních chemických metod)
- ve většině případů lze určit kvantitu (resp. semikvantitu) látky ve směsi
- metoda je velmi průkazná pro případné soudní řízení, přináší tzv. "tvrdá" data

Aktuálně je nejčastěji je XRD analýza používána na Kriminologickém ústavu Praha v 7 hlavních oblastech:



Obr. 3. Identifikace efektových částic barvoměnového pigmentu v neznámé látce, identifikované následně jako lak na nehty (SEM-BSD, zv. 800x).

**Komplexní analýzy a komparace zemin a dalších nerostných materiálů** - XRD je nezastupitelná pro určování jílové frakce půd. Jiné dostupné analytické metody (EDS/WDS, XRF, FTIR, apod.) nejsou schopné provést přesné určení fází zejména alumosilikátů. Pro semikvantitativní XRD analýzu jsou využívány vlastní kalibrační standardy.

Relativně často bývá také ztotožňován horninový materiál soch, plastik apod. V těchto případech je požadována komparace relikvů s původní částí, prokázání míst uložení, transportu apod. [3]

**Určování výbušnin a povýbuchových zplodin** - provádí se přímé určování anorganických i organických fází výbušnin a povýbuchových zplodin. Povýbuchová scéna obvykle představuje obtížně rozebíratelnou směs destruovaných a promíšených látek ze všech materiálů postižených explozí, ve kterých jsou relikty povýbuchových zplodin rozptýleny často pod mezí detekce. Vlastní analýze proto předchází, po ovzorkování povýbuchové scény, oddělení fází.

Separční postupy, které jsou schopny snížit obsahy kontaminantů, jsou neustále vyvíjeny a pro vyhodnocování jejich účinnosti jsou také používány XRD metody (semikvantitativní fázová analýza). [4]

**Analýzy pigmentů a laků** - XRD metody jsou používány v komplexní expertize při určování fází pigmentů uměleckých předmětů (obrazů, soch, plastik apod.), automobilových laků (analýzy otěrů a fragmentů po dopravních nehodách), analýza a komparace nátěrových systémů náradí a nástrojů, nátěrové systémy používané ve stavebnictví a některé analýzy polygrafických barev a laků. [5].

**Určování druhu a původu zboží** - celní a finanční podvody, falšování originálních značkových produktů, "praní špinavých peněz". Metody XRD jsou používány jako jedna z komplexu metod při určování přesného druhu zboží, nebo materiálu (např. materiály pro polovodičové komponenty, hnojiva a pesticidy, speciální žárovzdorné materiály, drahé kameny, atd.).

**Určování neznámých a toxických látek, kontaminantů apod.** - tyto analýzy jsou vyžadovány při komplexních rozbořech látek potenciálně poškozujících životní prostředí, nebo podléhajícím zvláštnímu režimu (průmyslové havárie a úniky látek, pokusy o likvidaci těchto látek na běžných skládkách, výhružné a vyděračské dopisy - v nedávné době velmi časté záсылky s "neznámým bílým práškem" apod.). U těchto analýz je nezbytné použití speciálních uživatelských databází, které obsahují standardy látek, které nejsou v běžných komerčních databázích zahrnuty.

**Potvrzování degradovaných kosterních nálezů** - spálené, natolik poškozené, či neobvyklé fragmenty, u kterých není možné standardními biologickými, resp. antropologickými metodami jednoznačně rozhodnout. Pomocí XRD metod jsou potvrzovány fáze, které se uplatňují ve stavbě kostí.

**Kvantitativní analýzy drog** - pomocí práškové difrakce lze dosáhnout větší přesnosti při kvantitativní analýze některých směsí narkotik než instrumentálními metodami organické analýzy (FTIR, GC). XRD analýza je v řadě případů i rychlejší a se snadnější přípravou vzorku.

Další rozvoj XRD metod ve forenzní oblasti přinese zřejmě kapilární optika a její aplikace v mikrodifrakci, která již dnes umožňuje provedení nedestrukční analýzy z bodů velikosti pod 100 mikrometrů.

*Zavedení XRD metod na KÚP bylo podpořeno grantovými projekty MVČR 19961997008, 19982000005 a 20012003007.*

1. W. Kugler, *Advances in X-ray Analysis*, **46** (2003) 1-16.
2. P.J. Thatcher, & G.P. Briner, *Powder Diffraction*, **1** (1986) 320-324.
3. M. Kotrlý, *Odborná sdělení KÚ*, **27**, 2, (1998) 8-12.
4. M. Kotrlý, J. Pokorný & B. Mareš, *Second European Academy of Forensic Science Meeting*, (2000) 261.
5. M. Kotrlý & I. Turkova, *Forensic Science International*, **136** (2003), 357.