

GORDAN MRŠIĆ*, SAŠA ŽUGAJ**

Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX)

Sažetak

Razvojem znanosti i globalnim tehnološkim napretkom upotreba suvremenih uređaja u forenzici postala je neizbježna i svakodnevna. Primjena pretražnog (skenirajućeg) elektronskog mikroskopa (SEM-a) najvažnije je unapređenje na polju forenzičkog ispitivanja vatrenog oružja od pronalaska velikog forenzičkog komparativnog mikroskopa. Analiza tragova pucanja (GSR čestica) sa skenirajućim elektronskim mikroskopom i energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM/EDX), jedna je od najpouzdanijih metoda. Analizom tragova pucanja uz pomoć SEM/EDX uređaja pri dokazivanju GSR čestica, istovremeno se utvrđuju i morfološki oblik i kemijski sastav svake pojedine analizirane GSR čestice. Upravo taj morfološki oblik (kuglasti) i kemijski sastav (olovo/antimon/barij) jedinstveni su i nepobitno potječu od procesa opaljenja vatrenim oružjem koje koristi inicijalnu kapislu. Ni jednom drugom metodom nije moguće pouzdano tvrditi da izuzeti materijalni tragovi potječu upravo od pucanja iz vatrenog oružja. Prisutnost GSR čestica na izuzetim materijalnim tragovima određene osobe nije nepobitan dokaz da je osoba i pucala iz vatrenog oružja u konkretnom događaju, već samo dokaz da je na materijalnim tragovima izuzetim s osobe dokazana prisutnost tragova pucanja, tj. GSR čestica, što je jaka indicija da je osoba bila u kontaktu s procesom opaljenja iz vatrenog oružja. Od 1. siječnja 2007. godine analiza tragova pucanja na šakama metodom dokazivanja GSR čestica upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa s energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM/EDX) od strane Centra za kriminalistička vještačenja "Ivan Vučetić" uvedena je kao rutinska metoda na području Republike Hrvatske.

* Gordan Mršić, dipl. inž., načelnik Centra za kriminalistička vještačenja "Ivan Vučetić".

** Saša Žugaj, dipl. inž., kriminalistički vještak za balistiku i mehanoskopiju u Centru za kriminalistička vještačenja.

1. UVOD

Forenzika je termin koji podrazumijeva primjenu različitih znanstvenih disciplina i tehnologija radi traženja odgovora na pitanja od interesa pravne države. Posao forenzičara, kao i policijski posao, više se ne može zamisliti bez primjene visokorazvijenih tehnologija. Veliki potencijal optimiranja i racionaliziranja novih tehnologija za policijski posao potvrđuju najnoviji, za forenziku značajni, razvojni skokovi. U to se ubrajaju uvođenje automatiziranog sustava za identifikaciju otisaka papilarnih linija, automatskog sustava za komparativnu usporedbu čahura i zrna, upotreba kapilarne elektroforeze pri analizi DNA strukture, upotreba plinskih i tekućinskih kromatografa te masenih spektrometara pri identifikaciji opojnih droga, toksičnih materija i tragova eksplozivnih tvari i dr.

U ovom radu bit će opisan princip rada jednog od sličnih uređaja koji u posljednjih nekoliko godina zauzima sve važniju ulogu u forenzičnim ispitivanjima, poglavito pri ispitivanju i dokazivanju tragova pucanja iz vatrenog oružja. Naravno, radi se o skenirajućem elektronskom mikroskopu s energodisperzivnim detektorom rendgenskih zraka (SEM/EDX).

2. POVIJESNI PREGLED RAZVOJA MIKROSKOPIJE

2.1. Razvoj svjetlosnih (optičkih) mikroskopa

Mikroskopi su instrumenti uz pomoć kojih možemo vidjeti povećane slike malih predmeta. Vrlo je teško reći tko je izumio prvi mikroskop, no prvi zapisi o mikroskopu sežu u XVII. stoljeće i vežu se uz imena Roberta Hookea (1635.-1703.) i Anton van Leeuwenhoek (1630.-1723.). Van Leeuwenhoek se koristio mikroskopom s jednom moćnom konveksnom lećom i podesivim držačem za objekt koji se promatrao. S tim vrlo jednostavnim mikroskopom Van Leeuwenhoek je mogao povećati objekte do 500 puta. Takvim mikroskopom otkrio je eritrocite, leukocite, spermatozoide, bakterije i sl. Daljnji razvoj tog mikroskopa išao je u smjeru dodavanja leće koja bi povećala sliku prve leće. Izumiteljem prvog složenog mikroskopa (dvije leće) razvijenom u ovom pravcu smatra se R. Hooke. U današnje vrijeme mikroskopima se obično nazivaju složeni optički instrumenti s dva sustava leća (objektivom i okularom) koji na svakom kraju metalne cijevi (tubusa) imaju po jedan sustav leća. Na donjem kraju, iznad promatranog predmeta nalazi se objektiv, a na gornjem kraju okular. Objektiv je u modernim mikroskopima sastavljen od više leća male žarišne duljine koja djeluje kao konveksna leća. Svi svjetlosni mikroskopi rade na jednakom principu. Za stvaranje povećane slike predmeta koriste snop svjetlosti. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Moderni svjetlosni mikroskopi mogu postići povećanje do 3.000x te omogućavaju oku da razluči objekte koji su međusobno udaljeni i do 0,0002 mm. U nastojanju da se postigne što bolje razlučivanje i na taj način omogućiti promatranje još sitnijih struktura, utvrđeno je da moć razlučivanja mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već također i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje promatranog objekta.

2.2. Elektronski mikroskopi

Dvadesetih godina XX. stoljeća otkriveno je da se elektroni ubrzani u vakuumu ponašaju poput zraka svjetlosti, odnosno da imaju svojstva vala. Oni se kreću pravocrtno i njihova je duljina vala oko 100.000 puta manja od duljine vala svjetlosti. Elektronski mikroskopi umjesto snopa svjetlosti koriste snop elektrona - mala duljina vala elektrona omogućava im da postignu mnogo bolju moć razlučivanja. Godine 1924. H. Bosch je pokazao da električno i magnetsko polje djeluju na elektrone na isti način kao što staklene leće djeluju na svjetlost. Ove karakteristike snopa elektrona omogućile su da dr. Ernst Ruska s Berlinskog sveučilišta 1931. godine konstruira prvi elektronski mikroskop (tzv. transmisijski elektronski mikroskop). Dr. Ruska je za svoj rad na ovom području dobio Nobelovu nagradu za fiziku tek 1986. godine. Od konstrukcije prvog transmisijskog elektronskog mikroskopa koji je imao mogućnost povećanja od samo 17 puta, elektronska optika se brzo usavršavala i mogućnosti mikroskopa postajale su sve veće. Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm (nm - nanometar; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) i povećanje od čak 1.000.000 puta. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa - transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope* - SEM).

2.2.1. Transmisijski elektronski mikroskop

Transmisijski elektronski mikroskop je uređaj u kojem, za razliku od svjetlosnog, umjesto svjetlosti na objekt koji promatramo pada snop elektrona. Put zraka elektrona i raspored njegovih leća u osnovi je sličan onome kod svjetlosnog mikroskopa. Međutim, umjesto izvora svjetlosti u elektronskom mikroskopu postoji izvor elektrona, a umjesto staklenih leća za sabiranje ili rasipanje zraka elektrona koriste se tzv. elektronske leće. Elektronska leća može djelovati na snop elektrona uz pomoć električnog polja pa se takva leća naziva elektrostatska leća. Druga vrsta elektronskih leća temelji se na principima magnetskog polja te je u tom slučaju zovemo magnetskom lećom. Kod elektrostatskih leća električno polje stvara nabijeni prstenasti kondenzator, dok se kod magnetskih leća magnetsko polje stvara oko zavojnice kojom teče struja. Kao izvor elektrona u elektronskom mikroskopu služi tzv. elektronski top. Elektronski top građen je od skupa elektroda (katoda i anoda) koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala između katode i anode vrlo je velika i obično iznosi između 20.000 i 100.000 volti. Elektroni se izbijaju iz katode udarcima pozitivnih iona ili žarenjem (pri tome se obično koristi užarena volframova nit). Pozitivno nabijena elektroda, anoda, privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor. Elektronske leće koje imaju ulogu kondenzora sabiru snop elektrona na predmetu koji promatramo. Sljedeća elektronska leća ima ulogu objektiva i stvara prvu povećanu sliku predmeta. Ostale leće služe samo da povećaju sliku koju daju leće objektiva i da ju projiciraju na ekran. Zbog toga se nazivaju projekzione leće. Svi dijelovi mikroskopa kroz koje prolazi snop elektrona nalaze se u vrlo visokom vakuumu, jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona. Ljudsko oko nije osjetljivo na elektrone kao što je na svjetlost. Zbog toga se konačna slika predmeta projicira na zaslon koji je prevučen tzv. fluorescentnim kemikalijama kao što su sulfidi cinka ili kadmija. Takve tvari emitiraju svjetlost proporcionalno broju elektrona koji padne na njih.

Pri izlaganju uzorka snopu elektrona nastaju dvije osnovne pojave koje su važne za nastanak slike: elektroni prolaze kroz uzorak (zbog toga uzorak mora biti vrlo tanak) ili se na njemu raspršuju u različitim smjerovima. Dijelovi uzorka koji su deblji ili veće gustoće općenito će raspršiti više elektrona nego tanji uzorci ili uzorci manje gustoće. Ova pojava raspršenja snopa elektrona na uzorku omogućava stvaranje kontrasta na elektronsko-mikroskopskoj slici.

2.2.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskopi (SEM) počeli su se pojavljivati i komercijalnoj upotrebi sredinom 60-ih godina XX. stoljeća. Zbog svojih prednosti ispred ostalih mikroskopa, vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških operacija. Iako su proizvođači SEM-a nastavili poboljšavati tehnologiju i napravili značajne pomake u rezultatima i korištenju, u osnovi SEM je ostao nepromijenjen gotovo 20 godina. Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbijaju) elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka.

Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzionalna slika i valnih duljina elektrona jedinstven za element koji se nalazi uzorku.

SEM ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka.

2.2.3. Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Sredinom osamdesetih došlo je do razvoja Atmosferskog (Environmental) SEM-a, odnosno ESEM-a. Možda je bolje ime promjenjivi atmosferski SEM, zbog toga što njegova glavna prednost leži u mogućnosti promjene atmosferskih parametara, npr. tlaka, temperature i smjese plinova u okolini uzorka. ESEM je preuzeo sve prednosti konvencionalnog SEM-a, ali je odstranio potrebu za visokim vakuumom u okolini uzorka. Vlažni, masni, prljavi, električki nevodljivi uzorci mogu biti ispitani u prirodnom stanju bez modifikacije i pripreme. ESEM pruža visoku rezoluciju slike upotrebom sekundarnih elektrona u okruženju ispunjenom česticama plina različitog sastava, pri tlaku od 50 Torra i temperaturi većoj od 1500°C. ESEM je otvorio ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom za mnoge aplikacije za koje do sada to nije bilo moguće. Jednako važno, eliminiralo se vrijeme potrebno za pripremu uzoraka za aplikacije gdje se ispitivanje moglo izvršiti.

2.2.4. Osnovne razlike između SEM-a i ESEM-a

Svi SEM uređaji zahtijevaju uvjete visokog vakuuma u elektronskom topu, gdje se visokim naponom stvara i ubrzava elektronski snop. Visoki vakuum je također poželjan kroz cijelu kolonu, gdje molekule plina mogu "odbiti" elektrone i na taj način degradirati snop. U ESEM uređaju, višestruki tlačni ventili (Pressure Limiting Apertures – PLA)

odvajaju komoru s uzorkom od kolone. Kolona ostaje u području visokog vakuuma dok komora može ostati pod tlakom od 50 Torra.

Balansiranjem toka plina u i izvan komore s uzorkom, određuje se tlak u komori. Plin teče van iz komore u kolonu kroz skup tlačnih ventila, brzinom koja je određena razlikom u tlakovima. Plin ulazi u komoru s uzorkom iz odabranog izvora kroz automatski mjerni ventil koji je kontroliran od operatera. Promjenom količine pritjecanja plina, mijenja se nivo vakuuma unutar komore s uzorkom. Plin iz vanjske atmosfere dodan u komoru s uzorkom može biti inertan ili može biti sastavni dio jednog od elemenata u eksperimentalnom postupku. Izbor plinova koji se dodaju ograničen je prvenstveno praktičnim razlozima kao što su toksičnost, zapaljivost i kemijska reaktivnost s komponentama komore i vakuum sustava.

3. SKENIRAJUĆI ELEKTRONSKI MIKROSKOP (SEM)

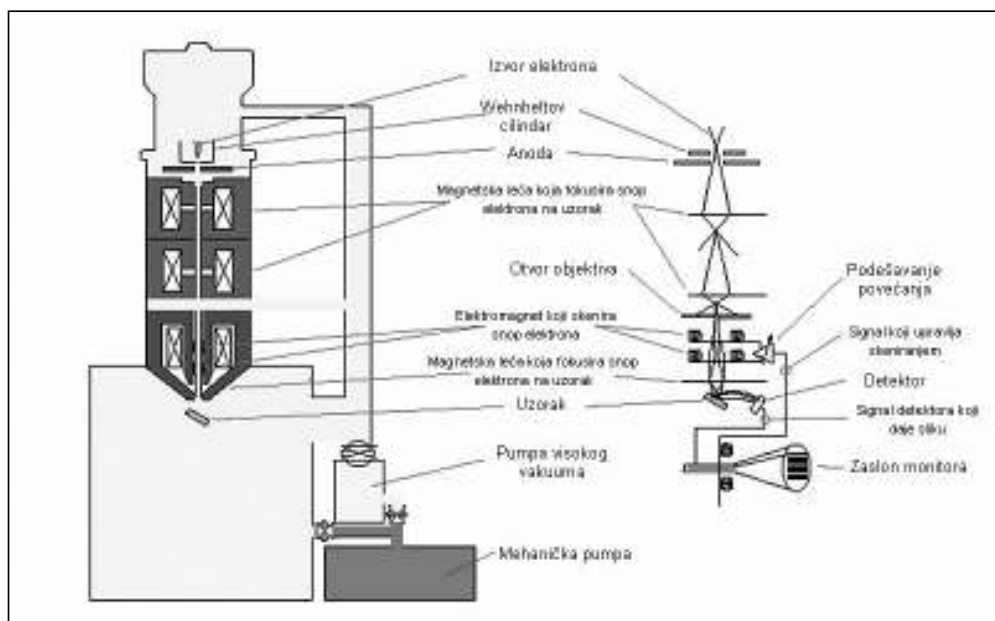
3.1. Sastavni dijelovi SEM-a

Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru.

Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Ima nekoliko vrsta elektronskih topova – wolfram, LaB₆ (lantan heksaborid) i emisija kroz polje. Obje koriste različite materijale za elektrode i fizičke principe, ali zajedničko ime je stvaranje usmjerene zrake elektrona koja je stabilna, dovoljno snažna pri najmanjoj mogućoj površini.

Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način deflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka.

Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku.



Slika 1: Shematski prikaz dijelova skenirajućeg elektronskog mikroskopa

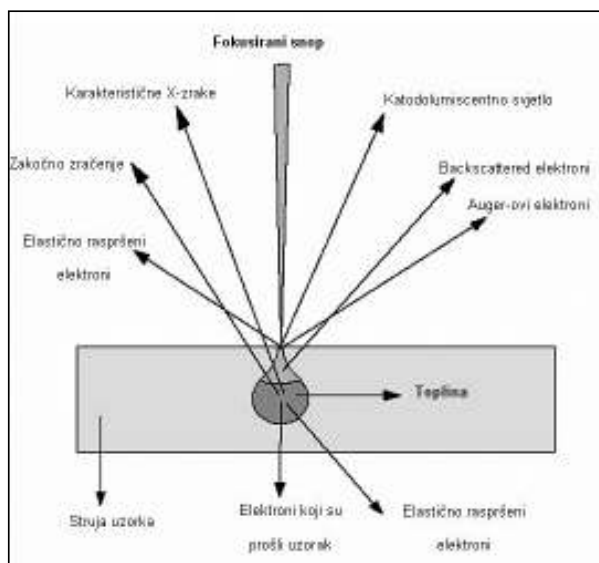
3.2. Načelo stvaranja slike

Različito od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga periodički tok podataka. Moderni uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno može manipulirati na željeni način. Uobičajeno svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (Cathode Ray Tube - CRT). CRT se sastoji od vakuumske cijevi koja na jednom kraju posjeduje fosforni premaz koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom kraju izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta. Slično kao u SEM uređaju, formira se snop elektrona i ubrzava se prema fosforu. Skup elektromagneta skeniraju snop prema rasterskom predlošku, a fosforni premaz, pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetla ovisi o intenzitetu snopa elektrona u katodnoj cijevi. Usklađivanjem CRT skeniranja i SEM skeniranja te moduliranjem CRT elektronskog snopa sa signalom slike, sustav prikazuje točku na CRT, prikazujući sliku skenirane točke na površini uzorka.

3.3. Elektronska optika

3.3.1. Leće

Magnetske leće u elektronskoj koloni djeluju na putanju elektrona jednako kao i staklene leće na svjetlosnu zraku. Divergirani stožac elektrona izlazi iz svake točke u sjecištu



Slika 2: Djelovanjem snopa elektrona na atome u uzorku stvaraju se raznovrsni signali, od kojih se najčešće uzimaju signali sekundarnih elektrona, backscattered elektroni i specifične X-zrake

elektronskog topa, prolazi kroz polje leća i rekonvergira se u odgovarajućoj točki u ravni slike leća. Elektroni iz svih točaka prolaze kroz otvor na Wehnelt-ovom cilindru, zatim kroz skupinu leća, kako bi se formirala slika tog otvora na ravni slike leća. Kako je svrha kolone da prikaže najmanju moguću sliku s površine uzorka, njene leće funkcioniraju na način umanjivanja slike. Zbog toga je ravni slike uvijek bliža leći od samog izvora.

Kako se stožac elektrona sužava prema točki koja prolazi iza točke ravni slike, počinje se rasipavati u slijedeći stožac. U postavkama smanjivanja, kut divergencije stošca iza ravni slike je veći od kuta divergencije izvornog stošca odgovarajuće točke u sjecištu zraka.

3.3.2. Rezolucija

Rezolucija je mjera za najsitniji detalj koji mikroskop može "vidjeti". Određuje granicu iza koje mikroskop ne može razlikovati dvije veoma male susjedne točke jednu od druge. Rezolucija je određena linearnim jedinicama, uobičajeno Angströmima ili nanometrima. Bolja rezolucija se ustvari naziva višom rezolucijom, iako je specificirana manjim brojem. Na primjer 10Å je viša (bolja) rezolucija nego 20Å.

3.3.3. Veličina točke

Veličina točke formirana od strane snopa na površini uzorka određuje osnovnu granicu rezolucije. SEM uređaj ne može razlučiti detalje manje od same veličine točke. Općenito, što manji vrh snopa, kratka radna udaljenost i visoko naponsko ubrzanje doprinose smanjenju veličine točke. Ostali čimbenici kao što su vrsta signala, prodiranje snopa i sastav uzorka također utječu na rezoluciju.

3.3.4. Opseg interakcije

Signali koji daju sliku nisu isključivo generirani na površini uzorka. Snop elektrona prodire na određenu udaljenost u dubinu uzorka i može izazvati reakciju jednom ili više puta na cijelom putu. Područje unutar uzorka iz kojeg signali izmiču detekciji naziva se opseg interakcije. Vrsta signala, sastav uzorka i ubrzanje elektrona utječu indirektno na rezoluciju kroz direktan utjecaj na veličinu i oblik opsega interakcije. Slika 2 shematski prikazuje vrste signala koji nastaju i njihov specifičan opseg interakcije. U većini slučajeva opseg interakcije je znatno veći od same veličine točke i prema tome postavlja stvarnu granicu rezolucije.

3.3.5. Ubrzanje elektrona naponom

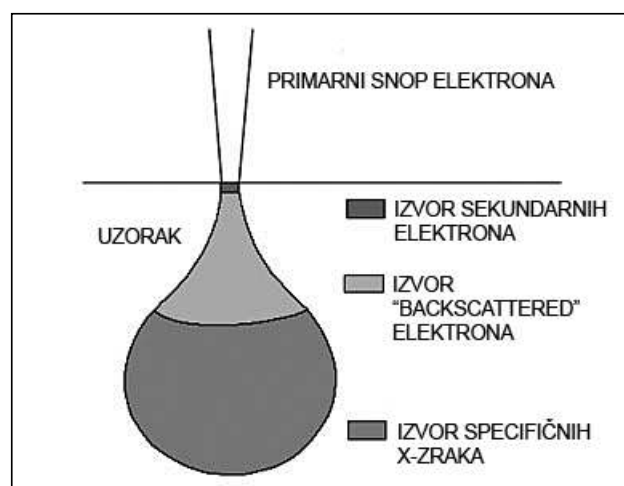
Ubrzanje elektrona naponom određuje količinu energije koju nose primarni elektroni u snopu i na nekoliko načina određuje veličinu i oblik opsega interakcije. Elektroni s višom energijom mogu prodrijeti dublje u uzorak. Na taj način oni mogu proizvesti signale s većim stupnjem energije koji mogu izmaknuti detekciji. Energija primarnih elektrona također je čimbenik u određivanju vjerojatnosti pojavljivanja neke određene interakcije. U svim ovim odnosima, viša energija pridonosi smanjenju rezolucije slike povećanjem opsega interakcije. Nasuprot tome, viša energija elektrona može poboljšati rezoluciju smanjenjem aberacije leća i elektronskoj koloni, rezultirajući na kraju smanjivanjem veličine točke, ovisno o utjecaju na određeni uzorak, radne uvjete i vrstu signala.

3.4. Vrste signala

3.4.1. Sekundarni elektroni

Sekundarni elektroni (SE) jednostavni su elektroni atoma koji su izbačeni uslijed interakcije s primarnim elektronima iz snopa. Općenito imaju vrlo malu energiju (po definiciji manju od 50 eV). Zbog te njihove male energije mogu iskočiti samo iz vrlo plitkog dijela površine uzorka. Kao rezultat daju najbolju rezoluciju slike. Kontrast u slici sekundarnih elektrona dolazi prvenstveno zbog samog reljefa površine uzorka. Opseg interakcije se nalazi puno bliže površini uzorka i zbog toga puno više elektrona mogu biti detektirani, kako oni iz točaka na vrhovima reljefa, tako i oni na dnu doline reljefa. Vrhovi su sjajni, a doline su tamne. Iz tog razloga dobivena slika izgleda kao ona koja bi se dobila vizualno.

3.4.2. "Backscattered" elektroni



Slika 3: Izvori signala iz uzorka

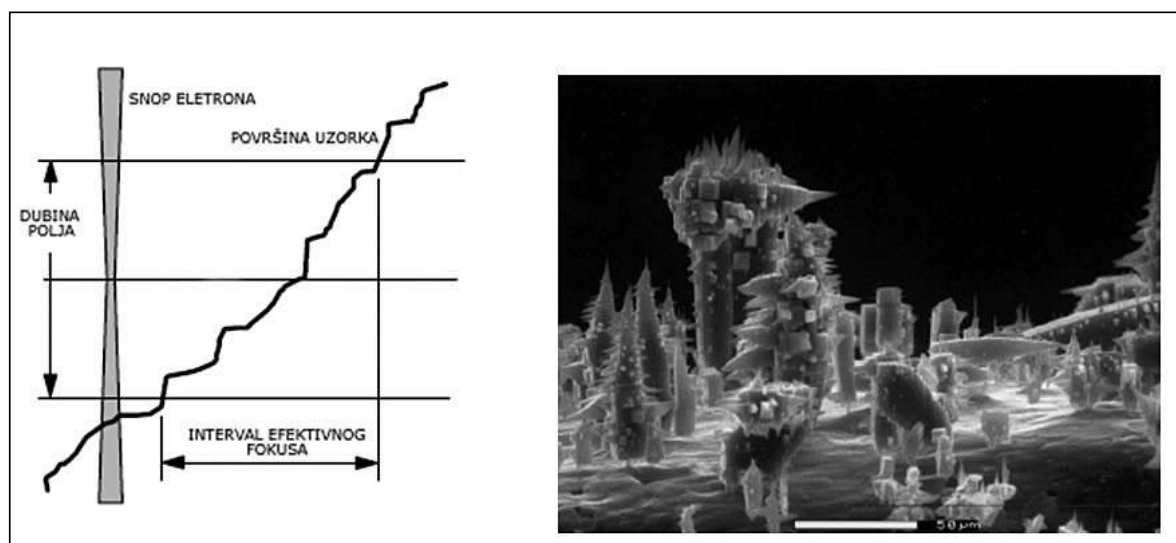
Backscattered elektroni (BSE) su primarni elektroni iz snopa koji su se odbili nazad od površine uzorka uslijed elastičnih međudjelovanja s jezgrom atoma iz uzorka. Imaju visoku energiju, koja (po definiciji) seže od 50 eV pa sve do napona koji imaju ubrzani elektroni iz snopa. Njihova viša energija rezultira većim opsegom interakcije i degradacijom rezolucije slike dobivene backscattered elektronima. Kontrast u slikama dobivenim backscattered elektronima dolazi prvenstveno iz razlika, od točke do točke, u prosječnom atomskom broju uzorka. Visoki atomski broj jezgre

"odbija" više elektrona i stvara svjetlije površine na slici. Slike dobivene backscattered elektronima nisu jednostavne za interpretirati, ali mogu dati važne informacije o sastavu uzorka.

3.4.3. Dubina polja

U usporedbi sa svjetlosnim mikroskopima, SEM uređaji nude veliko poboljšanje u dubini polja. Dubina polja karakterizira daljinu, u jednu i drugu stranu, od ravnine točke fokusa izvan kojeg slika postaje lošija. S većom dubinom polja mikroskop može kvalitetnije prikazati trodimenzionalne objekte. Usprkos tome što su SEM uređaji najbolji po svojoj rezoluciji, kvaliteta i sveobuhvatnost slike velikim djelom dolazi iz njegove velike dubine polja.

Kod svjetlosnog mikroskopa, kut divergencije svjetla koje ulazi u leću objektiva sa svake točke uzorka određuje dubinu polja. Za veća povećanja, kut je veći, a dubina polja plića.



Slika 4: Efekt dubine polja skenirajućeg elektronskog mikroskopa

SEM uređaj uvelike razdvaja povećanje od dubine polja. Kut divergencije primarnog elektronskog snopa uvjetuje promjenu veličine točke s razmakom iznad i ispod ravnine najboljeg fokusa. Iako su kut divergencije i veličina točke funkcija radne daljine (udaljenost od zadnje leće do površine uzorka), u svim slučajevima kutovi su mnogo manji, a dubina polja mnogo veća, nego kod optičkih mikroskopa.

3.5. Mikroanaliza

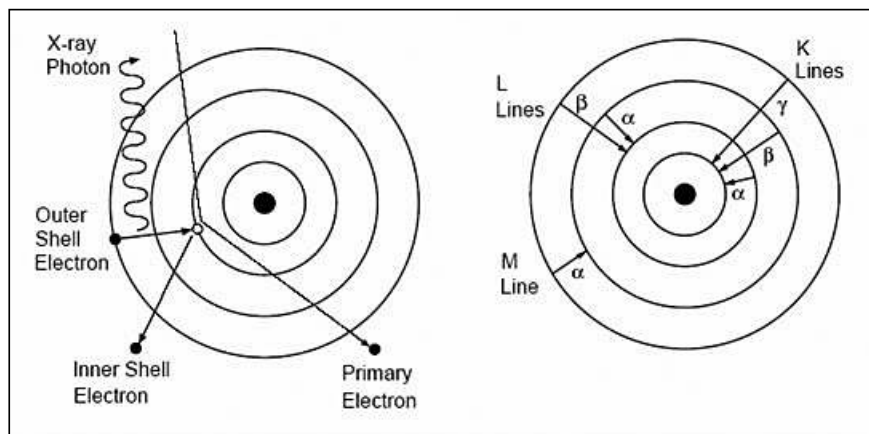
3.5.1. Specifične X-zrake (rendgenske zrake)

X-zrake nastaju kad ubrzani elektron, uglavnom iz snopa elektrona, "izbije" elektron iz unutarnje ljuske istog atoma. Elektron iz vanjske ljuske, s višom energijom, tada popunjava upražnjeno mjesto i otpušta "višak" energije u obliku fotona X-zrake. Zbog toga što se energija elektrona razlikuje od ljuske do ljuske unutar atoma i specifična je za svaki određeni element, energija emitiranog fotona X-zrake karakteristična je za pobuđeni atom.

Spektrometar X-zraka prikuplja te karakteristične X-zrake, broji ih i sortira, uobičajeno na temelju energije (Energy Dispersive Spectrometry – EDS). Dobiveni spektar

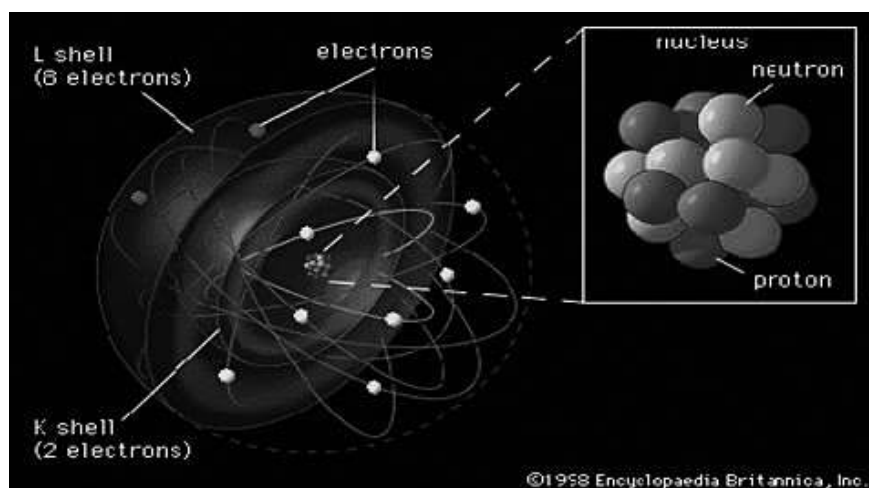
iscrtava broj X-zraka, na okomitoj osi, nasuprot energiji, na vodoravnoj osi. Vrhovi na spektru odgovaraju elementima prisutnim u uzorcima. Visina vrha energije na spektru označava koji je element u pitanju. Broj signala u određenom vrhu na spektru označava udio elementa u analiziranom dijelu uzorka.

3.5.2. Linije X-zraka



Slika 5: Postupak nastajanja karakteristične X-zrake

Većina elemenata imaju višestruki broj energetskih ljuski i mogu emitirati X-zrake nekoliko različitih energetskih nivoa. Različite "linije" emisije su imenovane kao i same ljuske u kojima se nalazi upražnjeno mjesto – K, L, M, itd. Grčko slovo u indeksu označava ljusku elektrona koji popunjava upražnjeno mjesto. Nomenklatura i struktura vrha u spektru mogu postati prilično komplicirani, posebice za atome s višim atomskim brojem koji imaju višestruke energetske nivoe ljusaka i podljusaka.



Slika 6: Jezgra atoma i putanje elektrona unutar ljuske atoma

3.5.3. Mapiranje X-zraka

Zbog mnogo razloga, signal X-zraka daje lošiju sliku nego signali od elektrona. Jedan od razloga je udaljenost koju X-zrake moraju proći kroz uzorak, stvarajući pri tome veliki opseg interakcije i vrlo malu prostornu rezoluciju. Slike dobivene X-zrakama općenito se prikazuju kao mape, a ne kao slike. Postavkom spektrometra da registrira i prikazuje "točke" na zaslonu, kad detektira X-zraku određene energije stvara se "mapa točaka", prikazujući prostorni razmještaj odgovarajućeg elementa. Uz dovoljno vremena za detekciju i sposobnost digitalne obrade slike trenutne generacije EDX sustava, može se dobiti mapa nivoa sive boje koja prikazuje relativni intenzitet X-zraka na svakoj točki. Međutim, ni ovakva slika nije kvalitetom ni blizu slike dobivene elektronima.

3.5.4. Analiza X-zraka

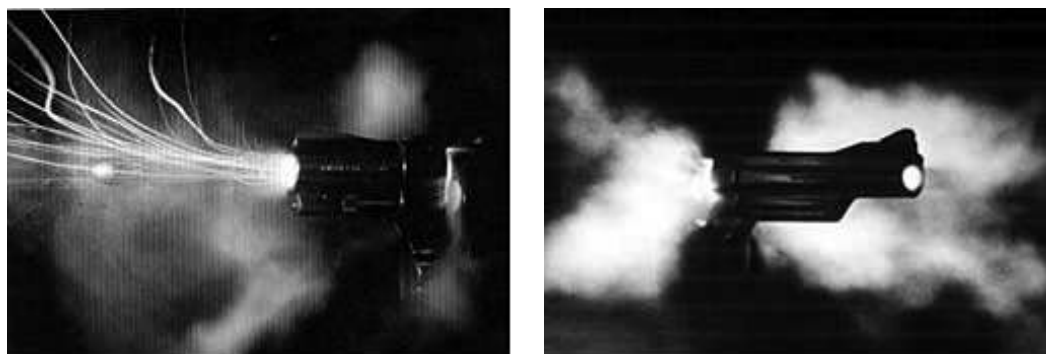
Zbog svoje male prostorne rezolucije, signali X-zraka su češće korišteni u kvalitativnoj elementarnoj analizi nego u kreiranju slike. Kvalitativna analiza teži tome da se odredi prisutnost određenih elemenata u uzorku, temeljeno na njihovim karakterističnim vrhovima unutar dobivenog spektra. Kvantitativna analiza odvaja relativnu abundanciju elemenata u uzorku kroz postupak uspoređivanja intenziteta vrhova međusobno ili sa standardima. Mnoge interakcije koje se mogu pojaviti između karakterističnih X-zraka i atoma uzorka čine kvantitativnu analizu vrlo kompleksnom.

Iako konvencionalni SEM uređaji imaju superiornu rezoluciju, dubinu polja i mikroanalitičke sposobnosti, također imaju određena ograničenja. Uglavnom sva ta ograničenja temelje se na potrebi održavanja visokog vakuuma unutar komore s uzorcima.

4. ANALIZA TRAGOVA PUCANJA SEM/EDX METODOM

4.1. Problematika utvrđivanja tragova pucanja na šakama

Materijalni tragovi pucanja sastoje se od različitih tvari: čestica jezgre zrna i košuljice zrna, nesagorjelih i djelomično sagorjelih čestica baruta, ostataka gareži, ulja i maziva te čestica punjenja inicijalne kapsle. Većina ovih tvari biva izbačena velikom brzinom iz cijevi vatrenog oružja u obliku oblaka, a manji dio iz ostalih otvora vatrenog oružja (spoj cijevi i bubnja na revolveru, otvor za izbacivanje čahura na automatskom i poluatomatskom vatrenom oružju i sl.). Nakon izlaska iz cijevi vatrenog oružja, čestice



Slika 7: Raspršivanje barutnih plinova u trenutku opaljenja

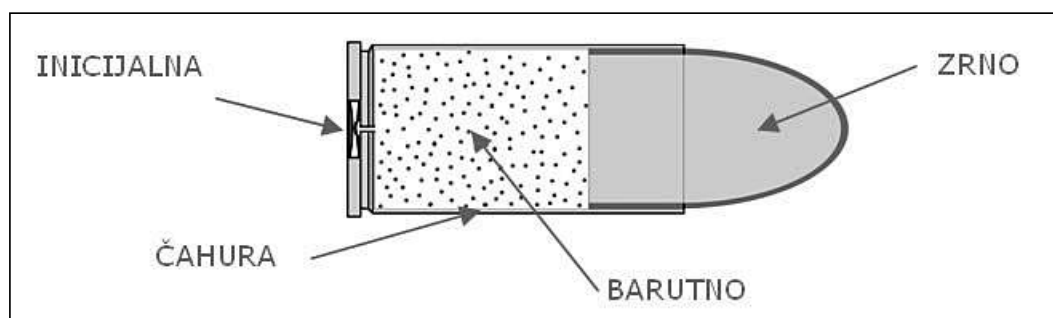
naglo usporavaju uslijed otpora zraka. Jedan dio izbačenih čestica završava na rukama osobe koja je pucala ili osobe čije su ruke bile u neposrednoj blizini procesa opaljenja (npr. otimanje za vatreno oružje).

Kod razjašnjavanja svih mogućih kaznenih djela kod kojih je predmet počinjenja (sredstvo) kaznenog djela vatreno oružje (ubojstvo, pokušaj ubojstva, ranjavanje, oružanog razbojništva, samoubojstva i dr.) pojavljuju se dva vrlo važna pitanja na koja treba odgovoriti: je li osumnjičeni pucao te koja je bila udaljenost pucanja? Forenzičari cijelog svijeta pokušavaju dati pouzdan odgovor na to pitanje, ali do danas u tome nisu u potpunosti uspjeli. Veliku važnost pri dokazivanju činjenice, da li je određena osoba pucala iz vatrene oružja, ili ne, ima detekcija tragova pucanja, tj. GSR čestica (engl. Gun Shot Residue) na rukama i odjeći. Donedavno, uobičajena metoda za otkrivanje tragova baruta na šakama bila je "Gonzalesov test" (Teodoro Gonzales, LA, SAD) u nas poznata kao "parafinska rukavica". Metoda se sastoji od nanošenja rastopljenog parafina na šake, te naknadnog skidanja ohlađene i stvrdnute "rukavice". Čestice baruta se dokazuju naknadno u laboratoriju vještaka za balistiku, gdje se na razrezane "rukavice" nakapava difenilaminski reagens, odnosno difenilamin, koji je kolorni reagens kojim se dokazuju nitrati. Kako su nitrati sastavni dio baruta kojim se puni moderno streljivo, ukoliko difenilaminski reagens dođe u kontakt s nitratima iz baruta, doći će do karakteristične kolorne reakcije, tj. nastat će obojenje karakteristične tamnoplave boje.

Međutim, osim u barutu, nitrata ima i cijelom nizu drugih tvari, kao što je pepeo, mokraća, pivo, nitrolakovi, deterdženti, kozmetičke kreme, kreme za skidanje masnoće, sredstva za dezinfekcije itd. Balistički vještak, bi na osnovu iskustva, po obliku obojene čestice, trebao razlikovati radi li se o nitratu porijeklom iz baruta ili neke druge tvari, što znači da su moguće pogreške, a u ovakvim slučajevima rizik od greške je neprihvatljiv, budući da se radi o ljudskim sudbinama.

Za razliku od ostalih metoda za analizu tragova pucanja koje dokazuju nitrata i nitrite u barutnim česticama, koristeći pri tome razne indikatore koji su u velikoj većini destruktivni, metoda analize tragova pucanja sa skenirajućim elektronskim mikroskopom i energodisperzivnim detektorom X-zraka, dokazuje čestice metala iz inicijalne kapisle. Sve do danas, praksa je pokazala da nijedna metoda nije idealna, ali je metoda uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i energodisperzivnog detektora X-zraka (EDX) neusporedivo bolja od svih ostalih metoda.

4.2. Nastajanje GSR čestica



Slika 8: Dijelovi metka

Kad udarna igla vatrenog oružja pogodi inicijalnu kapislu, ona gnječi njen sadržaj o nakovanj, te dolazi do paljenja sadržaja inicijalne kapisle, čiji plamen prolazi kroz rupe u nakovnju i tijelu čahure te pali barutno punjenje. Barutno punjenje u metku se pali stvarajući u vrlo kratkom vremenskom intervalu visoku temperaturu i pritisak. Za vrijeme od oko 1 ms temperatura poraste sa 25 °C na oko 2000 °C, a pritisak s 0.9 bara na oko 2700 bara. Tako visoki pritisak utječe na izbacivanje zrna iz cijevi vatrenog oružja, nakon čega u cijevi opada pritisak i temperatura na prijašnje, normalne vrijednosti.

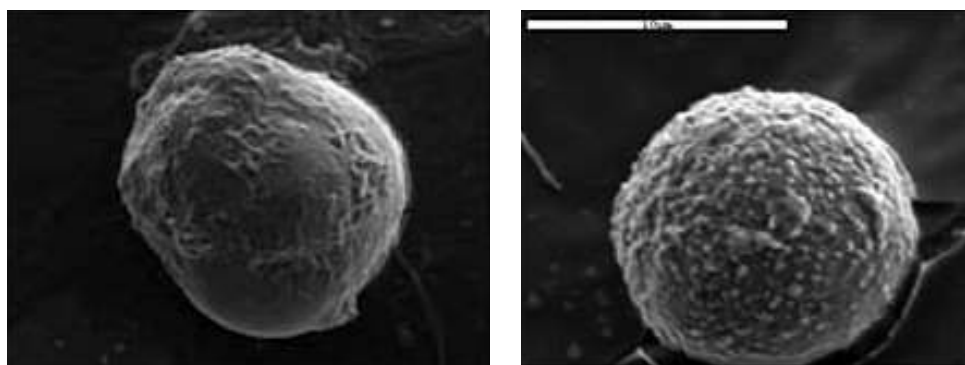
Veći dio nastalih barutnih plinova, zajedno s GSR česticama, izlazi velikom brzinom kroz cijev u smjeru pucanja. Jedan dio čestica izlazi kroz otvor za izbacivanje čahura (poluautomatski pištolj), odnosno na spoju cijevi i bubnja (revolveri) i završava na ruci koja je počinila opaljenje iz vatrenog oružja.

4.3. Sastav i morfološki oblik GSR čestica

Prije opaljenja u inicijalnoj kapisli se je nalazila smjesa soli tri različita teška metala i to najčešće: antimon (Sb) u obliku antimon-sulfida, barij (Ba) u obliku barij-nitrata i olovo (Pb) u obliku olovo-stifnata.

Soli antimona, barija i olova na sobnoj temperaturi su krutine i ne mogu se međusobno izmiješati. Međutim, u procesu opaljenja metka zbog utjecaja ogromnog pritiska i temperature te plamena dolazi do kratkotrajnog (traje oko 1 ms) zagrijavanja navedenih soli tri teška metala te oni prelaze u tekući, a zatim i u plinoviti stadij. Plinoviti stadiji antimona, barija i olova se međusobno učinkovito izmiješaju. U nastavku visoki pritisak u cijevi opada zbog toga što je zrno ispaljenog metka napustilo cijev kratkocijevnog vatrenog oružja (npr. pištolja) te je zbog toga u unutrašnjosti čahure ispaljenog metka opao pritisak i temperatura. Zbog toga se izmiješani plinoviti stadiji antimona, barija i olova naglo hlade i pritom formiraju uglavnom kuglaste tvorevine koje se sastoje od elementarnog antimona, barija i olova. Koliko je do sada poznato, ta tri kemijska elementa koja se nalaze u istoj mikroskopski sitnoj čestici potječu isključivo od pucanja iz vatrenog oružja. Nije poznat niti jedan drugi mehanizam nastanka takvih čestica.

Metoda analize GSR čestica uz pomoć SEM/EDX uređaja ima znatne prednosti nad ostalim metodama za analizu tragova pucanja, jer istovremeno o određenoj čestici daje dvije, vrlo važne informacije: o njenom obliku ili izgledu te o kemijskom sastavu. Dakle, tipična GSR čestica je kuglastog oblika, promjera između 0,5 i 50 mikrona (mikron = μm = 10^{-6}mm) i istovremeno sastavljena od antimona (Sb), barija (Ba) i olova (Pb).



Slika 9: Morfološki oblik GSR čestica sastavljenih od olova, antimona i barija

4.4. Postupak analize GSR čestica

Centar za kriminalistička vještačenja "Ivan Vučetić" posjeduje skenirajući elektronski mikroskop "PHILIPS XL 30 ESEM", s energodisperzivnim detektorom X-zraka (EDX). ESEM je kratica za Enviromental Scanning Electron Microscope, što znači da, za razliku od klasičnih SEM uređaja koji uvjetuju rad pri visokom vakuumu unutar komore s uzorcima, ovaj posjeduje mogućnost rada pri niskom vakuumu (0.1 – 1 Torr) ili u atmosferskim uvjetima unutar komore (1-50 Torr). Ovakav uređaj dopušta analizu uzoraka biološkog podrijetla u prirodnom stanju bez prethodne pripreme. Prednost ovakvog uređaja, kad govorimo o analizi GSR čestica, je što uzorci ne moraju biti električki vodljivi, odnosno ne postoji potreba za presvlačenjem uzoraka prije analize, kako bi se izbjeglo izbijanje elektrostatskog naboja, kao što je to slučaj kod klasičnih SEM uređaja.

4.5. Identifikacija GSR čestica

Skenirajući elektronski mikroskop radi na način da se snop elektrona ubrza, usmjeri i fokusira prema površini uzorka. Nakon usmjeravanja takvog fokusiranog snopa elektrona u jednu točku na uzorku, iz uzorka na tom mjestu izbijaju elektroni, a na njihovo upražnjeno mjesto u ljusci omotača atoma uskaču elektroni iz drugog energetskog nivoa. Pri tome emitiraju fotone u obliku karakterističnih X-zraka specifične frekvencije. Detektor X-zraka (EDX) prikuplja te karakteristične zrake i na osnovu njihove frekvencije i energije određuje o kojem se kemijskom elementu radi. S obzirom na to da je površina koju treba prijeći snop u odnosu na veličinu skenirane točke i veličinu GSR čestice (0,2 – 50 μm), izrazito velika (10^{12} μm) ručni postupak pretraživanja je iznimno spor. Praksa je pokazala da su optimalni uvjeti za analizu GSR čestica uz pomoć SEM-a, ako se pomak snopa elektrona stavi na 0.2 μm , a vrijeme zadržavanja na pojedinoj točki 2 sekunde.



Slika 10: PHILIPS XL 30 ESEM

te se nakon toga uređaj pokreće i on dalje automatski obavlja zadanu analizu.

Na dobivenim rezultatima nalaze se podaci o provedenoj analizi, i to: ukupan broj pronađenih čestica na pojedinom uzorku, veličinu i položaj pojedine GSR čestice na pojedinom zorku, kemijski sastav GSR čestice u postocima po pojedinom elementu (Pb,

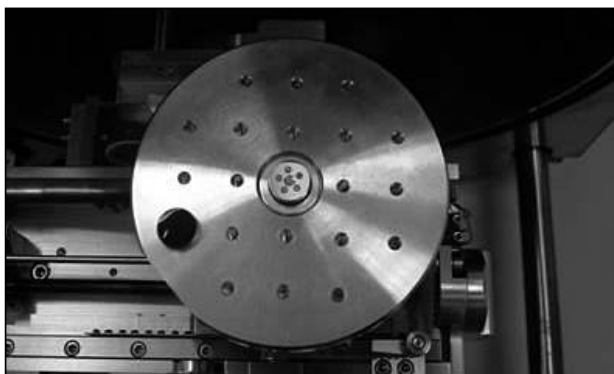
Moderni elektronski mikroskopi opremljeni su automatskim sustavom za pretraživanje površine. Uzorci se polože na poseban stolić za pomicanje u kojem se nalaze utori za više uzoraka, a uređaj se uz pomoć posebnog programa podesi na optimalne uvjete pretraživanja (veličina pomaka elektronskog snopa, vrijeme trajanja analize za svaku pojedinu točku na površini uzorka, broj uzorka, pozicija uzoraka, pomak na sljedeći uzorak i dr.)

Sb, Ba) itd. Svaka pojedina čestica može se naknadno ponovno analizirati te fotografirati i ta fotografija priložiti uz nalaz.

4.6. Postupak izuzimanja (prikupljanja) tragova pucanja – GSR metoda

Tehnika izuzimanja tragova pucanja – GSR metoda vrlo je jednostavna. Izuzimanje tragova pucanja vrši se uz pomoć pribora koji se nalazi u GSR kompletu te uz pomoć obrasca i upute koji se također nalaze u GSR kompletu.

4.7. Sastav GSR kompleta



Slika 11: Pokretni stolić za uzorke



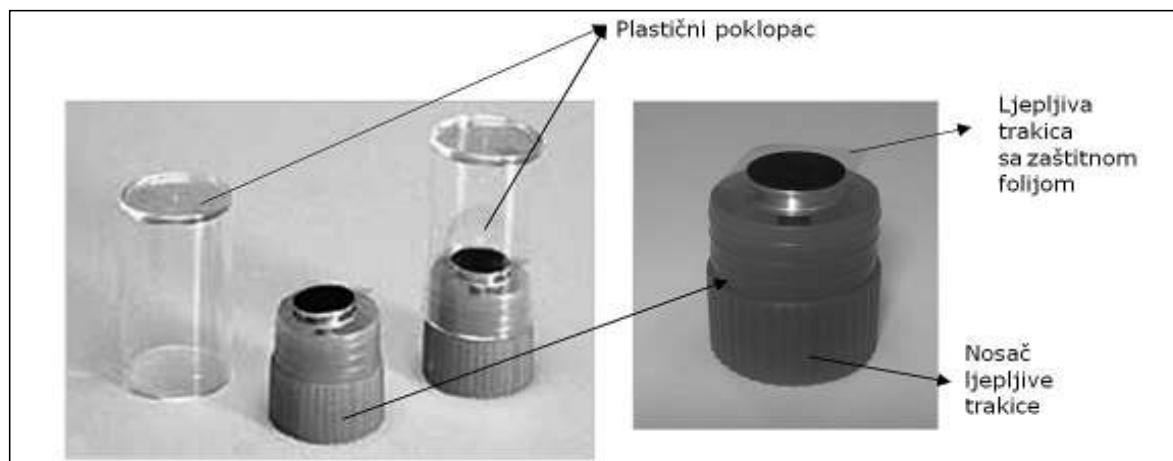
Slika 12: GSR komplet

GSR komplet čini:

- četiri (4) plastična nosača ljepljive trakice
- jedan (1) par rukavica za jednokratnu upotrebu
- komplet naljepnica
- izvješće o događaju – tragovi pucanja (GSR metoda).

4.8. Pripremne radnje

Prije svakog izuzimanja tragova pucanja, potrebno je **temeljito oprati ruke** dezinfekcijskim sredstvom (sapun, detergent i sl.), kako ne bi došlo do neželjene kontaminacije.



Slika 13: Plastični nosač ljepljive trakice

Osobe koje obavljaju izuzimanje tragova pucanja, a u svakodnevnom su kontaktu s oružjem, moraju posebno obratiti pažnju na mjere koje onemogućuju kontaminaciju uzoraka. Zbog osjetljivosti GSR analize nužno je nošenje propisane zaštitne opreme kao što su rukavice, odijela za **jednokratnu upotrebu**, maske, nazuvci za obuću i kape, kako ne bi došlo do kontaminacije uzoraka. Temeljito pranje ruku osobe koja izuzima tragove GSR-a prva je radnja kada se pristupa uzorkovanju. Preporučljivi redoslijed oblačenja zaštite je sljedeći: maska za lice stavlja se prva, zatim stavljamo kapu, oblačimo jednokratno zaštitno odijelo, nazuvke za obuću, a potom navlačimo zaštitne rukavice za jednokratnu upotrebu iz GSR kompleta. Poseban naglasak je na "jednokratnu upotrebu" zaštitnih sredstava, što znači da se za izuzimanje tragova sa svake osobe treba upotrijebiti nova zaštitna sredstva.

Nakon odijevanja propisane zaštitne opreme, iz GSR kompleta uzimaju se naljepnice te se čitkim i tiskanim slovima, ispisuje nazive uzorkovanih površina koje će se izuzimati: DESNA NADLANICA, DESNI DLAN, LIJEVA NADLANICA i LIJEVI DLAN.



Slika 14: Pravilno odjevena osoba koja izuzima tragove GSR-a



Slika 15: Ispisivanje na naljepnice



Slika 16: Naljepljivanje naljepnice na plastični poklopac



Slika 17: Četiri nosača ljepljive trakice s pripadajućim naljepnicama

Zatim te ispisane naljepnice lijepe se na četiri plastična nosača ljepljive trakice, koji se nalaze u GSR kompletu, tako da se dobije četiri plastična nosača s natpisima:

- DESNA NADLANICA
- DESNI DLAN
- LIJEVA NADLANICA
- LIJEVI DLAN.

4.9. Izuzimanje tragova pucanja

4.9.1. Desna nadlanica



Slika 18: Odljepljivanje zaštitne folije s ljepljive trakice

Nakon završetka pripremnih radnji, pristupa se izuzimanju tragova pucanja. Uzima se plastični nosač koji na sebi nosi natpis DESNA NADLANICA i priđe osobi, odnosno tijelu osobe kojoj se želi izuzeti tragove pucanja s njene desne strane. Potrebno je oprezno odvojiti prozirni poklopac s nosača ljepljive trakice i umetnite ga između malog prsta i prstenjaka ruke u kojoj se drži plastični nosač. Zatim se slobodnom rukom oprezno odlijepi zaštitna foliju s ljepljive trakice.

Iznimno je važno da se zaštitnu foliju skine vrlo oprezno, jer ispod nje se nalazi ljepljiva površina koju je vrlo lako kontaminirati. Vrijeme od skidanja zaštitne folije do obljepljivanja uzorkovne površine mora biti vrlo kratko, odnosno odmah nakon što se skine zaštitna folija pristupa se postupku obljepljivanja željene uzorkovne površine.



Slika 19: Uzorkovana površina na desnoj (lijevoj) nadlanici



Slika 20: Postupak obljepljivanja desne nadlanice

Laganim pritiskanjem ljepljive trakice po površini desne nadlanice (palca i kažiprsta), potrebno je oblijepiti dio obojan crnom bojom na desnoj nadlanici prikazan na slici 19.

Nema svrhe obljepljivati vlažna, masna i/ili krvava područja te je potrebno izbjegavati klizanje trakice po koži. Broj pritiskanja ljepljive trakice o površinu kože ne smije preći 30 puta, jer nakon toga ljepljiva trakica gubi svojstva ljepljivosti i može doći do opadanja čestica s površine ljepljive trakice. Nakon što se završi s obljepljivanjem zadane površine na desnoj nadlanici, potrebno je oprezno zatvoriti nosač ljepljive trakice prozirnim poklopcem s naljepnicom. Zaštitna folija se nikako ne smije vraćati na ljepljivu trakicu!

4.9.2. Desni dlan

Za obljepljivanje desnog dlana upotrebljava se plastični nosač ljepljive trakice na kojem se nalazi natpis DESNI DLAN. Potrebno je oprezno skinuti prozirni poklopac, te ga umetnite između malog prsta i prstenjaka. Zatim se oprezno skida za-



Slika 21: Uzorkovana površina na desnom (lijevom) dlanu



Slika 22: Postupak obljepljivanja desnog dlana

štitna folija i pristupa se sustavnom obljepljivanju površine desnog dlana. Minimalna površina koju treba obljepiti s ljepljivom trakicom prikazana je na slici 21.

Laganim pritiskanjem ljepljive trakice na površinu desnog dlana obljepljuje se zadana površina kože.

Nakon što se obljepi zadana površinu dlana, potrebno je oprezno zatvoriti nosač ljepljive trakice prozirnim poklopcem s naljepnicom.

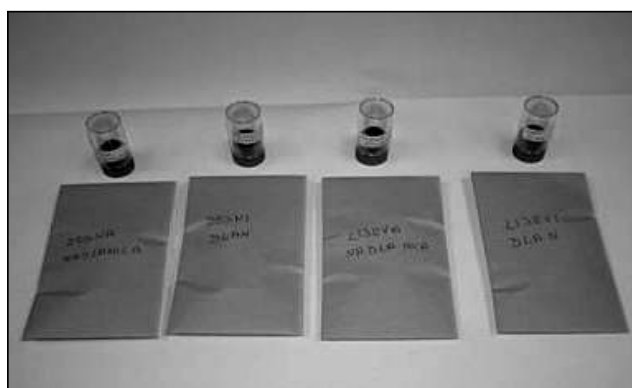
4.9.3. Lijeva nadlanica i lijevi dlan

Postupci za izuzimanje tragova pucanja za lijevu ruku (lijevu nadlanicu i lijevi dlan) su identični onima za desnu ruku. Dakle, u ovom slučaju koriste se plastični nosači ljepljive trakice koji na sebi imaju natpise LIJEVA NADLANICA i LIJEVI DLAN i u cijelosti se ponavlja postupak kako je to opisano u odjeljcima 4.6.1. i 4.6.2. Redosljed obljepljivanja šaka je proizvoljan, no natpis na nosaču ljepljive trakice mora odgovarati dijelu šake s koje se izuzimaju tragovi pucanja.

4.10. Pakiranje

Nakon izuzimanja tragova pucanja sa svih željenih uzorkovnih površina, potrebno je ispisati natpise na omote identične onima na plastičnim nosačima, kako je to prikazano na slici 23.

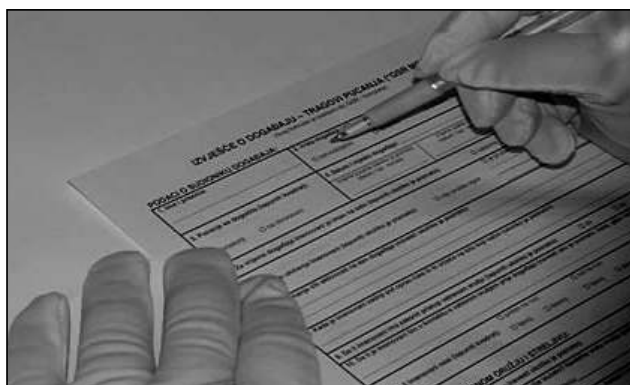
Plastični nosači pakiraju se u zasebne pripadajuće omote, te se svi omoti za jednu osobu pakiraju u zajedničku vrećicu. Na vrećici se moraju nalaziti ispisani svi podaci propisani pravilima struke za označavanje uzoraka tj. materijalnih tragova. Zatvaranje omota obavlja se klamanjem i lijepljenjem sigurnosne naljepnice ovjerene potpisom osobe koja je provela uzorkovanje.



Slika 23: Nosači ljepljive trakice s pripadajućim omotima

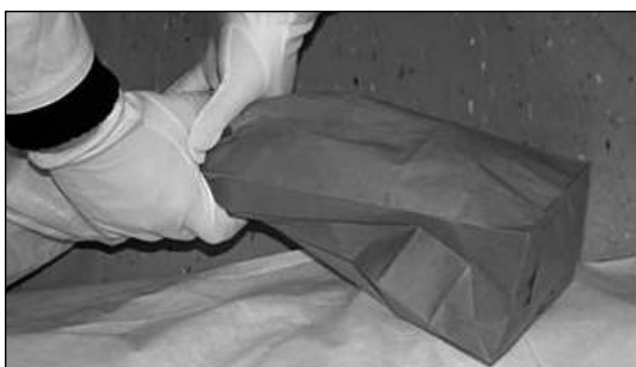
4.11. Izvješće o događaju – tragovi pucanja (GSR metoda)

Obrazac "Izvješće o događaju – tragovi pucanja (GSR metoda)" je sastavni dio GSR kompleta te se prema tome **obavezno mora ispuniti i poslati zajedno s tragovima pucanja**. Nakon svih prethodno provedenih radnji potrebno je ispuniti obrazac – "Izvješće o događaju – tragovi pucanja (GSR metoda)". Obrazac se sastoji od tri dijela: podaci o sudioniku događaja, podaci o vatrenom oružju i streljivu te podaci policijskim službenicima. Prvi dio "Podaci o sudioniku događaja" odnosi se na informacije u osobi s koje se tragovi pucanja izuzimaju. Kako bi rezultati analize u laboratoriju, odnosno parametri koji se koriste pri postupku analize, bili što točniji potrebno je ispuniti sve tražene podatke, naravno, ukoliko su poznati. Drugi dio "Podaci o vatrenom oružju i streljivu", odnosi se na materijalne tragove vatrene oružja, vrsta oružja, koliko je hitaca ispaljeno, broj čahura i zrna i sl. Treći dio "Podaci policijskim službenicima", odnosi se na osobe koje su izuzimale tragove pucanja, te njihova saznanja o raznim podacima od značaja, npr. je li se tijelo nalazilo na otvorenom nekoliko sati, a u isto vrijeme padala je kiša. S druge strane ovog obrasca nalaze se kratke upute o postupku izuzimanja tragova pucanja.



Slika 24: Obavezno ispuniti obrazac "Izvješće o događaju – tragovi pucanja (GSR metoda)"

4.12. Osiguranje tragova pucanja kada izuzimanje nije moguće provesti na mjestu događaja



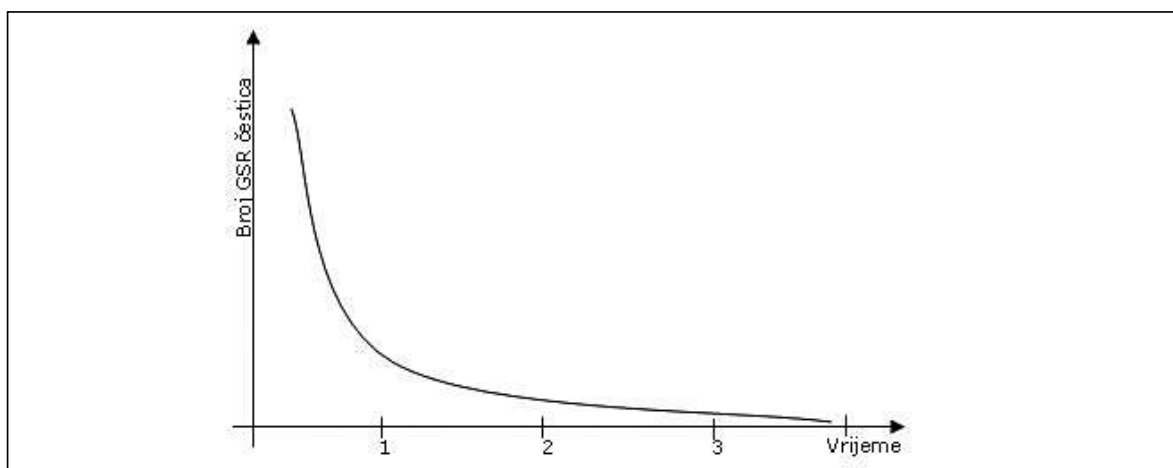
Slika 25: Zaštita ruku osobe papirnatim vrećicama

Tragovi pucanja na šakama osobe koja se kreće su prolazni tragovi, tj. isti se protekom vremena gube i u slučaju kada nema posebnog tretiranja (pranje, brisanje i sl.). Štoviše, broj zaostalih GSR čestica na šakama opada eksponencijalno s protekom vremena. Vjerojatnost pronalaska istih nakon 4 i više sati nakon ispaljivanja hica je vrlo mala. Stoga, ukoliko iz određenih razloga tragove pucanja nije moguće izuzeti na mjestu događaja, potrebno je ruke osobe, s koje se žele izuzeti tragovi pucanja, što prije zaštititi. Ruke se zaštićuju na način da se na svaku ruku navuče po jedna papirnata vrećica koja se pričvrsti samoljepljivom trakom. Nikako nije dopušteno koristiti PVC vrećice.

Kako ne bi došlo do neželjenog i prijevremenog skidanja zaštitnih papirnatih vrećica, preporuča se da na njih napiše NE SKIDATI VREĆICE.

4.13. Nedostaci metode analize tragova pucanja uz pomoć SEM/EDX uređaja

Kako je već prije navedeno, ukoliko se na šakama određene osobe uz pomoć SEM/EDX metode pronađu i dokažu GSR čestice koje su po svom morfološkom obliku i kemijskom sastavu specifične i jedinstvene za proces opaljenja iz vatrenog oružja koje koristi streljivo s inicijalnom kapislom, to nikako nije nepobitni dokaz da je određena osoba pucala, već je samo dokaz da je osoba pouzdano bila u neposrednom kontaktu s procesom opaljenja. To znači da se određena osoba mogla kontaminirati GSR česticama ili aktivno (pucanjem) ili pasivno (stajanjem u neposrednoj blizini osobe koja je pucala, ili diranjem predmeta koji već na sebi ima GSR čestice, npr. oružja).



Grafikon 1: Ovisnost broja GSR čestica o proteklom vremenu

Drugi veći nedostatak spomenute metode vezan je neposredno uz izuzimanje tragova. Naime, nakon procesa opaljenja, GSR čestice koje zaostanu na šakama u određenom vremenskom intervalu otpadaju sa šaka. Eksperimentalno je dokazano, da se nakon četiri sata od trenutka opaljenja iz vatrenog oružja, koje koristi streljivo s inicijalnom kapislom, na šakama osobe nalazi vrlo mali broj GSR čestica ili ih uopće nema. Ova činjenica predstavlja veliki problem u procesu dokazivanja GSR čestica i općenito postupku kriminalističke obrade kaznenog djela, jer praksa je pokazala da je vrijeme od samo četiri sata od trenutka opaljenja pa do same kriminalističke obrade, jednostavno prekratko.

Uzevši u obzir sve navedene nedostatke, radna grupa za vatreno oružje ENFSI-a, donijela je u studenom 2003. godine Naputak o postupanju i analizi materijalnih tragova pucanja (*Guidelines for Best Practice in the Forensic Examinations of Gunshot Residues*). U naputku su detaljno opisane mjere koje se trebaju poduzeti pri izuzimanju, analizi, te postupanju djelatnika s materijalnim tragovima pucanja i analizi istih uz pomoć SEM/EDX uređaja.

LITERATURA

1. Andrasko (1992). *Characterization of Smokeless Powder Flakes from Catridge Cases and from Discharge Patterns and Clothing*, Journal of Forensic Sciences.
2. Beijer, R. (2003). *Best Practice Manual in the Forensic Examination of Gunshot Residues*. ENFSI Working Group FIREARMS: November.
3. Brihaye, Machiroux & Gillain (1987). *GSR Detection by Anodic Stripping Voltammetry*, Forensic Science International, Vol. 20.
4. DeGaetano & Siegel (1991). *Survey of GSR Analysis in Forensic Science Laboratories*, Journal of Forensic Science, 36(3).
5. DeGaetano (1992). *A Comparison of Three Techniques Developed for the Sampling and Analysis of GSR by SEM/EDX*, Journal of Forensic Sciences, 37:281.
6. (1996). *Environmental Scanning Electron Microscopy. An Introduction to ESEM*. 2nd printing. California: Philips Electron Optics.
7. Goldstein, J. I. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Second Edition. New York: Plenum Press.
8. Green & Sauve, *The Analysis of GSR by Atomic Absorption Spectrometry*.
9. Gunarantnam & Himber (1994). *The Identification of GSR from Lead-Free Sintox Ammunition*, Journal of Forensic Science.
10. Harrison & Gillroy (1959). *Firearms Discharge Residues*, Journal of Forensic Sciences, Vol. 4.
11. Heard, B. J. (1997). *Handbook of Firearms and Ballistics, Examining and Interpreting Forensic Evidence*. John Wiley & Sons.
12. *Investigation of GSR by Auger Electron Microscopy* (1987). Journal of Forensic Sciences, Vol. 32.
13. Matricardi & Kilty (1977). *Detection of GSR Particles on the Hands of Firer*, Journal of Forensic Sciences.
14. Paniaghi, Varier, Sen & Mehta (1982). *Application of PIXE for GSR Analysis*, Journal of Forensic Sciences, Vol. 27.
15. Romolo, F. S. (2002). *Newsletter for Forensic Experts in Microanalysis. Standardisation in Gunshot Residue Analysis*. IAMA.
16. Ruch, Buchanan, Guin, Bellanca & Pinker (1964). *Neutron Activation Analysis in Scientific Crime Detection*, Journal of Forensic Sciences, Vol. 9.
17. Siegel, J. (2000). *Encyclopedia of Forensic Sciences*. San Diego: Academic Press.
18. Singer, Davis, Houck (1996). *A Survey of GSR Analysis Methods*, Journal of Forensic Sciences, Vol. 41.
19. *Tehnička enciklopedija*. Zagreb: Hrvatski leksikografski zavod.
20. Wallace & Quinlan (1984). *Discharge residues from Cartridge Operated Fixing Tools*, Journal of Forensic Science, 24(5).
21. Wolten, Nesbitt, Calloway, Loper & Jones (1978). *Final Report on Particle Analysis of Detection*, Journal of Forensic Science.
22. Zeichner, Foner, Dvorachek, Bergman & Levin (1989). *Concentration Techniques for the Detection of GSR by SEM/EDX*, Journal of Forensic Science, 34(2).
23. Zeichner, Levin & Dvorachek (1992). *GSR Particles Formed by Using Ammunition that have Mercury Fulminate Based Primers*, Journal of Forensic Sciences, 37:1567.

Summary

Gordan Mršić, Saša Žugaj

THE ANALYSIS OF GSR PARTICLES WITH THE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM/EDX)

Due to the constant development of science and global technological progress, the use of modern instruments in forensic science has become inevitable. The use of the Scanning Electron Microscope (SEM) is the most significant improvement in the field of forensic firearms examination, since the invention of the forensic comparative microscope. The analysis of gunshot residue (GSR) particles with the Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray detector (SEM/EDX) is one of the most reliable methods. The gunshot residue particles analysis with SEM/EDX gives, at the same time, information about morphology and chemical composition of GSR particles. Such spherical shape and particular chemical composition (Lead/Antimony/Barium) are unique and without any doubt they originate from the process of discharging a firearm which uses primer cap ammunition. No other method can be used for certain determination that particular particles originate from a firearm discharge process. The presence of the GSR particles found on a particular subject is not irrefutable evidence that the particular subject has been the actual shooter. But on the other side it is a very strong indication that the particular subject has been involved in a process of discharging a firearm. Since 1st of January 2007 owing to the Forensic Science Center "Ivan Vučetić", gunshot residue examination using the Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray detector (SEM/EDX) has been applied as a routine method in the Republic of Croatia.