

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Aplikovaná geologie

Studijní obor: Aplikovaná geologie



RNDr. Marek Kotrlý

Disertační práce

Aplikovaná mineralogie ve forenzní oblasti
Applied mineralogy the forensic science field

Vedoucí práce:

RNDr. Dobroslav Matějka, CSc.

Praha, 2019

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně, pod vedením svého školitele RNDr. Dobroslava Matějky, CSc., a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje literatury. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.



V Praze, 6. 6. 2019

ABSTRAKT

Aplikovaná mineralogie má nečekaně široké uplatnění ve forenzní oblasti. Jde jednak o mineralogické fáze, které se objevují v celé řadě materiálů a stop, ale i o postupy mineralogické analýzy, které jsou často využívány v oblasti tzv. mikrostop. Pro účely této práce byly vybrány 4 významné oblasti forenzní mikroanalýzy, kde se aplikovaná mineralogie uplatňuje a které charakterizují šíři a heterogenitu dotčené sféry.

Prášková rentgenstrukturní mikrodifrakce má ve forenzní oblasti poměrně významnou a nezastupitelnou roli nejen pro možnost přímé fázové analýzy látek ve směsích. Byla navržena, testována a zavedena souprava pro centraci, justaci a přímou kontrolu analyzované plochy při mikrodifrakční analýze a experimentálně optimalizovány parametry snímání pro jednotlivé sestavy systému. Byla testována možnost výpočtu velikosti, resp. monokrystalových domén u nanočástic. Aplikace XRD metod umožňují zpřesnění organické analýzy např. u tzv. nových syntetických drog. Mikrodifrakce byla také použita při první komplexní fázové analýze barevných vrstev oltáře v kapli hradu Křivoklát (datované 1480–1490).

Forenzní analýza zeminových fází, byla původně v české kriminalistické a znalecké praxi prováděna poměrně jednoduše. Autorem byl postupně zaveden komplexní systém, který zpracovává všechny dosažitelné informace z předloženého vzorku, včetně biologických analýz a analýz antropogenních fází (fragments stavebních materiálů, skel, strusky, apod.). Implementovaný komplexní systém umožňuje získání maxima informací z velmi různorodých látek, které se v zemině nacházejí. Na základě provedených testů bylo začleněno použití geografických informačních systémů (GIS) s topografickými, geologickými a pedologickými informacemi. Aktuálně je zaváděn systém automatické mineralogické analýzy, který byl v rámci společného projektu Kriminalistického ústavu (KU) a společnosti Tescan (VG20102015065) modifikován pro přímou analýzu neupravených zrn s topografickým povrchem. Testování nového SW, změn parametrů analýzy a klasifikačních databází bylo provedeno na reálných vzorcích s velmi dobrými výsledky jak v testech reprodukovatelnosti měření, tak i jeho citlivosti. Automatická analýza je vhodným doplněním celého komplexního systému forenzní analýzy zemin.

Analýza povýbuchových zplodin a reziduí je ve velmi kontaminované heterogenní směsi povýbuchové scény poměrně složitým úkolem. Pozornost byla proto věnována detailnímu studiu morfologie relevantních částic, technikám vzorkování a testování dostupných koncentračních a separačních metod. Dostupnými analytickými technikami byla provedena charakterizace reliktních hlavních potenciálních improvizovaných výbušnin, zejména v případných možných nestechiometrických poměrech komponent. Veškeré získané výsledky, včetně originálních tzv. výbušninářských parametrů, které pro řadu těchto směsí nebyly dosud zjišťovány, jsou ukládány do naprogramované aplikace, která bude sloužit pro potřeby specializovaných složek Policie a Armády ČR a dalších i zahraničních specializovaných subjektů.

Komplexní analýza barevné vrstvy představuje opět velmi širokou oblast, která zahrnuje nátěrové systémy nástrojů, nátěry používané ve stavebnictví, automobilové laky až po barevné vrstvy uměleckých předmětů. Pro materiálové studie uměleckých předmětů byl do znalecké praxe implementován postup, který začíná nedestruktivními metodami (multispektrální a rentgenové snímání, mobilní XRD a Ramanova spektrometrie), až po odběr mikrovzorků a detailní studium všech pigmentových a doprovodných fází a poživ. Pro potvrzení přítomnosti atypických mikrofází byla testována technika ortogonálního TOF-SIMS FIB. Pro účely identifikace padělků, zejména moderního umění, je v široké kooperaci vytvářena databáze na trhu dostupných malířských pigmentů a ve spolupráci s Národní galerií Praha (NGP) je prováděno studium malířských palet významných českých moderních autorů. Veškerá získaná data jsou ukládána do nově naprogramovaných speciálně zajištěných databázových aplikací.

ABSTRACT

Surprisingly, applied mineralogy plays an important role in the forensic science field. It is the mineralogical phases which exist in many kinds of materials and traces but also the mineralogical analysis procedures which are often used in the field of so called trace evidence. For purposes of this study, 4 important fields of forensic microanalysis were chosen. These are those fields in which applied mineralogy is applied and which characterize the width and heterogeneity of the concerned area.

Powder X-ray microdiffraction plays quite an important and irreplaceable role not only in the direct phase analysis of substances in mixtures. The author designed, tested and introduced a set for centration and direct check of the analysed surface during micro-diffraction analysis and also experimentally optimised sensing parameters for the different system configuration. A possibility to calculate the size of the nanoparticles (more precisely the size of a mono crystal domain) was tested. XRD methods application allows refining organic analysis for example in the case of new synthetic drugs. Micro diffraction was also used for the first complex phase analysis of colour layers of the altar in the chapel in the castle of Křivoklát (dated 1480 – 1490).

Forensic analysis of soil phases used to be, in the Czech forensic and expert practice, carried out in a quite simple way. The author has gradually introduced a complex system which processes all available information from the provided sample including biology analyses and anthropogenic phases analyses (fragments of construction material, glass, slag, etc.). The implemented complex system enables maximum information from diverse substances that are present in soil to be obtained. Based on the tests carried out, geographic information systems (GIS) containing topographical, geological and pedological information was implemented. Currently, a system of automatic mineralogy analysis is being introduced. This system was modified, within the project of the ICP and the Tescan company (VG20102015065), for direct analysis of untreated grains with a topographic surface. Testing of the new SW, analysis parameters, changes and classification databases was executed on real samples with very good results both in the tests of measurements reproducibility and their sensitivity. The automatic analysis is a suitable supplement to the whole complex system of forensic soil analysis.

Post-blast residues analysis is a very complicated task in a highly contaminated heterogeneous mixture at a scene of explosion. That is why attention was paid to a detailed study of relevant particles morphology, sampling techniques and testing of available concentration and separation methods. Characterization of relicts of main possible improvised explosives, especially concerning possible non-stoichiometric components ratio, was carried out using available analytical techniques. All results obtained, including the so called explosive parameters, which have not been examined so far, are recorded in a programmed application which serves the needs of special units of the Czech Army and the Police of the Czech Republic and other, even foreign, specialized forces.

Colour layer complex analysis means a very wide area which spreads from tool paints, construction paints across car paints to colour layers on objects of art. For examination of material on objects of art, a procedure has been implemented in the expert practice, which starts with non destructive methods (multispectral and X-ray imaging, mobile XRD and Raman spectrometry) and stretches to a collection of micro samples and detailed examination of all pigment and accompanying phases and binders. After presence of atypical micro phases had been proved, the orthogonal TOF-SIMS FIB technique was tested. For the purposes of counterfeits identification, especially of those of modern art, a database of available paint pigments is being created in cooperation with the National Gallery, a study of "colour palette" of important modern Czech authors is being carried out. All data obtained are recorded in newly programmed and specially secured database applications.

OBSAH

1 Úvod	1
2 Rentgenstrukturní prášková difrakce a mikrodifrakce	2
2.1 Úvod	2
2.2 Testování přesné velikosti a pozice snímané plochy	3
2.3 Testování velikosti kroku a akvizičního času	9
2.3.1 Odrazová geometrie s divergenčními clonami	10
2.3.2 Odrazová geometrie s kolimátorem	13
2.3.3 Odrazová geometrie –mikrodifrakce	15
2.4 Testování dlouhodobé reprodukovatelnosti měření	16
2.5 Testování detekčních limitů fázové analýzy	18
2.6 Testování vhodnosti jednotlivých konfigurací pro organické fáze	
2.7 Velikost krystalových domén	26
2.7.1 Analýza difrakčních maxim	28
2.8 Příklady využití v znalecké praxi	32
2.9 Připojený článek Ettlér V., Johan Z., Vítková M., Skála R., Kotrlý M., Hablere G., Klementová M.: <i>Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials. Journal of Hazardous Materials</i> 221– 222 (2012) 298– 302. 2012	37
3 Forenzní analýza zeminových fází	42
3.1 Úvod	42
3.2 Aplikace dat GIS	43
3.3 Automatická mineralogická analýza	44
3.4 Připojený článek Kotrlý M.: <i>Analýza pedologických stop ve forenzní praxi, Kriminalistika ISSN 1210-9150, 47, č.2, s. 91-108, 2014</i>	51
4 Forenzní analýza povýbuchových zplodin a reziduí	68
4.1 Úvod	68
4.2 Analýza povýbuchových zplodin a reziduí	68
4.3 Analýza morfologie částic povýbuchových zplodin	69
4.4 Testování separačních technik	72
4.5 Improvizované výbušniny	78
4.6 Připojený článek Kotrlý M., Ventura K., Bajerová P., Turková I.: <i>Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu, Chemické listy, 2019 (v tisku)</i>	81
5 Komplexní analýza barevné vrstvy	89
5.1 Úvod	89
5.2. Komplexní materiálový průzkum barevné vrstvy	89
5.3 Připojený článek Čechák T., Trojek T., Šefců R., Chlumská Š., Třeštková A., Kotrlý M., Turková I.: <i>The use of powdered bismuth in Late Gothic painting and sculpture polychromy, Journal of Cultural Heritage, 2015</i>	97
6 Závěr	103
7. Literatura	105

1 Úvod

Aplikovaná mineralogie má nečekaně široké uplatnění ve forenzní oblasti. Jde jednak přímo o mineralogické fáze, které se objevují v celé řadě materiálů a stop, ale o postupy mineralogické analýzy, které jsou často využívány pro mikroanalýzy v oblasti tzv. mikrostop. Jedná se zejména o následující oblasti:

- rozbor a komparace pedologických stop (reliktů zemin) a dalších minerálních fází
- nerostné fáze pigmentů, komplexní analýza barevné vrstvy (automobilové laky, nátěrové systémy nástrojů, uměleckých předmětů, atd.)
- gemologické objekty a další vysoce hodnotné komodity
- anorganické mikrofáze povýbuchových zplodin, výbušnina pyrotechnických složí
- degradované biologické a antropologické stopy
- analýzy skel a jejich inkluzí
- anorganická plniva (plasty, polymery, papírenské produkty, farmaceutické a kosmetické produkty, apod., včetně jejich padělků a např. i analýzy narkotik)
- ohnivzdorné a bezpečnostní výplně trezorů
- analýzy vláken (materiály pro jejich zušlechťování)
- stavební materiály (jak prokazování podvodů, tak i komparace mikročástic, nečistot, otěrů, apod.)
- „neznámé“ vzorky a látky (v nejširším pojetí, včetně látek doprovázejících vyděračské dopisy)
- a další

Pro účely této práce byly vybrány 4 významné oblasti forenzní mikroanalýzy, kde se aplikovaná mineralogie uplatňuje a které podle názoru autora poměrně dobře charakterizují šíři, ale současně i heterogenitu této oblasti. Jedná se o analýzu a komparace pedologických stop, analýzu povýbuchových zplodin, analýzu pigmentů uměleckých předmětů, resp. komplexní analýzu barevné vrstvy a implementace technik rentgenstrukturní práškové mikrodifrakce, které se uplatňují při celé řadě analýz, nejen ve výše uvedených oblastech.

2 Rentgenstrukturní prášková difrakce a mikrodifrakce

2.1 Úvod

Rentgenstrukturní analýza má ve forenzní oblasti poměrně významnou a nezastupitelnou roli. Většina ostatních analytických technik, které se používají v anorganické mikroanalýze, jsou instrumentace na bázi spektrálních metod, nebo od nich odvozených. Ve znalecké oblasti se stále více uplatňuje trend analýzy minimálně dvěma, pokud je možné zcela nezávislými metodami, neboť závěry posudků jsou podkladem pro rozhodování orgánů činných v trestním řízení, které rozhodují o vině a trestu a podklady musí proto mít nejvyšší možnou kredibilitu. Proto je role rentgenstrukturních metod, které vyhodnocují krystalografické parametry látek, nezastupitelná, navíc umožňují přímou fázovou analýzu látek, a to i ve směsích.

Rentgenová difrakce, nejčastěji prášková, přináší proto 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, Ramanova mikrospektroskopie, optická mikroskopie, XRF, FTIR apod.).

V rozporu s uvedenými skutečnostmi stojí fakt, 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 dalšími vlivy. Ve forenzní oblasti stojí analytik často před problémem identifikace zcela neznámých fází ve směsi (při manuálním vyhodnocení tento problém mohl být u vícesložkového systému až neřešitelný) a větší možnost implementace nastala až s rozvojem identifikačního softwaru a elektronických databází, které zpracování obdobných zadání umožnily.

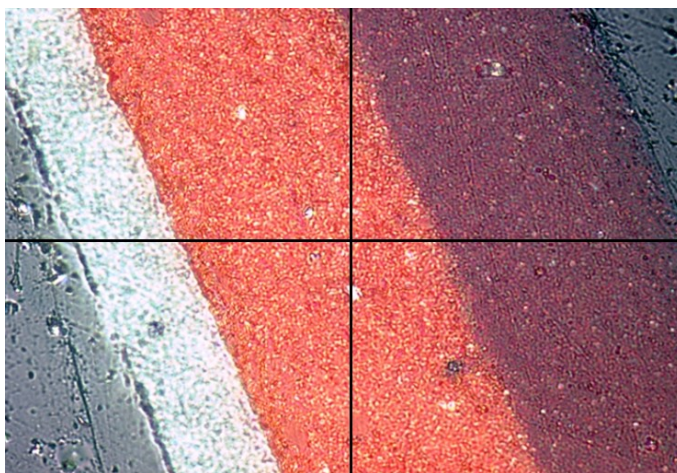
V Československu začala být XRD analýza využívána na Kriminalistickém ústavu Praha v 60. letech minulého století k identifikaci zkratových produktů na měděných vodičích. V 90. letech byla autorem této práce vybudována laboratoř práškové difrakce se dvěma goniometry v klasické Bragg-Brentanově reflexní geometrii a dalším zdrojem záření, který je využíván pro Guinier de Wolfovu a Gandolfiho komoru s klasickým filmovým záznamem. Na těchto komorách byly snímány vzorky, kde množství nedostačuje pro goniometry (ani při použití monokrystalových křemíkových nosičů), nebo pro vzorky, které není možné z různých důvodů napráškovat (menší drahé kameny, brisantní třaskaviny, apod.). Filmové záznamy z těchto komor jsou následně digitalizovány a vyhodnocovány obdobně jako záznamy z goniometrů. Pro vyhodnocování jsou využívány databáze ICDD a klientské databáze. Jako poslední přístroj byl pořízen po důkladném testování difraktometr X'PertPRO fy Panalytical s mikrodifrakční kapilárou a rychlým polovodičovým detektorem X'Celerator.

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 průkazná pro soudní řízení, přináší tzv. "tvrdá" data (tj. exaktní numerické, případně statisticky podložené hodnoty)

2.2 Testování přesné velikosti a pozice snímané plochy

Pro standardní najímování do roviny difrakce a k v'běru analyzovan'ho bodu u mikrodifrakce slouží optický justační mikroskop. Při jeho použití se ale pouze vybírá střed analyzované plochy, její velikost není v mikroskopu patrná, což může způsobovat problémy u heterogenních vzorků. U ostatních modulů není možné pozici analyzované plochy nijak exaktně kontrolovat a ve většině případů je nutné se spolehnout na systém PreFIX (předjustované rychle vyměnitelné rentgenové moduly).



Obr.1 pohled do centračního mikroskopu

Velikost analyzované plochy u jednotlivých modulů lze vypočítat podle rovnic (X'Pert PRO User's Guide):

$$L = \frac{d + \delta(R - f)}{\sin \omega} + W \sin \psi \cot \omega$$

L = ozářená délka na vzorku

d = průměr ústí monokapiláry

R = poloměr goniometru

f = vzdálenost od ohniska rentgenové lampy k ústí monokapiláry

W = ozářená šířka na vzorku

ω = úhel mezi dopadajícím paprskem a povrchem vzorku

δ = rozbíhavost kvaziparalelního rentgenového svazku vystupujícího z monokapiláry

ψ = úhel mezi povrchem vzorku v normálové a ekvatoriální rovině

$$W = \frac{d + \delta(R - f)}{\cos \psi}$$

W = ozářená šířka na vzorku

R = poloměr goniometru

d = průměr ústí monokapiláry

f = vzdálenost od ohniska rentgenové lampy k ústí monokapiláry

δ = rozbíhavost kvaziparalelního rentgenového svazku vystupujícího z monokapiláry

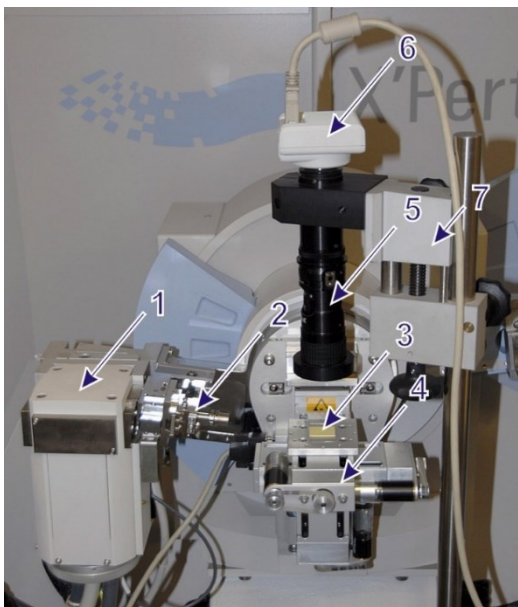
ψ = úhel mezi povrchem vzorku v normálové a ekvatoriální rovině

Přesná přímá kontrola analyzované plochy je v některých případech žádoucí, zejména u nestandardních a nehomogenních vzorků. Některá pracoviště využívají různé kamery, které se nasazují na justační mikroskop. Pro účely prvotního testování byla z pracoviště PŘFUK zapůjčena kamera VGA Mintron s připojovacím optickým adaptérem.



Obr. 2 VGA kamera Mintron s připojovacím optickým adaptérem

Tato sestava se ale neosvědčila, protože poskytuje zašuměný signál, neumožňuje časosběrné snímání a plné řízení kamery. Proto byly k testování použity sestavy složené ze systému komponent obrazové analýzy Lucia/NIS Elements, digitální mikroskopické kamery NIKON DS F1 a makrooptiky NAVITAR s doplňky. Pro ostatní moduly primární RTG optiky je zvětšení této sestavy příliš velké, a proto byl pro tyto experimenty do komory goniometru postaven makrofotografický stativ, který umožňoval pohodlnou práci a kontinuální změnu zvětšení a zaostření. Jako nosič vzorku byl pro moduly s výjimkou mikrodifrakce použit motorizovaný vzorkový nástavec s posuvem X-Y-Z pro systém X'Pert PRO MPD.



Obr. 3 testovací uspořádání - 1-RTG lampa, 2-modul kolimátoru, 3-fluorescenční terčik, 4-vzorkový nástavec s posuvem X-Y-Z, 5-makrooptika NAVITAR, 6- kamera NIKON DS F1, 7-makrofotografický stativ

Získané fluorescenční obrazy primárního RTG svazku pro jednotlivé moduly byly proměřeny v systému obrazové analýzy Lucia/NIS Elements. Pro kalibraci zvětšení byla použita ověřená mikro a makroskopická kalibrační měřítka.

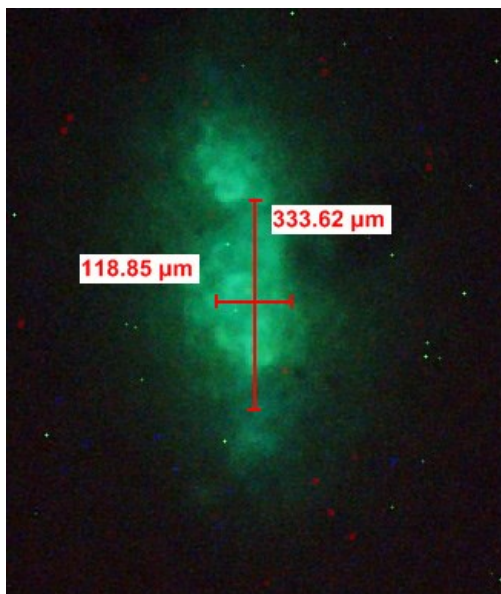
V systému obrazové analýzy lze dále nasnímané fluorescenční obrazy překrýt vrstvou masky a tu pak používat pro přesné zaměření např. mikrodifrakce. Opakovatelnost nasazení kamery zajišťuje systém PreFIX. Kromě toho lze kdykoliv provést kontrolu s fluorescenčním terčíkem.

Na základě výsledků těchto experimentů byla autorem této práce navržena finální souprava pro kontrolu a zaměřování analyzované plochy. Optický adaptér byl vyroben společností Laboratory Imaging a je připojen přímo na justační mikroskop. Obraz je snímán mikroskopickou kamerou NIKON DS F1 s příčným zvětšením cca 2.5x. Projektiv má korekci na barevné vady a zklenutí pole.

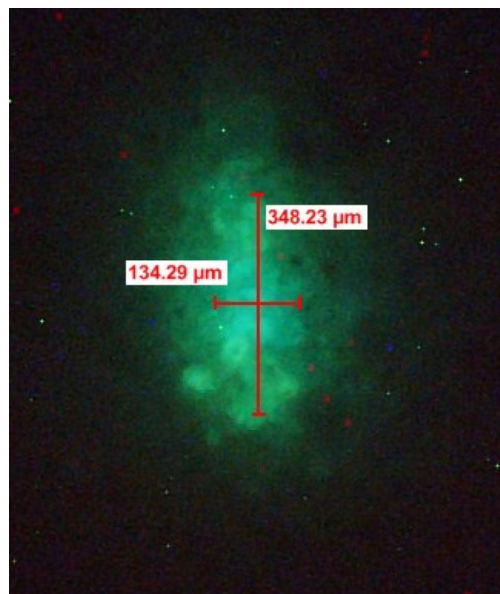


Obr. 4 digitální mikroskopická kamera NIKON DS F1 s optickým adapterem na tzv. justačním mikroskopu

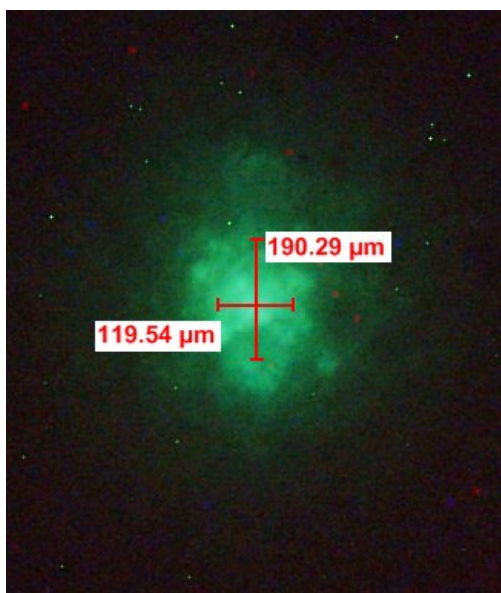
Zjištěné reálné velikosti ozářené plochy pro mikrodifrakční kapiláru při různých snímacích úhlech uvádí následující obrázky. Nehomogenity v ploše nejsou způsobeny nehomogenitou kvaziparalelního rentgenového svazku, ale fluorescenčního terčíku.



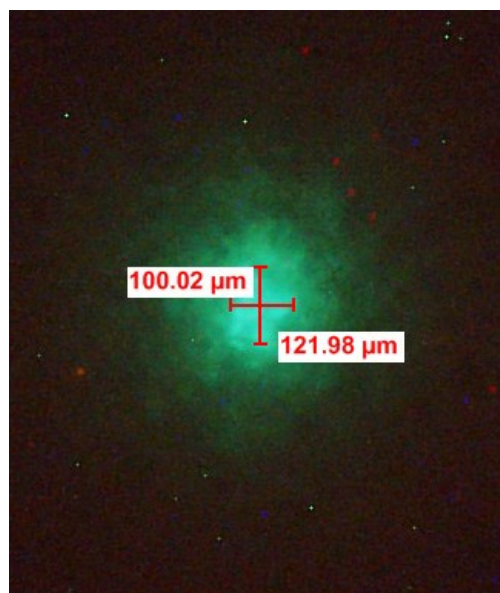
úhel kapiláry 15 stupňů 2theta



úhel kapiláry 25 stupňů 2theta



úhel kapiláry 45 stupňů 2theta



úhel kapiláry 65 stupňů 2theta

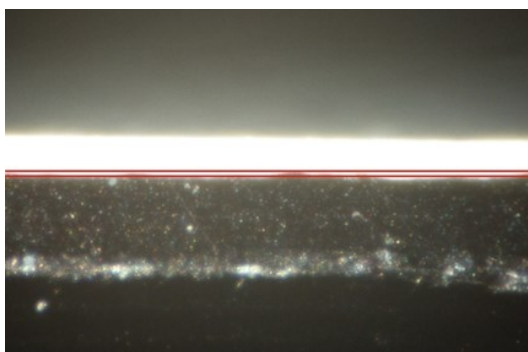
Obr. 5 zjištěné reálné velikosti snímané plochy

Pro justaci vzorku do roviny difrakce nebo výběr bodu měření se detektor nahrazuje optickým mikroskopem. Vzorek na goniometrické hlavičce je nutné přisvětlovat, protože standardní zářivky komory neposkytují dostatek světla. Byly testovány různé druhy osvětlení, které se vesměs neosvědčily. Nakonec byl použit zdroj studeného světla výrobce Schott, dodávaného fy Zeiss - KL1500LCD s ohebnými světlovody. Zařízení bylo umístěno na samostatný výsuvný a vyjímatelný stůl v rohu komory difraktometru, a je využíváno spolu se systémem obrazové analýzy.



Obr. 6 umístění zdroje studeného světla v komoře difraktometru

Pro justaci vzorku do roviny difrakce je mikroskop v horizontální poloze a osový kříž v jeho zorném poli se musí krýt s povrchem vzorku, při použití kamery, nasazené přes optický adaptér na mikroskop, se povrch vzorku justuje na kalibrační rovinu překryvného obrazu, jejíž pozice byla odečtena při základní justaci systému. Intenzitu překryvného obrazu lze měnit až do transparentního, takže lze mít v každém okamžiku přesnou informaci o pozici objektu.



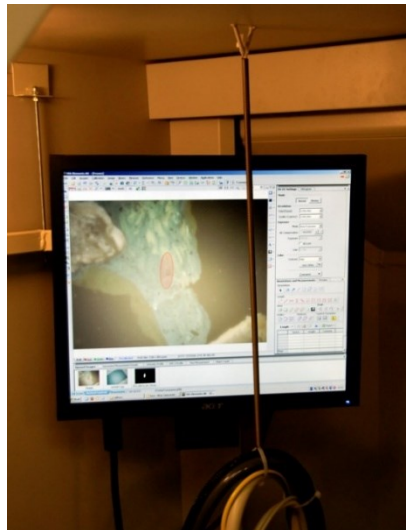
Obr. 7 výřez pracovního okna systému obrazové analýzy s překryvnými liniemi, která vyznačují rovinu difrakce, pod nimi je živý obraz z kamery

Poté, co je povrch vzorku vyrovnán do roviny difrakce, se mikroskop otočí o 90° do vertikální polohy pro výběr měřeného bodu. Ten se nastavuje buď na osový kříž mikroskopu, nebo, pro přesné zaměření celé analyzované plochy, se překryje s binárními obrazy nasnímané skutečné velikosti a pozice ozařované plochy (s využitím systému obrazové analýzy). Intenzitu překryvného obrazu lze v systému opět měnit až do téměř transparentního, takže je možné sledovat i drobné nehomogenity v zaměřované ploše.



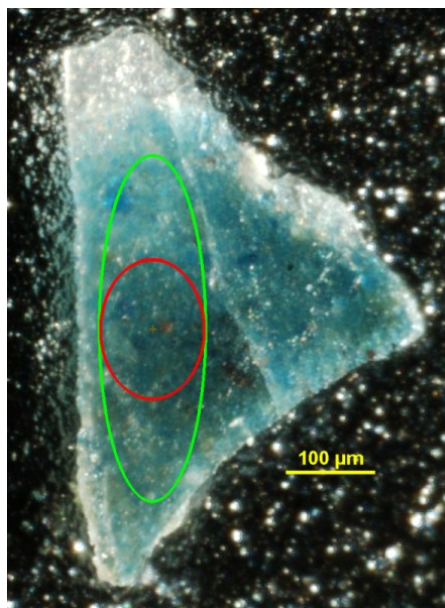
Obr. 8 výřezy pracovního okna systému obrazové analýzy, překryvné obrazy (červené elipsy) vyznačující velikost a pozici stopy primárního svazku při úhlu 20° (vlevo) a 70° (vpravo), pod červenými konturami překryvné masky je živý obraz, v tomto případě homogenní fluorescenční terčik

Druhý monitor obrazové analýzy byl umístěn na samostatný a vyjímatelný držák do komory goniometru. Operátor tak může sledovat obraz z optického mikroskopu přímo a pracuje v ergonomické pozici.



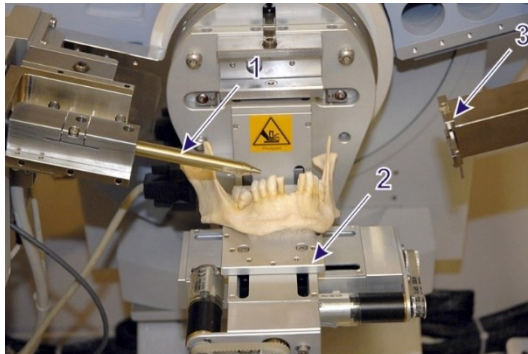
Obr. 9 monitor v komoře difraktometru se zvýrazněnou plochou analýzy

Implementovaný systém je standardně využíván při mikrodifrakční analýze a umožňuje přesnou justaci i kontrolu analyzované plochy vzorku.



Obr. 10 snímaný fragment komplexní barevné vrstvy s vyznačenými plochami primárního rentgenového záření při úhlu monokapiláry 20 a 60 stupňů

Pro nestandardní vzorky lze použít motorizovaný stolek s posuvem X-Y-Z s dálkovým ovládáním. Při použití kamery na zaostřovacím mikroskopu a monitoru přímo v komoře není problém provést přesnou justaci.



Obr. 11 mikrodifrakce nestandardních vzorků - 1-mikrodifrakční kapilára, 2 - motorizovaný vzorkový nástavec s posuvem X-Y-Z, 3-vstupní část detektoru

2.3 Testování velikosti kroku a akvizičního času

Tyto parametry jsou z hlediska získání optimálních dat velmi významné a jejich hodnoty byly detailně zkoumány i pro dříve používané instrumentace a detektory. Předchozí měření byla prováděna s pomocí bodového scintilačního detektoru, aktuální sestava je vybavena principiálně odlišným pozičně citlivým detektorem X'celerator založeným na technologii RTMS. Snímání signálu na detektoru může probíhat současně v úhlové oblasti až 2,122°. S detektorem je možné pracovat i jako s klasickým bodovým detektorem, pak ale ztrácí své výhody. Snímání je možné ve dvou základních módech:

- kontinuálním (continuous), kdy se detektor pohybuje od výchozího úhlu po konečný plynule, konstantní rychlostí. Všechny fotony zachycené v malé úhlové oblasti, která je definována jako „velikost kroku“ (step size), jsou integrovány do jednoho bodu – středu proměřeného intervalu. Tento režim zajišťuje maximální zisk signálu a rychlost snímkování.
- krokovém (step scan), kdy se detektor nejprve vystaví na definovanou pozici a na ní je načítán signál. Každý datový bod odpovídá samostatné pozici detektoru a informace o fotonech mezi měřicími body není zaznamenávána. Tento režim vyžaduje delší snímací časy, protože detektor musí být nejprve vystaven na přesnou pozici a poté zajišťuje akvizici signálu.

Pro standardní úlohy a s ohledem na velmi vysokou přesnost vystavení ramen goniometru a opakovatelnost měření (– podrobně viz níže) je standardně využíváno kontinuální snímkování.

S ohledem na uvedená fakta bylo nezbytné provést exaktní otestování parametru „velikost kroku“ a „čas akvizice“ (countingtime), které mohou být na prvý pohled v režimu kontinuálního snímkování poněkud zavádějící.

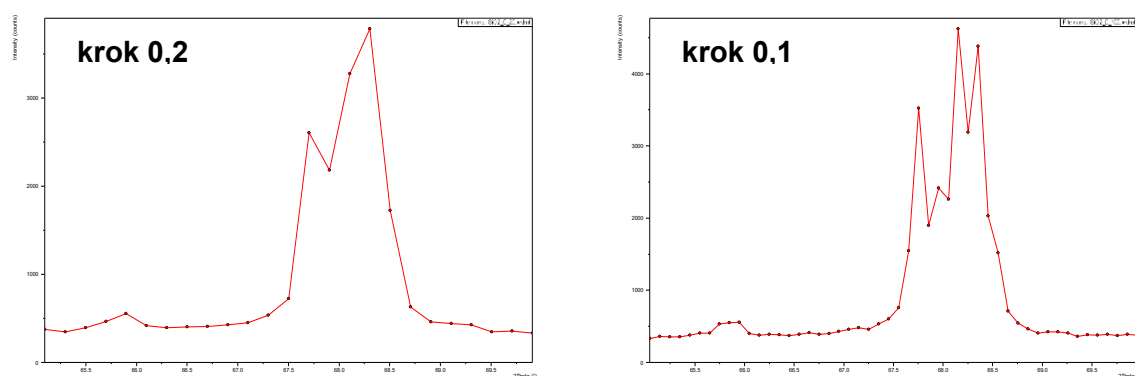
Velikost kroku je velmi významným faktorem, pro nějž je nutné brát v úvahu fakt, ověřený praktickými experimenty, že například velký krok následovaný vysokým stupněm vyhlazení surových dat vede ke značnému snížení intenzity difrakcí a ztrátě rozlišení. Naopak, příliš malý krok následovaný pouze nevýznamným vyhlazením vede k posunům difrakcí.

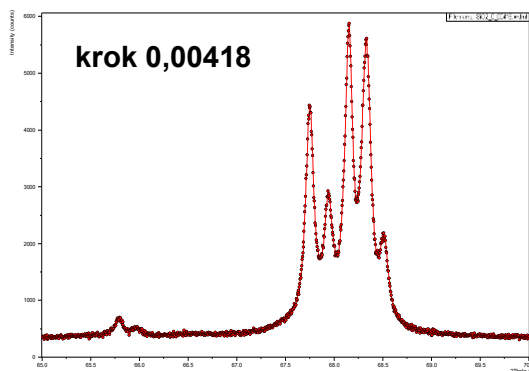
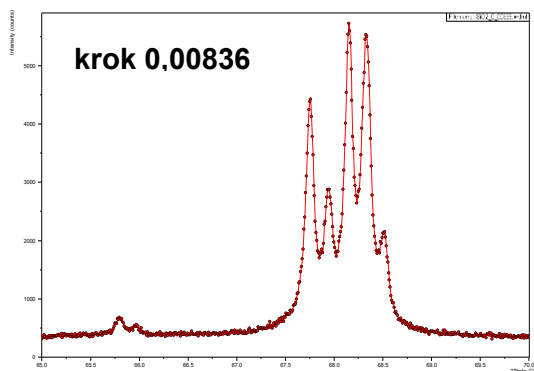
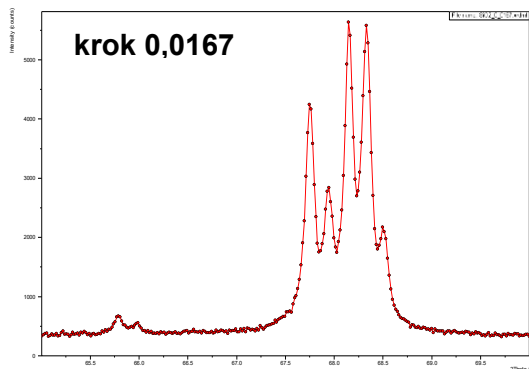
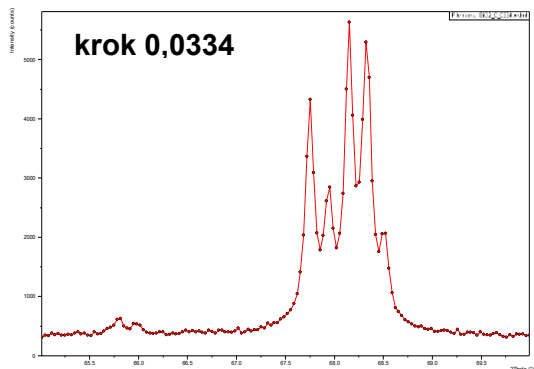
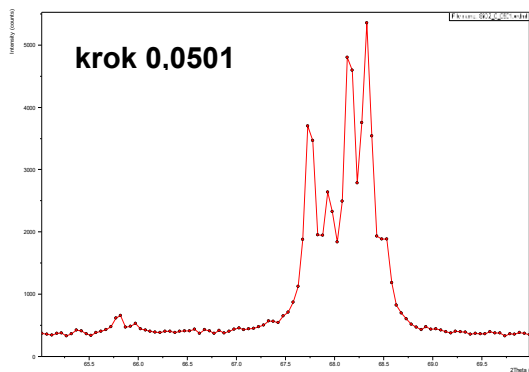
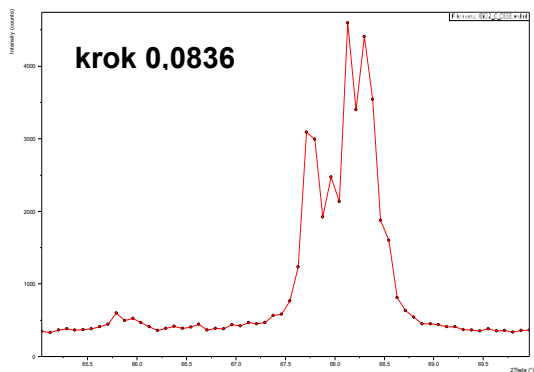
Teoreticky se uvádí, že ideální velikost kroku pro následné výpočty je taková, že nad celkovou šířkou v polovině výšky (FWHM) difrakce leží 10-20 jednotlivých měřících bodů.

Praktické testování bylo prováděno na pentapletu křemene, který byl zvolen jako relativně dobře dělená difrakční oblast, při střední až vyšší úhlové pozici 2theta s relativně složitým průběhem. Za minimální definici difrakce je obvykle považováno její pokrytí alespoň pěti body.

2.3.1 Odrazová geometrie s divergenčními clonami

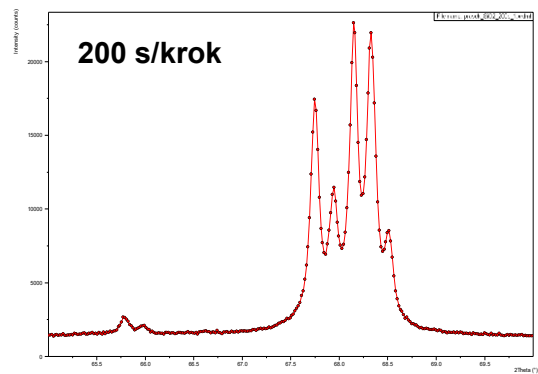
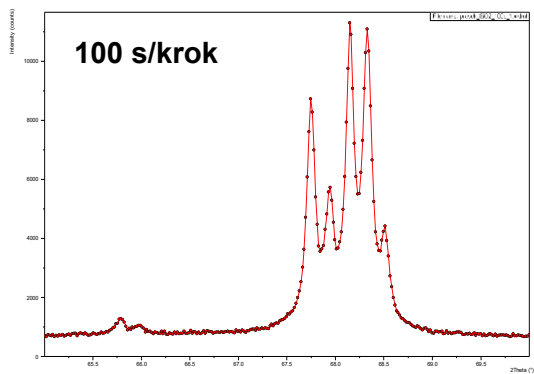
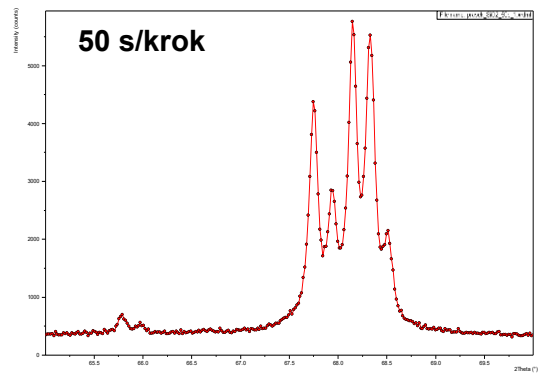
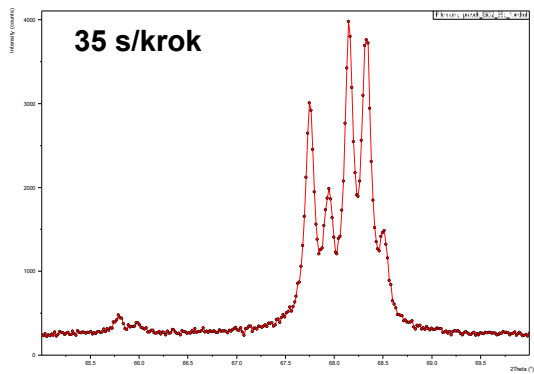
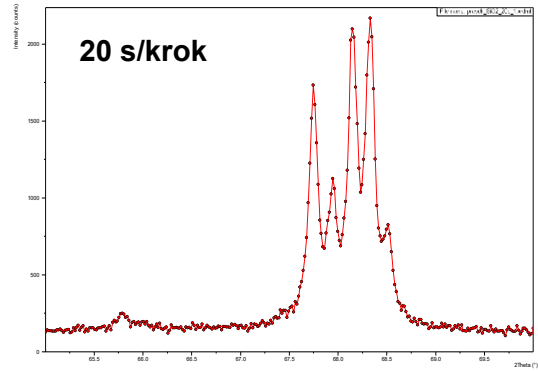
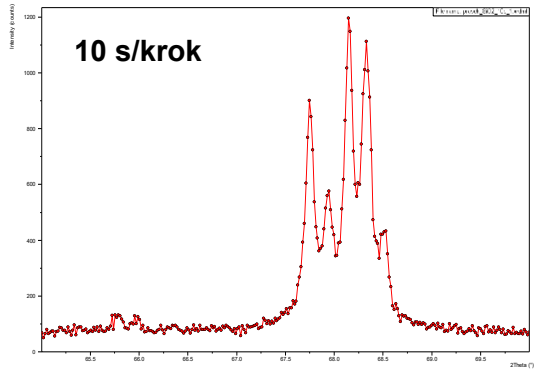
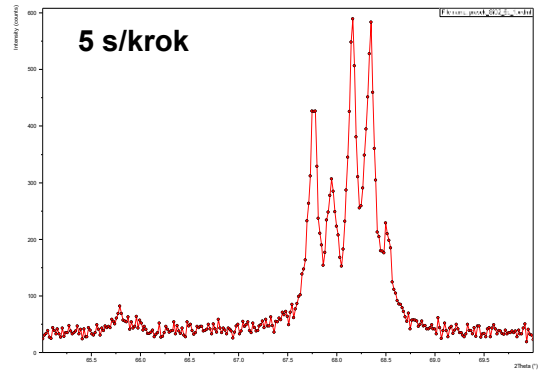
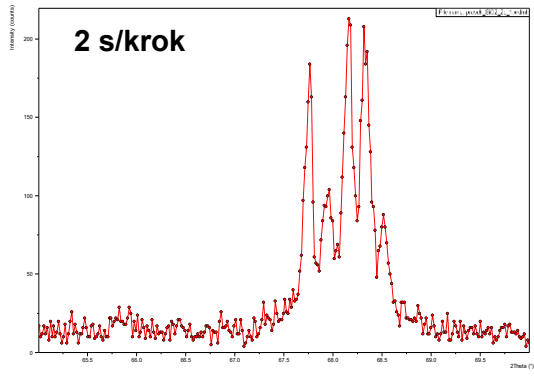
Pro snímání v odrazové geometrii byla použita bezdifrakční křemíková podložka, se standardem křemene (standard křemene NIST 676A), snímání probíhalo kontinuálně s plnou plochou detektoru (2,122°).

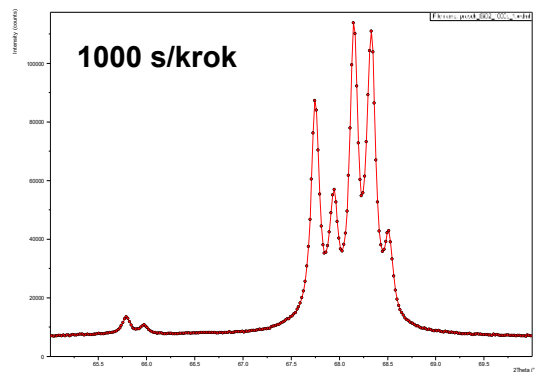
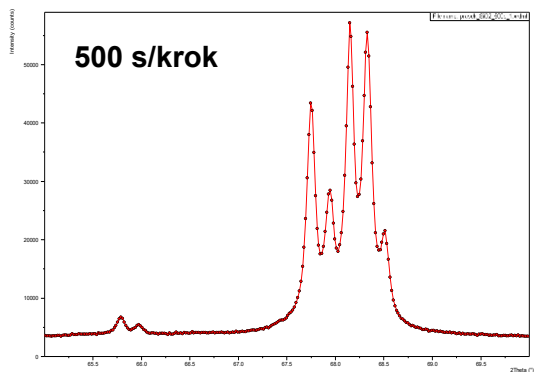




Na rozdíl od bodového detektoru není možné parametr velikosti kroku, v kontinuálním režimu s využitím plné plochy detektoru, fixovat zcela nezávisle, ale lze jej měnit jen v určitých násobcích. Bylo zjištěno, že zatímco kroky hrubší než $0,0334^\circ$ 2theta neposkytují potřebné rozlišení, je při kroku $0,0334^\circ$ dosaženo požadovaného rozdělení difrakčních maxim. Jako optimální se jeví, s ohledem na rozlišení, použití kroku $0,0167^\circ$. Kroky jemnější jsou již příliš malé a vyžadují zbytečně dlouhou celkovou expozici.

Po určení optimální velikosti kroku byl testován parametr času na jeden krok, byla použita bezdifrakční křemíková podložka a standard NIST, snímání probíhalo kontinuálně s plnou plochou detektoru ($2,122^\circ$) a velikostí kroku $0,0167^\circ$.

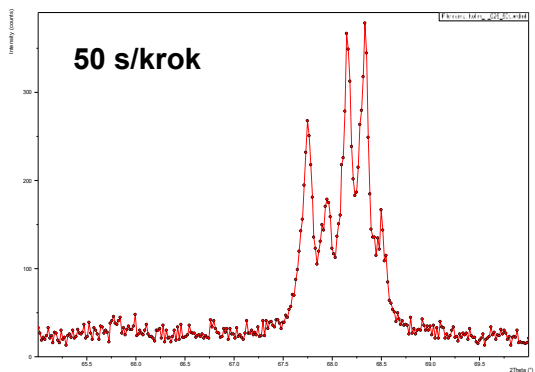
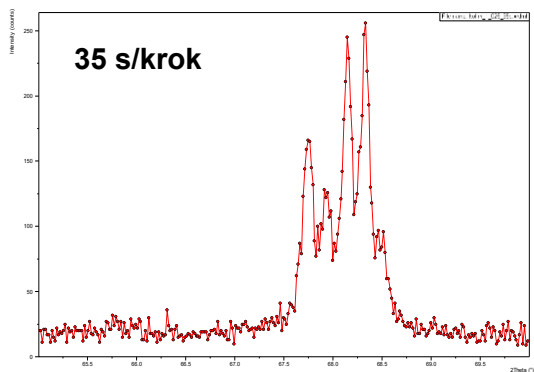
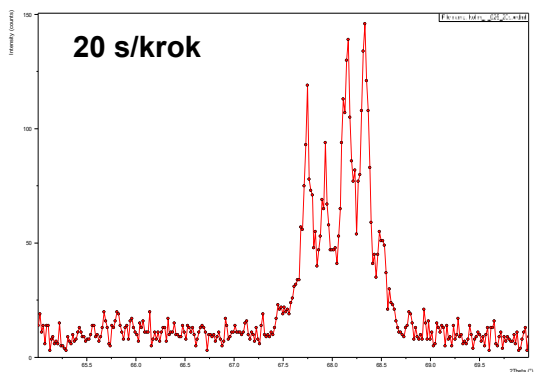
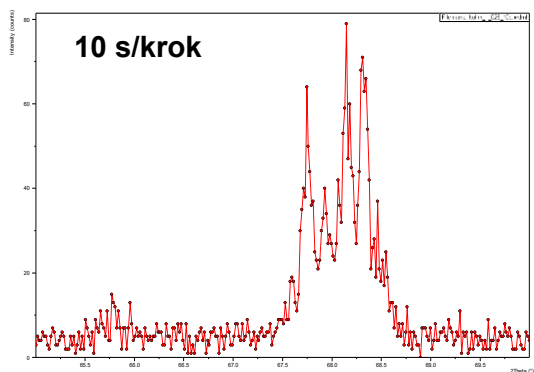


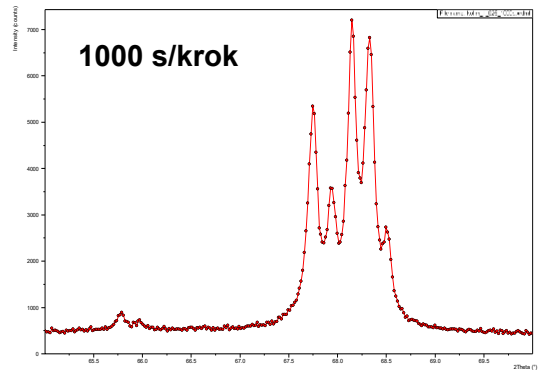
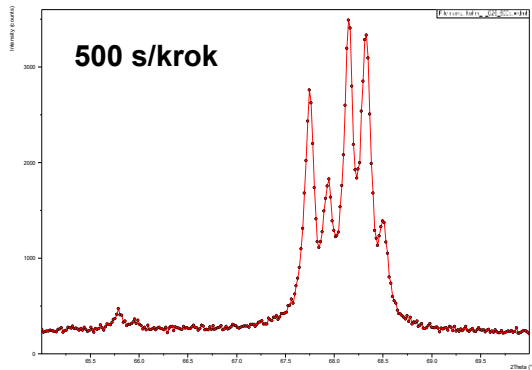
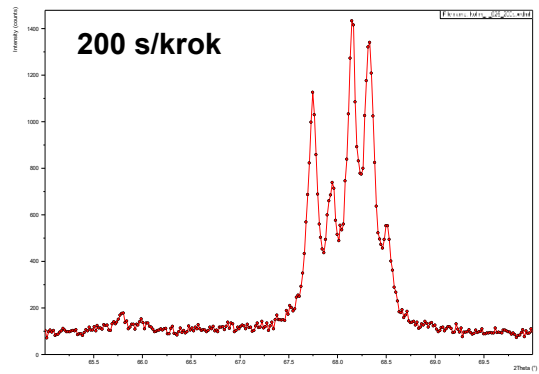
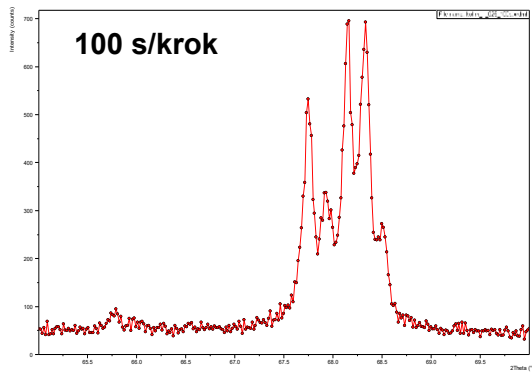


Doba expozice v jednotlivém kroku se při délce nad 50 sekund nezdá být rozhodující pro získání relativní intenzity a separace záznamu. Relativně slušné výsledky poskytují i časy kratší, zde ovšem již nejslabší difrakce zanikají v šumu pozadí. Při čase kroku 50s vychází celková doba expozice u záznamu v rozsahu 5 – 80° a kroku 0,0167° na 30 minut, což lze považovat za přiměřené. V případě časové tísně lze pro rychlou identifikaci zvolit i časy kratší.

2.3.2 Odrazová geometrie s kolimátorem

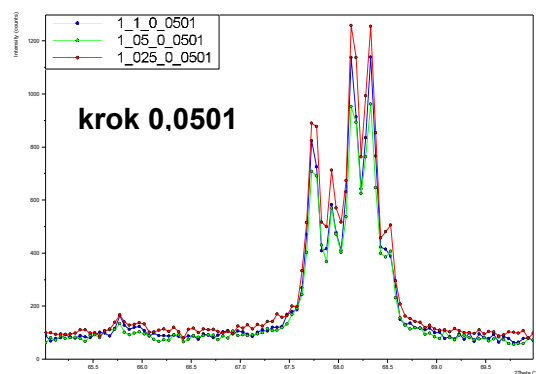
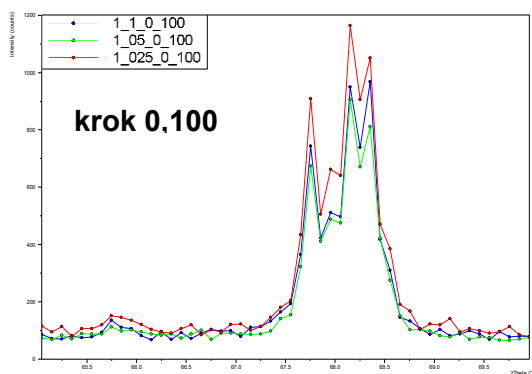
Pro snímání v odrazové geometrii byla použita opět bezdifrakční křemíková podložka s naneseným standardem křemene NIST 676A, snímání probíhalo kontinuálně s plnou plochou detektoru (2,122°). Nejprve byl testován proměnný čas s krokem 0,0167°. Níže jsou uvedeny výsledky testování kolimační sestavy fixních clon 1x0,25mm. Clona 1mm byla orientována horizontálně.

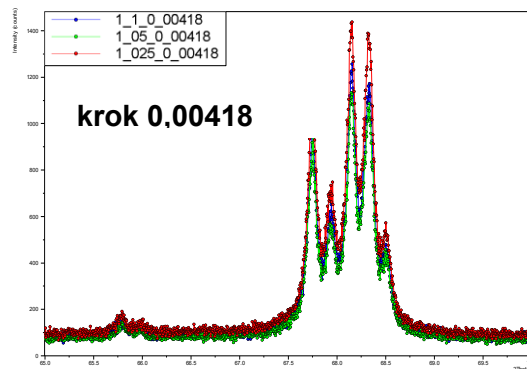
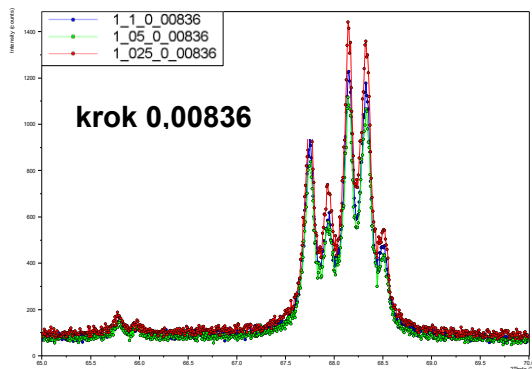
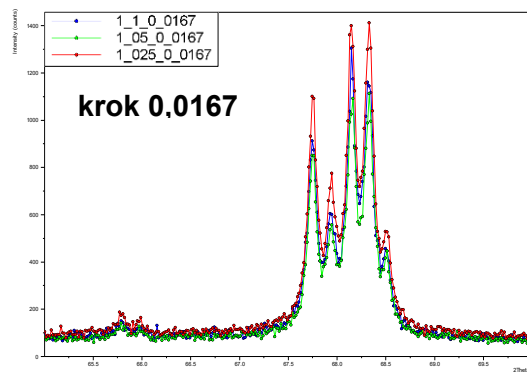
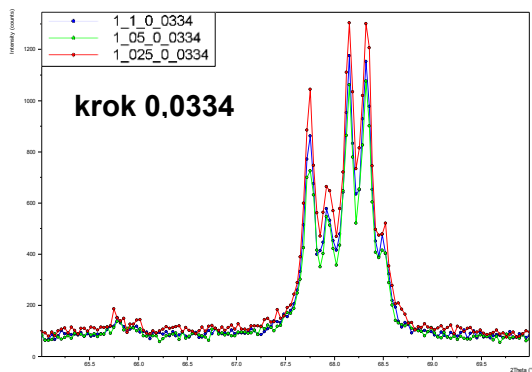




Ukazuje se, že orientační data lze nasnímat již při akvizičním čase 20s/krok. Velmi dobrá separace linií nastává při čase od 100s výše, nejslabší difrakce se objevují od 200s, čas 1000s je již příliš dlouhý.

Dále byl testován vliv velikosti kroku, byly postupně použity kolimační clony 1x1mm, 1x0,5mm, 1x 0,25mm. Clona 1mm byla orientována horizontálně. Akviziční čas pro sestavu 1x1mm byl 50s/krok, pro 1x0,5mm 100s a pro 1x 0,25mm 200s. Výsledky uvádí tabulka:

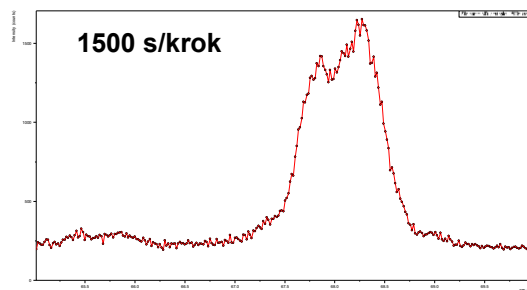
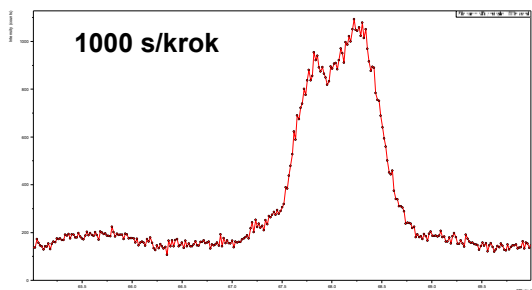


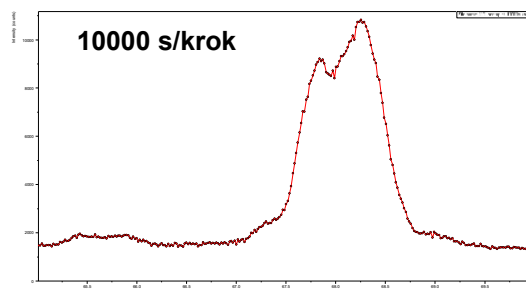
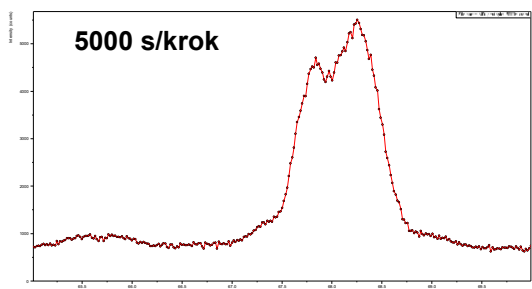
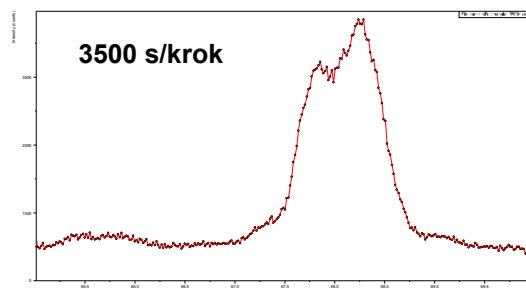
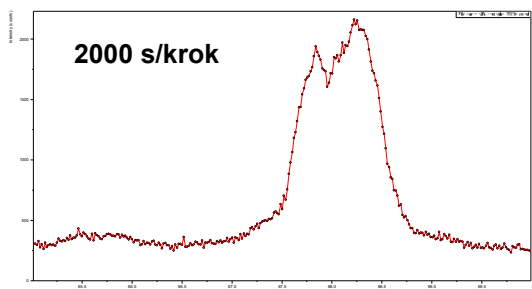


Za prvou použitelnou velikost kroku lze považovat $0,0501^\circ$, nejslabší difrakce se objevují spolehlivě od velikosti $0,0167^\circ$, krok jemnější než $0,00836^\circ$ se jeví jako zbytečný. Při čase kroku 50/100/200s vychází celková doba expozice u záznamu v rozsahu $5 - 80^\circ$ a kroku $0,0167^\circ$ na 30/60/121 minut, což lze ještě považovat za přiměřené, zejména bereme-li kolimátor jako náhradu mikrodifrakce pro větší plochy. V případě časové tísně lze pro rychlou identifikaci zvolit i časy kratší.

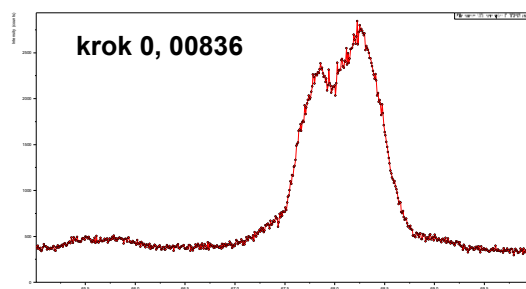
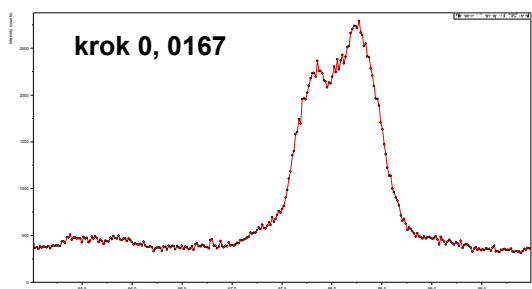
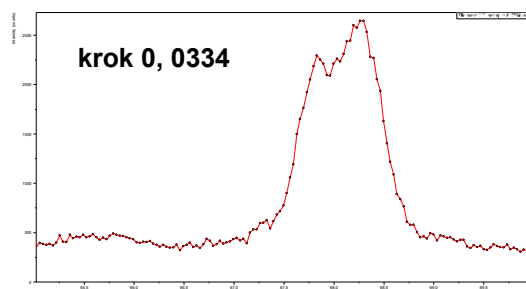
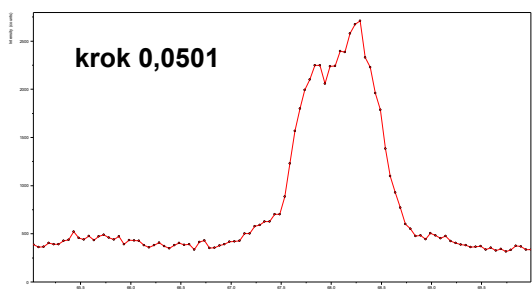
2.3.3 Odrazová geometrie - mikrodifrakce

Bylo použito standardní uspořádání, vzorek standardu NIST 676A byl justován na bezdifrakční podložku síly 2 mm. Ukázalo se, že ve vyšších úhlových oblastech není mikrodifrakční uspořádání schopné rozlišit jednotlivé difrakce křemenného pentapletu, ani při čase 10000 s/krok a velmi malém kroku:





Z výsledků je patrné, že extrémní délky času načítání nevedou k zisku výrazněji kvalitnějších dat. Jako únosný kompromis se jeví časy okolo 2000 s/krok. Časy kratší jsou již zašuměné.



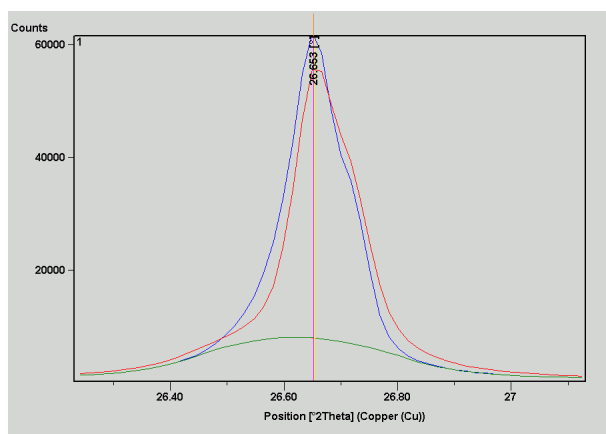
Jako dostatečný se jeví krok 0,0167°, pro který při výše zjištěném čase okolo 2000 s vycházejí expoziční doby do 24 hodin a signál má dostatečný odstup od šumu.

2.4 Testování dlouhodobé reprodukovatelnosti měření

Z hlediska zásad správné laboratorní praxe je u analytických zařízení nutné provádět periodické ověřování validity analytických výstupů. Po provedených testech se u rentgenových goniometrů jeví vhodným např. dlouhodobé monitorování pozice maximální difrakce standardní fáze. Pro tyto účely byl zvolen standard křemene (P321), který lze jako sekundární standard navázat např. na standard

NIST 676A, nebo 640D. Použití přímo primárního standardu pro tyto účely není nezbytné, mimo jiné i s ohledem na jeho cenu.

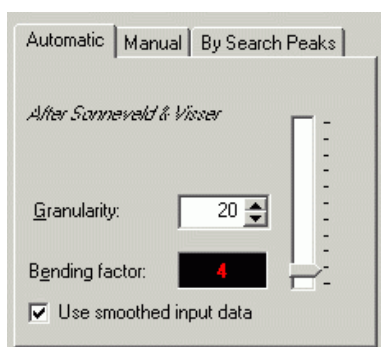
Záznam je snímán v úhlové oblasti 25 - 28° 2theta, Cu lampa, 40kV, 30mA, na bezdifrakční podložce, reflexní uspořádání, automatické divergenční clony s 5mm snímanou plochou, detektor v kontinuálním modu, plná plocha, krok 0,0167°, čas 50s. Pro další operace byl použit SW X'PertHighScore Plus, Release: Version 2.2b.



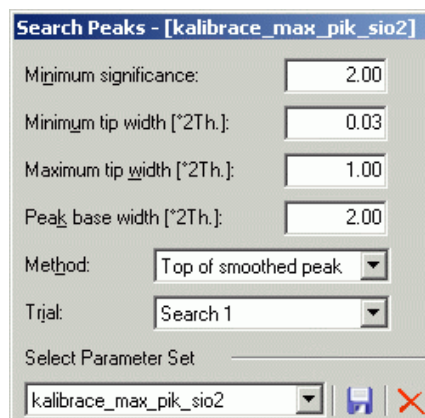
Residue + Peak List	
00-033-1161; Si O2; silica; silica	
01-086-0755; Si O2; quartz	

Obr. 12 měřená maximální difrakce standardu křemene a její profil

Zvolené parametry vyhodnocování jsou uvedeny níže a jsou uloženy jako samostatná konfigurace. Jejich konkrétní hodnoty nemají zásadní význam, musí být ale stále fixní, protože se sleduje dlouhodobý trend.



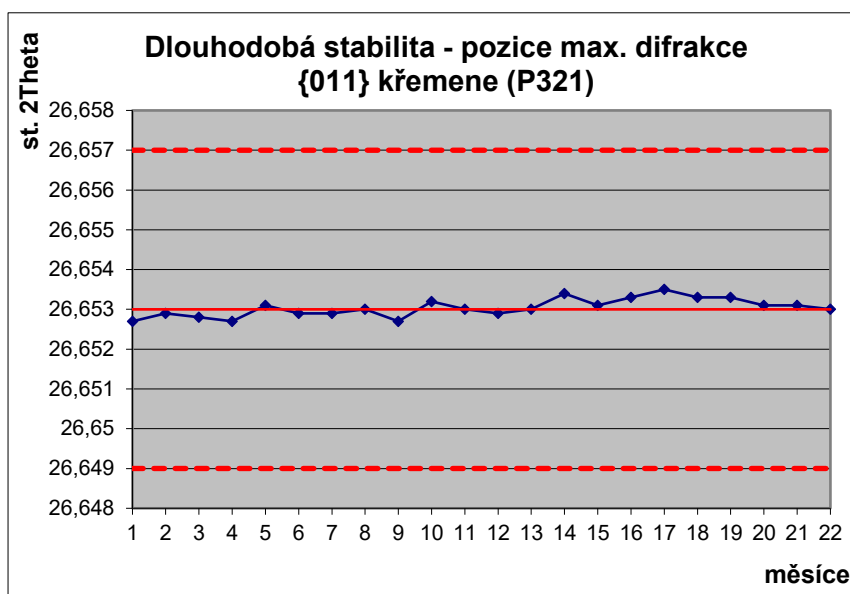
parametry pro odečet pozadí
Obr. 13



parametry pro vyhledání difrakčních pozic

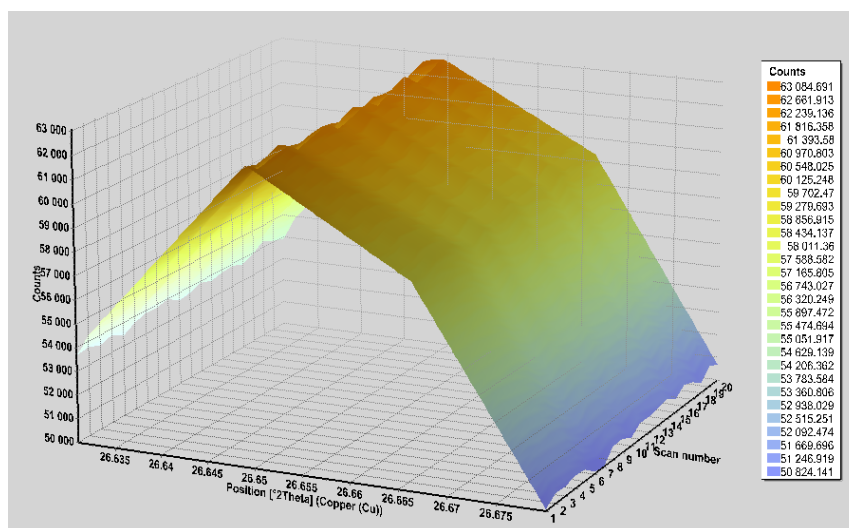
S ohledem na relativní velmi dobrou stabilitu zařízení a reprodukovatelnost byl stanoven interval tohoto testu na jeden měsíc, a tento interval byl zakotven i do standardního operačního postupu pro

zařízení. Testování je prováděno již 22 měsíců a stabilita je velmi dobrá, vezmeme-li v úvahu, že přesnost goniometru na každé ose je 0.001°.



Obr. 14 dlouhodobá stabilita zařízení

Pro následné další případné akce byly stanoveny ve standardním operačním postupu dva intervaly. Prvý „upozornění“ při překročení hodnoty 26,649, resp. 26,657 a druhý pro nutnost recalibrace goniometru 26,643, resp. 26,663. Vysokou stabilitu dokumentuje i 3D profil:



Obr. 15 3D profil vrcholů difrakcí {011} křemene (P321) měřených v průběhu 22 měsíců

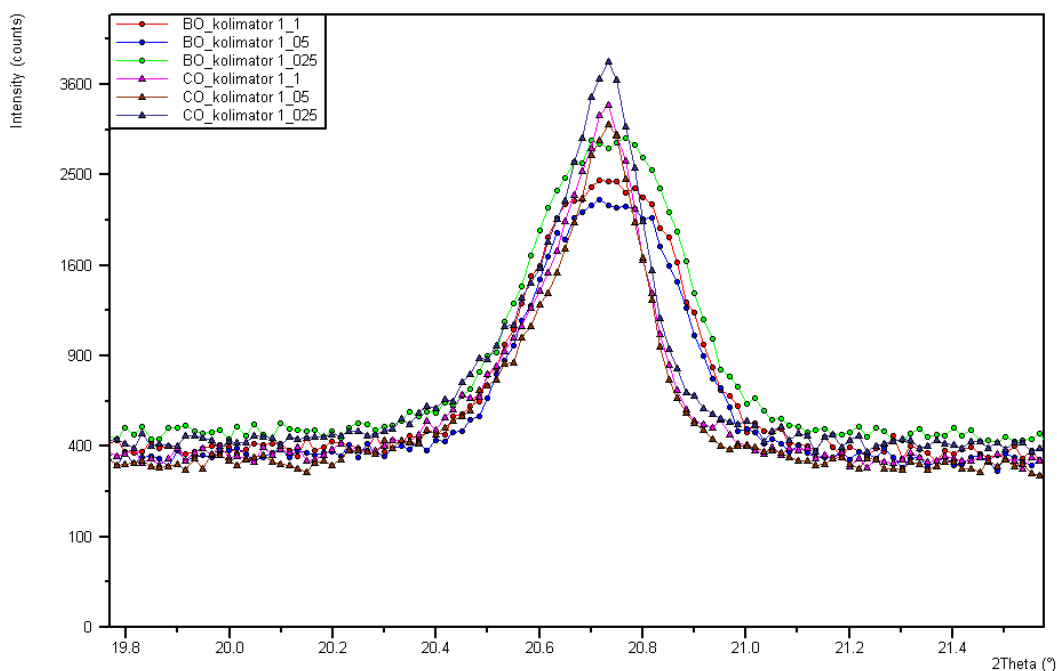
2.5 Testování detekčních limitů fázové analýzy

Pro testy detekčních limitů byly zvoleny různé směsi, mimo jiné i vzorky s obsahem nanočástic. Pro snímání byly použity parametry získané experimenty popsány v předchozí části. Během série experimentů byly optimalizovány i expoziční časy pro sestavy s kolimátorem a automatickými divergenč-

ními clonami, se šířkou štěrbinu 0,5 mm (ekvivalent kolimátoru), jako optimální byly vyhodnoceny parametry:

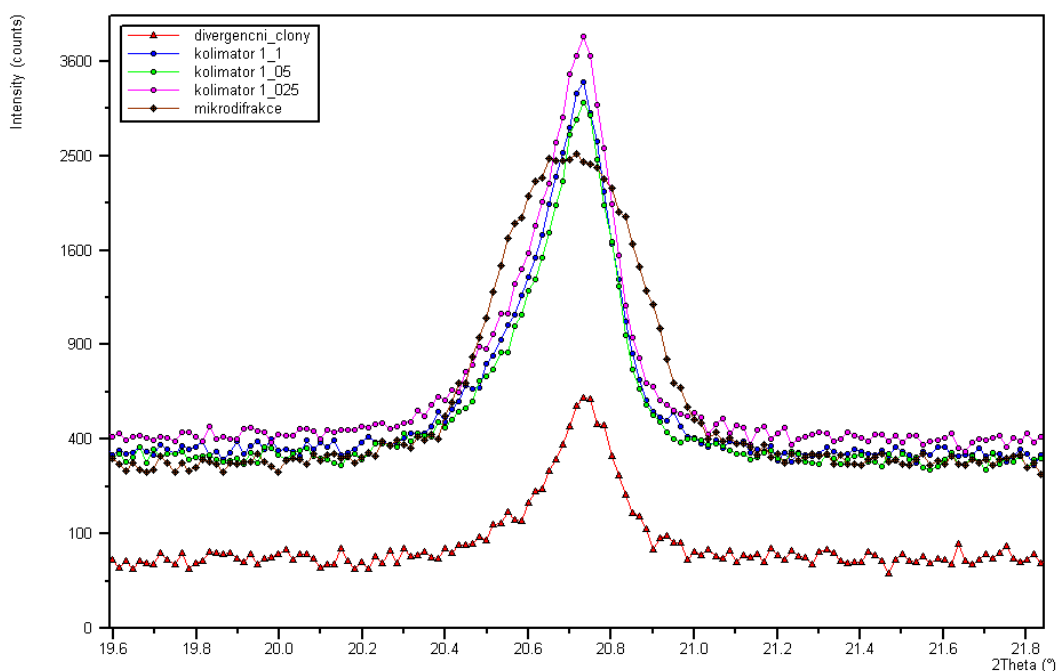
	krok měření [° 2theta]	virtuální čas měření na krok [s]	celkový čas měření pro úhlovou oblast 10-80° 2theta
kolimátor 1 x 1 mm	0.0167	50	30 min.
kolimátor 1 x 0.5 mm	0.0167	100	1 h
kolimátor 1 x 0.25 mm	0.0167	200	2 h, 2 min.
divergenční clony, šířka štěrbinu 0.5 mm	0.0167	50	30 min.

Praktická měření ukázala, že lepších výsledků s kolimátory je dosahováno na čárovém ohnisku, bodové ohnisko vykazuje horší hodnoty celkové intenzity a větší pološířky (FWHM) difrakcí. Difrakční profil z čárového ohniska je mírně asymetrický. Srovnávací měření prokázala také velmi dobrou reprodukovatelnost měření pro určení difrakčních maxim.



Obr. 16 detail difrakčního profilu jedné ze série experimentů – sestava s čárovým (CO) a bodovým (BO) ohniskem lampy, kolimátor se štěrbinami 1x1mm, 1x0,5mm, 1x0,25mm

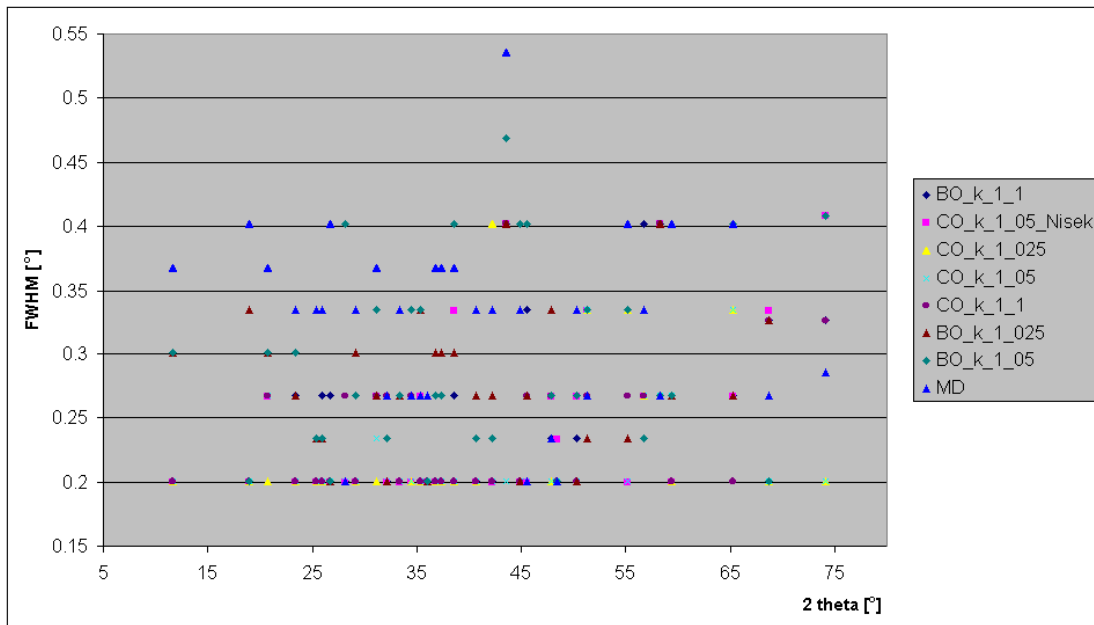
Výše uvedený obrázek dokumentuje větší pološířky (FWHM) u instrumentací s bodovým ohniskem, které se pohybují v tomto případě okolo 0,3° 2theta. U čárového ohniska se pohybují okolo 0,1° 2theta. Mírně asymetrický profil lze korigovat profilovým fitováním.



Obr. 17 porovnání difrakčního profilu mikrodifrakce (bodové ohnisko), sestav s kolimátorem a automatické divergenční clony (štěrbina 0,5 mm)

Provedené experimenty prokázaly, že sestava s automatickými divergenčními clonami s velikostí štěrbin 0,5 mm dává pro identický vzorek horší intenzity, než sestavy s kolimátorem (při stejné velikosti kroku a době měření na jeden krok). Intenzity jsou cca 20%, pološířky (FWHM) jsou prakticky identické (pro výše uvedený vzorek okolo $0,1^\circ$ 2theta). Mikrodifrakce dosahuje obdobných intenzit za cenu výrazně delší expozice, hodnoty pološířek (FWHM) jsou okolo $0,36^\circ$ 2theta. Vyšší hodnoty FWHM v mikrodifrakčním záznamu lze vysvětlit podstatně horší fokusací primárního paprsku (respektive se jedná přímo o nefokusující difrakční geometrii), je totiž použito paralelního svazku (detail viz obrázek výše).

Celkový přehled hodnot pološířek difrakcí (FWHM) pro experimenty s bodovým a čárovým ohniskem pro sestavy s kolimátorem (parametry uvedeny výše) a mikrodifrakční kapiláru (pouze bodové ohnisko) uvádí následující graf (směsi sádrovce s nanočásticemi Co_3O_4 , CO - čárové ohnisko, BO - bodové ohnisko, k – kolimátor, následuje číselné označení velikosti štěrbin, MD – mikrodifrakce):

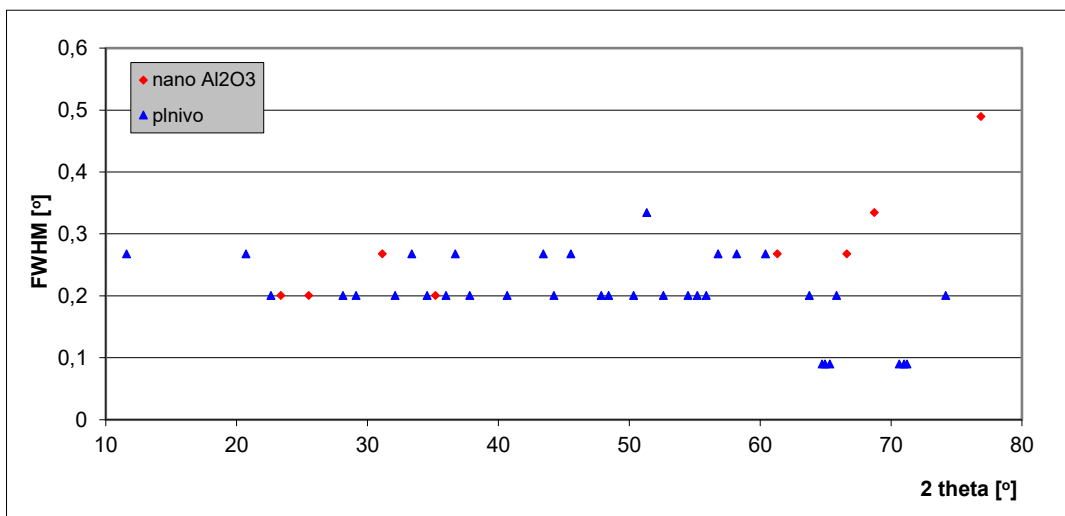


Obr. 18 celkové porovnání hodnot pološířek difrakcí (FWHM) pro sestavy s kolimátorem a mikrodifrakci

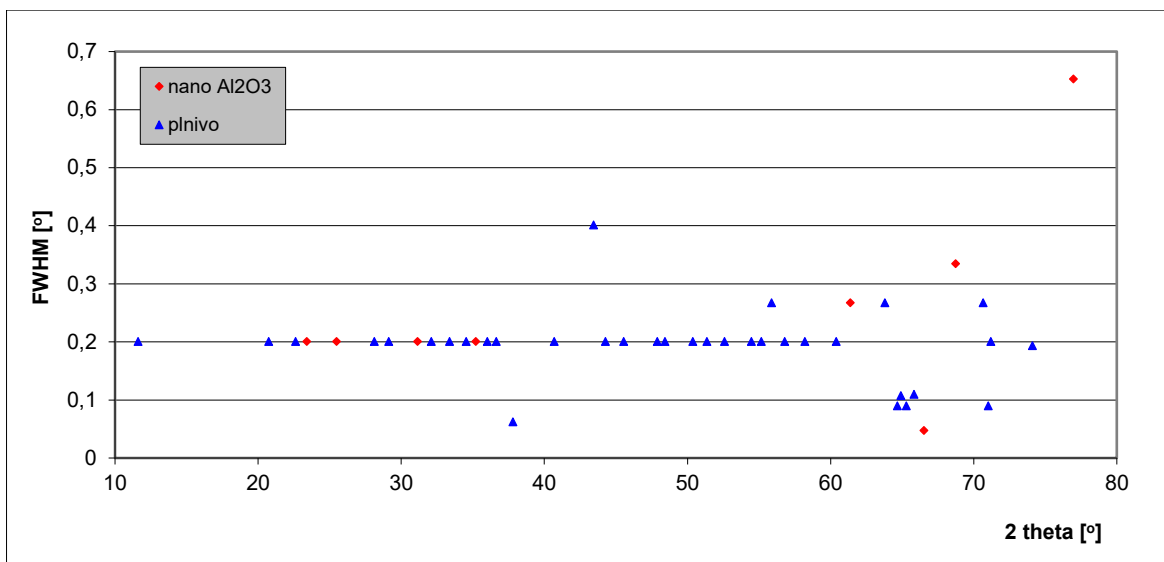
Z těchto experimentů bylo zjištěno, že hodnoty pološířek výrazně nevybočují pro testované instrumentace z hodnot dosahovaných ve standardním uspořádání pro práškovou analýzu.

Dále byly u sérií experimentů s nanomateriály sledovány hodnoty pološířek (FWHM) odděleně pro difraktující plniva použitá ve směsích (velikost zrn 10 – 30 μ m) a pro vlastní nanočástice s cílem zjištění rozdílů (očekávané rozšíření difrakcí vzhledem ke zmenšující se velikosti monokrystalových domén).

Grafy dokumentují hodnoty pološířek difrakcí (FWHM) pro nanočástice Al₂O₃ (velikost 180 - 300nm) pro sestavu s kolimátorem 1x0,25mm a pro sestavu s automatickými divergenčními clonami (velikost štěrbin 0,5mm):

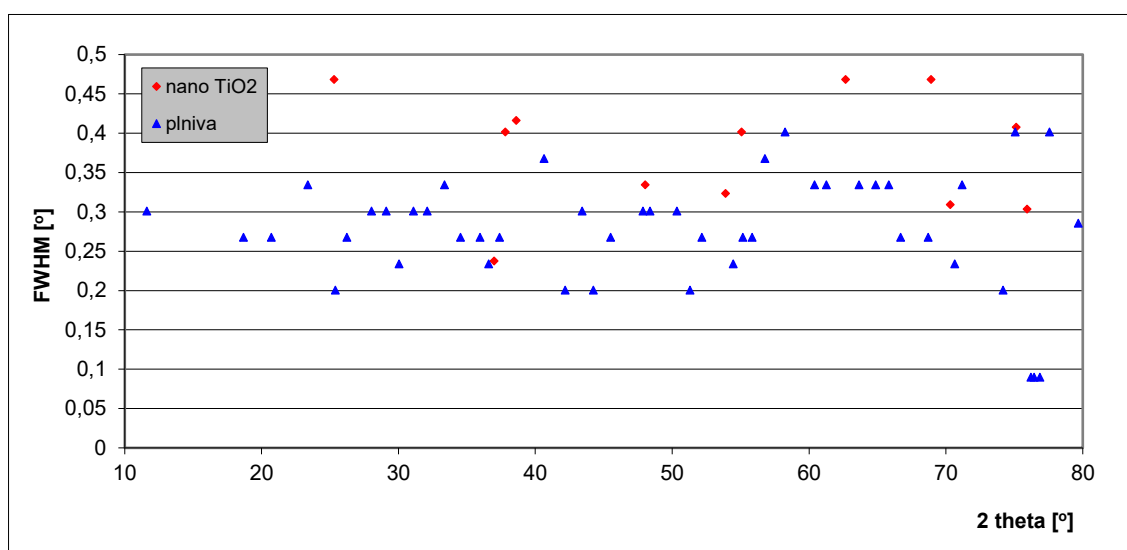


Obr. 19 hodnoty FWHM pro směs nanočástic Al₂O₃ (180 - 300 nm) a plniva s velikostí zrn 10 - 30 μ m, kolimátor 1x0,25mm, čárové ohnisko



Obr. 20 hodnoty FWHM pro směs nanočástic Al₂O₃ (180 - 300 nm) a plnivo s velikostí zrn 10 - 30μm, automatické divergenční clony, velikost štěrbin 0,5mm, čárové ohnisko

Níže uvedený graf porovnává hodnoty pološířek difrakcí (FWHM) pro menší nanočástice TiO₂ - velikost 8 - 25nm, a plnivo velikosti zrn 10 - 30μm, pro sestavu s automatickými divergenčními clonami (velikost štěrbin 0,5mm):



Obr. 21 hodnoty FWHM pro směs nanočástic TiO₂ (8 - 25nm) a plnivo s velikostí zrn 10 - 30μm, automatické divergenční clony, velikost štěrbin 0,5mm, čárové ohnisko

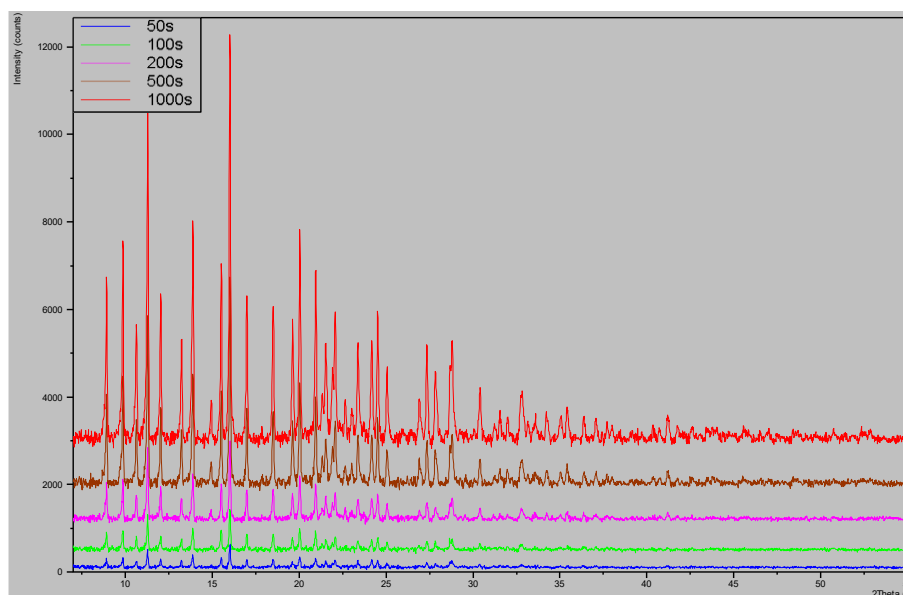
Výše uvedené grafy dokumentují příklady ze sérií provedených experimentů, z jejich výsledků vyplývá, že k určitému rozšíření pološířek difrakcí (FWHM) u měřených nanočástic dochází, ale hodnoty nevybočují z parametrů potřebných pro bezproblémovou fázovou identifikaci.

2. 6 Testování vhodnosti jednotlivých konfigurací pro organické fáze

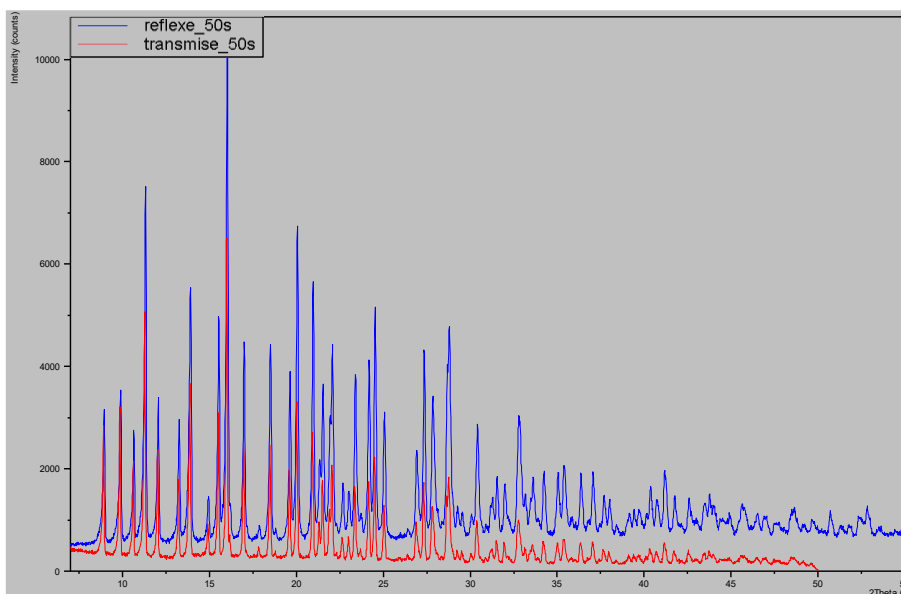
Pro tyto testy byl využit požadavek analýzy neznámého vzorku, který byl identifikován následně jako tetracyklin hydrochlorid. Jedná se o látku, která velmi bohatě difraktuje v nízkých úhlových rozsazích a proto byla využita k níže uvedeným testům. Byla porovnáována měření v odrazové geometrii na bezdifrakční podložce, transmisi a kapiláře (průměr 0,7 mm). Transmise a reflexe byla měřena s držákem vzorků pro autosampler. Pro snímkování v kapiláře bylo použito fokusační zrcadlo s nastavcem pro snímání v kapiláře. Tabulka uvádí přibližná množství použitého vzorku a časy analýz pro uvedené časy jednoho kroku.

	množství vzorku	doba analýzy
odraz, bezdifr.podl., 50s	0,015 g	27min
průchod, 50s	0,015 g	27min
kapilára, 50s	0,003 g	27min
kapilára, 200s	0,003 g	1hod, 47min
kapilára, 500s	0,003 g	4hod, 28min
kapilára, 1000s	0,003 g	8hod, 55min

Pozn. časy jsou kalkulovány pro identické úhlové rozsahy a stejnou velikost kroku (0,0167°)

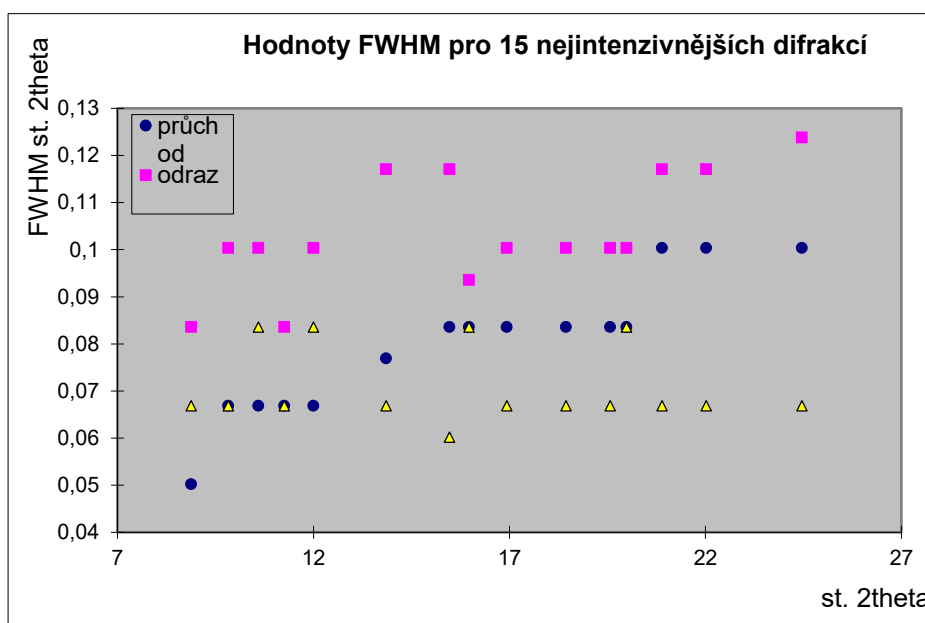


Obr. 22 výsledky pro kapiláru, difraktogramy jsou na ose Y posunuty, takže tato je relativní. Nulový posun má záznam 50s



Obr. 23 výsledná spektra pro reflexní a transmisi geometrii, reflexní záznam, je opět na ose Y posunut.

Dále byly porovnány hodnoty pološírek difrakcí (FWHM) pro 15 maximálních difrakcí v kapilárách různých průměrů, ostatní parametry experimentu byly identické (krok 0,0167°, 50s načítání na kroku, kontinuální mód detektoru):



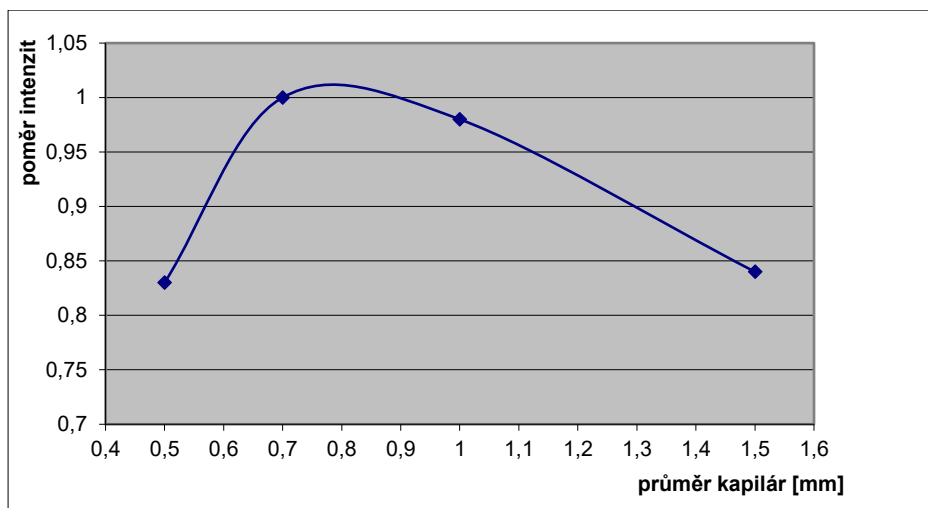
Obr. 24 hodnoty FWHM pro 15 nejintenzivnějších difrakcí

	průměrná hodnota FWHM z 15 maximálních difrakcí
kapilára 0,5 mm	0,06203
kapilára 0,7 mm	0,06643
kapilára 1,0 mm	0,07024
kapilára 1,5 mm	0,07956
odraz, bezdifr.podl.	0,10595
průchod	0,07916

Potvrdilo se očekávání, že kapilára má velmi dobré hodnoty FWHM a je velmi vhodná pro odlišení složitých směsí, další výhodou je potřeba velmi malého množství vzorku. Nevýhodou je složitější instrumentace, potřeba justace kapiláry na goniometrické hlavičce, delší potřebný čas na expozici, protože čas 50s dává velmi slabý signál, a nemožnost použití autosampleru, takže toto uspořádání je spíše pro nestandardní vzorky.

Pro testované průměry kapilár byl vypočten poměr intenzit - byly spočítány výšky 15 maximálních difrakcí (cps) a normalizovány na hodnotu 1 pro kapiláru 0,7 mm. Výsledky uvádí tabulka a graf:

	poměr intenzit z 15 max. difrakcí
kapilára 0,5 mm	0,83
kapilára 0,7 mm	1,00
kapilára 1,0 mm	0,98
kapilára 1,5 mm	0,84
odraz, bezdifr.podl.	2,09
průchod	1,25



Obr. 25 závislost FWHM na průměru kapiláry - nejlepší poměr vykazují kapiláry průměru 0,7 a 1 mm.

Vzhledem k tomu, že při těchto experimentech bylo získáno relativně velké množství dat, bylo využito k testům identifikace fází dvou principiálně odlišných databází ICDD – klasické PDF-2 (Release 2004) a nových relačních databází PDF-4 (PDF-4+ 2010 RDB a PDF-4 Organics 2011 RDB). Experimenty byly provedeny jak s nevyhodnocenými daty (porovnávaly se profily), tak i s vyhodnocenými pozicemi difrakcí. Vyhledání přítomných fází bylo provedeno Search-Match algoritmem (software HighScore Plus Release: Version 2.2b). Bylo hodnoceno pořadí fáze v kandidátech a uváděné skóre (tedy zjednodušeně kvalita shody analyzované fáze se standardem):

	PDF-2 Release 2004				PDF-4 Organics 2011 RDB			
	Peak&Profile Data		Profile Data		Peak&Profile Data		Profile Data	
	pořadí	skóre	pořadí	skóre	pořadí	skóre	pořadí	skóre
odraz, bezdifr.podl., 50s	1	61	1	81	1	62	1	81
průchod, 50s	1	65	1	81	1	65	1	81
kapilára, 50s	3	33	18	24	10	23	3	32
kapilára, 200s	2	42	8	38	3	34	1	38
kapilára, 500s	1	43	3	43	1	36	2	55
kapilára, 1000s	1	50	1	47	1	50	1	59

Výsledky potvrdily, že pro snímkování v kapiláře jsou nutné delší expoziční časy, zajímavé je, že výsledky nových relačních databází nejsou výrazněji odlišné od klasické PDF-2, nicméně přesnější závěry si vyžadují ještě komplexnější porovnání.

2.7 Velikost krystalových domén

Protože při experimentech s nanočásticemi bylo získáno velké množství dat, byl proveden test s výpočtem velikosti částic s XRD záznamů. Velikost částic byla již dříve změřena pomocí obrazové

analýzy NIS Elements AR (LIM Praha) z obrazových dat získaných na HRTEM JEOL JEM 3010 s urychlovacím napětím 300 kV (LaB6 katoda, bodové rozlišení 1.7Å). Obrazová dokumentace byla pořízena na CCD kameře s rozlišením 1024x1024 bodů se programovým vybavením Digital Micrograph, operátor Mariána Klementová (ÚACH AVČR) a na autoemisním elektronovém mikroskopu Tescan Lyra 3 (FESEM), režim TE/STEM (autor této práce). U těchto částic je možné předpokládat, že jejich velikost odpovídá velikosti krystalitů. Pro výpočet byla použita Williamsonova-Hallová metoda (W-H). Tato kalkulace byla provedena Janem Krčmářem (v současné době Rheinmetall AG, Německo).

Rozšíření difrakčního maxima (fyzikální profil) je způsobeno jednak velikostí krystalitů a jednak mikropnutím (pnutí způsobené mřížovými defekty) v krystalitech. Tradiční integrální analýza je založená na známé Sherrerově formuli nebo na Williamsonově-Hallově metodě.

Rozšíření difrakčních maxim je Fourierovou transformací spojeno s velikostí krystalitů. Z geometrického faktoru malého krystalitu se dá odvodit Sherrerův vztah:

$$2w_{\text{var}} = \frac{k \cdot \lambda}{L \cos \theta},$$

kde θ je difrakční úhel, k je konstanta závislá na tvaru krystalitu blízká jedné, L je „rozměr“ krystalitu ve směru difrakčního vektoru a $2w_{\text{var}}$ představuje tu část úhlového rozšíření difrakčního maxima v polovině výšky (FWHM), která je způsobena vlivem velikosti krystalitů. Mikroskopické deformace (mikropnutí) se také projevují rozšířením difrakčních profilů (na rozdíl od makropnutí, které se projevují posunem polohy maxima oproti tabulkové hodnotě). Zavedeme relativní mikroskopickou deformaci vztahem:

$$e = \frac{\Delta d}{d},$$

kde Δd je poloviční šířka distribuční funkce hodnot mezivinných vzdáleností a d je nejčtenější hodnota pro daný systém hkl. Pokud předpokládáme, že jednotlivé vlivy způsobují rozšíření difrakčního maxima ve tvaru Lorentzovy křivky, tak můžeme zkonstruovat tzv. Williamsonův-Hallův graf, kdy na osu x vyneseme veličinu $\sin \theta$ a na osu y veličinu:

$$\frac{2w \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \frac{4e}{\lambda} \sin \theta,$$

a to pro všechny naměřené difrakce hkl. Proložením přímky v tomto grafu můžeme od sebe separovat vliv velikosti krystalitů a mikropnutí na rozšíření difrakčních maxim. Podrobnější rozbor ukazuje, že pokud použijeme W-H vztah, pak korektní fyzikální interpretace velikosti krystalitů L je problematická. Tato hodnota není jednoduše spojená s „optickou“ velikostí krystalitů a představuje „objemově-vážený“ rozměr krystalitů.

W-H metoda má několik nedostatků:

Reálné polykrystaly obsahují krystality různých velikostí i tvarů. To ovlivňuje tvar a šířku všech difrakčních profilů. Pro jednoduché tvary krystalitů může být v principu určen tvar a distribuční funkce velikosti, ale na toto nestačí pouze integrální metody.

V rovnicích se vyskytuje maximální napětí, které souvisí s lorentzovským rozšířením profilů. Toto je ale opět jen přiblížení, ve spoustě případů je rozšíření díky napětí jiného tvaru než gaussovské, lorentzovské či jejich kombinace.

Rozložení bodů v WH grafu nemusí splňovat lineární závislost – vliv anizotropie mikropnutí (je možné odstranit tzv. modifikovaným Williamsonovým-Hallovým grafem).

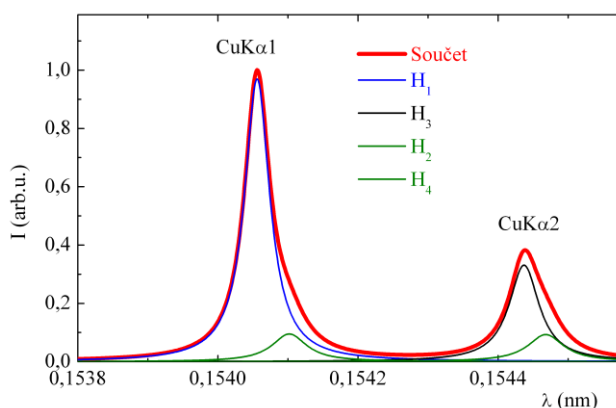
2.7.1 Analýza difrakčních maxim

Naměřený difrakční profil H je konvolucí fyzikálního profilu F a přístrojového profilu P . Přístrojová funkce P je konvolucí spektrálního profilu rentgenky W a funkce G , která v sobě zahrnuje geometrické parametry měřícího zařízení vedoucí k rozšíření difrakcí. Naměřený difrakční profil H pak lze popsat funkcí:

$$H = (W * G) * F + \text{pozadí} = P * F + \text{pozadí},$$

kde $*$ značí konvoluci. Abychom získali informaci o velikosti a napětí v krystalitech, je nutné z naměřeného profilu odseparovat přístrojové rozšíření.

Spektrální profil W závisí na použité rentgence. Z obrázku spektra Cu rentgenky je zřejmé, že rozšíření difrakčního maxima budou způsobovat pouze dvě čáry mědi $\text{CuK}\alpha_1$ a $\text{CuK}\alpha_2$, neboť zbylé čáry mají příliš odlišné vlnové délky. S rostoucím úhlem θ úhlová vzdálenost těchto čar roste a pokud není fyzikální rozšíření příliš velké, jsou v měření rozlišitelné.



Obr. 26 spektrum měděné rentgenky

Funkci G , která v sobě zahrnuje geometrické parametry měřícího zařízení vedoucí k rozšíření difrakcí, lze určit z měření primárního svazku. Pro zjednodušení je možné profil primárního svazku nahradit Gaussovou funkcí stejné šířky FWHM. V tomto případě byla šířka FWHM primárního svazku $0,05^\circ$ ve 2θ .

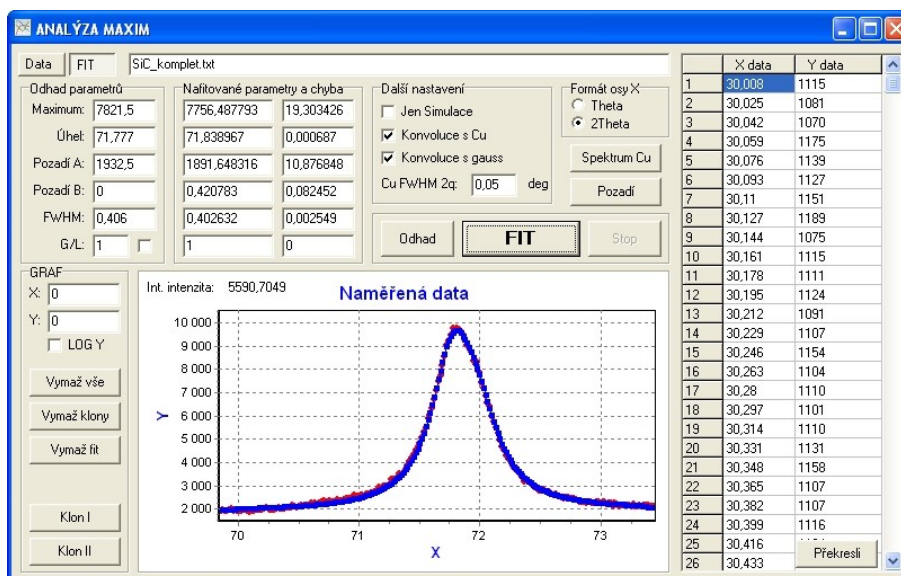
Přístrojová funkce P je konvoluována s Lorenzovou funkcí představující fyzikální profil F :

$$F = I \frac{w^2}{w^2 + (\theta_F - \theta)^2},$$

kde w je hledané fyzikální rozšíření (HWHM), I je výška a θ_F poloha maxima Lorenzovy funkce. Posledním hledaným parametrem je pozadí, které v použitém programu může být buď konstantní nebo lineárně rostoucí (klesající). Postup výpočtu můžeme shrnout do několika bodů:

- přepočtení spektra do škály úhlů θ pro danou difrakci.
- konvoluce přepočteného spektra s profilem primárního svazku – přístrojová funkce P .

- fitování konvoluce přístrojové funkce P s Lorentzovou funkcí představující fyzikální rozšíření F na naměřenou křivku s cílem minimalizace sumy čtverců odchylek výsledné konvoluce a naměřené křivky. Z fitu obdržíme parametry Lorentzovy funkce - zejména šířku FWHM a polohu v θ .



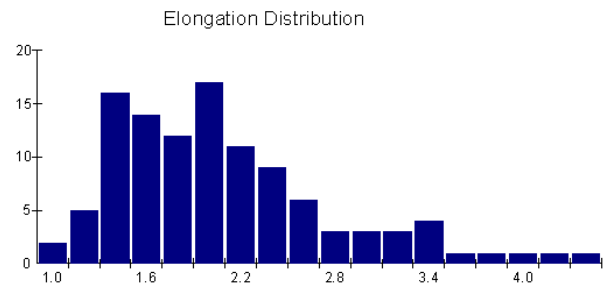
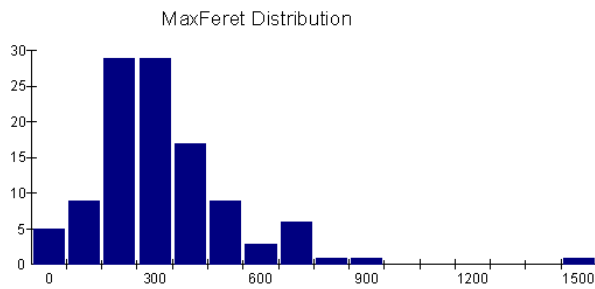
Obr. 27 ukázka fitu maxima SiC 311 programem Analýza maxim

Výsledky shrnuje tabulka 1:

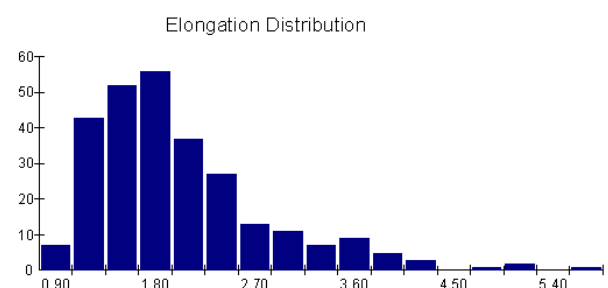
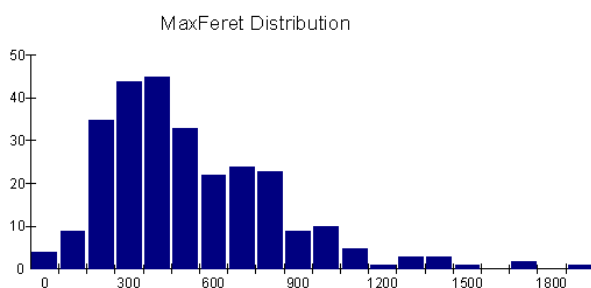
Tabulka 1 – zjištěné velikosti krystalových domén

Vzorek	Energie [eV]	Krystality [nm]	Chyba [nm]
TiO2	8048	19	0
SiC	8048	32	11
SnO2	8048	48	3
BaCO3	8048	91	10
Al2O3	8048	100	4
Bi2O3	8048	106	4
Co3O4	8048	120	8

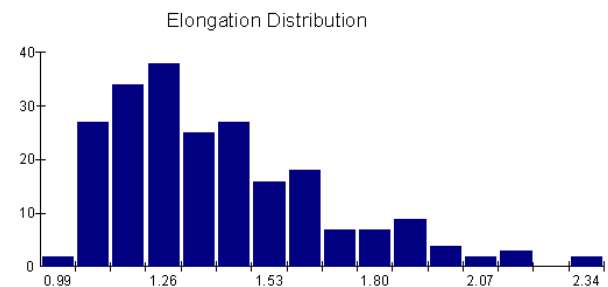
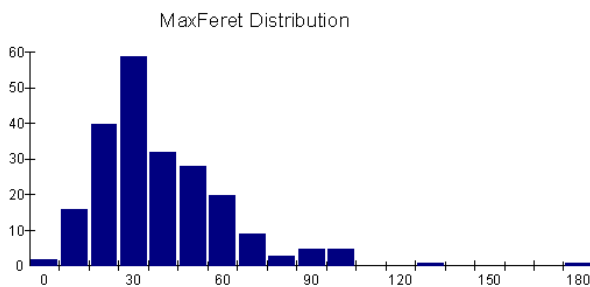
Výsledky z dat obrazové analýzy uvádí tabulka 2 a grafy:



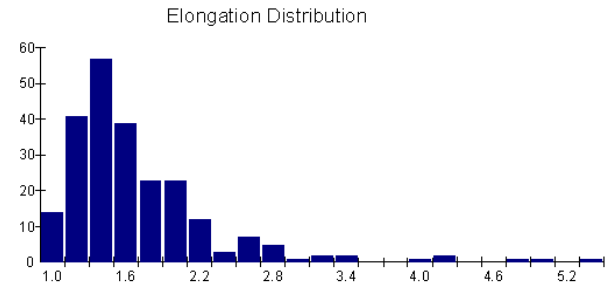
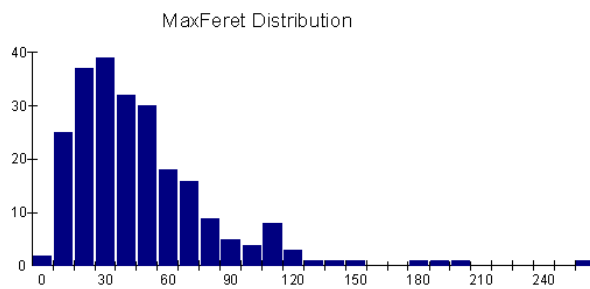
Distribuce vybraných parametrů částic BaCO₃, dokumentace HRTEM



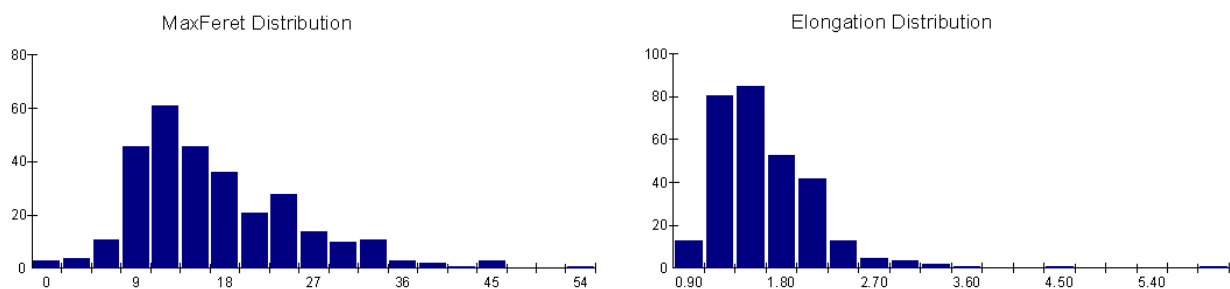
Distribuce vybraných parametrů částic BaCO₃, dokumentace TE/STEM



Distribuce vybraných parametrů částic SiC, dokumentace HRTEM



Distribuce vybraných parametrů částic SnO₂, dokumentace HRTEM



Distribuce vybraných parametrů částic TiO₂, dokumentace HRTEM (osa X [nm], osa Y četnost)

Obr. 28

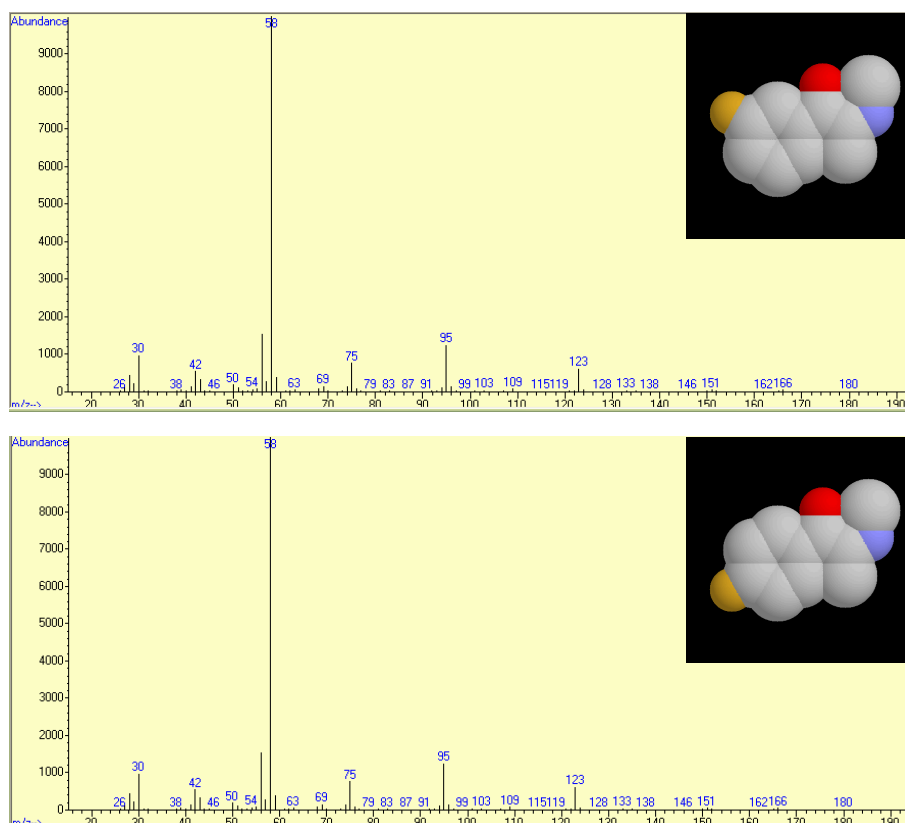
Tabulka 2 – zjištěné velikosti částic pomocí obrazové analýzy

[nm]	HRTEM	HRTEM	TE/STEM	HRTEM	HRTEM	HRTEM	FESEM	HRTEM	HRTEM
	Al ₂ O ₃	BaCO ₃	BaCO ₃	Co ₃ O ₄	SiC	Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	SnO ₂	TiO ₂
EqDiameter									
Median	248.9	236.4	336.8	119.4	32.1	170.2	162.1	31.5	12.3
σ (směr.odchylka)	65.4	86.2	86.4	32.3	7.7	37.7	82.0	12.7	5.5
Perimeter									
Median	912.1	844.5	1234.4	418.3	107.7	570.9	525.6	114.4	42.7
σ	652.3	580.4	830.9	291.1	77.7	214.7	270.0	115.5	23.6
Length									
Median	320.8	315.0	429.0	151.5	39.1	196.6	183.3	42.1	15.6
σ	268.7	252.9	354.3	105.6	31.8	71.1	94.3	49.7	9.7
MaxFerret									
Median	324.9	335.6	502.4	154.2	39.1	196.6	183.3	44.8	16.7
σ	222.1	208.0	316.6	107.5	23.5	70.0	92.2	35.7	8.5
MinFerret									
Median	200.7	166.5	237.1	113.3	28.9	151.5	149.5	24.2	10.1
σ	145.9	88.7	137.0	72.6	16.0	67.6	77.4	22.4	4.6
Circularity									
Median	0.7	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0	0.8	0.8
σ	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Elongation									
Median	1.6	2.1	2.0	1.4	1.4	1.2	1.2	1.6	1.6
σ	0.7	0.7	0.8	0.2	0.3	0.2	0.2	0.7	0.5

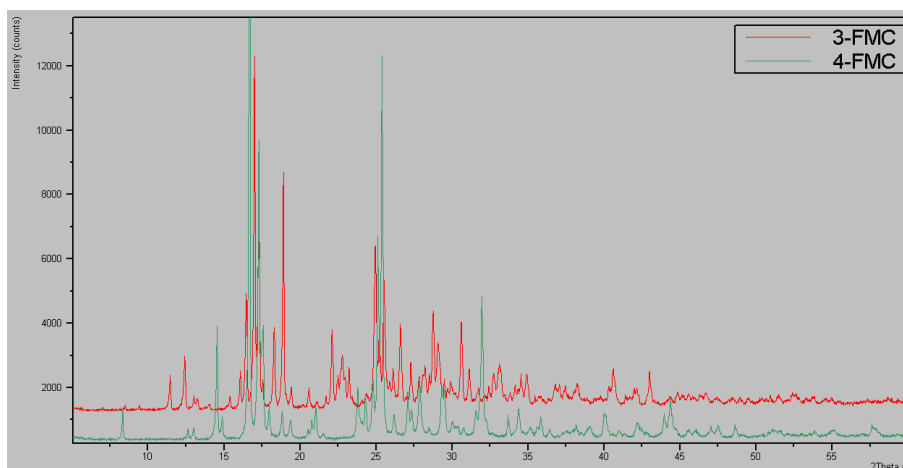
Při porovnání dat je zřejmé, že použitá metoda je vhodná pro částice menší než 100 nm, pro tyto je shoda výsledků velmi dobrá. Pro částice větší než 100 nm jsou výsledky již problematické. Pro exaktní porovnání vy ale bylo nutné provést detailní analýzu monokrystalových domén pomocí elektronové difrakce, či EBSD. Tato otázka bude ještě řešena v budoucnu.

2.8 Příklady využití v znalecké praxi

Jak již bylo uvedeno na začátku, využití rentgendifrakčních práškových metod je ve forenzní oblasti velmi široké. Významný benefit přináší i v oblasti tzv. nových syntetických drog. Jedná se o plně syntetické látky nové generace, které jsou vyráběny s cílem obejít platných zákonů. Návyková látka je v řadě zemí definována v příslušných směrnících taxativně. V případě ČR zákon č. 1671/1998 Sb. ve znění pozdějších předpisů a k němu jsou pravidelně vydávány „Nařízení vlády o seznamech návykových látek“, aktuálně č. 463/2013 Sb., novelizované 242/2018 Sb. Pokud je trh uvedena nová látka, je možné ji zcela legálně prodávat až do doby, než se dostane na novou aktualizaci seznamu. Je zde velký prostor pro chemické inženýrství a před forenzními laboratořemi stojí úkol naprosto přesné identifikace látek. Hlavními skupinami látek jsou Cannabinoidy a Cathinony. V případě analýz narkotik je standardně využívána technika plynové chromatografie s hmotnostní detekcí, která však není schopná identifikovat strukturní isomery – např. 3-FMC (3-fluorometkathinon) a 4-FMC (4-fluorometkathinon). Je možné použít např. Ramanovu spektroskopii, ale zde se často naráží na problém fluorescence. Rentgenová difrakce je schopná tyto látky odlišit zcela průkazně.

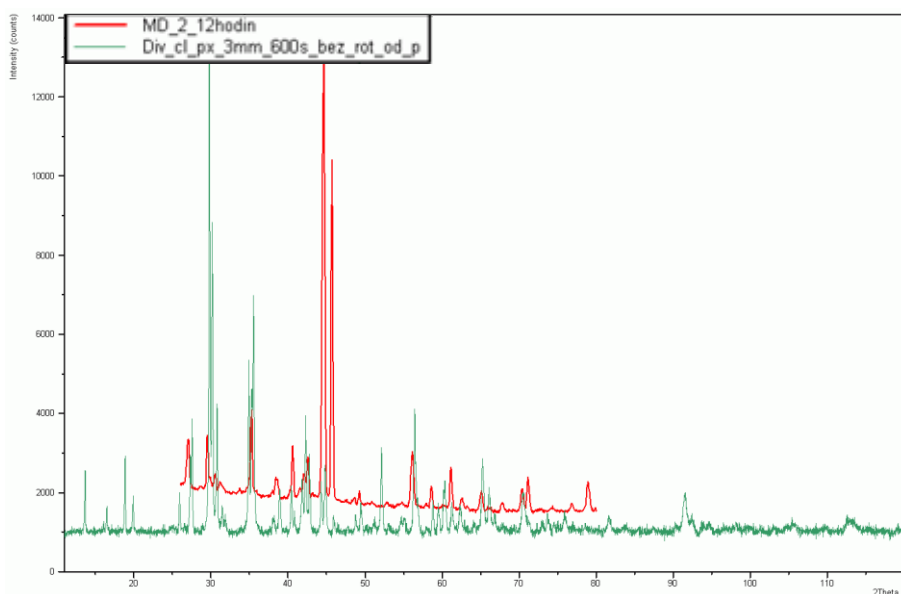


Obr. 29 záznamy z hmotnostního spektrometru pro 3-FMC (3-fluorometkathinon) nahoře a 4-FMC (4-fluorometkathinon), operátor Michael Roman, KU



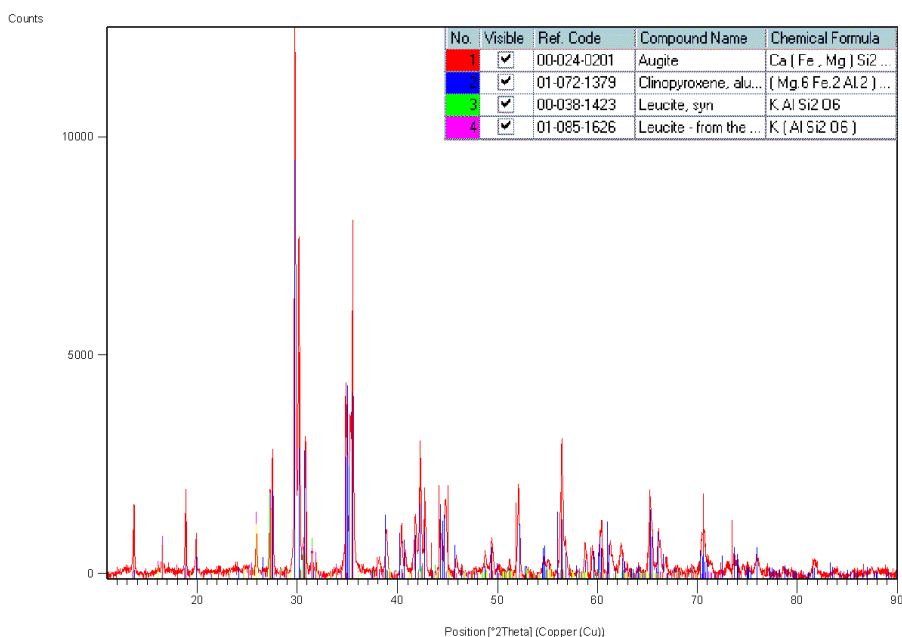
Obr. 30 prášková difrakce identických látek 3-FMC a 4-FMC na systému X'PertPRO, reflexní geometrie na bezdifrakční Si podložce, čárové ohnisko, divergenční clony 5.00 mm, CuK, 40kV/30 mA, Soller slit 0.04 rad., , krok 0.0167

Mikrodifrakční instrumentace nemusí být ale vhodná za všech okolností. Vzhledem k tomu, že svazek z fokusační mikrokapiláry je jen kvaziparalelní, dochází ke změnám intenzit. Takové záznamy poté nejsou příliš vhodné např. pro výpočty struktury. Tato skutečnost byla ověřena i při zpracování vzorku draslíkem bohatých klinopyroxenů z lokality Nkana (Zambie). Mikrodifrakční analýzy primárně provedené na jiném pracovišti dávaly poměrně nevyhodnotitelná data. Proto byl ke spolupráci osloven KU a po seznámení se vzorky byly následně provedeny analýzy s vycloněním primárního svazku kolimátorem, u kterého nedochází ke změnám intenzit. Z nepatrného množství vzorku, který byl vyříznut z homogenní oblasti leštěného nábrusu, byl získán poměrně kvalitní záznam.



Obr. 31 vzorek draslíkem bohatých klinopyroxenů, srovnání mikrodifrakční analýzy provedené na jiném pracovišti (červené záznam) a analýzy s použitím kolimátoru (autor této práce), X'PertPRO, reflexní geometrie na bezdifrakční Si podložce, čárové ohnisko, kolimátor, CuK, 40kV/30 mA, Soller slit 0.04 rad., , krok 0.0167, 610s/krok

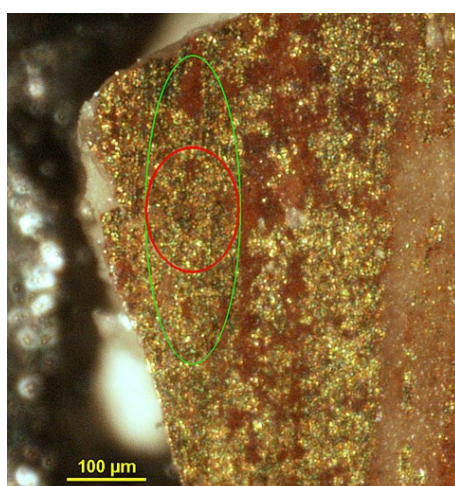
Vyhodnocení fází zachycuje obrázek níže, byly zjištěny fáze pyroxenů a leucitu



Obr. 32 vyhodnocení záznamu s použitím kolimátoru

Analýza tohoto vzorku je uvedena v připojeném článku Ettlér V., Johan Z., Vítková M., Skála R., Kotrlý M., Hablere G., Klementová M.: *Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials. Journal of Hazardous Materials* 221– 222 (2012) 298– 302. 2012.

Mikrodifrakce byla také použita při komplexní fázové analýze barevných vrstev oltáře v kapli hradu Křivoklát (datované 1480–1490). Podrobnější popis je uveden v kapitole 5a připojeném článku Čechák T. *et al.*, 2015. Mikrodifrakce byla použita pro potvrzení zjištěných zrn bismutu. Podmínky: snímáno v úhlu 20 – 80st 2theta, krok 0,0170, 2543s/krok, kontinuální mód, okno detektoru 2,12 st, Soller slit 0.04 rad., bodové ohnisko.



Obr. 33 snímání fragmentu barevné vrstvy s vyznačenými plochami primárního rentgenového záření při úhlu monokapiláry 20 a 60 stupňů, na fragmentu jsou také dobře viditelné reliktové zlaté fólie

Ve spektru byly identifikovány fáze kalcitu, zlata a bismutu (tabulka 3).

Tabulka 3 vyhodnocení mikrodifrakčního záznamu

No.	Ref. Code	Compound Name	ChemicalFormula
1	00-002-0623	Calcite	Ca C O3
2	00-004-0784	Gold, syn	Au
3	01-072-1652	Calcite	Ca C O3
4	01-085-1330	Bismuth	Bi
5	01-085-1331	Bismuth	Bi

No	Pos. [-2Th.]	d-spacing	Matched by	Rel. Int. [%]
1	22.5760	3.93856	01-085-1330; 01-085-1331	3.72
2	23.8574	3.72985	01-085-1330; 01-085-1331	1.02
3	27.2574	3.27183	01-085-1330; 01-085-1331	20.91
4	29.5435	3.02365	00-002-0623; 01-072-1652	75.14
5	31.5414	2.83654	01-072-1652	2.98
6	36.0978	2.48827	00-002-0623; 01-072-1652	13.01
7	37.9844	2.36891	01-085-1330; 01-085-1331	11.40
8	38.2825	2.35115	00-004-0784	37.40
9	39.5294	2.27981	00-002-0623; 01-072-1652; 01-085-1330	29.91
10	43.2916	2.09001	01-072-1652	31.15
11	44.4723	2.03723	00-004-0784, 01-085-1330; 01-085-1331	100.00
12	45.9234	1.97618	01-085-1330; 01-085-1331	3.64
13	47.6031	1.91029	01-072-1652	74.87
14	48.6138	1.87291	00-002-0623; 01-072-1652; 01-085-1330; 01-085-1331	60.60
15	56.0214	1.64156	01-085-1330; 01-085-1331	1.08
16	56.5994	1.62616	01-072-1652	13.67
17	57.4887	1.60311	00-002-0623; 01-072-1652	28.19
18	58.2410	1.58418	01-072-1652	13.61
19	59.5574	1.55227	01-085-1330; 01-085-1331	1.57
20	60.8128	1.52320	00-002-0623; 01-072-1652	27.60
21	61.4413	1.50912	01-072-1652; 01-085-1330; 01-085-1331	20.69
22	63.0934	1.47352	01-072-1652; 01-085-1330; 01-085-1331	8.84
23	64.7300	1.44017	00-002-0623; 00-004-0784; 01-072-1652; 01-85-1330; 01-085-1331	45.05
24	65.7171	1.42091	01-072-1652	22.30
25	69.2134	1.35743	00-002-0623; 01-072-1652	4.73
26	70.3193	1.33876	01-072-1652	7.50
27	70.8284	1.33039	01-085-1330	2.51
28	71.9401	1.31254	01-085-1330; 01-085-1331	1.02
29	72.6474	1.30150	00-002-0623, 01-085-1330; 01-085-1331	3.58
30	72.9856	1.29630	01-072-1652	10.46
31	73.7184	1.28522	01-072-1652;	2.73
32	75.2994	1.26211	01-085-1329	1.46
33	75.6734	1.25680	01-085-1330; 01-085-1331	0.90

34	76.3874	1.24682	01-072-1652; 01-085-1329	3.12
35	77.4035	1.23297	00-004-0784; 01-072-1652	32.47
36	77.5256	1.23032	00-004-0784; 01-072-1652	21.22

Výše uvedený text charakterizuje možnosti aplikací práškových rentgenstrukturních metod ve forenzní oblasti, jako velmi vhodné komplementární metody, která doplňuje chemické mikroanalýzy, nebo analýzy provedené metodami vibrační spektrometrie (FTIR a Raman).

2.9 Připojený článek Ettler V., Johan Z., Vítková M., Skála R., Kotrlý M., Hablere G., Klementová M.: Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 221–222 (2012) 298–302. 2012.

Journal of Hazardous Materials 221–222 (2012) 298–302



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat



Short communication

Reliability of chemical microanalyses for solid waste materials

Vojtěch Ettler^{a,*}, Zdenek Johan^b, Martina Vítková^a, Roman Skála^{a,c}, Marek Kotrlý^d, Gerlinde Habler^e, Mariana Klementová^f

^a Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Charles University in Prague, Faculty of Science, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic

^b Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM), av. Claude Guillemin, 45060 Orléans, Cedex 2, France

^c Institute of Geology of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 269, 165 00 Prague 6, Czech Republic

^d Institute of Criminalistics Prague, P.O. Box 62/KUP, Strojnická 27, 170 89 Prague 7, Czech Republic

^e Department of Lithospheric Research, University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria

^f Institute of Inorganic Chemistry of the AS CR, v.v.i., 250 68 Husinec-Řež, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2011

Received in revised form 3 April 2012

Accepted 6 April 2012

Available online 13 April 2012

Keywords:

Solid speciation

Contaminants

Electron probe microanalysis

FIB-TEM

Slag

ABSTRACT

The investigation of solid speciation of metals and metalloids is required for accurate assessment of the hazardous properties of solid waste materials from high-temperature technologies (slag, bottom ash, fly ash, air-pollution-control residues). This paper deals with the problem of reliability of microanalyses using a combination of electron microprobe analysis (EPMA) and scanning electron microscopy (SEM) only. These methods do not permit to detect nanophases in host-crystals and lead to erroneous interpretation of analytical results, considering the elements of nanophases as belonging to the crystal structure of the main phase. More detailed analysis using transmission electron microscopy (TEM) on foils prepared by focused ion beam (FIB) can be used to solve this analytical problem. In this study, lamellar aggregates of potassium-rich clinopyroxenes were detected in copper smelting slags by a combination of SEM and EPMA. However, FIB-TEM indicated the presence of leucite inclusions (tens to hundreds nm in size) within the clinopyroxene lamellae. Based on examples from smelting slags and other solid waste materials, recommendations for standard SEM and EPMA applications and the need for methods with higher resolution for mineralogical investigation of waste materials are discussed.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The knowledge of detailed mineralogical and chemical compositions of solid phases is crucial for the assessment of hazardous properties in solid waste materials [1]. During the past decade, an increasing number of papers has been devoted to mineralogical investigations of waste materials from numerous high-temperature technologies, including metallurgical slags and mattes [2–13], bottom and fly ashes from municipal solid waste incinerators (MSWI) [14,15] or solid residues from sewage sludge gasification [16]. Scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy dispersion spectrometry (EDS) and electron probe microanalysis (EPMA) are often used to determine the chemical compositions of various phases. The beam size of these techniques is generally close to 1 μm ; however the volume of the analyzed material is generally in the range of several μm^3 according to the analytical conditions (beam current and beam accelerating voltage) and the nature of the specimen [17].

The general formula of the clinopyroxene (Cpx) is $\text{M}_2\text{M}_1\text{T}_2\text{O}_6$, where T is a tetrahedral site occupied mostly by Si and Al, whereas other cations enter the M2 and M1 sites [18 and references therein]. During our recent investigation of copper slags from the Zambian Copperbelt [12], we noticed the presence of potassium-rich Cpx. Potassium with ionic radius of 1.51 Å [19] was thought to be too large to enter the Cpx structure at ambient pressures. At higher pressures (>5 GPa), it was observed that potassium can substitute for Ca^{2+} or Mg^{2+} in the M2 site [18], which is, however, not possible for slags produced at ambient pressures. In this context, we carried out a more detailed study using a combination of other methods with significantly higher spatial resolution (focused ion beam technique coupled to transmission electron microscopy, FIB-TEM). Our data presented in this paper show how tricky the chemical determinations of phases in solid wastes can be, with particular implications and recommendations for the solid speciation of hazardous elements, such as metals and metalloids.

2. Experimental methods

The slag samples came from the Nkana slag dumps in the Zambian Copperbelt (S12°50'20", E 28°12'40") and occurred as heavy and dense fragments up to 7 cm in size of black to gray color. The

* Corresponding author. Tel.: +420 221951493; fax: +420 221951496.
E-mail address: ettler@natur.cuni.cz (V. Ettler).

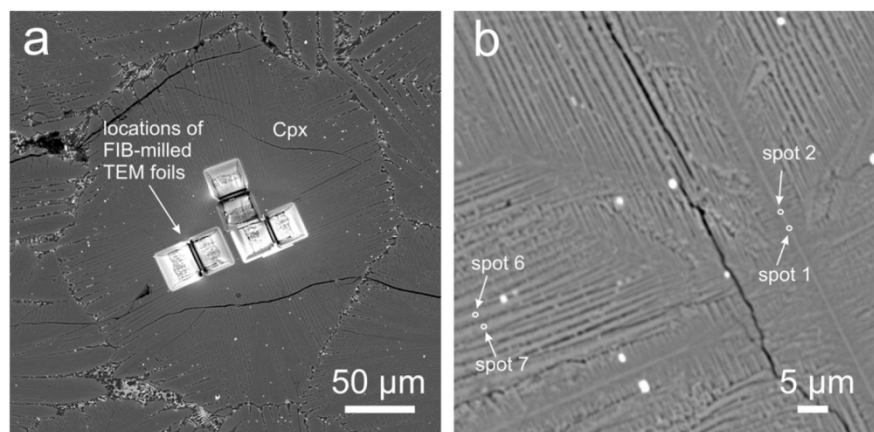


Fig. 1. SEM-BSE (back scattered electron) images (a) of clinopyroxene (Cpx) plumes and (b) zoom on individual Cpx lamellae from the Cu smelting slag with location of several EPMA spots.

samples were prepared as polished thin sections for microscopic observation and electron probe microanalysis. A TESCAN VEGA scanning electron microscope equipped with an Oxford Link X-Max 50 energy dispersion spectrometer at Charles University in Prague (Czech Republic) was used for imaging and semi-quantitative chemical analyses. Quantitative microanalyses were performed using a Cameca SX-100 electron microprobe (EPMA) at the Institute of Geology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague. The following measurement conditions were used for the EPMA of silicate phases: accelerating voltage 15 kV, beam current 4 nA (low current used to avoid volatilization of alkalis), counting time 10 s and spot size 1 μm ; standards used: jadeite, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (Na, K α), quartz, SiO_2 (Si, K α), synthetic Al_2O_3 (Al, K α), sanidine, (K,Na) AlSi_3O_8 (K, K α), diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Ca, K α), rutile, TiO_2 (Ti, K α), hematite, Fe_2O_3 (Fe, K α), Mn–Cr spinel, MnCr_2O_4 (Cr, K α), periclase, MgO (Mg, K α), cobalt metal (Co, K α). Empirical formulae of Cpx were calculated on 4 cations per formula unit and the ferric and ferrous iron contents were estimated assuming charge balance with 6 oxygens per formula unit.

To verify the presence of potassium in the Cpx at higher spatial resolution, three foils for transmission electron microscopy (TEM) have been prepared using a FEI Quanta 3D FEG Dual Beam focused ion beam (FIB) instrument at the Department of Lithospheric Sciences at the University of Vienna (Austria). The instrument is equipped with a Field Emission Gallium source. Platinum was used as deposition material for surface grounding and mounting the foil onto a Cu-grid. Throughout the sputtering and deposition processes, the ion-beam accelerating voltage was 30 kV, whereas successively lower beam currents (ranging from 50 nA to 30 pA) were used for progressive milling steps. Foils with dimensions of $17 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ were cut with a well-defined orientation perpendicular to the Cpx-lamellae. The foils were transferred to a Cu-grid by in-situ lift-out using an Omniprobe 100.7 micromanipulator. Then, the final thinning was performed stepwise using beam currents of 500 pA, 300 pA, 100 pA and finally 30 pA. The final thinned foil area was $13 \mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$ in size and 90–160 nm thick. For subsequent TEM investigations presented in this paper, we used the thinnest area located close to the center of foil #2 with thickness close to 90 nm.

The TEM investigations on FIB-prepared foils were carried out on a JEOL JEM 3010 microscope operated at 300 kV (LaB₆ cathode, point resolution 1.7 Å) with an attached Oxford Instruments energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) at the Institute of Inorganic

Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic. The images were recorded on a CCD camera with resolution of 1024×1024 pixels using the Digital Micrograph software package. The EDS analyses were acquired and treated in the INCA software package. Selected area electron diffraction (SAED) patterns were evaluated using the Process Diffraction software package [20].

3. Results and discussion

Previous studies using powder X-ray diffraction analysis (XRD), EPMA and SEM investigations indicated that Cpx and spinels were the predominant phases in the studied slags, often associated with minor olivine-type phases and leucite [12]. Whereas Cpx and olivines often formed large skeletal or harissitic crystals (up to several hundreds μm in size), leucite and spinels formed globular and well-delimited crystals, generally up to 100 μm in size [12]. In the slag sample, where K-Cpx was detected, Cpx forms approximately 1 mm wide, plume-shaped lamellar aggregates stacked in zones (Fig. 1a). Such spinifex textures indicate the quenching of the slag melt and rapid crystallization of Cpx. Individual Cpx crystallites were approximately 1–2 μm wide (Fig. 1b) and only larger lamellae were selected for the EPMA analyses. The EPMA indicate that the Cpx crystallites are enriched in K (Table 1). The maximum K concentration in Cpx was 2.88 wt% K₂O (corresponding to 0.146 atoms per formula units, *apfu*) in the core of lamellae of the plume-like crystals (spot 2, Fig. 1b). The EPMA of this KCpx yielded the formula $(\text{Ca}_{0.802}\text{K}_{0.146}\text{Fe}^{2+}_{0.030}\text{Na}_{0.020})_{\Sigma 1.000}(\text{Fe}^{2+}_{0.661}\text{Fe}^{3+}_{0.290}\text{Mg}_{0.226}\text{Al}_{0.100}\text{Co}_{0.042}\text{Ti}_{0.018})_{\Sigma 1.000}(\text{Si}_{1.742}\text{Al}_{0.258})_{\Sigma 2.000}\text{O}_{6.000}$.

However, the FIB-TEM investigation showed that Cpx lamellae are intimately associated with leucite (KAlSi_2O_6). Leucite inclusions of variable size (tens to hundreds of nm) and Cpx–leucite intergrowths were not visible on the SEM images, but were detected by TEM coupled to EDS and SAED (Fig. 2). EDS spot analyses as well as X-ray elemental mapping performed on the thinned foils indicate that K is not present in the clinopyroxene crystal structure but is exclusively related to the associated leucite (Fig. 2).

This study indicates that EPMA analyses provided the chemical compositions of Cpx, which are flawed due to the presence of nanometer-size solid inclusions and intergrowths with a K-rich phase (leucite), not clearly detectable during the SEM and EPMA work, but only in FIB-TEM foils (Figs. 1 and 2). Although the areas selected for EPMA looked homogeneous and were larger than the

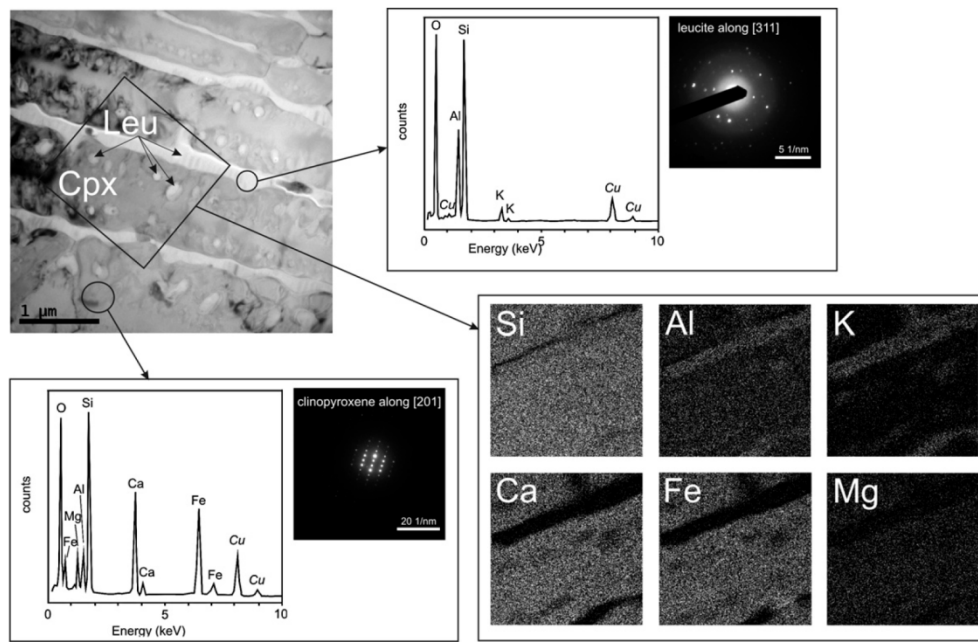


Fig. 2. TEM image of the FIB-prepared foil oriented perpendicular to the Cpx lamellae. The presence of leucite (Leu) trapped within the Cpx can be discerned. The individual phases were identified by SAED and EDS (Cu given in italics, being present in the TEM grid); the X-ray elemental maps show the spatial distribution of the major elements within a given zone.

Table 1

Representative electron microprobe analyses of plume-like clinopyroxenes (in wt% of oxides) and empirical formulae calculated to 4 cations and 6 oxygens per formula unit.

wt%	Spot 2	Spot 23	Range (n = 11)
SiO ₂	43.73	44.54	43.15–44.54
TiO ₂	0.59	0.61	0.54–0.7
Al ₂ O ₃	7.63	7.84	6.42–7.84
Cr ₂ O ₃	<DL	<DL	<DL–0.18
FeO	19.35	18.87	18.54–21.94
MgO	3.81	4.32	3.81–4.79
CoO	1.30	1.29	1.16–1.56
CaO	18.80	19.23	18.8–21.34
Na ₂ O	0.27	0.15	<DL–0.27
K ₂ O	2.88	1.98	0.62–2.88
Total	98.36	98.83	98.36–100.9
T site			
Si	1.742	1.765	1.705–1.765
⁴ Al	0.258	0.235	0.235–0.295
⁴ Fe ³⁺	n.d.	n.d.	n.d.
M1 site			
⁶ Al	0.100	0.132	0.014–0.132
⁶ Fe ³⁺	0.290	0.178	0.177–0.328
Ti	0.018	0.018	0.016–0.021
Cr	n.d.	n.d.	n.d.–0.006
Co	0.042	0.041	0.037–0.050
Mg	0.226	0.255	0.226–0.283
Fe ²⁺	0.325	0.376	0.323–0.400
M2 site			
Fe ²⁺	0.030	0.072	0.030–0.078
Ca	0.802	0.817	0.802–0.908
Na	0.021	0.012	n.d.–0.021
K	0.146	0.100	0.031–0.146

<DL – below detection limit; n.d. – not determined.

beam spot (1 μm), small leucite solid inclusions undetected during standard SEM imaging probably caused high K concentrations in the Cpx compositional data (Table 1). The leucite inclusions may have been invisible in SEM images due to their small grain size or due to their position immediately below the sample surface. In agreement with recently reviewed data on K-bearing clinopyroxene [18], it is improbable that K can enter the Cpx structure at ambient pressures.

Our results have significant implications, especially for the determination of chemical compositions of metal- and metalloid-bearing phases in hazardous waste materials. Standard SEM and EPMA have been routinely used in solid waste characterization over the past two decades. The recent literature contains a large number of papers showing how metals substitute for other cations in the crystalline phases and glass, which are often the predominant constituents of mineral solid wastes. In particular, numerous studies showed that glasses in smelting slags can contain significant amounts of metals. For example, Ettler et al. [2] reported up to 3.72 wt% PbO and 9.80 wt% ZnO in a matrix glass from Pb slags from Pířbram, Czech Republic. Similarly, Piatak et al. [5] showed that interstitial glass in base-metal slags from smelting sites in the U.S.A. can contain up to 5.85 wt% PbO and 4.16 wt% ZnO. However, it is not clear whether these analyses correspond to the actual glass compositions or whether the samples were contaminated by admixtures of metal-rich nanophases. This aspect is very frequent in glasses due to the immiscibility between silicate and sulfide liquids, leading to late solidification of the metal-rich fraction within the residual glass. Another example of Pb smelting slag from Pířbram (Czech Republic) is given to illustrate the difficulties associated with the EPMA reliability in waste characterization (Fig. 3a and b). The SEM microphotograph in backscattered electrons (BSE) shows metallic inclusions, significantly smaller than 1 μm, dispersed in glass (Fig. 3a and b). These can affect the chemical composition of the glass when analyzed by EPMA. Similarly, Seignez et al. [6] reported

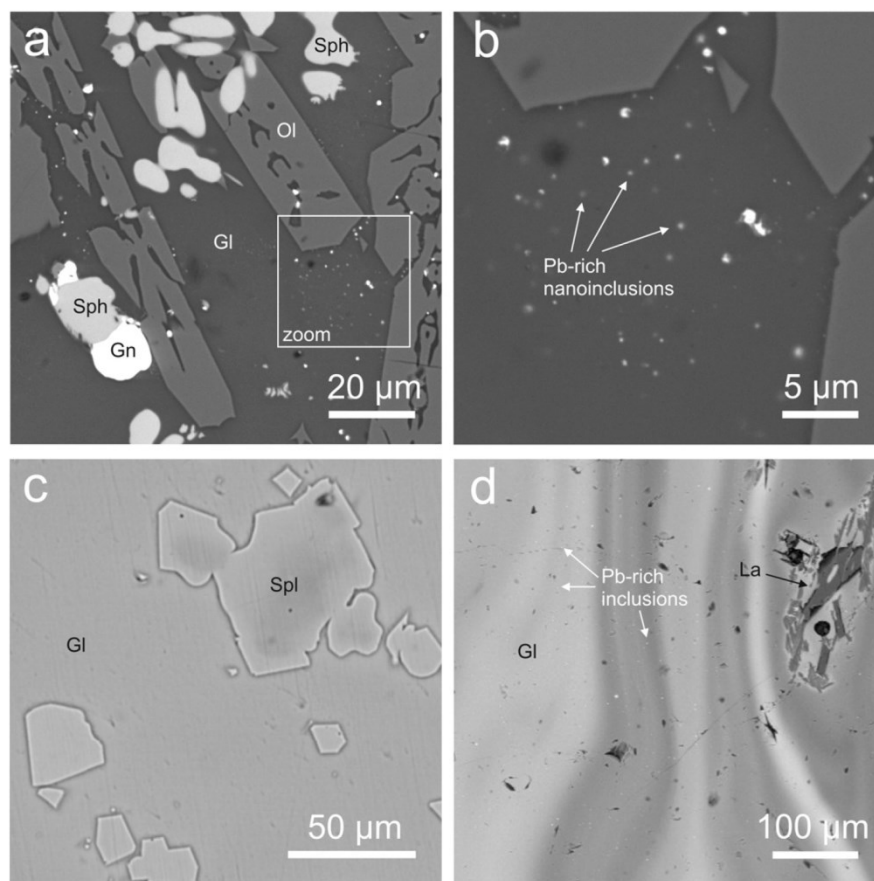


Fig. 3. SEM-BSE images of the base-metal smelting slags. (a) Typical assemblage of Pb slag composed of olivine (Ol), glass (Gl), sphalerite (Sph) and galena (Gn) (slag from Píbram, Czech Republic); (b) zoom on a glassy zone with nano-sized Pb-rich inclusions, which can affect the reliability of EPMA analyses of the glass; (c) metal-rich glass (7.85 wt% PbO, 9.12 wt% ZnO, 1.78 wt% CuO) with similar contrast as spinels (Spl) (slag from Tsumeb, Namibia, adapted from [10]); (d) difficult setting of contrast in an SEM image of Pb-rich glass (up to 33 wt% PbO) embedding small sulfide/metallic inclusions and associated to larnite, Ca_2SiO_4 (La) (medieval slag from an archaeological site in Prague, Czech Republic).

the presence of nanometer-scale phases (<60 nm) in glass from the Pb slag, probably corresponding to Fe oxides (wüstite, FeO), and also stressed that SEM/EDS and EPMA results must be interpreted with care. Consequently, these authors proposed the use of methods with higher resolution (TEM) in order to understand the effects of these nanophases on the leaching of contaminants related to the glass dissolution and other weathering processes [6,8].

The same feature is sometimes observed for crystalline phases. Indeed, submicron metal- and metalloid-bearing inclusions were also observed by numerous researchers within the early-crystallizing silicate and oxide phases [2,9,12] (see also Fig. 3a). Although it is known that some substituting elements can enter the structure of crystalline phases (e.g. Zn, Cr, Cu in spinels [2,12,13,21], Zn and Ni in olivines [2,3,9,10] and Zn in melilite [2,9,21]), it is not clear, however, to what extent the EPMA results can be flawed by the presence of nanophases. Melilite is known to contain high concentrations of Zn, corresponding to the hardystonite end-member, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ [21,22]. For example, in Zn-rich smelting slags from Poland, up to 23 wt% ZnO was reported in melilites [7]. Nevertheless, Bindi et al. [22] used TEM for the high-resolution investigation of natural Zn-rich melilite and found that the chemical composition in the sample can be slightly inhomogeneous on a nanoscale,

showing the presence of a modulated structure inducing changes in diffraction patterns. Although small amounts of Pb are known to enter the melilite structure [22], it is nevertheless difficult to ascertain whether the reported high Pb concentrations in melilites from slags (up to 52.2 wt% PbO [7]) correspond to substitution in the crystal structure, and this is probably an artefact related to the presence of Pb-rich nanophases.

Investigation of secondary alteration products is even more complicated due to the complexity of weathering processes occurring at the waste-water interface. For example, Piantone et al. [15] reported that secondary calcite (CaCO_3) from weathered MSWI bottom ash can contain 0.82 ± 0.43 wt% PbO and up to 0.16 ± 0.19 wt% ZnO. Using EPMA, it is impossible to state whether these metals are incorporated into the calcite structure, adsorbed on the calcite surface, or simply form nano-sized impurities rich in cerussite (PbCO_3) or smithsonite (ZnCO_3) domains. Similarly, Bril et al. [23] studied the secondary alteration products on the surface of Zn slags from Poland and reported EPMA with high concentrations of Zn in anglesite (PbSO_4), barite (BaSO_4) and jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), which could correspond either to solid-solutions in some cases or to physical impurities.

4. Implication and recommendations

For mineralogical studies of solid waste materials, it is thus recommended that high-resolution SEM imaging be performed using modes that visualize compositional heterogeneities and to use a SEM instrument with high resolution capability, such as a field emission gun (FEG)-SEM. If a standard SEM instrument is used, particular care with different contrast setting is recommended. Despite their size ($<1\ \mu\text{m}$) approaching the resolution limit of a standard SEM, it is relatively easy to visualize chemically contrasting entities trapped within the material with strikingly different mass (see e.g. metal-bearing droplets in silicate glass in Fig. 3a and b). In contrast, Fig. 3c and d shows more complicated situations with dense metal-rich glass having similar brightness to other associated heavy phases (spinel in Fig. 3c and minute sulfide/metallic droplets in Fig. 3d). In these cases, different contrast settings have to be consecutively employed to visualize all the phases present. As shown in this study, for polyphase materials with grain sizes on a scale of a few micrometers or less, the additional application of TEM, partly coupled to FIB sample preparation, is required in order to obtain reliable compositional information. It is nevertheless important to stress that artefacts of EPMA due to the limited spatial resolution caused by an interaction volume of several μm^3 in size can have a significant impact on modelling of the overall hazardous properties of the particular waste material (e.g., long-term leaching/release of contaminants) and, in justified cases, the solid speciation of contaminants should be verified by other methods with higher resolution (e.g. FIB-TEM).

Acknowledgments

This study was supported by the Czech Science Foundation (GACR 210/12/1413), the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MSM 0021620855), the Academy of Sciences of the Czech Republic (AVOZ30130516), the Austrian Science Fund (FWF, project I471-N19) and Charles University Student Project (SVV 263203). A number of colleagues helped with the microprobe techniques: Dr. Radek Procházka and Dr. Martin Racek (SEM/EDS), ing. Anna Langrová (EPMA). Dr. Madeleine Štulíková is thanked for correction of the English in the manuscript. The reviews of three anonymous reviewers helped significantly to improve the original version of the manuscript.

References

- [1] P. Piantone, Mineralogy and pollutant-trapping mechanisms, *C. R. Geosci.* 336 (2004) 1415–1416.
- [2] V. Ettler, O. Legendre, F. Bodéan, J.C. Touray, Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic, *Can. Mineral.* 39 (2001) 873–888.
- [3] A. Manasse, M. Mellini, C. Viti, The copper slags of the Capattoli Valley, Campiglia Marittima, Italy, *Eur. J. Mineral.* 13 (2001) 949–960.
- [4] V. Ettler, Z. Johan, Mineralogy of metallic phases in sulphide matte from primary lead smelting, *C. R. Geosci.* 335 (2003) 1005–1012.
- [5] N.M. Piatak, R.R. Seal I.I., J.M. Hammarstrom, Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites, *Appl. Geochem.* 19 (2004) 1039–1064.
- [6] N. Seignez, A. Gauthier, D. Bulteel, M. Buatier, P. Recourt, D. Damidot, J.L. Potdevin, Effect of Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 418–431.
- [7] J. Puziewicz, K. Zainoun, H. Bril, Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Świętochłowice, Upper Silesia, Poland, *Can. Mineral.* 45 (2007) 1189–1200.
- [8] N. Seignez, A. Gauthier, D. Bulteel, D. Damidot, J.L. Potdevin, Leaching of lead metallurgical slags and pollutant mobility far from equilibrium conditions, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 3699–3711.
- [9] J. Kierczak, C. Néel, J. Puziewicz, H. Bril, The mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni ores, Szklary, southwestern Poland, *Can. Mineral.* 47 (2009) 557–572.
- [10] V. Ettler, Z. Johan, B. Křibek, O. Šebek, M. Mihaljevič, Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia, *Appl. Geochem.* 24 (2009) 1–15.
- [11] V. Ettler, R. Červinka, Z. Johan, Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions, *Archaeometry* 51 (2009) 987–1007.
- [12] M. Vitková, V. Ettler, Z. Johan, B. Křibek, O. Šebek, M. Mihaljevič, Primary and secondary phases in copper–cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia, *Mineral. Mag.* 74 (2010) 581–600.
- [13] N.M. Piatak, R.R. Seal I.I., Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA), *Appl. Geochem.* 25 (2010) 302–320.
- [14] P. Piantone, F. Bodéan, R. Derie, G. Depelseñaire, Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach, *Waste Manage.* 23 (2003) 225–243.
- [15] P. Piantone, F. Bodéan, L. Chatelet-Snidaro, Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals, *Appl. Geochem.* 19 (2004) 1891–1904.
- [16] A.B. Hernandez, J.H. Ferrasse, P. Chaurand, H. Saveyn, D. Borschneck, N. Roche, Mineralogy and leachability of gasified sewage sludge solid residues, *J. Hazard. Mater.* 191 (2011) 219–227.
- [17] P.J. Potts, J.F.W. Bowles, S.J.B. Reed, M.R. Cave, *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*, in: The Mineralogical Society Series 6, Chapman & Hall, London, 1995.
- [18] O.G. Safonov, L. Bindi, V.L. Vinograd, Potassium-bearing clinopyroxene: a review of experimental, crystal chemical and thermodynamic data with petrological applications, *Mineral. Mag.* 75 (2011) 2467–2484.
- [19] R.D. Shannon, Revisd effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* 32 (1976) 751–767.
- [20] J.L. Lábár, Consistent indexing of a (set of) SAED pattern(s) with the Process Diffraction program, *Ultramicroscopy* 103 (2005) 237–249.
- [21] A. Trujillo-Vazquez, H. Metiver-Pignon, L. Tiruta-Barna, P. Piantone, Characterization of a mineral waste resulting from the melting treatment of air pollution control residues, *Waste Manage.* 29 (2009) 530–538.
- [22] L. Bindi, M. Czank, F. Röthlisberger, P. Bonazzi, Hardystonite from Franklin Furnace: a natural modulated melilite, *Am. Mineral.* 86 (2001) 747–751.
- [23] H. Bril, K. Zainoun, J. Puziewicz, A. Courtin-Nomade, M. Vanaecker, J.C. Bollinger, Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slags as indicators of environmental conditions. An example from Świętochłowice, Upper Silesia, Poland, *Can. Mineral.* 46 (2008) 1235–1248.

3 Forenzní analýza zeminových fází

3.1 Úvod

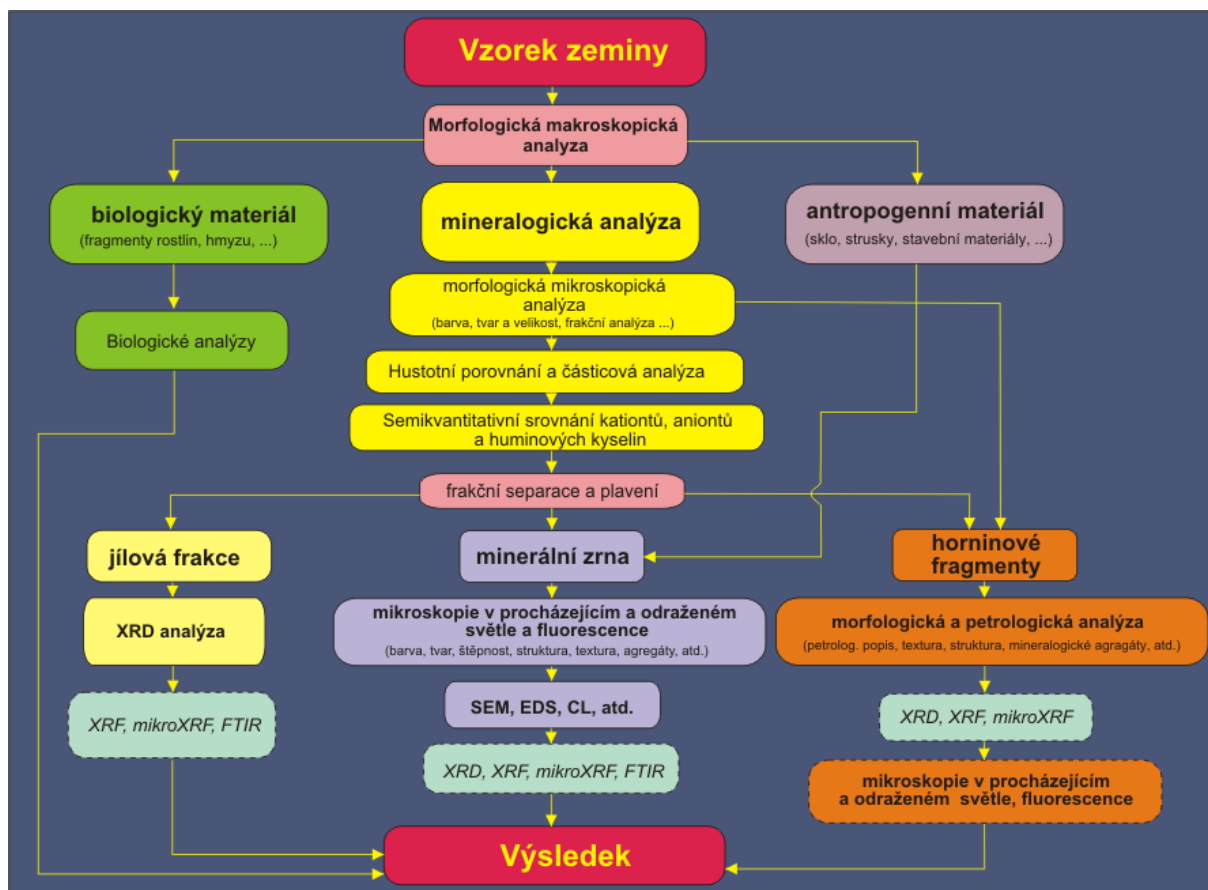
Forenzní analýza zemin se v české kriminalistické a znalecké praxi používá od 70. let minulého století, původně byla prováděna poměrně jednoduše, jen na základě prosté chemické analýzy, bez jakékoliv detailní komparace na úrovni jednotlivých zrn, či částic. Autorem této práce byl postupně zaveden komplexní systém, který zpracovává všechny dosažitelné informace o zemině, včetně biologických analýz (rostlinné a živočišné fragmenty, schránky půdních mikroorganismů, pylová zrna, apod.) a antropogenních relikvů (stavební hmoty, skla, struska, apod.). V budoucnosti se pravděpodobně bude využívat i genetická analýza, zde je však ještě potřeba provést řadu studií, jak na úrovni základního, tak aplikovaného výzkumu. Postupně byla zavedena detailní mineralogická a rentgenstrukturní fázo- vá mikroanalýza a celý systém dostal základ současné podoby. Ročně je v KU zpracováváno 30 – 60 případů a to v nejzávažnějších kauzách násilné trestné činnosti, trestné činnosti některých skupin mládeže, apod. Řada posudků sloužila jako stěžejní důkaz u soudu. Ze zahraničních pracovišť jsou pedologické analýzy využívány v kriminalistické praxi zejména v Německu, Holandsku, Francii, Velké Británii, Polsku, Norsku, USA, Austrálii, Japonsku a dalších zemích. V rámci Evropské sítě forenzních institucí (ENFSI) působí pracovní skupina botanických, zoologických a pedologických stop (Animal, Plant and SoilTraces WG), ve které má KU zástupce.

V kriminalistické praxi se při požadavcích na zpracování pedologických stop setkáváme zpravidla se dvěma základními typy úloh. Jedná se buď o klasické komparace, kdy jsou sporné zeminové fáze porovnávány s odebranými srovnávacími vzorky pro potvrzení místa trestného činu, trasy vozidla, apod. Nebo je požadováno tipování neznámého místa, kde ke kontaminaci zeminou mohlo dojít. V obou případech se jedná se o komplexní analýzy, při kterých je samostatně zkoumána organická složka vzorků, případné antropogenní kontaminace a vlastní nerostný materiál. Pro minerální fáze jsou využívány metody mineralogického a petrologického rozboru. V průběhu analýzy jsou odděleny jílové frakce, minerální zrna a horninové fragmenty, a jejich analýzy probíhají samostatně.

Používaný analytický systém pro pedologické stopy umožňuje provedení kvalifikované expertizy oteřů a znečištění zeminou na oděvu, obuvi, lidském těle apod. a porovnání těchto stop se srovnávacími vzorky zeminy. Analytické postupy systému je možné využít i pro zjištění přítomnosti některých významných fází (např. ze srovnávacího vzorku) i v silně kontaminované, a z různých zdrojů pocházející, stopě (např. pro zjištění přítomnosti fází zeminy z potencionálního místa činu ve směsném vzorku získaném ze znečištění podlážek podezřelého vozidla apod.). Tento fakt má značný význam i pro komparaci vzorků z obuvi, kde bývá obvykle situace obdobná.

V případě, že je k dispozici dostatek materiálu (alespoň cca 3 mm³) a je předpoklad, že vzorek je původní a nekontaminovaný, je obvykle možné tipování místa původu vzorku.

Používaný komplexní systém ilustruje následující schéma, jedná se o jednu z nejkompexnějších expertiz prováděných na KU, která obráží velmi různorodé látky, které se v zemině nacházejí



Obr. 34 schéma zavedené komplexní analýzy pedologických stop

3.2 Aplikace dat GIS

Autorem této práce bylo také testováno použití dat, která poskytují geografické informační systémy (GIS). Pro komplexní posouzení všech aspektů je obvykle potřebná informace o terénní morfologii lokality, jak u srovnávacích materiálů, tak i stop. Kromě topografických podkladů se využívají geologické a pedologické mapy. Využití těchto datových zdrojů je nezbytné zejména při tipování možného původu neznámého vzorku zeminy.

Pro území České republiky jsou používány např. topografické podklady Českého úřadu zeměměřického a katastrálního, Geoportálu veřejné správy a dalších mapových serverů. Pro lepší vizualizaci 3D morfologie zpracovávané lokality se aktuálně osvědčuje modul Google EARTH.

Geologická data jsou získávána zejména z datových zdrojů České geologické služby (ČGS), prohlížeče aktuálně pracují na technologii EsriArcGIS. Standardně jsou ve forenzní pedologické analýze využívány především zdroje:

A) aplikace geodatabáze GEOČR50 - geologické mapy v měřítku 1 : 50 000, pokrývající celé území ČR (214 mapových listů), včetně topografických podkladů. Poměrně kvalitní jsou i škálovatelné vysvětlivky, které přinášejí detailní informaci pro jednotlivé geologické jednotky. Jedná se o uživatelsky příjemné prostředí, plynule zoomovatelné s vypínatelnými jednotlivými datovými vrstvami.

B) aplikace mapového serveru, která zpřístupňuje půdní mapy ČGS v měřítku 1:50 000.

C) aplikace mapového serveru zobrazující výsledky geologického mapování v měřítku 1 : 25 000, které probíhá od roku 1999 po současnost. Jedná se o zakryté geologické mapy, další navazující speciální

mapy, které jsou konstruovány od roku 2008. Pro mapová data jsou k dispozici obsáhlé legendy a interaktivní vysvětlivky. Aktuálně ale není těmito mapami ještě pokryto kompletní území České republiky.

Popis základního zpracování vzorků je uveden v připojeném článku *Kotrlý M. : Analýza pedologických stop ve forenzní praxi, Kriminalistika ISSN 1210-9150, 47, č.2, s. 91-108, 2014.*

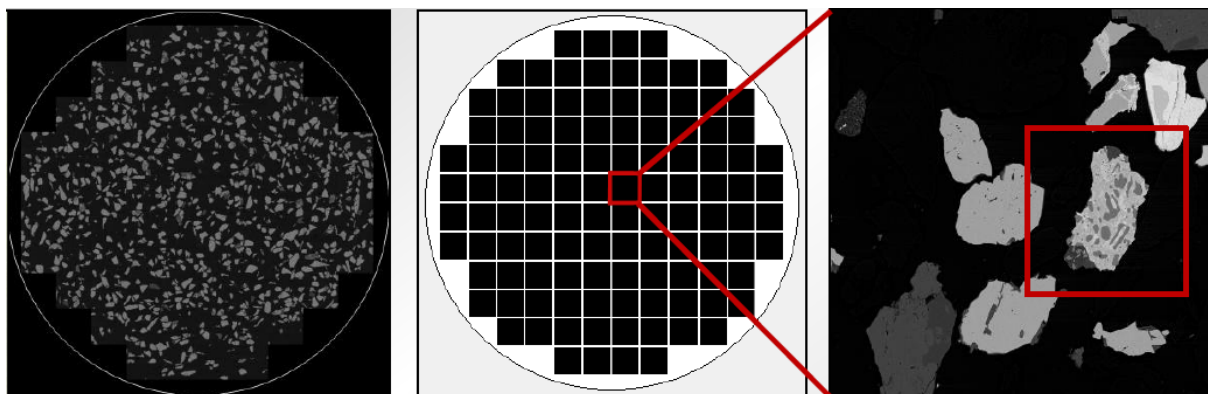
3.3 Automatická mineralogická analýza

Stávající systém je poměrně náročný na znalosti a praxi znalce. Vyžaduje poměrně precizní zkušenosti z oblasti optické mikroskopie a rentgenové práškové difrakce, zejména při zpracování kontaminovaných vzorků, nebo malém množství dostupné stopy.

Do oblasti zpracování pedologických stop je aktuálně zaváděn systém automatické mineralogické analýzy. Je to jednak z důvodů získání statistických dat, která lze výhodně využít při prezentaci znaleckého výstupu u soudu, jednak je to metoda, která je méně závislá na potřebě dlouhodobé praxe analytika.

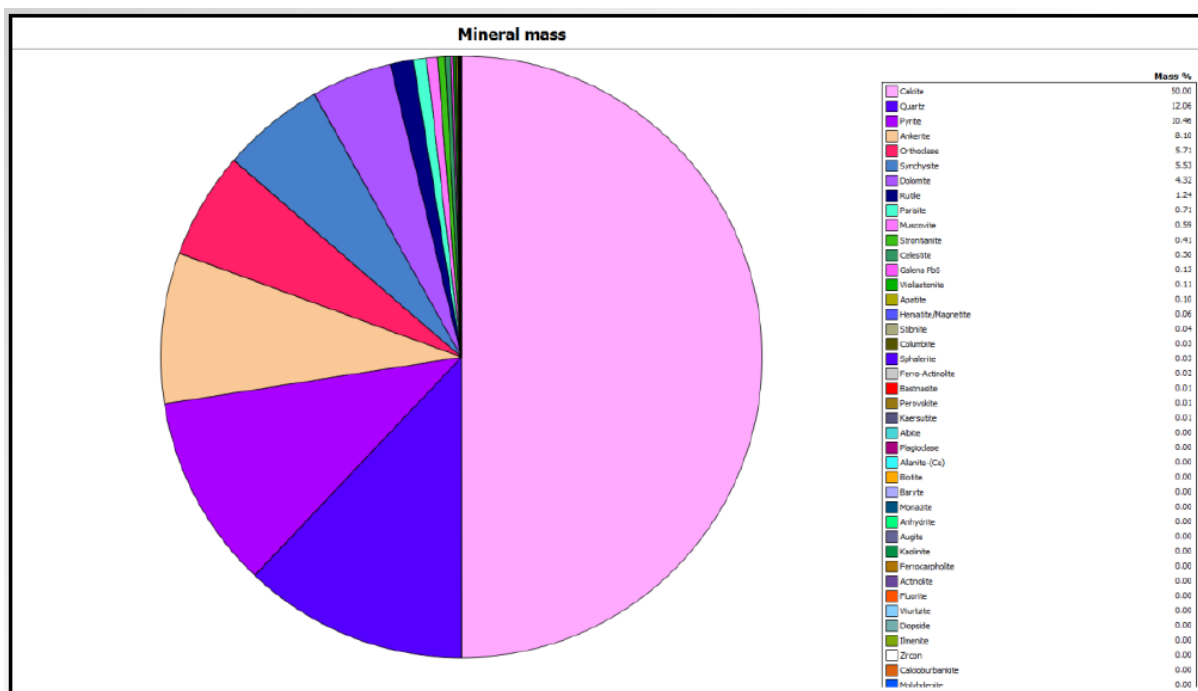
Systémy automatické mineralogické analýzy jsou postaveny na upravených elektronových mikroskopech, které jsou vybaveny 2, či 4 EDS detektory. Systémy nabízí minimálně 2 velcí světoví výrobci SEM a uplatnění nacházejí převážně v těžebním průmyslu. Princip systému je poměrně jednoduchý. Vzorek ve formě nábrusu horniny, vrtného jádra, či zalitých zrn je vložen do speciálního držáku. Plocha vzorku (obvykle 25 mm, ale může být i větší) je rozdělena na kvadranty, ze kterých je bod po bodu snímán a vyhodnocován jednak signál BSE, jednak spektrum EDS. Dva až čtyři detektory EDS jsou ve standardním postupu využívány zejména pro vyšší zisk signálu.

Automatická klasifikace minerálních fází je provedena na základě získaných dat s využitím databáze výrobce, či uživatele.



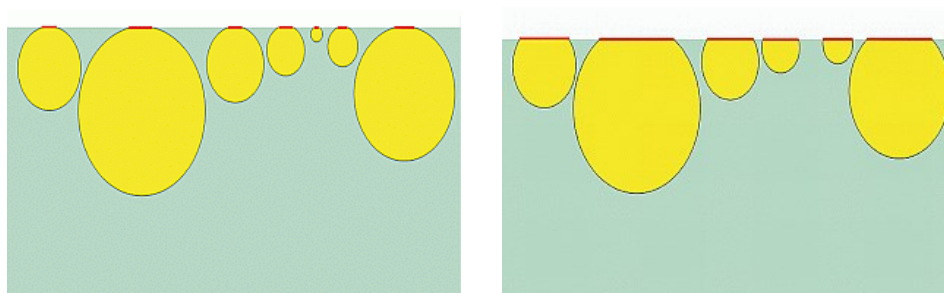
Obr. 35 vlevo – panoramatický pohled na vzorek, ve středu – rozdělení vzorku na kvadranty, vpravo – BSE zobrazení jednotlivých částic (Závěrečná zpráva projektu VG20102015065, 2016)

Výsledky měření je možné vizualizovat různým způsobem.



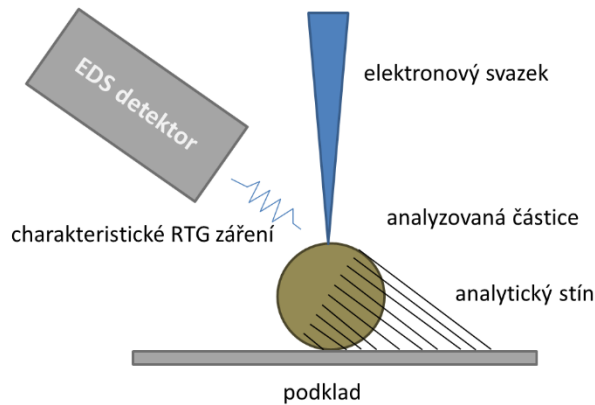
Obr. 36 možný grafický výstup systému automatické mineralogické analýzy (Závěrečná zpráva projektu VG20102015065, 2016)

Systémy, jak již bylo uvedeno, jsou určeny pro zpracování rovinných vzorků. Tento postup ale není příliš vhodný pro forenzní analýzu zemin. Jednak příprava nábrusů představuje určitou časovou dotaci, jednak by vyžadovala rozdělení vzorku na jednotlivé zrnitostní frakce a teprve z nich přípravu nábrusů.

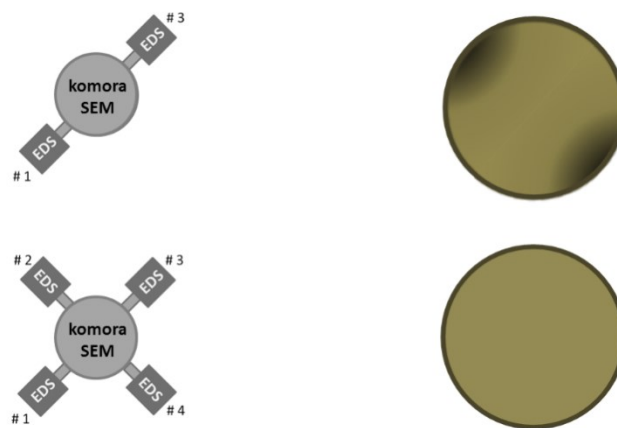


Obr. 37 schématické znázornění zhotovení nábrusu ze zrn s různou velikostí, vlevo nabroušení nedostatečné, získána jen velmi malá plocha všech zrn, vpravo – dalším broušením dochází ke ztrátě malých zrn a z velkých se odkrývá stále nedostatečná plocha

Z tohoto důvodu byly provedeny experimenty v rámci společného projektu KU a společnosti Tescan (VG20102015065), které měly vést k možnosti přímé analýzy zrn s topografickým povrchem.



Obr. 38 schématické znázornění vzniku analytického stínu při EDS analýze zrna s topografickým povrchem (Závěrečná zpráva projektu VG20102015065, 2016)



Obr. 39 schématické znázornění snížení analytického stínu při EDS analýze kulového zrna s topografickým povrchem vpravo, při použití systému se 2 a 4 detektory (Závěrečná zpráva projektu VG20102015065, 2016)

Testy započaly se syntetickými vzorky známých minerálních fází, které byly umísťovány do definovaných pozic, následovalo hledání optimálních parametrů analýzy a geometrie nastavení celého systému. Komplexní úpravy celého SW vedly k vytvoření software FTIMA. Celý systém byl dále testován na reálných vzorcích. Práce vyústily v patentovou přihlášku, která byla Úřadem průmyslového vlastnictví přijata a byl v rámci projektu VG20102015065 udělen patent č. 303228.



Obr. 40 jeden z prvních syntetických vzorků známých minerálních fází, který byl použit hledání optimálních parametrů pro nastavení celého systému

Finální testování nového SW, změn všech parametrů a klasifikačních databází bylo provedeno na reálných vzorcích zemin ze severních, středních a jižních Čech a okolí Brna. Byly provedeny testy reprodukovatelnosti měření, kdy byl opakovaně analyzován identický soubor navzorkovaných zrn, dále též vzorek snímaný vždy s otočením o 15 stupňů a dále opakovaně navzorkovávané soubory zrn z identického místa odběru. Tyto experimenty byly prováděny opakovaně. Část výsledků shrnují připojené tabulky.

Tabulka 4: Objemová procenta minerálních fází, opakované měření téhož souboru zrn, lokalita katastr obce Smrčí, X: 15o 16' 29" Y: 50o 37' 28" (WGS-84)

fáze	objemová procenta						σ
	1. měř	2. měř	3. měř	4. měř	5. měř	průměr	
pyroxen	57,25	57,25	57,26	57,26	57,26	57,26	0,00
olivín	17,15	17,15	17,16	17,14	17,14	17,15	0,01
titanomagnetit	8,38	8,38	8,37	8,37	8,37	8,37	0,00
nefelín	7,26	7,26	7,26	7,25	7,26	7,26	0,00
plagioklas	3,46	3,47	3,47	3,47	3,46	3,47	0,00
Ca, Mg, K sklo	2,46	2,45	2,45	2,47	2,47	2,46	0,01
neklasifikováno	4,04	4,04	4,03	4,04	4,04	4,04	0,00
celkem	100	100	100	100	100	100	-

Tabulka 5: Objemová procenta minerálních fází, opakované měření téhož vzorku, nosič rotován po 15 stupních, lokalita katastr obce Smrčí, X: 15° 16' 29" Y: 50° 37' 28" (WGS-84)

fáze	objemová procenta								σ
	0st	15st	30st	45st	60st	75st	90st	průměr	
pyroxen	57,25	57,17	56,94	57,02	57,65	56,99	57,26	57,18	0,22
olivín	17,15	17,67	17,72	17,74	17,26	17,35	17,48	17,48	0,22
titanomagnetit	8,38	8,02	8,67	8,45	8,02	8,36	8,39	8,33	0,22
nefelín	7,26	7,84	6,94	7,14	6,97	7,15	7,30	7,23	0,28
plagioklas	3,46	3,08	3,35	3,58	3,50	3,61	3,41	3,43	0,16

Ca, Mg, K sklo	2,46	2,69	2,41	2,41	2,33	2,73	2,59	2,52	0,14
neklasifikováno	4,04	3,53	3,97	3,66	4,27	3,81	3,57	3,84	0,25
celkem	100	100	100	100	100	100	100	100	-

Tabulka 6: Objemová procenta minerálních fází, měření nových vzorků ze stejného odběrového místa, lokalita katastr obce Smrčí, X: 15° 16' 29" Y: 50° 37' 28" (WGS-84)

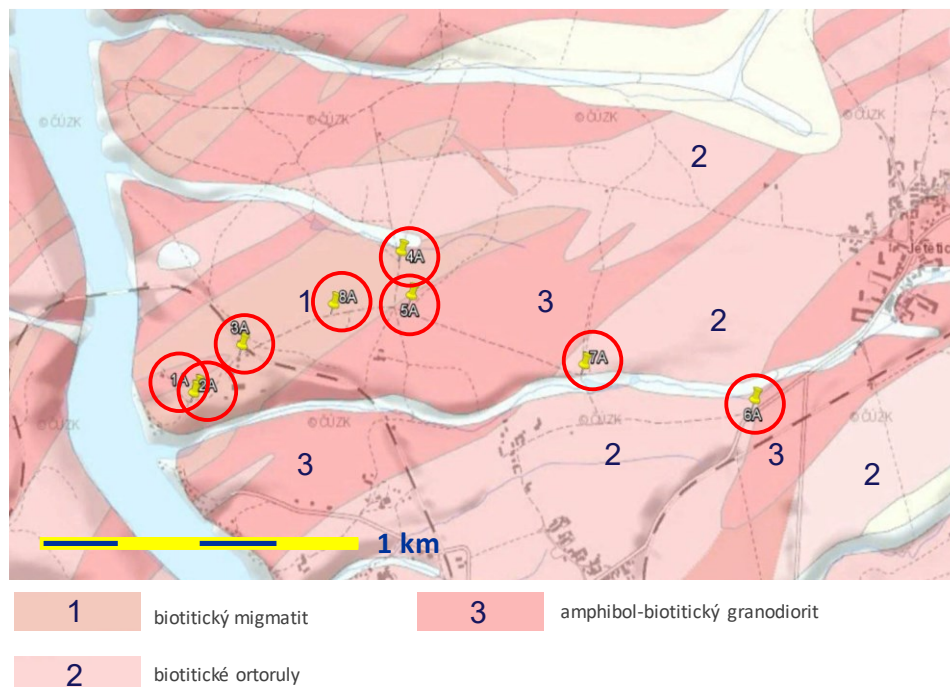
fáze	objemová procenta								σ
	1. vz	2. vz	3. vz	4. vz	5. vz	6. vz	7. vz	průměr	
pyroxen	57,25	58,13	58,06	57,56	57,64	58,11	58,73	57,93	0,45
olivín	17,15	18,71	18,24	18,11	17,89	17,94	17,58	17,95	0,46
titanomagnetit	8,38	8,01	8,13	7,89	7,84	7,86	8,05	8,02	0,18
nefelín	7,26	6,59	6,34	7,22	7,36	6,73	6,42	6,85	0,39
plagioklas	3,46	2,48	2,86	3,16	3,48	3,29	2,86	3,08	0,34
Ca, Mg, K sklo	2,46	3,49	3,09	2,84	2,61	2,87	2,97	2,90	0,31
neklasifikováno	4,04	2,59	3,28	3,22	3,18	3,20	3,39	3,27	0,39
celkem	100	100	100	100	100	100	100		-

Tabulka 7: Objemová procenta minerálních fází, měření nových vzorků ze stejného odběrového místa, lokalita katastr obce Stříbrná Skalice, X: 14° 52' 17" | Y: 49° 53' 13" (WGS-84)

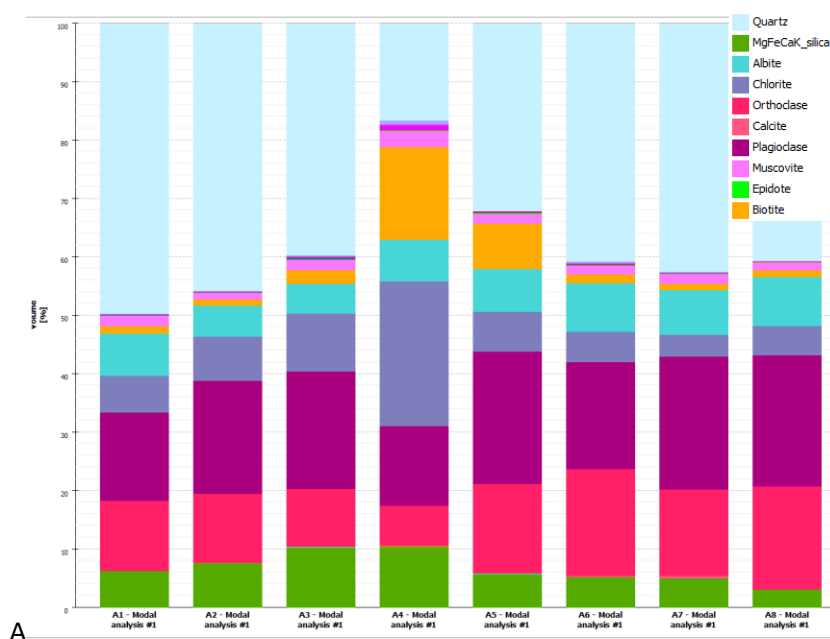
fáze	objemová procenta								σ
	1. vz	2. vz	3. vz	4. vz	5. vz	6. vz	7. vz	průměr	
křemen	16,51	16,63	16,59	16,35	16,79	16,81	16,44	16,59	0,16
plagioklas	20,56	20,79	21,02	20,99	20,69	20,58	21,14	20,82	0,21
K, Al, Si směs (sericit, apod.)	14,18	13,83	13,99	14,12	13,73	14,63	14,73	14,17	0,35
ambibol	25,41	24,91	25,14	24,59	25,53	25,37	24,71	25,09	0,34
chlorit	9,56	9,63	9,42	8,61	9,32	8,19	9,11	9,12	0,49
kalcit	5,42	5,09	5,31	5,86	5,22	5,42	4,96	5,33	0,27
biotit	5,16	5,78	5,33	6,56	6,36	5,89	5,48	5,79	0,48
titanit	1,36	1,46	0,97	1,23	1,03	1,43	1,52	1,29	0,20
Fe, O, OH směs	0,98	0,83	1,02	0,91	0,81	0,97	0,95	0,92	0,07
neklasifikováno	0,86	1,05	1,21	0,78	0,52	0,71	0,96	0,87	0,21
celkem	100	100	100	100	100	100	100	100	-

Obdobných experimentů bylo provedeno několik desítek, výše uvedené tabulky jsou výběrem, které ilustrují na relativně rozdílných vzorcích zemin dosažené výsledky. Naprostá většina experimentů dopadla velmi obdobně. Bylo by samozřejmě možné pokračovat dále k detailnímu určení např. „směsi Fe, O, OH“, nebo „K, Al, Si směs“ (potvrzení např. pravděpodobného sericitu), ale většina analýz zemin ve forenzní oblasti se zabývá relativním porovnáváním vzorků/stop mezi sebou. Uvedené tabulky ilustrují velmi dobrou reprodukovatelnost výsledků.

Další analýzy byly provedeny na vzorcích z různých míst s odběry ve vzdálenostech v metrech, desítkách a stovkách metrů od sebe, které simulovaly reálné odběry komparačních vzorků, např. pro prokázání místa činu. Níže je uveden příklad odběrů z jižních Čech na relativně velmi mineralogicky podobných podložních horninách - amfibol-biotitický granodiorit, biotitický migmatit a biotitické ortoruly.



Obr. 41 ilustruje jednu ze sérií odběrů vzorků zemín v jižních Čechách, na relativně velmi mineralogicky podobných podložních horninách, vzorky 1A – 8A (Závěrečná zpráva projektu VG20102015065, 2016)



Obr. 42 sloupcové grafy zastoupení minerálních fází v jednotlivých vzorcích 1A – 8A (Závěrečná zpráva projektu VG20102015065, 2016)

Tento experiment ukázal, že rozdíly zjistitelné systémem mineralogické analýzy lze prokázat i ve vzorcích, které byly odebrány 15m od sebe (1A a 2A), obě místa se liší vegetací (louka, okraj lesa) a expozicí. Na zjištěný mineralogický obsah má kromě podložních hornin také zásadní vliv vegetační pokrov a zvětrávací procesy v půdě probíhající.

Automatická analýza nemá nahradit celý komplexní systém forenzní analýzy zemin, ale je jeho vhodným doplněním.

Analýza pedologických stop ve forenzní praxi

**RNDr. Marek KOTRLÝ, Kriminalistický ústav Praha
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta**

1. Úvod

Tento článek vznikl jako reakce na článek uveřejněný v *Kriminalistice* 4/2012, kde autor tvrdí, že v podmínkách České republiky byly možnosti forenzní pedologie využity velmi málo. Autorovi zmíněného článku byly skutečnosti, které jsou uvedeny níže, známy.

Forenzní analýza zemin se v české kriminalistické a znalecké praxi rutinně používá od 70. let minulého století, jedná se o velmi komplexní expertizu, jejíž základní systém byl postupně rozšiřován. V 90. letech byly zavedeny některé detailní postupy mineralogické a rentgenstrukturní mikroanalýzy a celý systém dostal základ podoby, která je popsána níže. Ročně je v Kriminalistickém ústavu Praha (KUP) zpracováváno 30 – 60 případů a to v nejzávažnějších kauzách násilné trestné činnosti, trestné činnosti některých skupin mládeže apod. Řada posudků sloužila jako stěžejní důkaz u soudu.

Ze zahraničních pracovišť jsou pedologické analýzy využívány v kriminalistické praxi zejména v Německu, Holandsku, Francii, Velké Británii, Polsku, Norsku, USA, Austrálii, Japonsku a dalších zemích.

V rámci Evropské sítě forenzních institucí (ENFSI) působí pracovní skupina botanických, zoologických a pedologických stop (Animal, Plant and Soil Traces WG), ve které má KUP svého zástupce.

Forenzní laboratoře se od většiny ostatních vědeckých pracovišť liší v jedné základní věci, zatímco většina ostatních laboratoří bývá po určitou dobu zaměřena na zkoumání materiálů jednoho druhu, do forenzní laboratoře může přijít prakticky jakýkoliv materiál, který má spojitost s kriminálním deliktem nebo místem činu. V praxi se může jednat o jakýkoliv materiál vzniklý činností přírody nebo jakýkoliv materiál vyrobený člověkem. Forenzní laboratoř by měla být schopna tento materiál alespoň rámcově určit a zařadit. Tato nesmírná šíře záběru se týká i pedologických stop, které mohou být materiálem velmi komplexním, a proto se forenzní analýza zemin řadí k nejkompexnějším zkoumáním ve forenzní oblasti.

Používaný analytický systém pro pedologické stopy umožňuje provedení kvalifikované expertizy otěrů a znečištění zeminou na oděvu, obuvi, lidském těle apod. a porovnání těchto stop se srovnávacími vzorky zeminy. Analytické postupy systému je možné využít i pro zjištění přítomnosti některých významných fází (např. ze srovnávacího vzorku) v silně kontaminované a z různých zdrojů pocházející, stopě (např. pro zjištění přítomnosti fází zeminy z potenciačního místa činu ve směsném vzorku získaném ze znečištění podlahy podezřelého vozidla apod.). Tento fakt má značný význam i pro komparaci vzorků z obuvi, kde bývá obvykle situace obdobná.

V případě, že je k dispozici dostatek materiálu (alespoň cca 3 mm³) a je předpoklad, že vzorek je původní a nekontaminovaný, je obvykle možná pedologická klasifikace vzorku a pokus o tipování místa původu vzorku.

1.1 Požadavky na vzorky

Požadavky na vzorky - pedologické stopy je vhodné, pokud to situace dovoluje, zaslat ke zkoumání i s předměty, na kterých jsou fixovány (zeminou znečištěné části oděvů, obuv apod.), ve výjimečných případech z nich pořídit oškrab a výtřep. Zde je nutná snaha o maximální pečlivost, zejména jde-li o nepatrné množství zeminy. V dalších případech obvykle také vyhoví důkladný oškrab a výklep, popř. výsavek (podběhy kol dopravních prostředků, podlážky atd.). V žádném případě není přípustné provádění jakýchkoliv oplachů.

Nezbytným předpokladem získání adekvátního výsledku expertizy je také kvalitní zabalení těchto předmětů. Tento na první pohled samozřejmý požadavek bohužel, jak často ukazuje praxe, nebývá splněn. Jednotlivé předměty je nutno balit odděleně a musí být suché, aby se zabránilo jejich případné degradaci během transportu. Často bohužel přicházejí vzorky v papírových nedokonale zalepených obálkách, ze kterých se zemina volně vysypá. Je nutné si uvědomit, že nositelem podstatné informace je zejména nejjemnější frakce (často pod 0,01 mm).

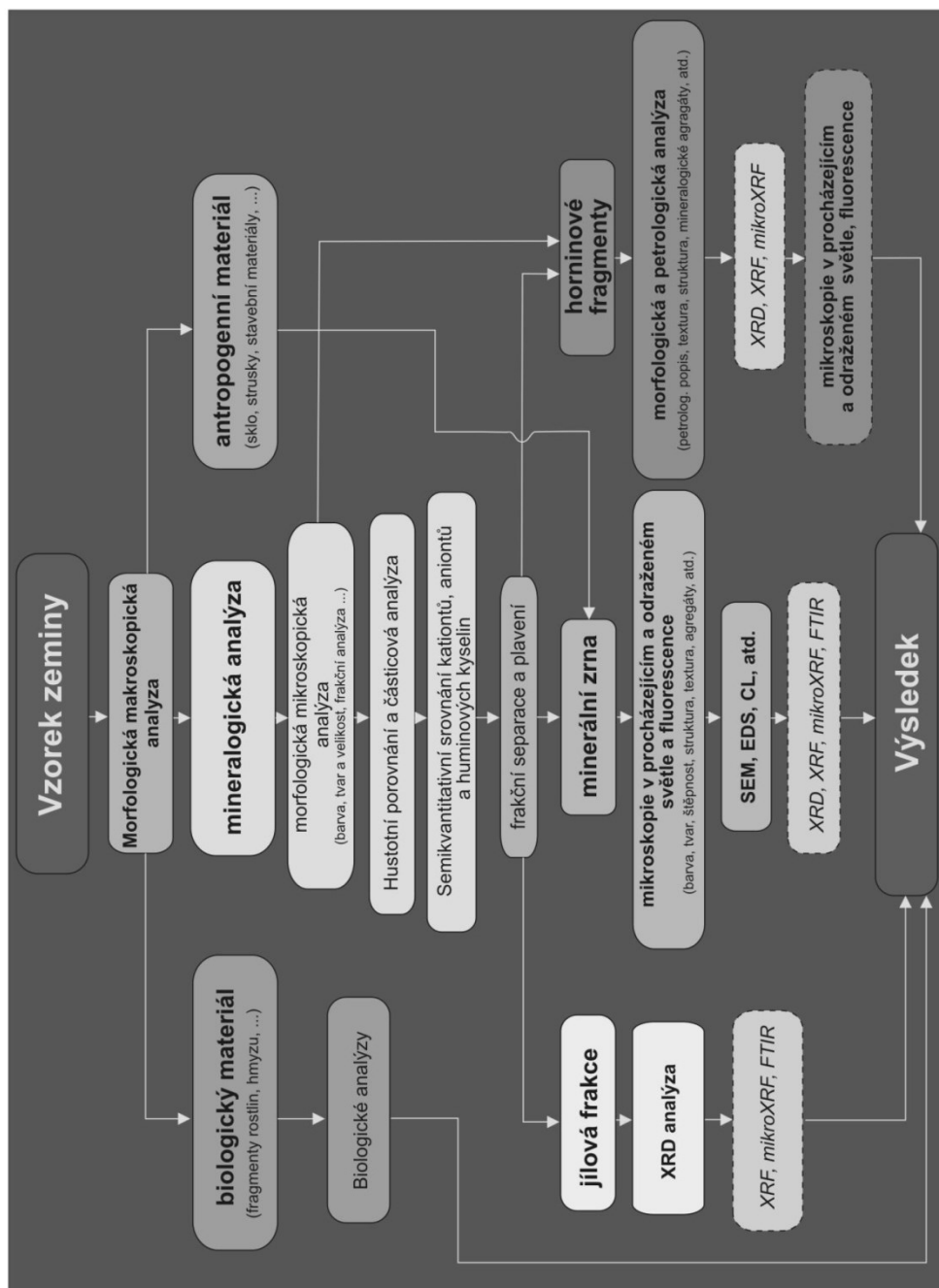
Pro kvalifikovanou komparaci se stopou je třeba, aby srovnávací vzorky zemin byly odebrány jen z míst, kde je předpoklad, že ke vzniku stop mohlo dojít a z půdního profilu se odebrá jen z vrstvy, která se do kontaktu skutečně mohla dostat. Jak ukazuje praxe, bohužel ani tento, opět by se zdálo na první pohled zřejmý požadavek, není vždy splněn. Obtížně lze srovnávat vzorek vyrytý rýčem do hloubky 20 cm a stopu otěru z povrchové vrstvy na šatech oběti, když v tomto konkrétním místě se půdní profil do hloubky 20 cm změnil třikrát a vzorek se v průběhu dopravy dokonale promíchal.

Při odběru srovnávacích vzorků je dále třeba mít na zřeteli, že složení zeminy se může v některých případech zásadně měnit i na vzdálenosti několika metrů. Vzorek se odebrá, pokud to okolnosti umožňují, v objemu 250 - 500 ml a ke zkoumání se zasílá v polyethylenových sáčkích, skleněných nebo polyethylenových lahvích s uzávěrem. Množství vzorku není samoučelné, ale jde o minimální množství, kdy je zaručeno, že se podaří v dostatečně reprezentativním množství dokumentovat všechny půdní fáze pro komparaci se stopou, která často podlehla přirozené separaci a pro porovnání je nutné použít jen v půdě zastoupené minoritní fáze.

2. Komplexní systém pro forenzní analýzu pedologických fází

V kriminalistické praxi se při požadavcích na zpracování pedologických stop setkáváme zpravidla se dvěma základními typy úloh. Jedná se buď o klasické komparace, kdy jsou sporné zeminové fáze porovnávány s odebranými srovnávacími vzorky pro potvrzení místa trestného činu, trasy vozidla apod. Nebo je požadováno tipování neznámého místa, kde ke kontaminaci zeminou mohlo dojít. V obou případech se jedná se o komplexní analýzy, při kterých je samostatně zkoumána organická složka vzorků, případně antropogenní kontaminace a vlastní nerostný materiál. Pro minerální fáze jsou využívány metody mineralogického a petrologického rozboru. V průběhu analýzy jsou odděleny jílové frakce, minerální zrna a horninové fragmenty a jejich analýzy probíhají samostatně.

Obr. 1: Schéma komplexního systému pro forenzní analýzu pedologických fází



2.1.1 Morfologická makroskopická analýza

Na začátku vlastního zkoumání je provedena detailní prohlídka vzorků pod binokulárním stereomikroskopem a je provedeno hrubé zařídění podle pedologické klasifikace. Je zjištěn makroobsah písku, jílu, organických zbytků, makroskopická barva za sucha. Vlastní pedologický vzorek je rozdělen na **biologický materiál** (fragменты botanické, dendrologické, zoologické apod.), které jsou častou komponentou povrchových vrstev půdy. Tyto materiály jsou často komparovatelné s materiály obdobné povahy ze srovnávacích vzorků a jsou dále zpracovávány biologickými specialisty. Dále jsou ze vzorků zeminy odseparovány **cizorodé částice**, které často tvoří nezanedbatelný podíl vzorku, zejména z míst trestných činů na antropogenních sedimentech a reziduích (skládky, násypy, průmyslové objekty atd.). Nejčastějšími fázemi tohoto druhu bývají úlomky skla, betonu, cihel, škváry, strusky atd. Tyto částice jsou často vítaným dalším materiálem pro komparace a jsou zpracovávány odděleně.

2.1.2 Morfologická mikroskopická analýza

Zbývající podíl vzorku, ve kterém převládají přírodní půdní fáze spolu s **mineralogickým materiálem**, je podroben mikroskopické analýze pro zjištění morfologie a předběžného půdního typu. Je hodnocena morfologie zrn, barva v suchém a mokřém stavu podle škály barev.

Sedimentární petrologie se detailně zabývá hodnocením morfologie zrn. Některé z postupů jsou po úpravách aplikovatelné i ve forenzní pedologii.

Hodnocení tvaru klastů se týká zaoblení, které ukazuje na mechanickou nebo chemickou abrazi a určuje se z ostroty nebo hladkosti rohů a hran klastů. Koefficient zaoblení je možno individuálně pro každé zrn vypočítat jako podíl mezi průměrnou hodnotou poloměru zakřivení všech rohů a hran a poloměrem maximálně možné vepsané kružnice. Takové měření je zdlouhavé a často i zbytečné. Daleko snadněji je možno stupeň zaoblení určit pomocí škály siluet. Při běžné praxi často stačí slovní vyjádření v následující stupnici: klasty silně angulární neboli ostrohranné, angulární, subangulární (poloostrohranné), polozaoblené, zaoblené, dokonale zaoblené.

Sféricita je pojem, který vypovídá o tvaru částice vzhledem ke kouli. Nejčastěji se zjišťuje z rozdílu délek dvou nebo tří na sebe kolmých os. Hodnota blízká jedné ukazuje vysokou sféricitu. Sféricita závisí hlavně na zdroji materiálu a často neodpovídá zaoblení. Velmi dobře protažená zrna mají nízkou sféricitu, krychle má naproti tomu nízké zaoblení a vysokou sféricitu.

Dalším velmi detailním hodnocením tvaru klastů je měření tří na sebe kolmých rozměrů. Zjištěné údaje lze vynést do diagramu, v němž na horizontále je vyjádřen poměr mezi nejmenším a středním průměrem a na vertikální ose mezi středním a dlouhým. Klasty jsou pak podle tvaru rozděleny do čtyř tříd: diskovité (ploché), kulovité (stejnorozměrné), ploše protáhlé (čepelovité), protáhlé (vřetenovité) - (Zinggova klasifikace valounů podle jejich tvaru).

Povrch klastů může být ovlivněn mechanicky nebo chemicky. Hlavním faktorem vzniku povrchových struktur je vzájemný náraz částic. Pozornost se věnuje zejména zjišťování povrchových struktur charakteristických pro jednotlivá prostředí.

Pro morfologickou analýzu částic jsou obvykle využívány postupy obrazové analýzy.

2.1.3 Hustotní porovnání a granulometrie

Pro orientační sedimentační komparaci vzorků lze využít postup, který byl vypracován v 80. letech minulého století v bývalé Německé demokratické republice. Test se provádí v trubcích s navrstvenými roztoky o hustotě 1.499, 2.00, 2.3, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.89 g.cm⁻³ v trubcích o vnitřním průměru cca 5 mm. Metoda je relativně citlivá a lze ji použít i pro malé množství materiálu. V původním postupu je využíván zdravotně problematický bromoform a brombenzen. Lze uvažovat o náhradě těchto látek jinými, zdravotně nezávadnými.

Granulometrické stanovení je v klasické pedologii klíčové pro přesné určení půdního typu a dalších charakteristik sedimentu. Nezpevněné nebo snadno rozplavitelné vzorky mohou být rozděleny na jednotlivé frakce pomocí sady sít. Používá se pro částice větší než 0,032 mm. Metoda je založena na prosévání rozdruženého sypkého materiálu sadou sít uspořádaných nad sebou podle velikosti ok, v nejspodnější části je síto s nejmenší velikostí ok. Pod tímto sítem je miska, v níž se zachytí částice vhodné pro sedimentační nebo eluční analýzu. Aby byla zachována reprodukovatelnost sítové analýzy, je nutno dodržet přesné podmínky pro měření, tj. navážku, dobu a způsob sítování. Optimální navážka je taková, při níž nedochází k protlačování zrn sítem (což se stává u velkých navážek) nebo ke snížení přesnosti analýzy (u malých navážek). Podle zkušenosti je vhodné použít navážku 100 g a tu sítovat po dobu 10 minut. Doba sítování se určí empiricky ze zjištěného úbytku navážky na nejhrušším sítu.

V laboratorní praxi bývají často používána síta s oky v tzv. Wentworthově geometrické řadě (0.032 mm, 0.063 mm, 0.125 mm, 0.250 mm, 0.50 mm, 1.00 mm, 2.00 mm, 4.00 mm, 8.00 mm atd.).

Ke zjištění distribuce se zjišťuje hmotnostní procento jednotlivých frakcí. Pokud k rozdužení nestačí nenásilné mechanické drcení nebo rozplavení v destilované vodě, používají se k odstranění karbonátového nebo železitého tmelu kyseliny (monochloroctová, šťavelová, citrónová). K rozdužení jílovitých vzorků se nasazuje ultrazvuk nebo opakovaná krystalizace solí, případně vymrzávání.

2.1.4 Statistické metody vyhodnocení výsledků granulometrické analýzy

Minerální zrna ve vzorcích mívají velmi široký velikostní interval, a proto pro jejich klasifikaci je využívána decimální nebo logaritmická škála. Logaritmus průměru zrna je označován indexem ϕ

$$\phi = -\log_2 d$$

d průměr částice v milimetrech

Logaritmické vyjádření zjednodušuje grafické vyhodnocení výsledů zrnitostních analýz a výpočet statistických parametrů.

Údaje získané zrnitostní analýzou, kromě přímého vynesení, lze vyjádřit jako hmotnostní procenta jednotlivých frakcí buď pomocí histogramu, frekvenční nebo kumulační křivky. Předností kumulačních křivek je to, že z nich mohou být přímo odečítány hodnoty jednotlivých percentilů (P) a kvartilů (Q). Medián je hodnota velikosti zrna padesátého percentilu, modus vyjadřuje rozměr jedné nebo i několika nejrozšířenějších frakcí. Hodnoty modu nelze určit z kumulační křivky, jsou však dobře odečitatelné z histogramu nebo frekvenční křivky. Střední velikost zrna je dána aritmetickým průměrem. Všechny tři zmíněné hodnoty - medián, modus a střední velikost zrna - mají při dokonalé lognormální distribuci stejnou hodnotu. Kumulační křivka konstruovaná v logaritmicko pravděpodobnostní síti dovoluje rozlišení jednotlivých genetických populací vzorku. Vytřídění neboli standardní odchylka vyjadřuje stupeň homogenity z hlediska jeho zrnitosti (odráží podmínky, za jakých docházelo k transportu a sedimentaci).

Statistické parametry jsou základem různých diagramů, které dovolují odlišit vzorky ukládané různými procesy nebo v různých prostředích. Nejdůležitější je stanovení střední velikosti zrna. K vytřídění pak dochází nejčastěji v plošně omezeném prostoru při opakované redepozici. Intenzivní nebo krátkodobé procesy vyvolávají sice významný pohyb, nevedou však k dokonalému vytřídění. Naopak opakované redepozice větrem nebo vodou mohou způsobit dokonalé vytřídění. Vznik klastů s asymetrickým rozdělením populací ukazuje na přednostní nebo potlačený transport určitých zrnitostních frakcí.

2.1.5 Semikvantitativní komparace obsahu kationtů, aniontů a humusové komponenty

V případě dostatečného objemu materiálu se ukázalo vhodným provedení semikvantitativních stanovení vybraných aniontových skupin, kationtů, pH a humusových kyselin. Vzorky

zeminy jsou po určení barvy za sucha a mokra v mikroskopických zakápnuty destilovanou vodou, v objemu cca 1:2 až 1:3 vzhledem k původnímu množství vzorku. Pro další zkoušky je odebrána obvykle jedna kapka plastovými jednorázovými mikropipetami.

1. *stanovení chloru*: jako nejcitlivější se osvědčilo použití papírků nasycených dusičnanem stříbrným, promytých a usušených. Na malý ústřížek se kápne roztok chromanu draselného a opět usuší. Papírek se položí na papír nasycený octanem olovnatým a zakápně se výluhem zeminy. Vzniká octan olovnatý, bílá barva, která je závislá na obsahu Cl, pro semikvantitu se použijí standardní roztoky. Osvědčily se koncentrace 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm.

2. *stanovení draslíku*: na tmavé tečkovací desce, za přítomnosti slepého vzorku, se ke zkoumaným výluhům přidá zrnko tetrafenylborátu sodného, vzniká bílá sraženina. Srovnávací roztoky se osvědčily 10, 50 a 100 ppm.

3. *pH*: pro zajištění standardizace je nejvhodnější použití indikačních papírků Merck pro rozpětí 3.8 - 5.4, 5.4 - 7.0, 6.4 - 8.0, 8.2 - 10.0, které umožňují změření pH s přesností cca 0.3.

4. *amoniak*: pro komparace zemin je dostatečná přesnost stanovení dosažená pomocí komerčních indikačních setů, které jsou vhodnější vzhledem ke standardizaci a unifikaci po-stupu. Indikátorové papírky se osvědčily v rozpětí 10, 30, 60, 100, 200 ppm.

5. *obsah síranů*:

* mikrochemicky - na podložním sklíčku se ke kapce roztoku přidala kapka zředěné HCl a kapka chloridu vápenatého. Při přítomnosti síranů se pozoruje pod mikroskopem vznik krystalů sádrovce.

* pro vyšší standardizaci a nižší potřebu vzorku lze opět použít komerčních indikačních setů.

6. *obsah dusitanů a dusičnanů*: je možné použít na mokré cestě metodu difenylaminovou, popř. další, ale nejvhodnější se opět ukázaly standardní sety Merck, které umožňují stanovení v rozpětí 0, 10, 25, 50, 100, 250, 500 ppm, resp. 2, 5, 10, 20, 40, 80 ppm.

7. *stanovení vápníku*:

* semikvantitativně pomocí klasické metody se šťavelanem amonným

* mikrochemicky - ke kapce roztoku, okyseleného HCl na podložním sklíčku, se přidá nepatrné množství 5% H₂SO₄, pod mikroskopem se pozoruje vznik mikrokystalů sádrovce.

8. *fosfáty*: kapka zkoumaného roztoku se na sklíčku zahřeje a poté přenesse na filtrační papír, k ní se na protilehlé strany kápnou 2 kapky 10% roztoku molybdenanu amonného tak, aby se vzájemně začaly prolínat, vedle nich se opět na protilehlé strany kapky vzorku křížem kápně po kapce 10% roztoku benzidinetátu. Filtrační papír se poté položí na misku s koncentrovaným amoniakem. Podle obsahu fosfátů se objeví modré až modravé zbarvení.

9. *huminová komponenta*: zbytek výluhu v mikroskopu se zneutralizuje kapkou hydroxidu sodného, který se osvědčil místo klasického uhličitanu sodného nebo draselného, protože nedochází k vývoji plynu, který často způsobuje přelítí zkumavky. Poté se obsah zahřeje téměř k varu a hnědavé zbarvení se vyhodnocuje semikvantitativně.

10. *lze využít i další postupy pro stanovení semikvantitativních obsahů*:

* kyseliny křemičité - pomocí molybdenanu amonného, benzidinu a octanu sodného

* železa - pomocí ferrikyanidu draselného a ferrokyanidu draselného

* manganu - peroxidem olova

* titanu - tavením a srážením peroxidem vodíku

Postupy uvedené v bodu 10 u standardních vzorků zemin obvykle neposkytují diferencované výsledky. Jejich použití bývá omezeno na některé speciální případy. Obsahy těžších prvků lze stanovit přesněji pomocí rentgenové fluorescence.

2.1.6 Frakční separace a plavení

Pro provádění dalších kroků pedologické expertizy jsou odděleny hlavní komponenty zeminy. Postupy, které vyžadovaly posuzování zeminy jako celku, byly ukončeny v předcházejících krocích. Vzorky zeminy jsou promývány v porcelánových miskách s kulatým dnem, které umožňují opatrné vyplavování zbytků organických komponent a jílové fáze. Pokud nebyla z jakéhokoliv důvodu provedena granulometrie a přesně oddělené vzorky prachové a jílové frakce nejsou proto k dalšímu studiu k dispozici, je nyní možné při plavení zachytávat přibližně oddělenou jílovou a prachovou frakci ve formě zákalu, slít organické fáze a po odpaření získat materiál pro další postupy. Postup vyžaduje určitou zkušenost a zručnost. Při plavení je nezbytné dokonale rozdružit případné kongrecionální hrudky zeminy, aby se dosáhlo úplného rozdělení *minerálních zrn, jílové frakce a reliktů hornin*, popř. cizorodé hmoty. Získané frakce jsou promyty ethanolem a vysušeny.

2.1.7 Minerální zrna

2.1.7.1 Optická mikroskopie v procházejícím a odraženém světle

Před vlastním zahájením mikroskopického výzkumu je vhodné, umožňuje-li to dostatek materiálu, provést separaci tzv. těžkých minerálů (tj. nerostných fází, majících hustotu vyšší než křemen). Tato separace se provádí ve speciálních kapalinách, obvyklé je použití acetylentetrabromidu ($C_2H_2Br_4$), který dosahuje dostatečné hustoty - 2.964 gcm^{-3} , při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a lze ho jednoduše promývat ethanolem a recyklovat protřepáváním lihové směsi v nadbytku vody. Pro speciální případy lze použít i dalších roztoků:

název [gcm^{-3} , při $20 \text{ }^\circ\text{C}$]	promývání	hustota
methylenjodid (CH_2J_2)	acetón, ether, xylen	3.31
roztok Sonstadt-Thouletův ($\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$)	voda	3.20
roztok Sušin-Rohrbachův ($\text{HgJ}_2 \cdot \text{BaJ}_2$)	methanol	3.57
roztok Kleinův ($9\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)	voda	3.36
roztok Clericiho ($\text{CH}_2(\text{COO})_2 \cdot \text{Tl}_2 \cdot \text{HCOOTl}$)	voda	4.20

Vlastní oddělení těžké fáze lze provést přímo v mikroskopu nebo v nálevce, ke které je dole připojena hadička s tlačkou, kterou se odpustí část roztoků i s těžkým podílem a poté promyje. Obsah těžkých minerálů ve vzorku je velmi významný a může výrazně přispět ke konstatování shody či rozdílu vzorků. Tyto minerální fáze obvykle nepodléhají rychlému zvětrávání a jsou značně odolné vůči dezintegraci při transportu. Díky tomu často podávají i ve velmi vyvrálé půdě informaci o matečné hornině.

2.1.7.2 Písková frakce

Po oddělení těžkých minerálů jsou ze vzorku odseparovány magnetické fáze permanentním magnetem. Vzorek je dále zkoumán pod binokulárním stereomikroskopem, kdy je u pískové frakce hodnocena

- ▶ barva
- ▶ tvar
- ▶ štěpnost :
 - velmi dokonalá
 - dokonalá
 - dobrá
 - nedokonalá
 - špatná
 - minerál neštěpný
- ▶ zonárnost
- ▶ stupeň zaoblení jednotlivých zrn a jejich detailní morfologie

- ▶ velikost
- ▶ uzavřeniny
- ▶ stupeň navětrání, popř. rozkladu, nebo odbarvování.

Všechny tyto charakteristiky jsou významné pro oddělování půd obsahujících stejné nerostné fáze, ale prošlých různým vývojem. Některé z výše uvedených vlastností se nepodaří zjistit pod stereomikroskopem a jsou popsány až při studiu zrnitostních preparátů pod polarizačním mikroskopem.

Zde je nutné zdůraznit často opomíjený fakt, že zrna křemene velikosti pod 0.15 mm nejsou zaoblena ani po velmi dlouhém transportu, avšak zrna velikosti nad 2 mm se naopak zaoblují daleko rychleji (Skoček, 1993). Z tohoto důvodu je nutné věnovat mimořádnou pozornost morfologii křemene. Pro studium jeho morfologie a zejména jeho zaoblení je optimální frakce o velikosti zrn 0.20 až 2 mm. Také stanovení podílu křemene v hrubozrnné, střednězrnné a jemnozrnné frakci je možno použít při komparaci několika vzorků. Detailní studium morfologie vybraného minerálu lze provádět na rastrovacím nebo elektronovém mikroskopu, které poskytují ideální možnosti studia morfologie.

Pod binokulárním stereomikroskopem je také přímo určena řada nerostných fází. Pro fáze, jejichž určení není jasné, je zhotoven zrnitostní preparát, zakápnut imersním olejem (index lomu cca 1.55) a je provedeno určení standardními metodami optické mikroskopie na univerzálním polarizačním mikroskopu. Pokud ani zde není určení jasné a nepomůže prostá komparace s ostatními vzorky pro konstatování shody či rozdílu, je nerostná fáze analyzována energiovědisperzní mikroanalýzou (EDX) na elektronovém mikroskopu. Tato metoda je často užívána vzhledem k rychlosti, zejména u opakních fází, kde by bylo nutné pro mikroskopii v odraženém světle zhotovení zalévaných nábrusů.

2.1.7.3 Prachová frakce

Pro tuto frakci je nejdůležitější optická mikroskopie v procházejícím světle. Vzorek je zakápnut imersním olejem s indexem lomu 1.546 (pro zneviditelnění křemene), překryt krycím sklíčkem a studován v polarizačním světle. Pro časové úspory není nutné provádět detailní určení všech fází, obvykle stačí zatřídění do skupin a přímá komparace s dalšími vzorky. V některých případech je vhodné použití komparačního mikroskopu nebo obrazové analýzy.

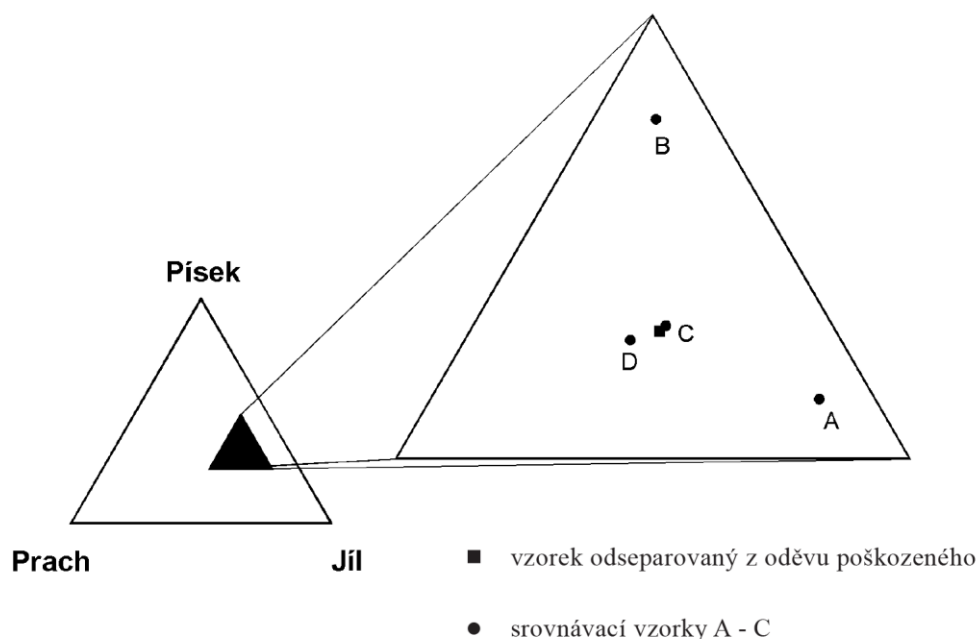
Pro tuto zrnitostní frakci je již separace pro EDS mikroanalýzu obtížná a v případě problémů nebo nejasných obsahů je možné provést určení pomocí XRD nebo pro stanovení směsného složení rentgenovou fluorescencí (XRF). Použití XRF ale pro běžnou expertizní praxi bývá málo signifikantní. Vzorky zeminy odebrané z míst vzdálených od sebe několik metrů nebo desítek metrů nebývají obvykle natolik odlišné, aby výsledky do určité míry směsné. XRF analýzy dávaly dostatečné podklady pro vyslovení shody. V mezinárodní forensní praxi jde sice o metodu hojně používanou, ale zpravidla pro vzorky odebírané z míst vzdálených od sebe stovky metrů (Hiraoka, 1994) nebo až desítky kilometrů. Forensní institut Gerechtelijk Laboratorium v Rijswijku zpracovával touto metodou např. komparace vzorků z masových hrobů v bývalé Jugoslávii, pro potřeby Mezinárodního soudního tribunálu v Haagu, zde se opět jednalo o vzdálenosti v kilometrech. Uvedené skutečnosti je možné demonstrovat na jednom případě z praxe, kdy výsledky XRF nevykazovaly prakticky žádné rozdíly (viz tabulka), zatímco již granulometrie pomohla tipovat potencionální místo činu (obr. 2).

Tab. 1: Výsledky XRF analýzy na přístroji SPECTRO X-LAB, reálná expertiza případu znásilnění

	vzorek				stopa
	A	B	C	D	
Na	0,40	0,40	0,45	0,43	0,42
Mg	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Al	5,48	5,47	5,46	5,48	5,47
Si	19,83	19,85	19,80	19,83	19,85
P	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04
S	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
Cl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
K	0,85	0,88	0,85	0,86	0,88
Ca	0,11	0,15	0,14	0,13	0,15
Ti	0,45	0,47	0,47	0,46	0,45
V	0,011	0,012	0,011	0,012	0,11
Cr	0,008	0,007	0,007	0,007	0,008
Mn	0,051	0,052	0,053	0,052	0,053
Fe	1,555	1,583	1,565	1,557	1,562
Ni	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006
As	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003
Rb	0,004	0,004	0,003	0,004	0,004
Sr	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
Zr	0,026	0,025	0,023	0,025	0,024
Nb	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sb	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
Ba	0,028	0,025	0,026	0,025	0,028

Poznámka: Výsledky dosažené granulometrickým rozbořením byly potvrzeny i mineralogickým obsahem a dalšími dílčími výsledky.

Obr. 2: Příklad znázornění výsledků granulometrie v trojúhelníkovém diagramu pro reálný případ znásilnění



Pro některé fáze prachové frakce by v tomto stadiu expertizy přicházela v úvahu infračervená spektroskopie. Tato metoda přináší dobré výsledky zejména u amorfních fází, kde není možné provedení XRD a EDS mikroanalýza nedává jednoznačné výsledky dostačující k determinaci fáze.

2.1.8 Cizorodá hmota

Částice, které nejsou přirozenou komponentou zeminy, byly ze vzorku vyseparovány již v průběhu morfologické makroskopické analýzy. Jejich další zpracování je do určité míry analogické s odseparovaným mineralogickým materiálem. Jedná se zpravidla o částice, které často tvoří nezanedbatelný podíl vzorku, zejména z míst trestných činů na antropogenních sedimentech a reziduiích (sklárky, násypy, průmyslové objekty atd.). Nejčastějšími fázemi tohoto druhu bývají úlomky skla, betonu, cihel, škváry, strusky atd. Tyto částice jsou obvykle zpracovávány odděleně.

Sklo, je-li nalezeno ve stopě i srovnávacím materiálu, tvoří vítanou komparační komponentu. Jeho komparaci je možné provést klasickou bivariací v imersní kapalině nebo s větší přesností na poloautomatickém systému pro komparaci skel např. GRIM 2, GRIM 3, LUCIA RI, LUCIA RI LAMBDA. Popřípadě dalších metod používaných pro komparace skel ve forenzní praxi – LA ICP-MS apod.

Pro ostatní cizorodé částice je vhodné použití SEM/EDS, resp. WDS mikroanalýzy, mikro XRF a XRD.

Celkově lze říci, že cizorodá hmota může mít pro komparaci zemin velký význam, protože svou obvykle častou proměnlivostí na relativně malé ploše umožní odlišit od sebe téměř identické půdní vzorky.

2.1.9 Relikty hornin

Jsou ze vzorku odseparovány během plavení a frakční separace. V pedologických vzorcích se nejčastěji setkáváme s horninami ze dvou základních zdrojů. Jednak to jsou relikty matečné horniny, ze které půda vznikla. Tyto fragmenty bývají obvykle silně navětralé a stupeň rozložení někdy zcela znemožňuje určení původní matrice. Druhým typem hornin jsou úlomky, které se do vzorku dostaly později, neznámá recentně. Časté jsou relikty ze stavebních prací (fragменты hornin používaných ve stavebnictví, ke štěrkování), zimních pospů silnic apod. Pro obsah těchto fragmentů platí v podstatě totéž, co bylo napsáno o cizorodé hmotě.

Pro komparaci úlomků hornin se v první etapě používá binokulární stereomikroskop, který v řadě případů umožní určit alespoň přibližně horninový typ, který pro komparaci vzorků obvykle dostačuje. Současně je hodnocen:

- ▶ tvar reliktu a stupeň zaoblení a celková velikost
- ▶ barva horniny a morfologie
- ▶ zrnitost, případně variace ve velikosti zrna
- ▶ makroskopicky rozeznatelné minerály, jejich velikost, množství, tvar a omezení
- ▶ patrné texturní a strukturní znaky
 - břidličnatost
 - vrstevnatost
 - kliváž, je-li patrná
 - usměrnění
 - přednostní orientace
 - vrásky, svaštění, trhlinky
- ▶ charakter foliace
- ▶ charakter lomné plochy a lomných hran
- ▶ stupeň navětrání, popř. rozkladu apod.

Pro hodnocení těchto vlastností je používáno standardního petrografického popisu.

Pokud je potřeba úplné komparace, je nutné provést klasickou mikroskopii, která vyžaduje petrografický výbrus - relikty hornin jsou zality do syntetické pryskyřice a spolu s ní nalepeny na podložní sklíčko, následuje broušení a jemné broušení do stavu průhlednosti preparátu (tloušťka cca 0.02 mm). V některých případech pomůže zhotovení prostého zrnitostního preparátu, který umožní alespoň určení nerostných komponent horniny. Minerální komponenty horniny je možné určit XRD analýzou (viz dále), kdy je napráškován celý relikv horniny nebo jeho vybraná část. V některých případech přichází v úvahu i XRF a infračervená spektroskopie.

2.1.10 Jílová frakce

Přichází ke zkoumání odseparovaná při granulometrii nebo částečně kontaminovaná prachovou frakcí z plavení a frakční separace. Základní metodou jejího studia je fázová analýza pomocí XRD. Jiné metody vedou k detailnímu určení minerálních fází a jejich komparaci s dalšími vzorky obtížně, ve frakci jsou obsaženy obvykle alumosilikáty s velmi podobným až téměř identickým složením. Další možné metody jako XRF, FTIR a termické analýzy nemohou XRD analýzu nahradit, ale mohou poskytnout další data pro komparaci vzorků.

2.1.11 XRD difrakce

Z analytických technik, které byly zmíněny v předchozím textu, si zaslouží zmínku zejména rentgenová difrakce, která je pro analýzu minerálních fází v rámci forenzní pedologie klíčová.

Klasické techniky XRD však mohou narážet ve forenzní oblasti na jeden základní problém, kterým je množství materiálu, resp. potřebu analyzovat přesně definované místo,

jehož velikost je alespoň řádově srovnatelná s velikostí plochy analyzované dalšími mikro-analytickými metodami (standardně SEM/EDS, optická mikroskopie apod.). Řešení tohoto problému přináší, alespoň částečně, systém rentgenové práškové mikrodifrakce.

Termín XRD mikrodifrakce se poprvé objevuje na konci devadesátých let. Mikro-svazkem je v tomto případě nazýváno synchrotronové záření nebo záření fokusované polykapilární primární optikou, což dává intenzitu dostatečnou ke sběru difrakčních dat z malé plochy v přijatelném čase. Pro každodenní laboratorní výzkum jsou mnohem výhodnější komerčně dostupné sestavy (obvykle kombinace běžné rentgenky, kapiláry fokusující rentgenový svazek do průměru cca 0,1 mm a pozičně citlivého detektoru). Tyto sestavy umožňují fázovou analýzu z plochy řádu prvních stovek mikrometrů čtverečních během několika hodin.

Pro fázovou analýzu práškových vzorků se stále nejčastěji používá reflexní uspořádání s Bragg-Brentano fokusovanou optikou, která poskytuje v současné době na straně difraktovaného svazku velmi dobré rozlišení, a to i při srovnání s paralelní optikou s primárním monochromatickým Goeblovým zrcadlem. Uspořádání s Goeblovým zrcadlem naproti tomu umožňuje měřit vzorky i s mírně nerovným povrchem a ozařuje se jeho reálný tvar.

Měření lze provádět z práškových vzorků nanesených na různé podložky, fólie, naplněných měřicích kyvet, kapilár apod. Je možné i přímo analyzovat plochu vzorků bez úpravy, pokud není příliš členitá. S ohledem na fakt, že ve většině reálných forenzních případů je množství materiálu omezené, jsou velmi často standardně využívány bezdifrakční křemíkové podložky.

Použití bezdifrakčních křemíkových podložek:

Monokrystalové křemíkové podložky jsou vyráběny z monokrystalického křemíku, který byl vytažen ve směru {100} a jenž je posléze rozřezán na destičky pod úhlem cca 6 stupňů k rovině kolmé na směr růstu (100). Tím je dosaženo, že v materiálu podložky nedochází k difrakčnímu jevu. Podložka se s výhodou používá pro velmi malá množství práškového materiálu či velmi malé fragmenty.

Mikrodifrakce je velmi výhodná i pro analýzu jednotlivých minerálních zrn, problémem ale může být velikost monokrystalových domén. Studie prokázaly, že zrna nad 50 μm (Kotulánová et al., 2005) již neposkytují při použití mikrodifrakce vyhodnotitelný záznam. V praxi se často v rámci zkoumání pedologických fází setkáváme s volnými zrny, která jsou větší než výše uvedená hranice. Jedním z možných řešení je zrno opatrně, přímo na podložce, nadrtit. Získaný záznam je obvykle velmi kvalitní a plně vyhodnotitelný.

2.1.12 Další analytické techniky

Pro odlišení mineralogických fází, které mají prakticky identické chemické složení, optické vlastnosti, strukturu a obdobné inkluze, byly zavedeny techniky katodové luminiscence (CL), které jsou schopné velmi dobře odlišit materiál podle jeho geneze a tedy zpravidla i odlišné lokality výskytu. Typickým příkladem je rozlišení křemene pocházejícího z obdobných horninových facií (např. pískovců) nebo karbonátů. Dobré zkušenosti byly získány i s některými systémy automatické analýzy minerálních zrn (na bázi SEM/EDS), kdy je analyzováno několik set až tisíců nerostných zrn, provedena jejich automatická klasifikace podle chemického složení a následně jsou vzorky porovnávány statistickými metodami.

2.2 Biologický materiál

Biologický materiál, který se často ve stopách vyskytuje, je analyzován samostatně, jsou

analyzovány rostlinné a živočišné relikty včetně mikroskopických schránek, reliktvů půdních mikroorganismů a pylových zrn.

Velkým potenciálem do budoucna jsou genetické metody, které by mohly komparovat jak informace z rostlinných fragmentů, tak i půdních mikroorganismů. Tyto postupy jsou v současné době testovány na několika zahraničních pracovištích.

2.3 Možnosti využití geografických informačních systémů (GIS)

Pro komplexní posouzení všech aspektů je obvykle potřebná informace o terénní morfologii lokality, jak u srovnávacích materiálů, tak i stop. Kromě topografických podkladů se využívají i geologické mapy odkryté a zakryté a mapy pedologické. Využití těchto datových zdrojů je nezbytné zejména při tipování možného původu neznámého vzorku zeminy.

Pro území České republiky jsou používány např. topografické podklady Českého úřadu zeměměřického a katastrálního, Geoportálu veřejné správy a dalších mapových serverů.

Pro lepší vizualizaci 3D morfologie zpracovávané lokality se aktuálně osvědčuje modul Google – EARTH.

Geologická data jsou do GISových aplikací získávána zejména z datových zdrojů České geologické služby (ČGS). Standardně jsou ve forenzní pedologické analýze využívány zdroje:

A) Geodatabáze GEOČR50 - geologické mapy v měřítku 1 : 50 000, pokrývající celé území ČR (214 mapových listů), včetně topografických podkladů. Poměrně kvalitní jsou i škálovatelné vysvětlivky, které přinášejí detailní informaci pro jednotlivé geologické jednotky. V případě potřeby je možné i zobrazení výchozích rastrových dat.

B) Aplikace mapového serveru, která zpřístupňuje půdní mapy z nové digitální edice ČGS. Tato aplikace zobrazuje v uživatelsky přívětivém prostředí pedologické mapy.

C) Aplikace mapového serveru zobrazující výsledky geologického mapování v měřítku 1 : 25 000, které probíhá od roku 1999 po současnost. Jedná se o zakryté geologické mapy, další navazující speciální mapy, které jsou konstruovány od roku 2008. Jedná se o uživatelsky velmi příjemné prostředí, plynule zoomovatelné s vypínatelnými jednotlivými datovými vrstvami. Pro mapová data jsou k dispozici obsáhlé legendy a interaktivní vysvětlivky: Aktuálně ale není těmito mapami ještě pokryto kompletní území České republiky.

3. Závěr

Systém analýzy forenzních pedologických stop, který byl zde stručně představen, je velmi komplexní a představuje ucelený postup pro úplnou kriminalistickou znaleckou expertizu pedologických stop. Metodika zohledňuje specifika těchto stop, nevynechává žádnou z dílčích komponent a je dostatečně pružná, aby mohla pokrývat i teoretické potenciální variace v nesmírně různorodých pedologických vzorcích. Komplex metodik vychází z mineralogických a fyzikálně chemických metod, které lépe pokrývají zvláštnosti složení zemin než některé používané postupy založené na čistě chemickém základě. Současně ale představený systém neopomíjí ani biologické a antropogenní materiály, které obvykle představují velmi významný komparační potenciál.

Velkým potenciálem do budoucna jsou genetické metody, které by mohly komparovat jak informace z rostlinných fragmentů, tak i půdních mikroorganismů. Tyto postupy jsou v současné době testovány na několika pracovištích.

Poděkování:

Mikroanalytické metody v KÚP byly podpořeny projekty: RN19961997008, RN19982000005, RN 20012003007, RN 20052005001, VD20062008B10, VD20072010B15, VD20072010B15, VG20102015065, VF20112015016.

4. Literatura

- (1) ADAM, J.: Boden- und Staubspuren. Berlin: Ministerium des Innern, DDR, 1982.
- (2) ANTOCI, P.R., Petraco N.: A technique for comparing soil colors in the forensic laboratory. *J. Forensic Sci.*, 38, 437. 1993.
- (3) CHAPERLIN, K., Howarth P.S.: Soil comparison by the density gradient method - A review and evaluation, *Forensic Sci.Int.*, 23, 161. 1983.
- (4) DEMMELMEYER, H., ADAM, J.: Forensic Investigation of Soil and Vegetable Materials. *Forensic Sci. Rev.*, 7, 2. 1995.
- (5) DUDLEY, R.J.: The particle size analysis of soils and its use in forensic science - The determination of particle size distribution within the silt and sand fraction. *J. Forensic Sci. Soc.*, 16, 219. 1976.
- (6) EVETT, I.W.: Establishing the evidential value of a small quantity of material found at a crime scene. *J. Forensic Sci. Soc.*, 33, 83. 1993.
- (7) FIALA, J.: A New Method for Powder Diffraction Phase Analysis. *Crystal Res. and Technol.*, 17. 1982.
- (8) FITZPATRICK, F., THORNTON, J.I.: Forensic science characterisation of sand, *J. Forensic Sci.*, 20, 460. 1975.
- (9) GOLDMAN, G.L., THORNTON, J.I.: Recovery of soil fractions from a density gradient column. *J. Forensic Sci. Soc.*, 16, 171. 1976.
- (10) GRAVES, W.J.: Mineralogical soil classification technique for the forensic scientist. *J. Forensic Sci.*, 24, 323. 1979.
- (11) HIRAOKA Y.: A Possible Approach to Soil Discrimination Using X-ray Fluorescence Analysis. *J. of Forensic Sci.*, 39, 6. 1994.
- (12) HOFFMANN, C.M., BRUNELLE, R.L., SNOW, K. J.: Forensic comparison of soils by neutron activation and atomic absorption analysis, *Crim. Law, Criminol and Police Sci.*, 60, 395. 1969.
- (13) JUNGER, E.P.: Assessing the unique characteristic of close-proximity soil samples: Just how useful is soil evidence?, *J. Forensic Sci.*, 41, 27. 1996.
- (14) KOTRLÝ, M.: Nové postupy v kriminalistické expertize zemin - pedologických stop. Praha: KÚP, 1998. Odborná sdělení KÚ 27, 2, 8-12. KÚP.
- (15) KOTRLÝ, M.: Rentgenstrukturní mikroanalýza - nová metoda zavedená do expertizní praxe. Praha: KÚP, 1998. Odborná sdělení KÚ 27, 2, 12-15.
- (16) KOTRLÝ, M.: Application of X-ray diffraction in forensic science. Material structure. *Bulletin of the Czech and Slovak Crystallographic Association*, vol. 11, No. 1a, 181. 2003. ISSN 1211-5894.
- (17) KOTRLÝ, M.: Using X-ray diffraction in forensic science. *Zeitschrift für Kristallographie*, 222 (2007) 193 – 198. Mnichov, 2007. ISSN 0044-2968.
- (18) KOTRLÝ, M., TURKOVÁ, I., GRUNWALDOVÁ, V.: Forensic Science Scanning Electron Microscopy and News in this Field. *Microscopy and Microanalysis*, Volume 15, Supp S2. Cambridge University Press, 2009 ISSN (printed): 1431-9276. ISSN (electronic): 1435-8115, pp. 798-799. 2009.
- (19) KOTRLÝ, M.: Identification of Micro and Nanoparticles by SEM and XRD in Forensic Field. *Acta Crystallographica* (2009). A65, s 221. ISSN: 0108-7673 (Print), 1600-5724 (Electronic), 2009.
- (20) KOTULÁNOVÁ, E. et al.: Rentgenová prášková mikrodifrakce a limity jejího použití. *Materials Structure*, 12/2, 141-142, 2005.
- (21) NĚMEC, A.: Rozbory hnojiv, rašelin a půd. Praha: Českosl. spol. chemická, 1948.
- (22) RENDLE, F.D.: X-Ray Diffraction in forensic Science. *The Rigaku Journal*, Vol. 19, No. 2 & Vol. 20, No. 1, 2003.
- (23) SKOČEK, V.: Petrologie sedimentů. Praha: Přírodovědecká fak. Univerzity Karlovy, 1993.
- (24) SMOLÍKOVÁ, L.: Pedologie I. Praha: Univerzita Karlova, 1988.

Kotrlý, M.
Analýza pedologických stop ve forenzní praxi
SOUHRN

Analýza pedologických fází, které ulpěly na oděvu, obuvi, vozidle nebo dalších předmětech je ve forenzní praxi vyžadována relativně často pro potvrzení místa původu kontaminace.

Zpravidla se jedná a dva základní typy úloh. Jedná se buď o klasické komparace, kdy jsou sporné zeminové fáze porovnávány s odebranými srovnávacími vzorky pro potvrzení místa trestného činu, trasy vozidla apod. Nebo je požadováno tipování neznámého místa, kde ke kontaminaci zeminou mohlo dojít. V obou případech se jedná o komplexní analýzy, při kterých je samostatně zkoumána organická složka vzorků, případně antropogenní kontaminace a vlastní nerostný materiál. Pro minerální fáze jsou využívány metody mineralogického a petrologického rozboru.

Antropogenní materiál (fragmenty skla, struska, stavební materiály apod.) je analyzován samostatně dalšími technikami a může zvýšit míru pravděpodobnosti shody mezi stopou a srovnávacími vzorky.

Pro tipování neznámých míst, kde ke kontaminaci zeminou mohlo dojít, jsou využívány systémy geografických informačních systémů (GIS), kde jsou spojována topografická data s podrobnými geologickými mapami odkrytými i zakrytými a mapami pedologickými. Pro posuzování všech okolností souvisejících se zjištěnou stopou je velmi významná detailní konfigurace terénu dané lokality, jsou využívány i 3D terénní modely s detailním topografickým podkladem a 3D modely s využitím ortofotomap.

Kotrlý, M.
The analysis of pedological traces in forensic practice
SUMMARY

The analysis of pedological phases, which adhered to clothing, footwear, a vehicle or other objects, is required relatively frequently in forensic practice, for confirmation of the place of origin of the contamination.

This usually involves two basic types of tasks. Either classical comparisons, when disputable soil phases are compared with the taken comparative samples for confirmation of the location of the scene of crime, the route of a vehicle etc. or a prediction of an unknown place is required, where contamination with the soil could have occurred. Both cases involve complex analyses, when the separate examination is carried out of the organic component of the samples, potential anthropogenic contamination and the mineral material itself. For the mineral phases, the methods of mineralogical and petrologic analysis are used.

Anthropogenic material (fragments of glass, cinder, construction materials etc.) is analysed separately by other techniques and may increase the rate of probability of correspondence between a trace and comparative samples.

For predicting unknown places, where contamination with soil could have occurred, systems of geographical information systems (GIS) are used, in which topographic data are connected to detailed geological maps uncovered as well as covered by pedological maps. For assessing all circumstances relating to a given trace, detailed configurations of the terrain of the given locality are very significant, and 3D terrain models using orthographic photographic maps are used, too.

Kotrly, M.

**Die Analyse der pedologischen Spuren in der forensischen Praxis
ZUSAMMENFASSUNG**

Die Analyse der pedologischen Phasen, die an der Kleidung, dem Schuhwerk, Fahrzeug oder anderen Gegenständen haften blieben, wird in der forensischen Praxis relativ oft als Bestätigung der Ursprungsstelle der Kontaminierung gefordert.

In der Regel handelt es sich um zwei grundlegende Aufgabentypen. Es ist entweder die klassische Komparation, wobei die strittigen Bodenphasen mit den abgenommenen Vergleichsproben zur Bestätigung des Straftatortes, der Fahrzeugstrecke u.dgl. benutzt werden. Oder es wird angefordert, die unbekannte Stelle, an der es zur Kontaminierung durch den Boden hätte kommen können, zu tippen. In beiden Fällen handelt es sich um komplexe Analysen, bei denen der organische Bestandteil der Proben, beziehungsweise die anthropogene Kontaminierung und das eigentliche mineralische Material selbstständig untersucht werden. Für mineralische Phasen werden die Methoden der mineralogischen und petrologischen Analyse genutzt.

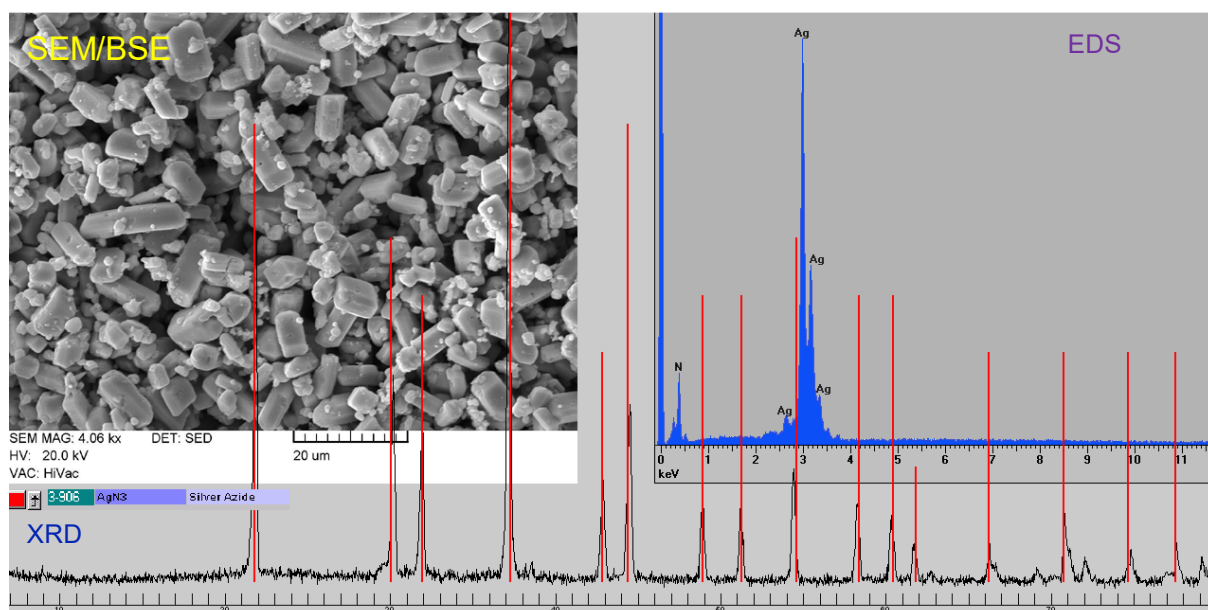
Das anthropogene Material (Glasfragmente, Schlacke, Baumaterial u.dgl.) wird selbstständig mit weiteren Techniken analysiert. Dadurch kann das Wahrscheinlichkeitsmaß zwischen der Spur und den Vergleichsproben erhöht werden.

Zum Tippen der unbekanntesten Stellen, an denen es zur Kontaminierung durch Boden hätte kommen können, werden geographische Informationssysteme (GIS) genutzt, wobei topographische Daten mit detaillierten, aufgedeckten sowie zugedeckten geologischen Karten und pedologischen Karten zusammengefügt werden. Für die Beurteilung aller mit der festgestellten Spur zusammenhängenden Umstände ist die detaillierte Konfiguration des Terrains der betroffenen Lokalität von großer Bedeutung. Es werden ebenfalls 3D Terrainmodelle mit einer detaillierten topographischen Grundlage sowie 3D Modelle mit der Verwendung von Orthofotokarten verwendet.

4 Forenzní analýza povýbuchových zplodin a reziduí

4.1 Úvod

Analýza výbušnin, povýbuchových zplodin a reziduí je relativně častou úlohou forenzních laboratoří. Pokud se jedná o analýzu vzorku výbušniny před dějem výbuchu, je situace obvykle snadná, protože jde většinou o relativně čistou fázi, či směs několika fází. Spektrum možných kombinací látek je velmi široké a často se lze setkat s poměrně exotickými experimenty, ať již z důvodů nedostupnosti průmyslových produktů, či jen snahy o vyzkoušení zajímavého návodu nalezeného např. na internetu. Ve většině těchto případů postačuje elektronová mikroskopie spolu s práškovou rentgenovou difrakcí, Ramanova spektroskopie, nebo plynová chromatografie pro organické fáze. Veškeré tyto analýzy je potřebné provádět s maximální opatrností a minimálním potřebným množstvím látky, protože často se lze setkat s velmi brisantními třaskavinami typu fulminátů, acetonperoxidů, azidů, apod.



Obr. 43 Identifikace neznámé látky z domovní prohlídky pomocí SEM EDS a XRD, prokázán azid stříbrný

4.2 Analýza povýbuchových zplodina reziduí

Obtížnější situace je při analýze povýbuchových zplodin a reziduí. Na povýbuchové scéně vzniká směs celé řady látek a kontaminantů a může být poměrně obtížné prokázat ve směsném vzorku relikty výbušniny, které ve výsledku mohou ležet hluboko pod mezí detekce dané metody. Je proto velmi důležitý jak samotný odběr vzorků na povýbuchové scéně k analýze, tak i další příprava vzorků pro analýzu, případné koncentrační a separační postupy, apod. V předchozích letech autor této práce prováděl celou řadu studií zaměřených na tato témata (Kotrlý M., 2014, Kotrlý M., 2015, Kotrlý M., 2016, Kotrlý M., 2018). V současné době k tomu ještě přistupuje v celosvětovém měřítku zvýšené riziko teroristických útoků a přípravy improvizovaných výbušnin. Nestandardní a podomácku vyráběné výbušniny představují vždy určité riziko, vzhledem ke své prakticky neomezené variabilitě, jak ve složení, tak i v konstrukci výbušných předmětů. Nejrůznějších kombinací je opravdu nepřehledné množství a získat velmi přesné a funkční návody na výrobu a konstrukci není problém. Do přípravy řady látek se často pouštějí i mnozí experimentátoři, jejichž primárním cílem ani nemusí být teroristický útok, ale chtějí si jen vyzkoušet nějaký zajímavý návod a něco nového. O to je ovšem nebezpečí větší a potřeba adekvátní reakce naléhavější. Není možné samozřejmě ani podceňovat nebezpečí

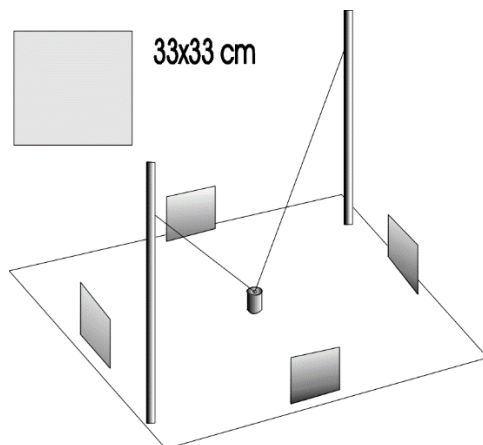
významnějšího ohrožení a i potenciálního zneužití těchto fází pro teroristické aktivity. Reálný počet případů záchytu není zanedbatelný a často jsou zajištěna i významná množství brisantních výbušnin.

V obsáhlé studii, jejichž hlavní výsledky shrnuje připojený článek *Kotrlý M., Ventura K., Bajerová P., Turková I.: Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu, Chemické listy, 2019 (v tisku)* byla proto věnována pozornost jak charakterizaci morfologie částic pro vyhledávání s pomocí SEM, tak i technikám vzorkování a časově i separačním metodám.

Záchytné terče pro pokusné odpaly byly vyrobeny ze čtverců konstrukční oceli o rozměrech cca 33 x 33 cm a tloušťce 1 - 2 mm (plocha jednoho terče je cca 0,1 m²). Plechy byly očištěny a dekontaminovány od nečistot (především minerálních olejů, tuků a ftalátů). Čištění probíhalo nejprve oplachem v lázni s technickým benzínem a po vysušení následoval dvojnásobný oplach acetonem. Po vysušení byly plechy zabaleny do polyetylenových obalů tak, aby byla při další manipulaci vyloučena jejich následná kontaminace. Při sérii pokusných výbuchů za použití průmyslových trhavin pak bylo, vzhledem k výrazným korozivním vlastnostem doprovodných komponent, použito plechu s antikorozií úpravou (galvanické zinkování a niklování).

Provedení pokusných odpalů bylo koncipováno tak, aby nálož testované výbušniny byla zavěšena nad úroveň terénu a její střed byl přibližně ve výši středu pokusného terče. Volba hmotností použitých náloží byla provedena zejména s ohledem na omezenou mechanickou odolnost použitých terčů a stojanů vůči výbuchu a dále s ohledem na hmotnosti náloží používaných v převážné míře u nelegálních výbuchů v praxi (obvykle nálože max. do 1 kg). Pro experimenty byly proto převážně použity hmotnosti 250 g.

Terče byly umístěny ve vzdálenosti 0,5 m, 1 m a 2 m. Nejmenší vzdálenost byla dána hranicí mechanické odolnosti terčů vůči výbuchu a hranice 2 m byla již uvažována jako předpokládaná limitní hranice zjistitelnosti povýbuchových reziduí. Trhaviny byly iniciovány standardními průmyslovými rozbuškami s iniciační mohutností odpovídající č. 8. V některých případech byly také terče umísťovány přímo pod nálož na podložku z polyethylenové folie.



Obr. 44 velikost a rozmístění záchytných terčů při pokusných odpalech

4.3 Analýza morfologie částic povýbuchových zplodin

Pro vyhledávání reliktnů pomocí technik SEM je klíčová informace o velikosti a morfologii částic. Proto tomuto tématu byla věnována značná pozornost. Na záchytných terčích pokusných odpalů i na reálných vzorcích ze znalecké praxe KU byly zjišťovány morfologické a rozměrové parametry. Velikost částic prokazatelných reziduí a povýbuchových zplodin byla kvantifikována při zvětšení 500 -

8000x. Měření bylo prováděno na elektronovém rastrovacím mikroskopu. Četnosti v jednotlivých třídách byly přečteny na celkovou sumu 100 %. Celkově bylo charakterizováno cca 5 tis. částic. Pro kvantifikaci a exaktní popis morfologie částic byl použit koeficient zaoblení, který byl kalkulován podle níže uvedené rovnice (1) a zakulacení (sféricity), který popisuje (2) (Wadell, 1932).

$$k_z = \frac{r}{NR} \quad (1)$$

kde

k_z koeficient zaoblení

r součet poloměru zakřivení v jednotlivých rozích zrna

N počet měřených poloměrů

R poloměr největšího vepsaného kruhu do zrna

$$k_s = \sqrt[3]{\frac{V}{V_k}} \quad (2)$$

kde

k_s koeficient zakulacení (sféricity)

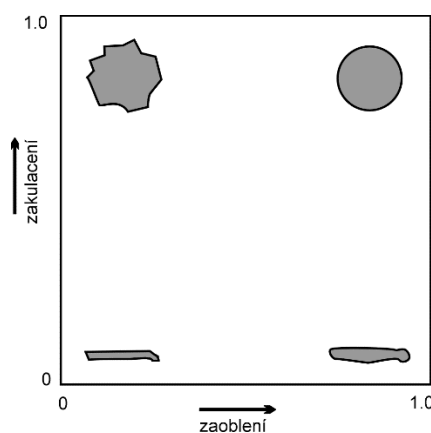
V objem částice

V_k objem opsané koule

Tvar částic, které popisují mezní hodnoty obou veličin uvádí přehled:

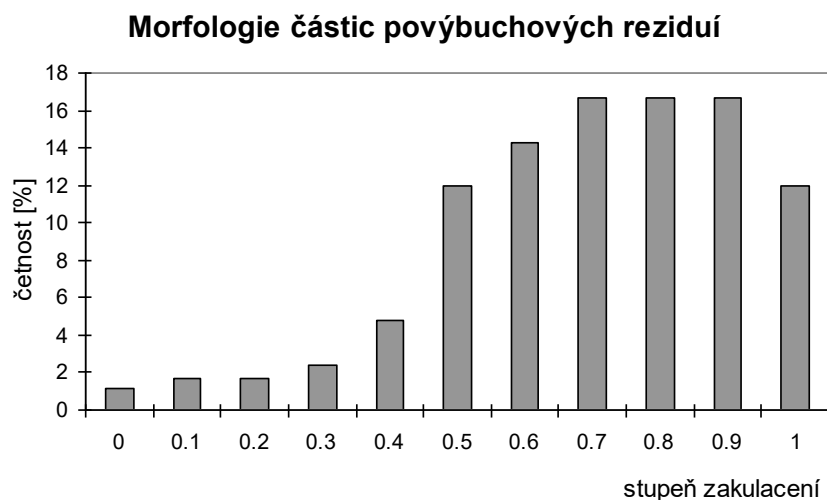
zaoblení	zakulacení (sféricita)	tvar částice
0	0	velmi protáhlá, ostrohranná částice
0	1.0	ostrohranná částice, jejíž libovolný rez se blíží aproximaci kruhu
1.0	0	protáhlá, ale zaoblená částice
1.0	1.0	částice aproximuje kouli

Vztah mezi oběma veličinami schematicky znázorňuje následující obrázek:

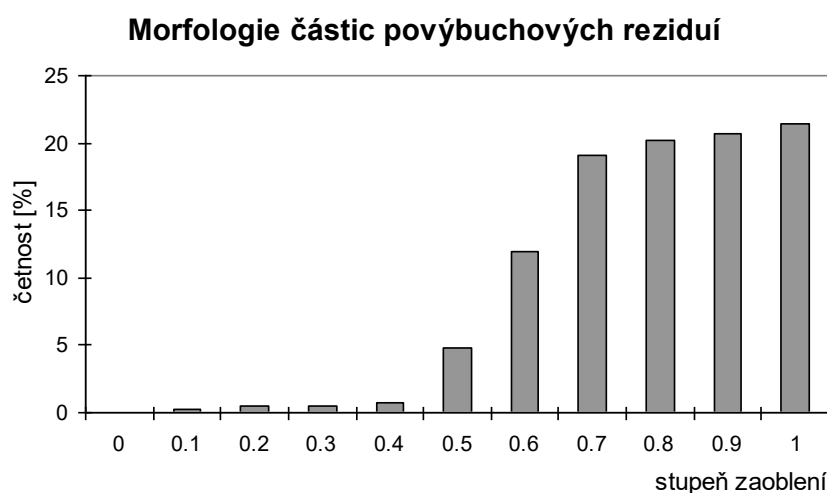


Obr.45 schematické znázornění vztahu mezi zakulacením a zaoblením

Zjištěné výsledky morfologického studia souboru částic prokazatelných reziduí nejlépe ilustrují následující grafy.



Obr. 46 zjištěný stupeň zakulacení částic povýbuchových zplodin a relikťů

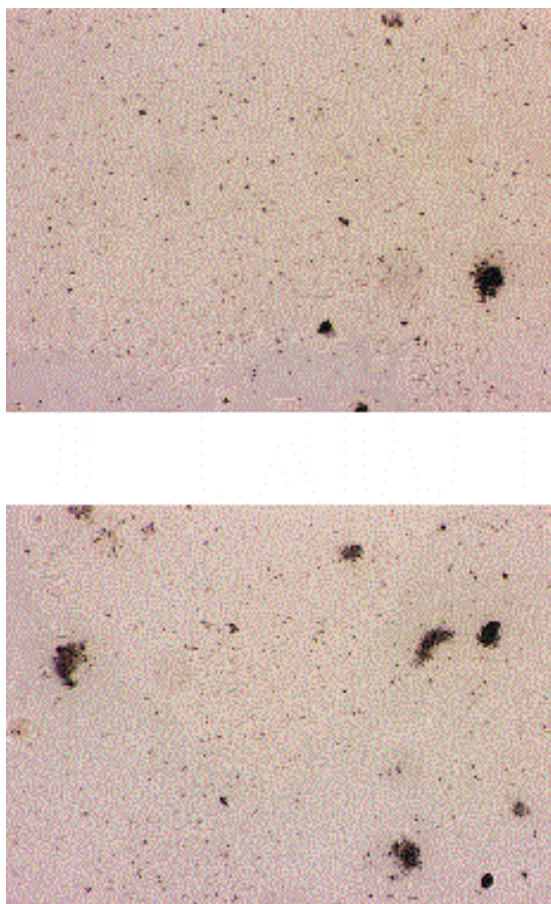


Obr. 47 zjištěný stupeň zaoblení částic povýbuchových zplodin a relikťů

Pro zjištění plošné distribuce částic na záchytných terčích byly použity daktyloskopické transparentní fólie firmy Vogel. Plošné rozmístění povýbuchových reziduí bylo přeneseno přímým olepem terčů v měřítku 1:1 bez zkraslení na jejich adhezni plochu. Takto sejmuté vzorky byly vyhodnocovány na přístroji "hledáčka vláken" - LUCIA FiberFinder. Zařízení je používáno zejména v rámci kriminalistického zkoumání textilních vláken. Pracuje tak, že na základě definovaných HSI barevných koordinát hodnot kontrolních vzorků vyhledává odpovídající barvu na ploše o velikosti formátu A4 a plošnou distribuci nalezených objektů, které splňují zadané kritérium, znázorní ve výtisku mapy jejich polohy.

Použití přístroje má svá omezení daná konstrukcí. Pomocí hledáčky vláken není možné vyhledávat bezbarvé, bílé nebo velmi světlé objekty, přístroj má také nižší účinnost při vyhledávání černých nebo velmi tmavých objektů. Vzhledem k tomu, že makro pro vyhledávání vláken využívá prostředí systému pro počítačovou obrazovou analýzu LUCIA, bylo by možné vyhledávat objekty i na základě jiných kritérií, např. tvaru nebo velikosti. Vyhodnocením jednotlivých takto získaných otisků povýbuchových

reziduí z ploch vzorkovacích terčů bylo zjištěno, že distribuce částic na povrchu záchytných terčů je relativně rovnoměrná a ani jednotlivé terče se v rámci jednoho experimentu od sebe výrazně neliší.



Obr. 48 příklady vyhodnocení olepů záchytných terčů, nahoře terč 1, dole terč 3 (experiment HRST54), dokumentace na zařízení LUCIA FiberFinder

4.4 Testování separačních technik

Testované separační a koncentrační metody shrnuje připojený článek. Z důvodu rozsahu textu nebylo možné do tohoto článku začlenit elektrostatickou separaci, která byla testována v plošném uspořádání na folii. Pro tyto experimenty bylo zapůjčeno zařízení umožňující nastavení různé intenzity elektrostatického nabíjení plastové folie s přepínatelnou polaritou. Zařízení bylo v první fázi využito pro testování separace jednotlivých komponent modelových směsí A a B, které byly připraveny na základě výsledku studia distribuce, morfologie a granulometrie reziduálních částic (viz předcházející text). Složení modelových směsí uvádí následující tabulka 8.

Tabulka 8 - složení modelových směsí pro elektrostatickou separaci

Složka, velikost částic	Modelová směs A objemové díly	Modelová směs B objemové díly	Modelová směs C objemové díly
MN-Cellulosepulver 300 G/CM karboxymetylceluloza 10 µm pro TLC	1	1	1
Aktivkohle práškové aktivní uhlí 12% pod 75 µm 88 % nad 10 µm	1	1	1
Kieselgur G silikagel pro TLC s obsahem 15 % CaSO ₄ .1/2 H ₂ O velikost částic 10 µm	1	1	1
Práškový zinek	-	1	-
Permonex V19	-	-	10mg/200mg směsi

Experimentální zařízení se skládá z desky tvořené porézní kovovou fritou, uchycení umožňuje polohování s aretací měnit sklon desky. Kovová fritu je překryta výměnnou plastovou polyesterovou folií, proti posunutí jištěnou odsáváním vzduchu přes fritu. Součástí zařízení jsou dvě vysokonapěťové sondy, pomocí kterých lze folii udílet elektrostatický náboj různé intenzity a polarity. Modelová směs byla nanášena na horní okraj folie v množství 10-20 mg a za pomoci vibrátoru postupně sklouzávala k dolnímu okraji. Zanechaná stopa tvořená částicemi modelové směsi byla snímána v 1/3, 1/2 a 3/4 dráhy uhlíkovými adhezivními terčíky 12 mm.

Olepy pak byly vyhodnocovány metodou rastrovací elektronové mikroskopie. Pro výsledné vyhodnocování změn v kvantitativním zastoupení jednotlivých fází směsi bylo vyzkoušeno několik různých postupů. Jako málo senzitivní se ukázalo sledování celkového chemismu směsi, protože některé její jednotlivé komponenty se relativně málo liší a pro exaktní analýzy uhlíkových složek působila jako kontaminant uhlíková vrstva terčíku. Jako velmi senzitivní se nakonec ukázalo provedení jasových výtazků elektronického obrazu zpětně odražených elektronů, jejich kvantifikace a následná vizualizace v nepravých barvách. Pro větší citlivost byl použit polovodičový detektor Link Tetra s plným kvadrupólem, jehož signál se ukázal jako lépe kalibrovatelný než signál Robinsonova detektoru. Na každém terčíku bylo postupně nasnímáno 10 obrazových polí. Nastavení obrazových detektorů bylo pro reprodukovatelnost měření uloženo a kalibrace proudových a emisních parametrů elektronového mikroskopu byla znovu provedena po každém měření terčíku. Při těchto experimentech byly sledovány relativní změny ve složení směsi na separační dráze, odpovídající jednotlivých jasovým interválům (Band 1 jasová úroveň 252-255, Band 2 - 029-251, Band 3 - 000-028).

Každý experiment byl opakován 10 x pro obě modelové směsi. Pro posouzení efektivity separace byl celý postup zopakován za stejných podmínek bez elektrostatického náboje na folii. Reprezentativní střední hodnotu výsledků měření uvádějí následující tabulky a grafy.

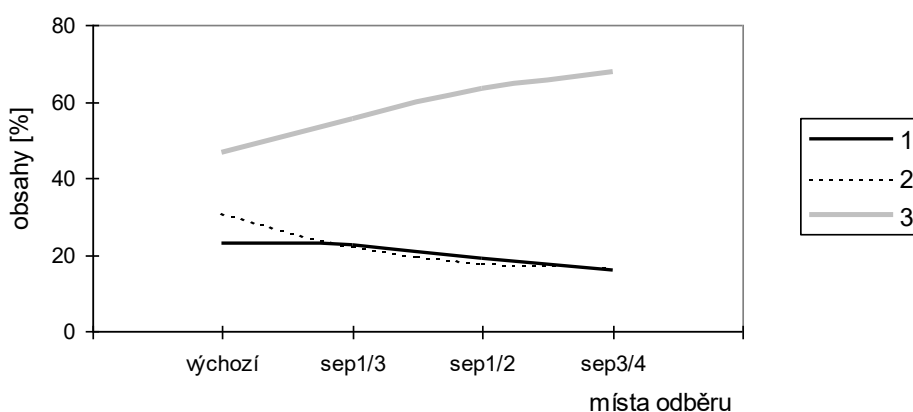
Tabulka 9 vyhodnocení relativních změn v kvantitativním zastoupení směsi

AREA MEASUREMENT RESULTS SAMPLE - AA, A							
Image: separ A	A	sepAA1/3	sepAA1/2	sepAA3/4	sepA1/3	sepA1/2	sepA3/4
Class :	%total	%total	%total	%total	%total	%total	%total
Band 1 : (111-255)	22,8	22,3	18,8	15,8	17,2	20,2	29,8
Band 2 : (022-110)	30,7	22,1	17,7	16,7	20,5	27,1	30,9
Band 3 : (000-021)	46,5	55,6	63,5	67,5	62,3	52,7	39,3
Unclassified :	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

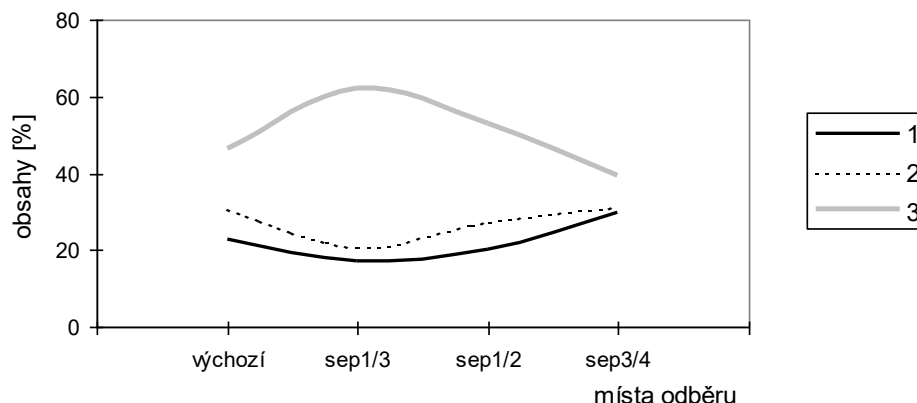
AREA MEASUREMENT RESULTS SAMPLE - B				
Image: separace B	B	sepB1/3	sepB1/2	sepB3/4
Class :	%total	%total	%total	%total
Band 1 : (252-255)	12,8	11,1	10,3	9,8
Band 2 : (029-251)	38,9	29,0	17,7	18,4
Band 3 : (000-028)	48,4	59,9	72,0	71,8
Unclassified :	0,0	0,0	0,0	0,0

pozn.: sloupec **AaB** uvádí hodnoty pro původní modelové směsi
AA - výsledky kontrolního experimentu, bez použití elektrostatického náboje
1/3, 1/2 a 3/4 místa odběrů vzorků na separační dráze

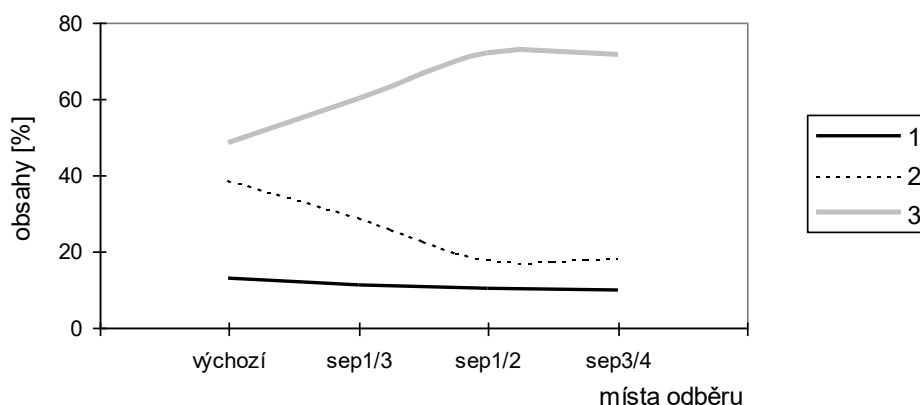
separační trend směsi A - bez elektrost. sep.-vz.AA



separační trend směsi A - elektrost. separace



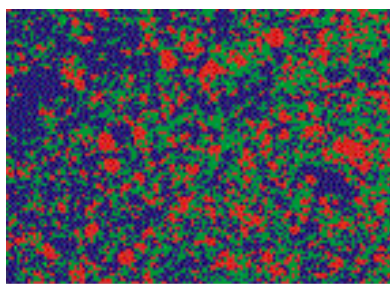
separační trend směsi B



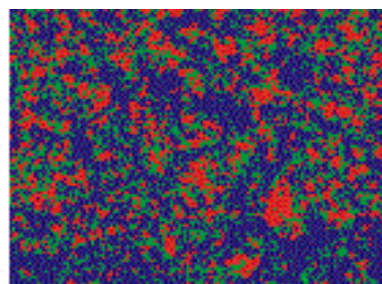
Obr. 49 separační trendy směsí A a B, relativní změny odpovídající zvoleným jasovým intervalům (viz tabulka 9, 1 - Band 1, 2 - Band 2, 3 - Band 3)

Z tabulek a grafů je patrné, že poměr jednotlivých jasových složek vzorku se, na jinak identické separační dráze, výrazně odlišuje v případě vlivu pouze gravitace a adheze folie (vzorek AA, bez použití elektrostatického náboje) a při použití elektrostatického náboje. Zatímco koncentrace komponenty 3 v prvním případě na dráze trvale roste, v druhém strmě klesá. U komponent 1 a 2 se koncentrace výrazně bez elektrostatického náboje nemění, s nábojem se na separační dráze zvyšuje. U směsi B, kde je komponenta 3 tvořena jinou složkou, se její koncentrace s použitím elektrostatického náboje zvětšuje, u komponenty 2 klesá a na komponentu 1 nemá elektrostatické separace vliv.

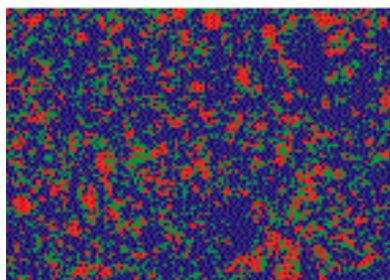
Rozdíly poměrně názorně dokumentují i sejmuté obrazy signálu odražených elektronů, po provedení jasové separace. Pro větší názornost je jednotlivým výtahům přiřazená nepravá barva.



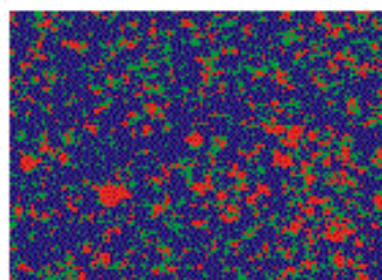
A



AA1/3

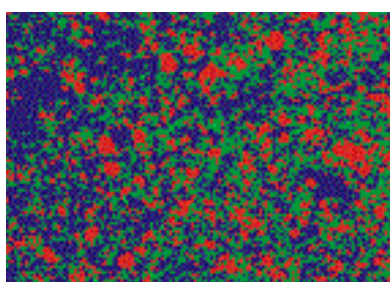


AA1/2

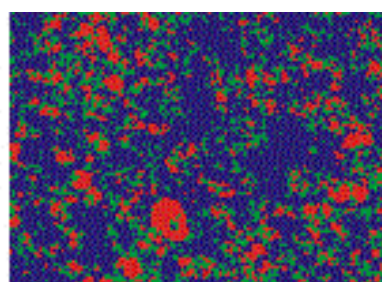


AA3/4

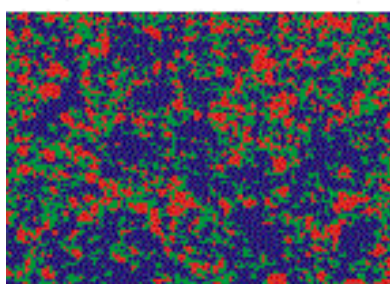
Obr. 50 odběry vzorku AA (tj. bez použití elektrostatického náboje) na jednotlivých místech separační dráhy, pro srovnání uvedeno identické rozdělení jasu i pro výchozí vzorek A. Červená barva odpovídá komponentě 1, zelená - 2, modrá - 3 (jasové úrovně uvedeny v tabulce 9 výše)



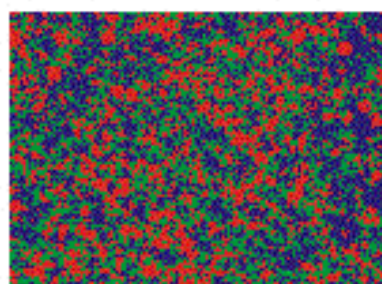
A



A1/3

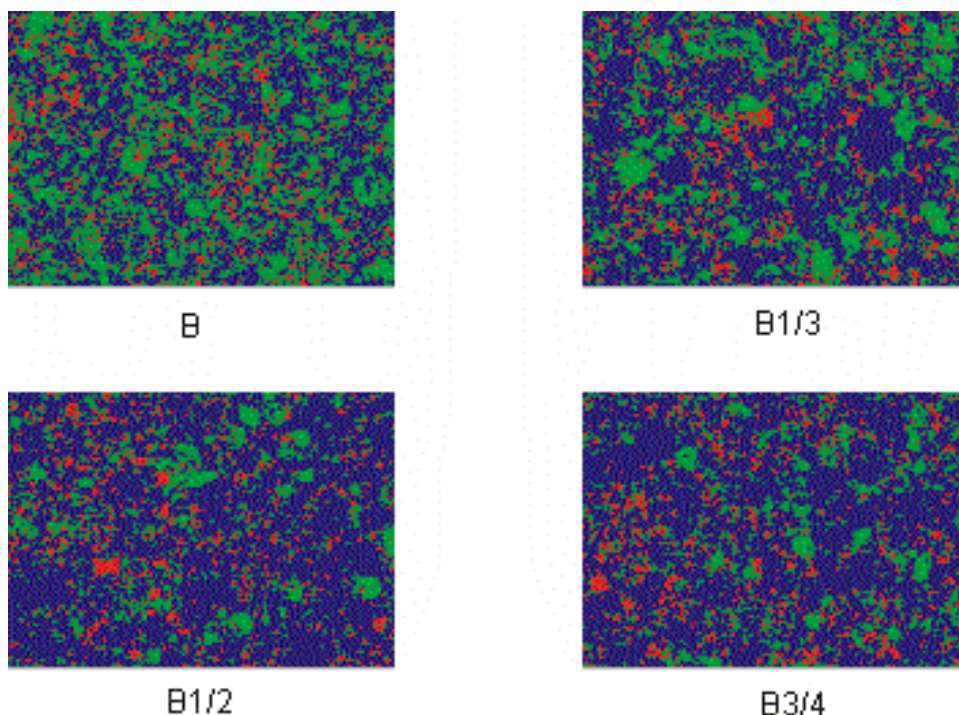


A1/2



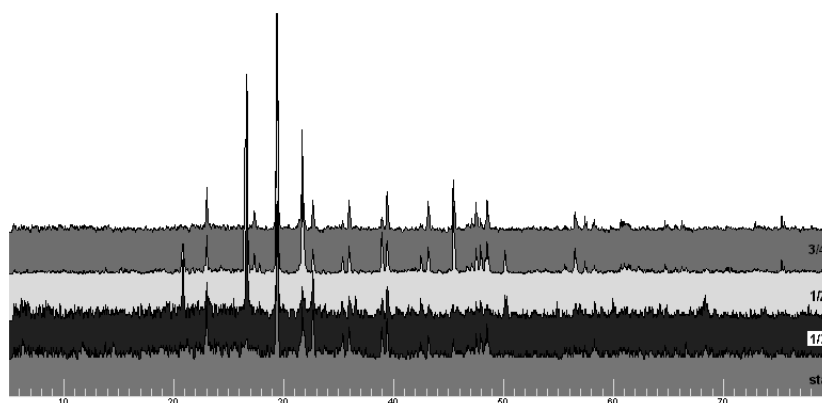
A3/4

Obr. 51 odběry vzorku A (tj. s použitím elektrostatického náboje) na jednotlivých místech separační dráhy, pro srovnání uvedeno identické rozdělení jasu i pro výchozí vzorek A. Červená barva odpovídá komponentě 1, zelená - 2, modrá - 3 (jasové úrovně uvedeny v tabulce 9 výše)



Obr. 52 odběry vzorku B (s použitím elektrostatického náboje) na jednotlivých místech separační dráhy, pro srovnání uvedeno identické rozdělení jasu i pro výchozí vzorek B. Červená barva odpovídá komponentě 1, zelená - 2, modrá - 3 (jasové úrovně uvedeny v tabulce 9 výše).

Na základě experimentů s elektrostatickou separací modelových směsí bylo přikročeno k experimentům s reálnými povýbuchovými rezidui. V těchto případech nebylo možné použít pro ověření výtěžností separací obrazovou analýzu jasu preparátu na elektronovém rastrovacím mikroskopu jako u modelových směsí, protože jasová škála nebyla dostatečně široká a jednotlivé komponenty se jasově překrývaly. Bylo proto využito rentgenové práškové difrakce. Vzorky byly opět odebírány v 1/3, 1/2 a 3/4 separační dráhy. Instrumentace experimentu byla identická jako u modelových směsí a je popsána výše. Odběr vzorku byl proveden odsátím do kapiláry, analýza na systému X'PertPRO (reflexní geometrie na bezdifrakční Si podložce, čárové ohnisko, divergenční clony 5.00 mm, CuK, 40kV/30 mA, Soller slit 0.04 rad., , krok 0.0167). Výsledky analýz prokázaly, že elektrostatická separace je účinná a ve většině experimentů bylo dosaženo lepších výsledků než u modelových vzorků. Příklad separací reziduí Ostravitu C uvádějí následující tabulky a grafy:

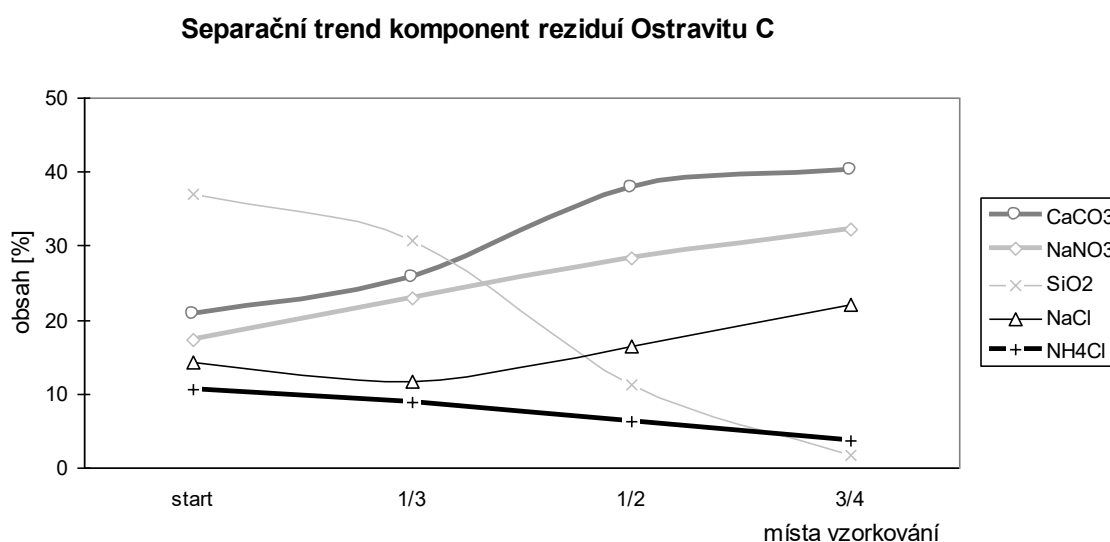


Obr. 53 záznamy rentgenové práškové difrakce z v 1/3, 1/2 a 3/4 délky separační dráhy pro Ostravit C

Výsledky semikvantitativní analýzy vzorků z jednotlivých míst odběru uvádí následující tabulka, tučně jsou uvedeny primární komponenty výbušniny. Semikvantitativní obsahy z XRD dat byly počítány pomocí korundových čísel.

Tabulka 10 semikvantitativní analýzy vzorků z jednotlivých míst odběru na separační dráze, příklad pro Ostravitu C (obsah v %)

	CaCO₃	NaNO₃	SiO ₂	NaCl	NH₄Cl
start	20.8	17.4	37.1	14.2	10.5
1/3	25.7	22.9	30.8	11.7	8.9
1/2	37.8	28.3	11.2	16.4	6.3
3/4	40.3	32.2	1.8	22.1	3.6



Obr. 54 separční trendy komponent Ostravitu C z jednotlivých míst odběrů na experimentální separační dráze

Výše uvedené výsledky jsou relativně nadějně a lze se domnívat, že nasazení elektrostatických separačních metod do znalecké praxe, by při odběru povýbuchových zplodin bylo výhodné. Stávající experimentální uspořádání ale vyžaduje příliš velké množství materiálu. Pro rutinní nasazení by byla nutná miniaturizace a popř. další konstrukční úprava, která by umožňovala přímé spojení odsávacího zařízení se separátorem.

4.5 Improvizované výbušniny

Přehled podomácku připravovaných improvizovaných výbušnin, kterým byla věnována primární pozornost, je uveden v připojeném článku. Pro široké rozmezí možných nestechiometrických poměrů těchto improvizovaných výbušnin byly také kalkulovány tzv. výbušninářské parametry, které dosud souhrnně neexistovaly. Tyto výpočty byly realizovány specialisty společnosti Explosia a.s.

RESULTS OF CALCULATION:

Reactant information:

1. Nitric acid (HNO₃), 60,5 %
2. Dinitrobenzen, 39,5 %

Detonation parameters (at the C-J point) :

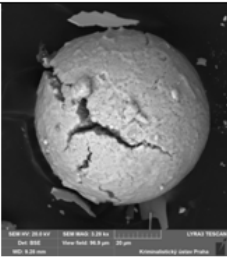
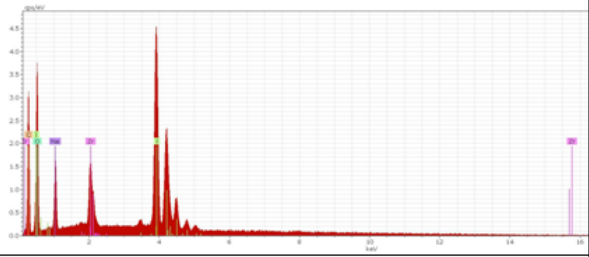
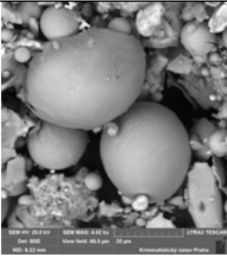
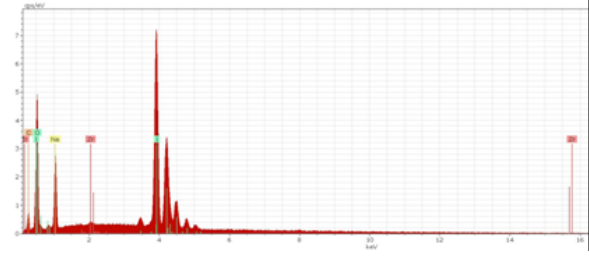
Heat of detonation	= 5831,234	kJ/kg
Detonation temperature	= 4373,659	K
Detonation pressure	= 18,38925	GPa
Detonation velocity	= 7123,803	m/s
Particle velocity	= 1769,281	m/s
Sound velocity	= 5354,522	m/s
Density of products	= 1,941094	g/cm ³
Volume of products	= 0,5151735	cm ³ /g
Exponent 'Gamma'	= 3,026383	
Moles of gaseous products	= 2,620863	mol/mol explosive
Moles of condensed products	= 0	mol/mol explosive
Volume of gas at STP	= 766,0047	dm ³ /kg
Mean molecular mass of gas. prod.	= 31,92699	g/mol
Mean molecular mass of cond.prod.	= 12,011	g/mol
Mean molecular mass of all prod.	= 31,92699	g/mol
Entropy of products	= 7,170789	kJ/kg K
Internal energy of products	= 7396,42	kJ/kg, i.e. 10,79138 kJ/cm ³
Compression energy	= 1565,186	kJ/kg, i.e. 2,283606 kJ/cm ³
Total energy of detonation	= 5831,234	kJ/kg, i.e. -8,507771 kJ/cm ³

Chi-square = 3,15801810145795E-07

Calculated detonation energy (E₀) = 9,208058 kJ/cm³

Obr. 55 příklad kalkulace tzv. výbušninářských parametrů pro nestechiometrickou směs 60,5 % HNO₃ a 39,5 % dinitrobenzenu

Povýbuchová rezidua jsou charakterizována všemi dostupnými metodami, u částic, kde se v povrchové analýze projevuje nehomogenní složení, jsou prováděny řezy fokusovaným iontovým svazkem na systému SEM/FIB. Následně je prováděno prvkové mapování systémem EDS/WDS a jsou prováděny i mapy v Ramanově spektru analyzátozem vestavěným přímo do komory SEM (max. plocha mapy je 250x250 μm). Mapu lze skládat/překrývat se zobrazením v detektorech BSE/SE, prvkovými mapami, nebo zobrazením analyzované plochy ve viditelném záření (příklady viz připojený článek). Veškerá získaná instrumentální data, včetně kalkulovaných parametrů a detailů o provedených experimentálních odpalech jsou vkládána do speciálně naprogramované databázové aplikace, která bude přístupná pro speciální složky PČR a armády a je o ni zájem i ze strany zahraničních speciálních složek.

		složení	iniciace	označení	SEM/EDS	
experiment 2	NaIO ₃ +Zr poměr 54:46 (JSZr)	palník - výsávka z terčů (VT)	JSZr VT1			
			JSZr VT2			
			JSZr VT3			
		palník - olep terčů (T)	JSZr T1			
			JSZr T2			
			JSZr T3			

Obr. 60 příklad části karty s výsledky analýz jednoho z experimentů v databázi

4.6 Připojený článek Kotrlý M., Ventura K., Bajerová P., Turková I.: Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu, Chemické listy, 2019 (v tisku)

Chem. Listy 113, xxx–yyy (2019)

Původní a metodické práce

IDENTIFIKACE REZIDUÍ IMPROVIZOVANÝCH VÝBUŠNIN FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI ZA REÁLNÝCH PODMÍNEK PO VÝBUCHU

MAREK KOTRLÝ^{a,c}, KAREL VENTURA^b,
PETRA BAJEROVÁ^b, IVANA TURKOVÁ^a

^a Kriminologický ústav, Strojnická 27, 170 89 Praha 7,

^b Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, ^c Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2
marek.kotrlý@pcr.cz

Došlo 10.4.19, přijato 18.6.19.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: povýbuchové zplodiny, improvizované výbušniny, forenzní analýza, elektronová mikroskopie, elektronová disperzní mikroanalýza

Obsah

1. Úvod
2. Přehled vybraných kategorií amatérsky zhotovitelných výbušnin
3. Technické provedení experimentů
4. Techniky vzorkování
5. Laboratorní analýzy
6. Informační systém analytických výsledků
7. Závěr

1. Úvod

Nestandardní a podomácku vyráběné výbušniny mohou představovat vždy určité riziko, vzhledem ke své prakticky neomezené variabilitě, jak ve složení, tak v konstrukci výbušných předmětů. Identifikace látek, které již prošly výbuchem, může být také problematická. Nejrušnější kombinací je nepřehledné množství a získat velmi přesné a funkční návody na výrobu a konstrukci zařízení není problém. Není možné podceňovat ani nebezpečí významnějšího ohrožení a i potencionální zneužití těchto materiálů pro teroristické aktivity. Počet případů záchytu těchto látek není zanedbatelný a často jsou zajištěna i významná množství brisantních výbušnin. Opatřením Evropské unie byla

sice částečně omezena distribuce některých prekurzorů výbušnin, jako jsou např. koncentrovaný peroxid vodíku, chlorečnany, chloristany atd. Reálně však lze toto omezení obejít, např. založením živnosti a nákupem těchto látek na IČO nebo zpracováním výbušných pyrotechnických směsí obsahujících chloristany ze zábavní pyrotechniky.

Z výše uvedených důvodů se jeví možné nebezpečí užití méně známých a v odborné literatuře i na internetových stránkách popsanych výbušnin, které splňují kritérium relativně snadné improvizované přípravy. Zároveň vyvstává otázka identifikovatelnosti jejich reziduí, případně zplodin, zajištěných na místě činu po výbuchu, s využitím soudobých fyzikálně-chemických analytických forenzních metod.

V rámci vyhodnocení případů použití výbušnin ke kriminální činnosti na teritoriu České republiky byl zaznamenán výrazný posun od použití průmyslově vyrobených výbušnin k výbušninám zhotoveným improvizovaným způsobem. Ze strany pachatelů používajících k trestné činnosti výbušniny je stále větší pozornost věnována nelegální výrobě výbušnin. Jedná se o výbušniny snadno zhotovitelné z běžně dostupných surovin, které jsou k dispozici na trhu nebo v chemických laboratořích. Dalším zdrojem pro výrobu amatérsky zhotovitelných výbušnin jsou výrobky civilní zábavní pyrotechniky nebo výbušniny získané z vojenské munice z období 2. světové války nacházející se v hojném počtu v místech dřívějších válečných operací, případně z munice vyskytující se v současných i bývalých vojenských vycvikových prostorech.

Analýza těchto látek může představovat i problémy v rámci Znalecké služby Policie České republiky. Z výše uvedených důvodů bylo proto přikročeno k realizaci několikaletého projektu s názvem *Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu* (VI20152020004, Program bezpečnostního výzkumu MV), jehož cílem je získání nových komplexních analytických dat reziduí improvizovaných výbušnin. Motivací byla zejména snaha reagovat na současný vývoj ve světě, kdy v mnoha státech dochází k významné aktivizaci teroristických skupin a hnutí, která k prosazení svých cílů neváhají v masové míře používat výbušniny. V řadě případů byly již využity známé, nelegálně vyrobené improvizované výbušniny typu acetonperoxidu, HMTD (hexamethylen-tri-peroxidiamin), směsí dusičnanu amonného s palivem (DAP), apod¹.

2. Přehled vybraných kategorií amatérsky zhotovitelných výbušnin

Komplexním vyhodnocením informací, které jsou dostupné na veřejné síti internet a v dostupné odborné literatuře byly vtipovány jednotlivé okruhy potenciálně zneužitelných látek vhodných k amatérské improvizované výrobě výbušnin. Jednotlivé kategorie výbušnin byly vybrány s ohledem na dostupnost surovin použitelných

k jejich výrobě a reálné možnosti nelegálních výrobců výbušnin, tzn. výrobní postupy nevyžadující speciální zařízení ani hlubší odborné znalosti. V této souvislosti je vhodné uvést, že provedenou rešerší dostupné literatury bylo ověřeno, že uváděné spektrum látek v jednotlivých kategoriích výbušnin nebylo dosud nikde v takto komplexním rozsahu řešeno. Z širokého spektra reálně vyrobitelných improvizovaných výbušnin bylo vybráno 5 kategorií trhavin, které jsou snadno vyrobitelné a zároveň jejich identifikace použitelnými fyzikálně-chemickými analytickými metodami nebyla dosud v reálném prostředí po výbuchu rozpracována.

a) Kapalné výbušniny na bázi směsí koncentrované kyseliny dusičné (98 %) s organickým palivem (zejména aromatické nitrolátky, např. nitrobenzen, nitrotoluen, nitrofenol, dinitrotoluen, dinitrobenzen, atp.). Koncentrovanou kyselinu dusičnou lze snadno vyrobit destilací koncentrované kyseliny sirové s běžně dostupnými alkalickými dusičnany ve skleněné destilační aparatuře.

b) Výbušniny na bázi kyseliny chloristé a organických bází (např. ethylendiamin, fenyldiamin, anilin). Výsledné látky jsou tuhé chloristany, např. chloristan anilinu, ethylendiaminu, guanidinu, hydrazinu, fenyldiaminu atp.

c) Směsné výbušniny na bázi chlorečnanu draselného, chloristanu draselného a chloristanu amonného ve směsi s organickými palivy (dříve používané trhaviny pod názvem cheddity). Jde o heterogenní směsi uvedených oxidovadel a paliv, jako je např. vazelína, nitrobenzen, nitronaftalen, nitrotoluen.

d) Kapalné výbušniny na bázi senzibilizovaného nitromethanu (senzibilizační přísady typu alifatických aminů, např. ethylendiamin, dimethylamin). Nitromethan je v tomto případě snadno dostupný jako složka paliv pro modelářské spalovací motory a lze ho zakoupit i v čisté formě.

e) Směsné kapalné výbušniny na bázi tetranitromethanu (TNM) a paliva (zejména kapalné aromatické uhlovodíky jako jsou benzen, toluen, xylen, atp.). TNM lze snadno vyrobit z koncentrované kyseliny dusičné a acetanhydridu nebo reakcí této kyseliny s acetylenem za použití katalyzátoru. Tyto směsi se vyznačují vysokou detonační rychlostí a brizancí srovnatelnou s nejvýkonnějšími známými výbušninami (hexogen, oktogen).

Paralelně s těmito hlavními kategoriemi trhavin jsou testovány výbušniny typu třaskavin a pyrotechnických výbušných složí. Jedná se o třaskaviny typu azidu olovnatého, azidu stříbrného, fulminátu rtuťnatého, fulminátu stříbrného, acetylidu stříbrného, acetylidu měďného atp. Dále pyrotechnické slože na bázi směsí anorganických oxidovadel a paliv, např. oxid olovnato-olovičitý (tzv. suřík) – hliník, manganistan draselný – hliník, chloristan draselný – hliník, chlorečnan draselný – hliník apod. Jako paliva mohou být alternativně použita i hořčík, titan a zirkon.

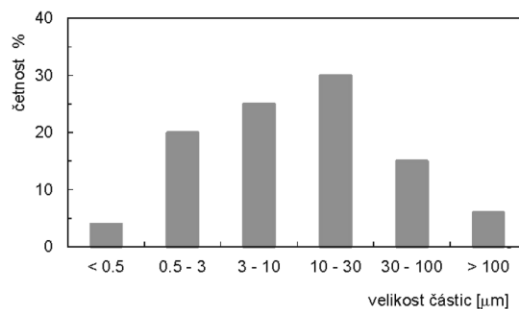
3. Technické provedení experimentů

Samotné experimenty jsou navrženy tak, aby napodobovaly postup v reálných podmínkách na místě po výbuchu, např. nastraženého výbušného systému. Při tomto experimentu je rozbuškou odpálena nálož výbušniny definované hmotnosti (obvykle 250 g) zavěšená ve vzduchu. Pod ní je v dané vzdálenosti (obvykle 50 cm) umístěn detekční terč tvořený ocelovým plechem o rozměrech 33 × 33 cm položeným na zemi. Po odpálení nálože jsou z terče odebrána výbuchová rezidua a povýbuchové zplodiny (setření, vysátí). K dalším analýzám je zajištěn také celý terč a následně je z něj prováděn odběr vzorků v laboratorním prostředí, např. oplachem vhodným rozpouštědlem, přímým suchým vzorkováním, vysátím, atp. Pokusné výbuchy jsou realizovány na čerstvě převrstvené zemině odvalů povrchových dolů, kde se pro těžbu nepoužívají výbušniny, aby se zabránilo možné kontaminaci z okolní zeminy.

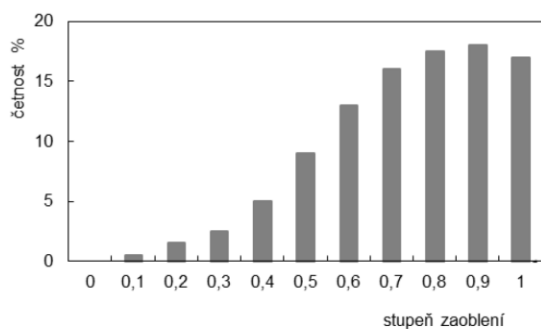
4. Techniky vzorkování

Při studiu morfologie a velikosti částic povýbuchových zplodin byly studovány materiály z reálných případů, z modelových výbuchů aktuálního projektu, i z předchozích experimentů, kdy byly použity různé průmyslové trhaviny, modelové analogie podomácku vyráběných výbušnin a stělné prachy. Pro zjištění velikostního rozpětí částic a jejich morfologie byl použit elektronový rastrovací mikroskop při zvětšení 50–800× (viz obr. 1, četnosti v jednotlivých třídách jsou přepočteny na celkovou sumu 100 %).

Výsledky morfologického studia souboru částic prokazatelných reziduí ilustruje obr. 2. Měření byla prováděna na elektronovém rastrovacím mikroskopu při zvětšení 50 až 1800×. Četnosti v jednotlivých třídách byly opět přepočteny na celkovou sumu 100 %. Byly testovány různé způsoby vzorkování.



Obr. 1. Zjištěné rozpětí velikostí částic v jednotlivých třídách



Obr. 2. Morfologie částic povýbuchových zplodin

Olep povrchu nosiče na uhlíkový terčík

K testování byly použity adhezni uhlíkové terčíky pro kvantitativní metody elektronové mikroskopie průměru 12 mm. Množství výbušnin bylo v první fázi sledováno vzestupnou tenkovrstvou chromatografií (TLC), avšak tento způsob sejmutí reziduí výbušnin neposkytoval dostatečné množství látky nutné pro detekci uvedenou metodou. Lepivý materiál, který je součástí snímací folie dává pozitivní vybarvení s Griessovým činidlem používané pro TLC detekci. Proto tento postup není příliš vhodný pro sledování organických povýbuchových reziduí. Velmi dobré výsledky však poskytuje pro sledování anorganických částic v povýbuchových reziduích, zejména černého střelného prachu a výbuškových složí. Kapacita plochy terčíku o průměru 12 mm se v závislosti na zrnitosti pohybuje mezi 0,1–0,01 g a je pro postupy elektronové mikroskopie více než dostatečná. Byla sledována akumulací kapacita terčíku pro zrnitost částic nad a pod 0,05 mm. Pro částice pod 0,05 mm je výtěžnost nad 80 % pro hmotnosti do 0,05 g a poté strmě klesá. Pro zrnitost nad 0,05 mm je dobrá výtěžnost pro hmotnosti do 0,075 g (nad 80 %) a poté strmě klesá. Účinnost byla testována s vytříděnými frakcemi látek různé morfologie a složení, pro dvojistou kontrolu vytřídění frakcí byla použita laserová granulometrie a obrazová analýza, pro kterou bylo nasnímáno pomocí SEM minimálně 5000 částic.

Suchý stěr celého povrchu nosiče vhodným substrátem

Byly použity terčíky ze speciální komerčně dostupné polypropylenové tkaniny, která se dodává v několika provedeních. Výhodou tohoto postupu je možnost převést povýbuchová rezidua z původních povrchů o rozdílných vlastnostech na jednotný nosič definovaných vlastností. Tím lze lépe optimalizovat následně separační a extrakční procesy, především v kombinaci s vysoce účinnými extrakčními metodami, jako je např. superkritická fluidní extrakce (SFE). K nevýhodám metody přímého stěru patří skutečnost, že postup lze aplikovat pouze na dostatečně

hladké povrchy. Zcela nevhodné je použití pro sběr povýbuchových zbytků z nehoblovaných dřevěných povrchů, dřevotřískových desek, kobercových podlahových krytín, hrubé omítkové plochy atp. Pro takové případy byl odzkoušen následující postup používající upravený vysavač.

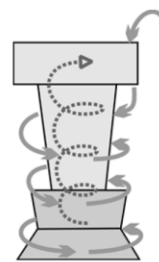
Sejmutí povrchu upraveným vysavačem

Byl testován upravený vysavač používaný pro vzorkování na zařízení IONSCAN (Barringer Instruments Inc., USA). Úprava spočívala především ve zkrácení plastového šroubovacího sacího nástavce vysavače, který byl zkosen pod úhlem 45° k horizontální rovině. Nástavec byl v přední části opatřen stíracím kartáčkem pro mechanické narušení pevně ulpělých nebo napečených povlaků na povrchu snímaného materiálu. Rovněž byl upraven zachytňový filtr uvedeného zařízení, kdy bylo testováno několik materiálů s různou propustností a strukturou povrchu (teflon, celulóza, polypropylen). Nejlepší výsledky byly dosaženy pro teflon a polypropylen s velikostí pórů 5 až 10 μm .

Výše popsané metody přinášejí dobré výsledky v případě, že je možné vzorkovat plochu, která má akceptovatelný poměr povýbuchových reziduí k běžným kontaminantům. V opačném případě je provedení následné analýzy velmi ztíženo, v řadě případů zcela znemožněno. Pro ilustraci stačí uvést, že plocha adhezního uhlíkového terčíku je na elektronovém rastrovacím mikroskopu analyzována postupem obdobným analýze povýstřelových zplodin. Není možné použít žádný druh existující automatické analýzy, částice mají blízké složení svému okolí, takže nelze ani využít jasovou separaci a rezidua jsou vyhledávána na základě svého složení a morfologie. Analýza povrchu jednoho terčíku v případě silné kontaminace tak může zabrat řádově mnoho hodin nebo je prakticky neproveditelná. Proto byla dále věnována pozornost i problematice separačních metod.

Odstředivá separace v proudě plynu

K těmto experimentům byl použit upravený odstředivý separátor. Orientační schéma jeho pracovní části je na obr. 3. Použití tohoto typu zařízení je velmi výhodné, neboť umožňuje kombinaci přímého odsátí nerovných po-



Obr. 3. Schéma odstředivé separace

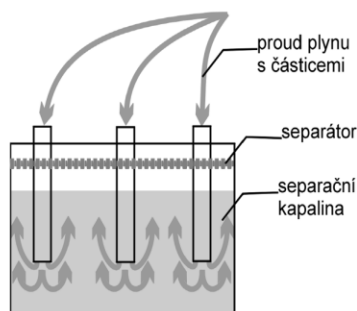
vrchů, pro které nelze použít olepy či suché stěry, a následně oddělení unášené pevné fáze od transportního média bez její další degradace. Separace pevných částic unášených plynem byly velmi účinné pro částice velikosti nad 0,05 mm, pro jemnější frakce účinnost zařízení strmě klesala. Konstrukce zařízení neumožňuje jeho modifikaci, aby se výrazněji zvýšila odstředivá rychlost unášených částic a tím pravděpodobně i separační účinnost pro jemnější frakce. Použití ve vztahu k povýbuchovým zplodinám se z tohoto důvodu jeví jako neperspektivní. Účinnost odstředivého separátoru je velmi dobrá pro velikosti částic nad 0,05 mm (nad 60 %), pod touto velikostí strmě klesá a pro částice menší než 0,01 mm již dosahuje jen cca 20 %.

Separace v proudu plynu v kapiláře

Dalším zkoušeným druhem separace byla separace nasávaným proudem vzduchu. Testovací směs byla postupně odsávána do kapilární trubice s filtrační vložkou. Lehčí částice pevné fáze byly nasávány do svisle držené kapiláry, kde vznikl turbulentní sloupec vířících částic. Lehčí částice byly unášeny dále do kapiláry a zachyceny na filtrační vložce, zatímco těžší částice byly udržovány proudem vzduchu v přední části kapiláry nebo zůstávaly v převážné míře na podložce. Tato separace je výhodná pro zpracování vzorku dalšími instrumentálními metodami – např. práškovou rentgenstrukturní analýzou, apod.

Separace pevné fáze přes kapalinu

Jako další možnost oddělení pevné fáze od proudu nosného plynu se jeví separace přes kapalinu. Pro provádění těchto experimentů byl použit upravený laboratorní separátor Zelmer (Zelmer, Velká Británie). Princip zařízení je velmi jednoduchý – kapalinou je tryskami probubláván plyn, který unáší pevnou fázi. Plyn je v kapalině zpomalen a vířící směs plyn-kapalina oddělí pevnou fázi, jemně dispergované unášené kapénky jsou zachyceny na vrstvě separátoru. Při vhodné volbě kapaliny nedochází k degradaci zájmových částic povýbuchových zplodin. Schéma zařízení je na obr. 4.



Obr. 4. Schéma separace v kapalině

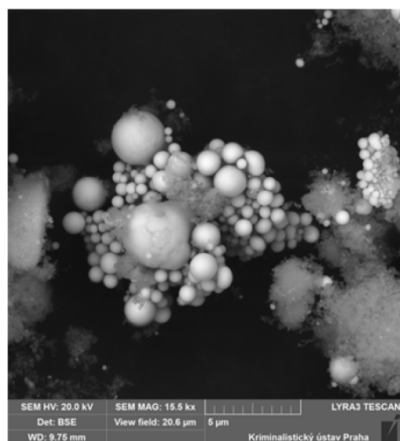
Separátor dosahoval při prováděných experimentech relativně vysoké účinnosti, pro částice do velikosti 0,01 mm přes 80 %, pro menší částice účinnost mírně klesá. Před jeho případným nasazením do praxe by bylo nutné celé zařízení miniaturizovat a dorešit otázky spojené s vyloučením potenciálních kontaminací (jednorázová separační vložka, atd.).

Převod sejmutého materiálu do kapiláry a postupné vymytí rozpouštědly

Tento postup je vhodný především jako navazující na předchozí způsoby snímání pomocí suchého stěru nosiče tamponem a hlavně v návaznosti na způsob snímání pomocí vysavače. Doposud nejčastěji užívaný způsob přímé extrakce tamponu vyžaduje značné množství rozpouštědel (obvykle 3 × 25 ml). Navíc vyžaduje další operace jako filtrace nebo odstředování nerozpustných podílů nacházejících se v původním výsavku a odpaření přebytečného rozpouštědla na vodní lázni. Následuje zpravidla reextrakce odparku (2 × 1 ml rozpouštědla) a pozvolné odpaření při laboratorní teplotě nebo za mírně zvýšené teploty za přívodu dusíku na zařízení TERMOVAP (ECOM, Praha). Před samotným dávkováním do přístroje je pak vzorek naředěn 100 µl rozpouštědla. Testovaná metoda separace využívá běžně dostupných komerčně dodávaných skleněných kapilár o vnitřním průměru 0,9 mm a délky 35 mm s následující úpravou. Jeden konec kapiláry je otavením nad plamenem kahanu zúžen a do kapiláry je vložen smotek skelné vaty, který po stlačení vytvoří ve zúženém konci kapiláry filtrační vložku. Tímto koncem se kapilára připojí na evakuační zařízení (např. vodní vývěva) a částice pevné fáze, zajištěné výše popsány snímacími technikami, jsou postupně nasávány do kapiláry a vytvoří sloupec o délce 2–3 cm, což v praxi představuje množství 6 až 10 mg. Takto vzniklá mikrokolona je pak otevřeným koncem napojena na upravenou injekční stříkačku naplněnou rozpouštědlem nebo mobilní fází vhodné polarity. Jednotlivé zájmové složky pak mohou být postupně vymývány v závislosti na vlastnostech použité mobilní fáze. Takto lze v prvním kroku extrahovat organické podíly trhavín za použití méně polárního rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel (např. benzen:aceton 10:1). V následujícím kroku pak lze provést nedestruktivní analýzu práškovou rentgenstrukturní analýzou a následně za pomoci vodné fáze provést extrakci rozpustných anorganických složek výbušnin a provést analýzu metodou iontové chromatografie. Přitom se objemové množství použitých rozpouštědel pohybuje v desítkách µl a takto získaný extrakt lze bez dalších úprav použít k přímému dávkování do příslušného analytického přístroje.

5. Laboratorní analýzy

Pro screening, případně analýzu barvicích fází, se stále osvědčuje TLC, dále jsou využívány kombinace FTIR, Ramanovy spektrometrie, LC MS, GC MS, GC MS/



Obr. 5. Studium morfologie částic povýbuchových reziduí třaskavin pomocí zobrazení zpětně odražených elektronů v SEM

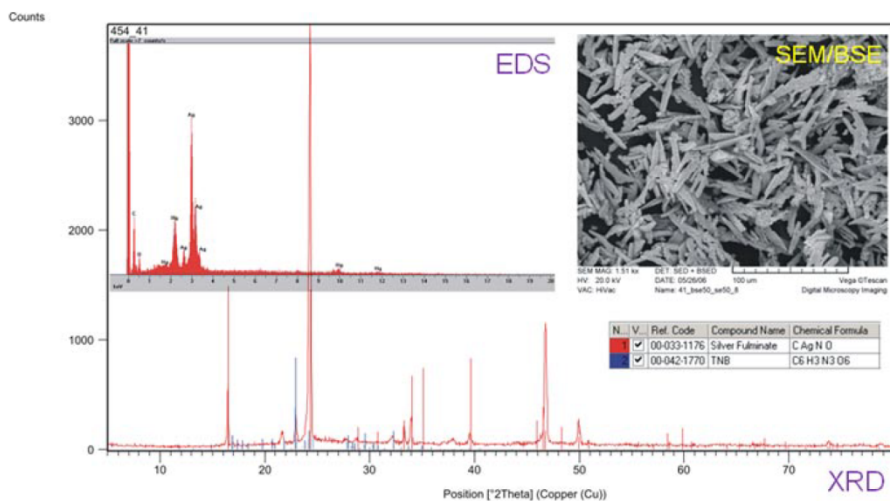
MS a další. Pro anorganickou i organickou fázi se velmi osvědčují techniky práškové rentgenstrukturní analýzy a mikroanalýzy (pXRD a mikro pXRD), které jsou schopné přímé fázové identifikace krystalické látky, a to i ve směsích. Jako optimální sestava pro cílenou analýzu povýbuchových reziduí se jeví na základě předchozích zkušeností použití dvoustupňové instrumentální sekvence v pořadí primární instrumentální separační technika a sekundární citlivá analytická detekce.

Pro anorganickou fázi jsou standardně využívány metody elektronové mikroskopie s elektronovou mikroanalýzou (SEM-EDS/WDS) (obr. 5), XRF, mikro XRF (cit.²).

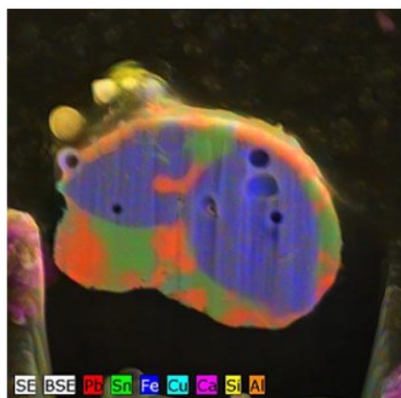
Velmi dobré zkušenosti byly získány s technikami, které jsou schopny provést přímou fázovou analýzu organických i anorganických látek, a to i ve směsích. Jedinou podmínkou je, že látky musí mít krystalovou strukturu. Systémy rentgenové mikrodifrakce fokusují pomocí speciální monokapiláry rentgenové záření na plochu cca 100 mikrometrů, čímž se dostáváme řádově na velikost plochy, které je analyzována optickou nebo elektronovou mikroskopií (obr. 6).

Analýza povýbuchových zplodin bývá složitější úlohou, protože nositelem informace o původním složení výbušniny bývají mikroskopické částice, které jsou smíchány s významným přebytkem dalších materiálů zasažených výbuchem. V případě, že by byl analyzován přímo odebraný vzorek, tak se často dostáváme pod mez detekce řady analytických metod. Proto jsou velmi významné techniky, které zajistí analýzu na úrovni jednotlivých částic a nikoliv jen celkové složení směšného vzorku, využívány jsou techniky elektronové mikroskopie SEM-EDS/WDS. V některých případech je informace, která je získána povrchovou analýzou mikročástic povýbuchových zplodin, nedostatečná. Pro studium vnitřní stavby částic povýbuchových zplodin je proto také využíván systém duální elektronové mikroskopie s fokusovaným iontovým svazkem (SEM/FIB). Zařízení umožňuje odprašování materiálu na molekulární úrovni a prvkové mapování (EDS/WDS), 3D rekonstrukce z obrazových dat i z analýz chemického složení (obr. 7). U heterogenních částic, jako jsou právě částice povýbuchových zplodin, může být studium vnitřní stavby a heterogenity velmi potřebné. Je např. možné usuzovat, zda nalezené termogenetické částice jsou částicemi povýstřelových zplodin (GSR), nebo povýbuchových zplodin (PBR) apod.

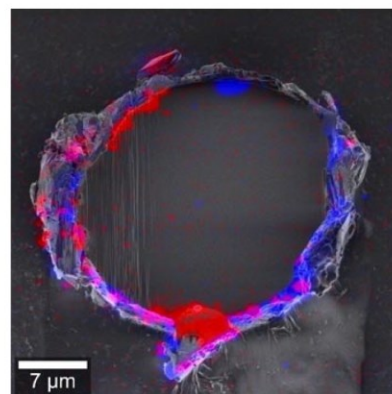
V současné době je testován systém, který umožňuje kromě prvkového i konfokální mapování v Ramanově



Obr. 6. Příklad identifikace podomáčku vyrobených třaskavin pomocí rentgenové difrakce



Obr. 7. Studium prvkového složení vnitřní stavby částice povýbuchových zplodin na řezu provedeném iontovým svazkem (duální systém SEM/FIB)



Obr. 8. Mapování v Ramanově spektru částice, která byla rozříznuta iontovým svazkem (FIB) a následně provedena fázová vestavěným Ramanových systémem. Mapy je přeložena na zkalibrované zobrazení v BSE (duální systém SEM/FIB)

spektru provedených řezů přímo v komoře duálních systémů SEM/FIB. Stávající systémy Ramanovy spektrometrie na SEM umožňovaly pouze snímání jednotlivých spekter bez možnosti přímého pozorování snímaného místa a mapování. Nový systém umožňuje zachování všech funkcí SEM bez omezení, a kromě toho i obrazové snímání ve viditelném spektru (v ploše $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$), vysoce rozlišující Ramanovy spektroskopie (360 nm FWHM (pološířka piku); 430 nm Rayleigh), a možnost mapování v rozsahu $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ pomocí piezoposunu skeneru. Jedná se o samostatný optický mikroskop vestavěný do komory SEM, vzorek pod něj přejede pomocí přesného mikroposunu a je možné následně složit obrázek získaný pomocí detektorů SEM – zpětně odražených elektronů (BSE), sekundárních elektronů (SE), katodové luminescence (CL), prvkové mapy získané systémem elektronové mikroanalýzy (EDS/WDS), apod., s optickým zobrazením ve viditelném světle a mapou v Ramanově záření (obr. 8). Aktuálně jsou k dispozici 3 vlnové délky excitačních laserů – 488 nm diodově buzený pevnolátkový laser (DPSS) s 50 mW výkonem na výstupu, 532 nm Nd-YAG laser 75 mW a 785 nm diodový laser 300 mW.

Analýza organických reziduí

Jako separační techniky jsou používány metody plynové a kapalinové chromatografie. Plynová chromatografie (GC) je využívána především pro analýzu těkavých reziduí výbušnin majících relativně vysokou tenzi par, které se vyznačují relativně vysokou termickou stabilitou (např. nitroglycerin, ethylenglykoldinitrát). Kapalinová chromatografie (HPLC) je vhodná pro využití při analýze méně těkavých reziduí s omezenou termickou stabilitou (organické peroxidy, aminy). Jako detekční technika slouží hmotnostní spektrometrie popř. fluorescenční detekce. Zvolený způsob odběru vzorků povýbuchových zplodin

a reziduí (např. teflonové kulaté tampony umístěné v boro-silikátové vialce 16 ml) byl dále použit pro analýzu (SPME, extrakty v acetonu) a vybrané přístroje (GC-MSD, GC-ECD).

6. Informační systém analytických výsledků

Veškeré získané analytické výsledky, popisy experimentů a další dokumentace jsou ukládány do speciálního programu vytvořeného pro potřeby Znalecké služby Policie České republiky a dalších specializovaných složek. Informační systém představuje databázovou vrstvu umožňující ukládání, řízení a analytickou práci s požadovaným datovým obsahem. Je řešen jako klasická třívrstvá aplikace, ve struktuře představující klienta, server a databázi. Pro aplikaci jsou využívány prověřené a osvědčené zdroje, jejichž licence umožňují plánované využití ve státním sektoru, případně i v dalších oblastech. Důležitým požadavkem je také parametr přístupnosti, jak vůči geografické poloze uživatelů, tak i ve vztahu k jeho možné různorodé technické (počítačové) vybavenosti. Byl proto aplikován snadno dostupný server podporující technologii Apache pro běh překladu jazyka PHP (skriptovací programový jazyk). V tomto jazyce jsou generovány stránky ve formátu XML a HTML, které jsou čitelné v libovolném webovém prohlížeči, včetně mobilních platform. Datová část je založena na databázovém systému MySQL (systém řízení databáze uplatňující relační databázový model), který je rovněž licenčně přístupný a zcela pokrývá potřeby uchování dat, analytické možnosti a perspektivu dalšího využití do budoucnosti. Programová aplikace je rozdělena na dvě hlavní části. Prvou částí je databáze, ve které jsou uchovávána data ve formátu vhodném pro následné analytické využití. Druhou částí je aplikační vrstva, která má na starosti operace s daty a stojí mezi uživatelem, jeho prohlíže-

čem a úložištěm³. Databáze má poměrně náročnou strukturu, která odpovídá komplexnosti obsahu dat. Prvou částí jsou relace správy uživatelů a jejich oprávnění. Další skupiny spravují obsah a vazby jednotlivých datových karet, které sdružují veškeré získané informace jak k jednotlivým experimentům, tak i veškerou dokumentaci analytických výsledků (např. dokumentaci experimentů, výsledky, grafy, přílohy z organické a anorganické analýzy, kalkulované charakteristiky výbušnin, apod.), které jsou dále rozvedeny samostatným popisem a případnou další dokumentací. Hierarchicky může navazovat další dokumentace pro jednotlivá měření. Samostatnou částí jsou data NIST, která jsou propojena s uvedeným obsahem. Vložené informace představují datový sklad strukturovaných informací, se kterými lze provádět další operace – parametrické vyhledávání dle požadovaných segmentů, třídění, porovnávání spekter, apod.

Z důvodu bezpečnosti je každý záznam, který je uložen ve struktuře databáze, podepsán, každá změna je evidována a má zaznamenaný původ a čas. Z obdobného důvodu nejsou uložená data nikdy mazána, nýbrž pouze případně zneplatňována. Aplikační vrstva má za úkol provádět nad daty uloženými ve struktuře databáze operace několika typů. Prvním typem je možnost vložit, upravit, nebo zneplatnit samotná data. Druhou částí jsou pak analytické nástroje, které umožní data vytěžovat, třídít je a zejména v nich vyhledávat pomocí různých kritérií. Dále je implementováno, z hlediska bezpečnosti nezbytné, personální řízení účtů. Vývoj aplikace byl veden primárně zásadami bezpečnosti a odolnosti vůči chybám, současně ale s ohledem na intuitivnost a ergonomické kauzální ovládání systému. Celý systém je v testovací fázi, vzhledem k šíři projektu je dále rozvíjen a jsou reflektovány další nové poznatky a požadavky, další vývoj bude zahrnovat také ergonomii uživatelského rozhraní, atd.

7. Závěr

Analýza nestandardních a podomácku vyráběných výbušnin je stále aktuálnější výzvou pro bezpečnostní složky, zejména s ohledem na aktuální bezpečnostní situaci ve světě. Jedná se o typickou komplexní analýzu, při které je využíváno široké spektrum analytických technik pro organickou i anorganickou fázi – kombinace FTIR, Ramanovy spektrometrie, LC MS, GC MS, XRF, mikro XRF, XRD atd. Byla testována řada technik vzorkování a separací pro snímání z různých druhů povrchů. Pro identifikaci povýbuchových reziduí v často silně kontaminovaných vzorcích je jednou ze základních technik elektronová mikroskopie – SEM EDS/WDS, která umožňuje i následnou přímou analýzu nestandardních výbušnin a povýbuchových zplodin. Její role je zvláště nezastupitelná v případě potřeby práce na úrovni jednotlivých mikroskopických částic. Významnou pomocí je možnost provádění analýz pomocí SEM/EDS a Ramanovy spektrometrie přímo v komoře SEM bez nutnosti přenosu vzorku z identického místa a částice. Veškeré získané výsledky z prováděných

experimentů s improvizovanými výbušninami, reálných případů řešených v rámci Znalecké služby Policie České republiky a dalších zdrojů jsou ukládány do speciálního informačního systému, který byl naprogramován na míru pro potřeby specializovaných bezpečnostních složek.

Realizace projektu „Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu (reg. číslo VI20152020004) byla podpořena Ministerstvem vnitra v rámci programu Bezpečnostního výzkumu České republiky v letech 2015–2020 (BV III/1-VS).

Seznam zkratek

BSE	zpětně odražené elektrony
CL	katodová luminiscence
DAP	směs dusičnanu amonného a nevýbušného paliva
DPSS	laser-diodově buzený pevnolátkový laser
EDS/WDS	energiovědisperzní mikroanalýza/vlnově disperzní mikroanalýza
FIB	fokuzovaný iontový svazek
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
FWHM	pološířka píku
GC-ECD	plynová chromatografie s detektorem elektronového záchytu
GC-MSD	plynová chromatografie s hmotnostně selektivním detektorem
GSR	povýštelové zplodiny
HMTD	hexamethylentriperoxidamin
HTML	značkovací jazyk (HyperTextMarkupLanguage)
MS/MS	tandemová hmotnostní spektrometrie
MySQL	systém řízení databáze uplatňující relační databázový model
Nd-YAG	yttrium aluminium granát dopovaný ionty neodymu
NIST	Národní institut standardů a technologie (National Institute of Standards and Technology)
PHP	skriptovací programový jazyk
PBR	povýbuchové zplodiny
pXRD	prášková rentgenová difrakce
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SFE	fluidní extrakce
SPME	extrakce na vlákně potaženém vhodnou fází
TNM	tetranitromethan
XML	rozšířitelný značkovací jazyk
XRF	rentgenová fluorescence

LITERATURA

1. Kishi T., v knize: *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Yimon J. ed.), str. 11, Springer, Dordrecht 1993.

2. Kotrlý M., Turková I.: *Proceedings of SPIE – Advanced Environmental, Chemical, and Biological Sensing Technologies XII* (VoDinh T., Lieberman R. A., Gauglitz G., ed.), str. 14-1, SPIE – Int. Soc. Optical Engineering, Bellingham 2015.
3. Kotrlý M., Wolker J., Turková I., Beroun I.: *Proceedings of SPIE – Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XXIII*, (Bishop S., Isaacs J. C., ed.), str. 806, SPIE – Int. Soc. Optical Engineering, Bellingham 2018.

M. Kotrlý^{a,c}, K. Ventura^b, P. Bajero^b, and I. Turková^a (^a*Institute of Criminalistics*, ^b*University of Pardubice*, ^c*Faculty of Science, Charles University Prague*): **Identification of Residues of Improvised Explosives Using Physico-Chemical Analytical Methods under Real Conditions**

When analyzing the cases of the criminal use of explosives, a shift has been found from industrial explosives towards substances prepared in unprofessional and illegal way. Therefore, a project is being implemented, based on an assessment of particular information available in the literature and on the internet. It aims at choosing specific groups of potentially abusable substances (e.g. mixtures of

organic substances with nitric acid (98 %), nitromethane and tetranitromethane or chlorates and perchlorates of alkali metals, or, alternatively, single-component substances, such as heavy metal salts of perchloric acid, azides, fulminates, acetylides, picrates, styphnates, etc.). The current project deals with the preparation of these explosives (also in non-stoichiometric mixtures). In the next step, explosives have been tested, their explosive characteristics determined (if they are not known) and the analyses of both primary phases and post-blast residues performed. For this purpose, available analytical techniques have been used, such as gas and liquid chromatography/mass spectrometry, FTIR, micro-Raman spectrometry, electron microscopy with microanalysis and Raman microspectrometry directly in the SEM chamber for the analysis at the level of individual microparticles. The characteristics received will be used to extend the knowledge database for security forces.

Keywords: post-blast residues, improvised explosives, forensic science, SEM, EDS

Acknowledgements

This work was supported by grants from the Ministry of the Interior of the Czech Republic (Grant number: VI20152020004).

5 Komplexní analýza barevné vrstvy

5.1 Úvod

Komplexní analýza barevné vrstvy představuje opět velmi širokou oblast, která zahrnuje nátěrové systémy nástrojů (např. kontaktní stopy při použití páčidla, apod.), barevné nátěry používané ve stavebnictví, automobilové laky (dle fragmentu laku lze typovat model vozidla s využitím speciální mezinárodní databáze), barevné vrstvy uměleckých předmětů (malby, plastiky, fresky, atd.) a řadu dalších nátěrových systémů, barev a laků. Předmětem studia autora této práce byly v posledních letech zejména barevné vrstvy malířských děl jako jedno ze zkoumání pro určení pravosti. Otázka padělků se stává stále aktuálnější, nejen v souvislosti s uměleckými předměty. Bohužel se dá říci, že světový trh je zaplaven padělkem. Vše, co se prodává, se i napodobuje. A produkce těchto výrobků s sebou přináší i řadu nebezpečí, přičemž tím největším rizikem je ohrožení lidského zdraví a života. Cílem padělatelů není dnes jen luxusní zboží, kabelky nebo oděvy, ale rovněž zcela běžné potraviny jako kečupy, majonézy, sladkosti nebo nápoje, kde lze všude očekávat řadu rizikových látek, např. nebezpečné bakterie, ale i přímo jedy. Kopie značkových elektrospotřebičů mohou způsobit požár, baterie do mobilních telefonů jsou náchylné k přehřívání, nafouknutí a explozi. Napodobeniny kvalitní kosmetiky či parfémů vyvolávají alergie. V automobilovém průmyslu se padělají nejen části karosérie, ale už i komponenty do motoru, jejichž (ne)kvalita může posléze posádku vozu ohrozit na zdraví a životě. Na trhu jsou i padělky náhradních dílů pro letadla. Samostatnou kapitolou je padělání léčiv, podle Světové zdravotnické organizace je napodobeninou každý desátý lék. (web ČT, 2013). Padělaná léčiva se začala objevovat v 90. letech a jejich počet v posledních letech významně narůstá. Platí to nejen pro doplňky stravy, ale i pro životně důležité léky. V této situaci je zajímavé, že definice padělku není zcela jednotná, některá léčiva mohou být v některých zemích označena za padělky a v jiných zemích mohou být identické produkty prodávány zcela legálně. Jedná se o velmi zajímavou oblast, ale v dalším textu se budeme věnovat analýze barevné vrstvy uměleckých děl.

U prodeje umění se v roce 2018 dosáhlo v ČR obrátu 1,15 miliardy korun a bylo prodáno přes 65 tis. aukčních položek, 17 děl přesáhlo cenu 5 milionů korun (www.artplus, 2019). Poměrně silně vzrůstá zájem o moderní umění a jeho ceny se zvyšují. Např. obraz Františka Kupky Plochy příčné II dosáhl v dražbě na jaře 2019 ceny 65 mil. Kč. V souvislosti s tím samozřejmě roste i objem padělků, přičemž moderní umění se dá daleko snáze na trhu realizovat, než klasické.

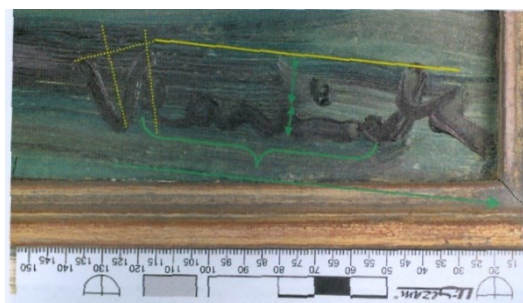
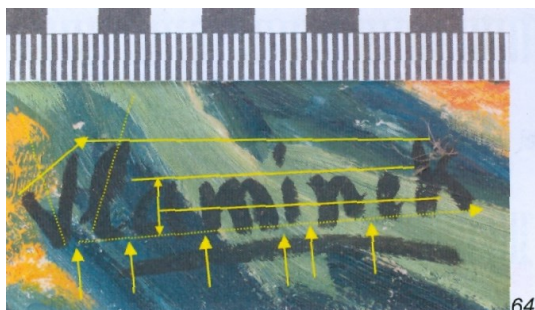
5.2. Komplexní materiálový průzkum barevné vrstvy

Ke komplexnímu materiálovému průzkumu uměleckých děl se využívá možnosti získat maximum informací ze všech dostupných částí. Např. u maleb se provádí nejen celková analýza barevné vrstvy, ale i průzkum plátna, rámu, signatur apod. Komplexní metodika byla autorem této práce postupně v uplynulých letech zaváděna do znalecké praxe KU a sestává z těchto kroků:

- nedestruktivní multispektrální snímkování v oblastech UV, VIS, NIR a rentgenový průsvit, tyto metody přinášejí nejen informace o možných podmalbách a přemalbách, ale slouží i prvním tipování zajímavých míst pro další zkoumání, či odběr mikrovzorků, rentgenový průsvit kromě toho často přináší často důležité informace o stylu malby
- nedestruktivní analýzy mobilními zařízeními – aktuálně se jedná především o XRF a Ramannovy spektrometry, další metody zatím nepřinášejí použitelné výsledky (např. mobilní rentgenová difrakce), tyto metody slouží k detailnější představě o stavbě barevné vrstvy a byly např. úspěšně použity při materiálovém průzkumu barevných vrstev oltáře v kapli hradu Kři-

voklát (datované 1480–1490). Podrobnější popis je uveden připojeném článku Čechák T. et al., 2015

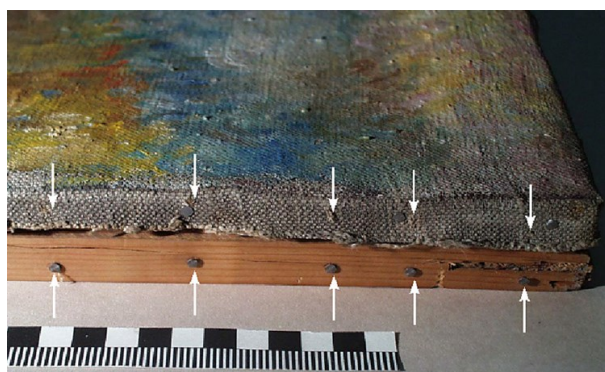
- následuje odběr mikrovzorků, bez něho se stále nelze obejít při detailní analýze, kdy je samostatně studována každá vrstva, zrna jednotlivých pigmentů, dalších fází a pojiv, každý krok se detailně dokumentuje a v případě, že se má jednat o cenné originály, je odběr vzorků vždy prováděn autorizovanými restaurátory, obvykle KU spolupracuje s NGP
- následuje zhotovení leštěného nábrusu (pro získání řezu vrstvami), ve výzkumném projektu, který byl prováděn ve spolupráci s Ústavem anorganické chemie (RN20052005001) se testovala možnost přípravy mikrotomových řezů, ze kterých by následně byly prováděny všechny další analýzy, tato metoda je vhodná např. pro automobilové laky a nátěrové systémy na nástrojích, ale u vyzrálých maleb dochází k vylamování částí při řezu, metoda měly být potřebná zejména pro FTIR, kde se v průchodu dosahuje obvykle lepšího signálu, ale s mohutným nástupem Ramanovy spektrometrie tato potřeba ustupuje
- na nábrusu se provádí zkoumání metodami optické mikroskopie v odraženém světle, fluorescence ve vybraných excitačních délkách viditelného spektra, UV a NIR, jak na úrovni jednotlivých vrstev, tak i jednotlivých zrn
- následuje kvantitativní fázová mikroanalýza pomocí SEM EDS/WDS a katodové luminiscence, která umožňuje často detailní rozlišení vrstev a fází, je možné využít i přímo mikro XRF umístěné v komoře SEM, takže odpadá nutnost transferu vzorků
- analýza na úrovni jednotlivých zrn pomocí Ramanovy spektrometrie v 5 vlnových délkách (455, 532, 633, 780, 1064 nm), pro identifikaci jsou používány jak komerční, tak i uživatelské databáze, včetně uživatelské aplikace popsané dále, která je výsledkem projektu VI20172020050
- analýza FTIR jako komplementární metody, opět užívány jak komerční, tak uživatelské databáze
- prášková rentgenová mikrodifrakce – umožňuje analýzu z plochy o velikosti cca 100 μ m, takže lze analyzovat i jednotlivá zrna v barevné vrstvě (detailně viz kap. 2, opět je významné použití uživatelských databází, v doplnění obvyklé ICDD
- je prováděna analýza signatur autorů a případně dalších písemných, nebo tištěných projevů, pokud se na zkoumaném objektu vyskytují, analýza signatur je velmi obtížná, protože se jedná o velmi krátké psané projevy, provedené často nevázaným písmem, nicméně při existenci dostatečného množství nesporných originálních podpisů lze i zde zkušenými znalci z oboru ručního písma dospět k důležitým závěrům



Obr. 61 příklad komparací signatur z jedné z řešených kauz, foto archiv KU

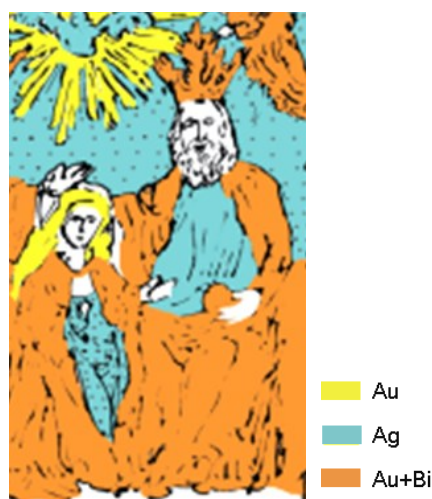
- pokračuje se zkoumáním plátna obrazu, analýza druhu použitých vláken, struktura, způsob vazby, analýza případných materiálů použitých pro umělé staření plátna (organická analýza)

- analýza ráků, použité dřevo, mechanoskopické stopy po hřebíčcích v napínacím rámu, atd.



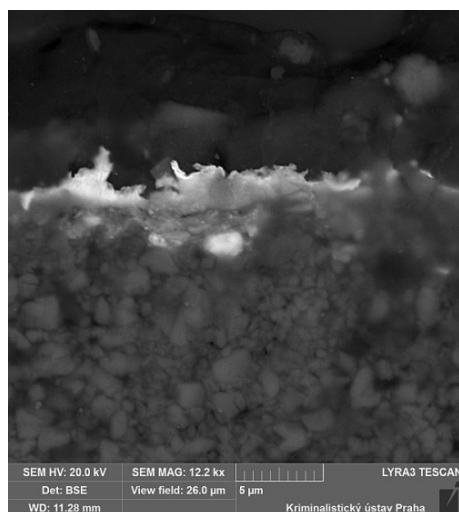
Obr. 62 komparace pozic hřebíčků proti původnímu napínacímu rámu, foto archiv KU

Ve spolupráci s NGP prováděl KU materiálový průzkum barevných vrstev oltáře v kapli hradu Křivoklát (datované 1480–1490). Při tomto průzkumu byly masivně nasazeny pro prvotní analýzy nedestruktivní metody, ověření zjištění bylo dále prováděno na odebraných mikrovzorcích. Podrobnější popis je uveden připojeném článku (Čechák T. et al., 2015). Autor této práce prokázal výskyt zrn ryzího Bi, který se vyskytuje v některých přesně definovaných částech dekorace oltáře.

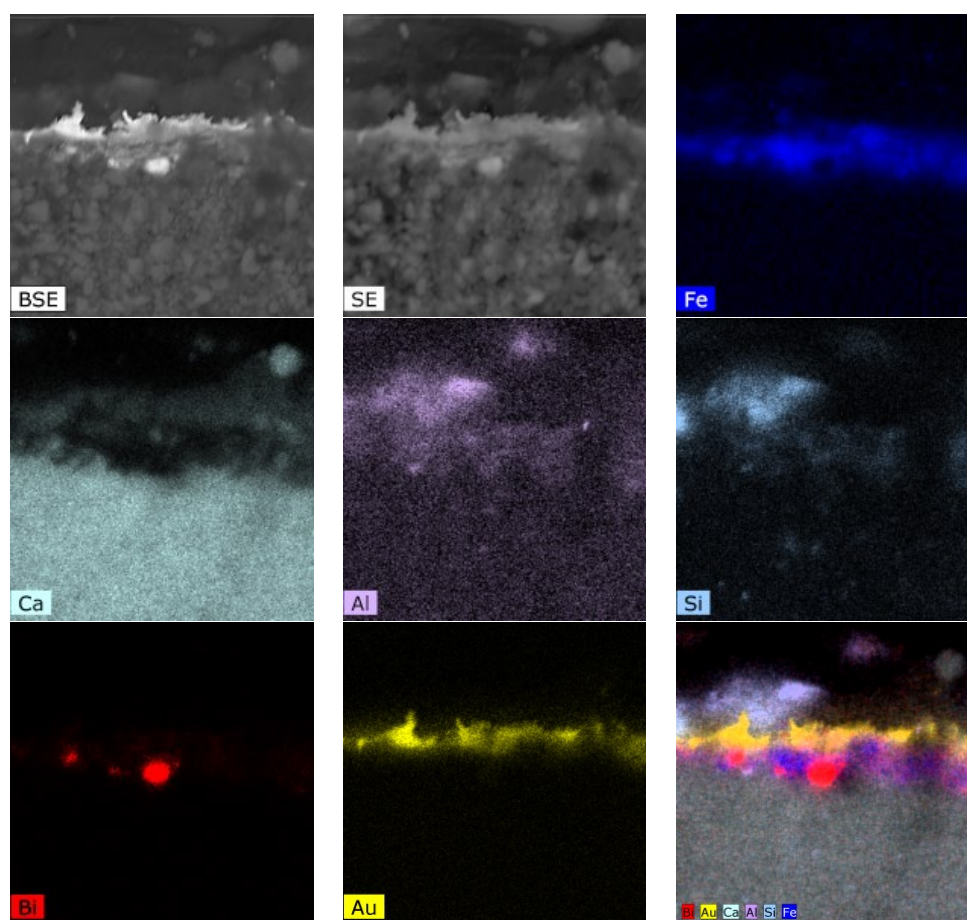


Obr. 63 detail dvou postav se zakreslením výskytu ryzího Bi, archiv NGP

Byly provedena analýza mikrofragmentu ze zájmové vrstvy pomocí SEM Lyra 3, při 20kV, autoemisní zdroj.



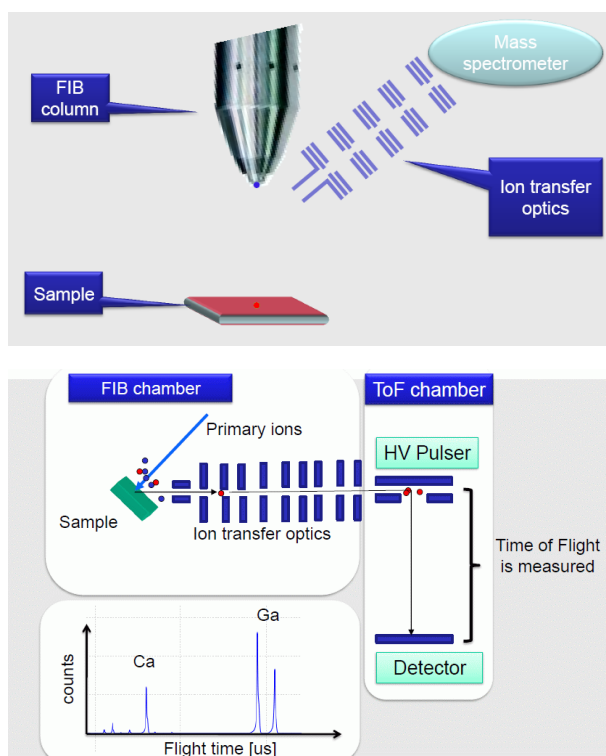
Obr. 64 detail mikrofragmentu, signál BSE, Au folie a zrna Bi



Obr. 65 prvkové mapování, EDS Bruker, 20kV, akvizice 60 min

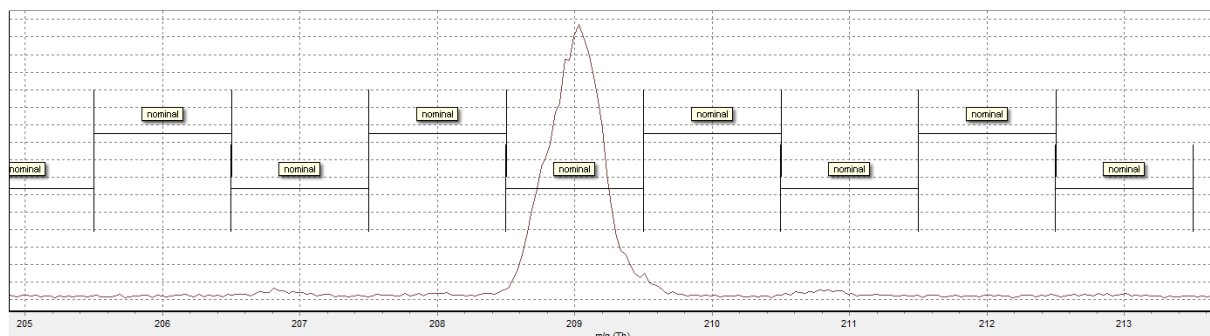
Pro fázovou analýzu byla použita technika práškové rentgenstrukturmikrodifrakce, podrobnosti a výsledky viz kapitola 2 této práce.

Pro získání dalších informací o tomto zajímavém nálezů byla použita technika ortogonálního TOF-SIMS FIB (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry - Focused Ion Beam). Princip metody je poměrně jednoduchý, zájmové místo vzorku je bombardováno iontovým svazkem (FIB), vzniklé ionty jsou vedeny pomocí iontové optiky do hmotnostního spektrometru.

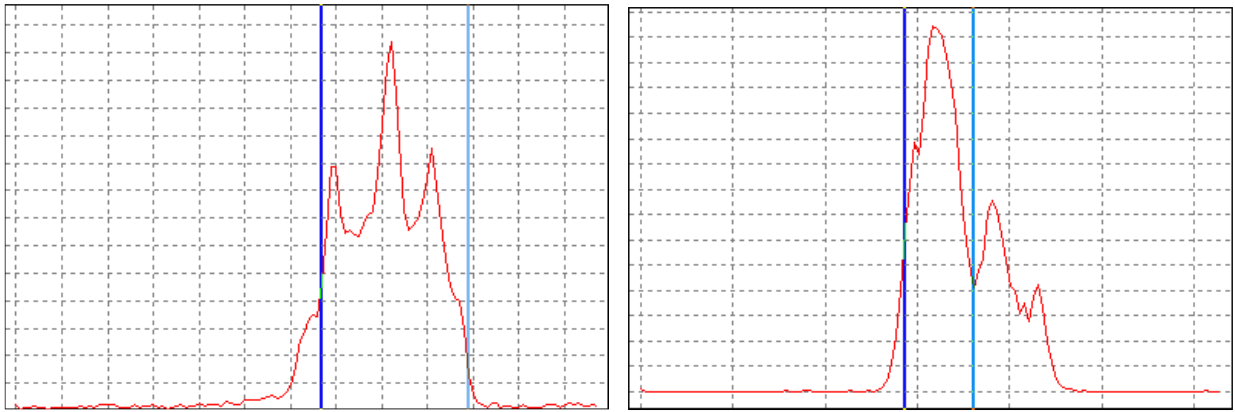


Obr. 66 schéma TOF-SIMS FIB systému, firemní materiály Tescan

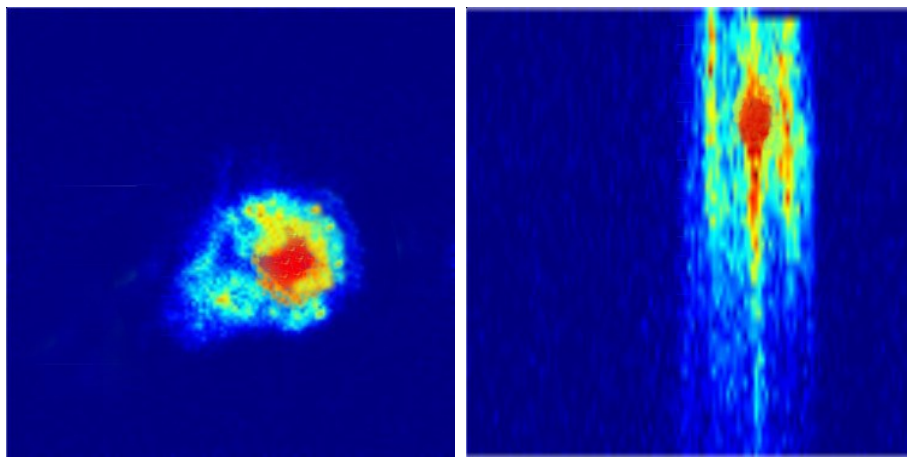
Analýza byla provedena ve firemní laboratoři společnosti Tescan, operátor Libor Sedláček. Velikost zorného pole byla $10,0 \mu\text{m}$, primární iontový proud: 500 pA , systém SEM Lyra 3.



Obr. 67 detail píku hmotnostního spektra TOF-SIMS s píkem Bi (hmota 209) a vyznačenými integračními mezemi, lineární osa Y



Obr. 68 křivky integrálního rozložení bismutu ve snímané oblasti, vlevo integrál rozložení bismutu při pohledu shora v horizontálním směru, vpravo jsou pro směr vertikální, osa Y je lineární, modře jsou vyznačené meze oblasti, ze které bylo vybráno hmotnostní spektrum bismutové částice.

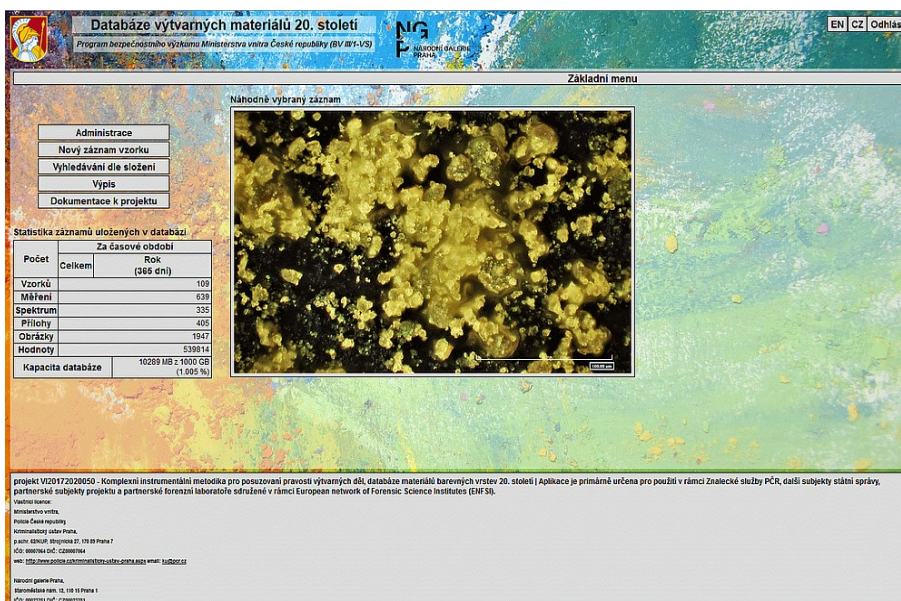


Obr. 69 Mapa integrálního rozložení bismutu ve snímané oblasti, vlevo je horní a vpravo boční pohled na snímaný hloubkový profil.

Provedenými analýzami byla přítomnost Bi prokázána a metoda ortogonálního TOF-SIMS FIB může představovat další zajímavou analytickou možnost, která doplňuje obvykle využívané metody v případě potřeby ověření nestandardních fází.

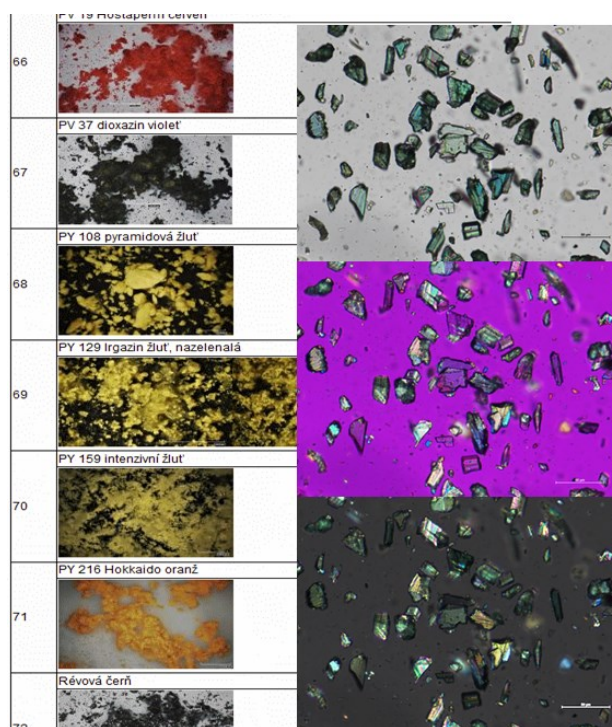
Na základě několika přednášek autora této práce, začaly techniku TOF-SIMS FIB ve zvláštních případech využívat i další forenzní laboratoře (Weis P, 2018).

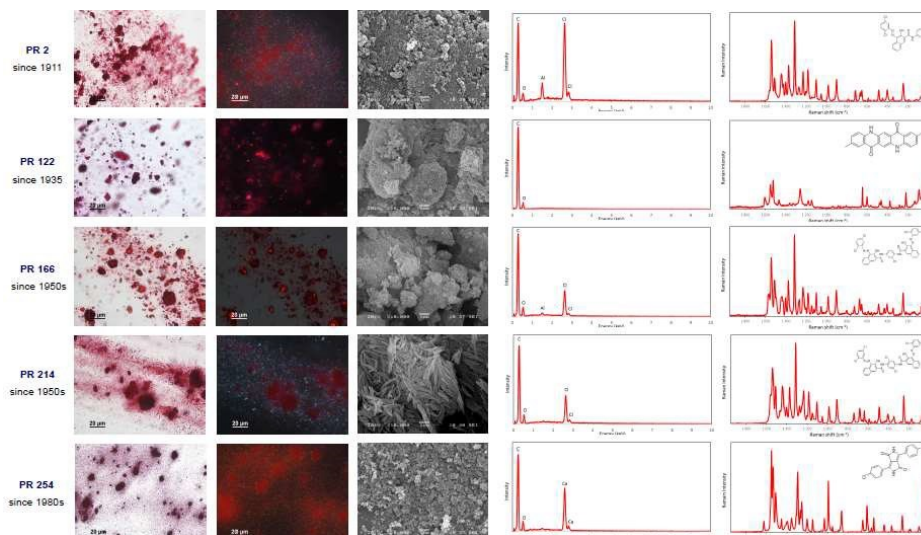
V oblasti analýzy barevné vrstvy je aktuálně řešen projekt VI20172020050 ve spolupráci s NGP, který mimo jiné řeší nové zhodnocení postupů při posuzování pravosti uměleckých děl a vytvoření zákaznického databázového softwaru a jeho naplnění daty dostupných výtvarných materiálů. Druhá aplikace bude sdružovat data autorských okruhů výběru umělců a děl od konce 19. století do poloviny 20. století, lze říci „autorských palet“. U druhé aplikace jde o velmi citlivá data, která jsou shromažďována jen ze zcela nesporných děl získaných přímo od autorů v rámci sbírek moderního umění NGP, nebo v některých případech přímo z vybavení ateliéru, který připadl NGP. Přístup k této databázi bude velmi omezený, vzhledem k významnému nebezpečí zneužití dat.



Obr. 70 úvodní obrazovka aplikace

Databáze sdružují nově získaná analytická data z dostupných technik – optická polarizační mikroskopie, fluorescence, FTIR, Ramanova spektra v 5 vlnových délkách, SEM EDS/WDS, XRF, data rentgenové difrakce. V případě potřeby lze datové záznamy libovolně rozšiřovat. Originální materiály zůstávají uloženy na obou kooperujících institucích a je možné v budoucnu doplňovat jejich charakterizaci o další dostupné techniky.





Obr. 71 příklady ukládaných dat, nahoře dokumentace z optického mikroskopu, dole část karty pigmentu

Obě databáze budou využívány při restaurátorské a znalecké činnosti NGP a v rámci Znalecké služby PČR.

5.3 Připojený článek Čechák T., Trojek T., Šefců R., Chlumská Š., Třeščíková A., Kotrlý M., Turková I.:
The use of powdered bismuth in Late Gothic painting and sculpture polychromy, Journal of Cultural Heritage, 2015

Journal of Cultural Heritage 16 (2015) 747–752



Available online at
ScienceDirect
www.sciencedirect.com

Elsevier Masson France
EM|consulte
www.em-consulte.com/en



Case study

The use of powdered bismuth in Late Gothic painting and sculpture polychromy



Tomáš Čechák^{a,1}, Tomáš Trojek^{a,2}, Radka Šefců^{b,*,3}, Štěpánka Chlumská^{b,4},
Anna Třeščíková^{b,5}, Marek Kotrlý^{c,6}, Ivana Turková^{c,7}

^a Department of Dosimetry and Application of Ionizing Radiation, Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 11519 Prague, Czech Republic

^b National Gallery in Prague, Staroměstské náměstí 12, 11000 Prague, Czech Republic

^c Institute of Criminalistics Prague, Bartolomějská 12, 11000 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2014
Accepted 4 December 2014
Available online 7 January 2015

Keywords:

Bismuth
Portable XRF
SEM/EDS
Powder micro-XRD
Non-destructive analysis
Non-invasive analysis
Late Gothic
Panel painting
Gilding

ABSTRACT

This paper presents a material study of the altarpiece in the chapel at Křivoklát (Pürglitz) Castle called Křivoklát Ark (around 1480–1490), located in Central Bohemia, Czech Republic. The Křivoklát Altarpiece is one of the most important works of Jagiellonian courtly art in Bohemia. It is decorated with polychrome sculptures and panel paintings. An initial investigation of the gilded and silvered parts of the paintings, sculptures and architectural decor of the altarpiece was undertaken using a portable X-ray fluorescence analyser. Not only the expected metallic elements gold and silver were identified, but also bismuth. This surprising result led on to a complex study of the altarpiece, focused on the layered structure and the method by which bismuth was used the paint layers under the metal-coated areas (under the gold and silver plating). The coating technique using bismuth powder in the Late Gothic period has already been described in scientific publications. However, our paper deals with a rare technique, i.e. the use of powdered bismuth in red bole and its plating with gold and silver leaf. Several micro-samples were therefore taken from carefully selected parts of the altarpiece. Only a minimum amount of sample material was taken, due to the significance of altarpiece. The samples were then analyzed with optical and electron microscopy, EDS analysis, micro-XRF, and other methods. The quantitative element mapping on the cross-section of a micro-sample with gilding showed distributions of several elements (Bi, Au, Fe, Al, Ca); this means that the presence of bismuth grains in the red layer under the gilding leaf was proven. Interdisciplinary cooperation and a combination of microscopic and spectral methods have enabled us to describe this unique late Gothic gilding technique, in which metallic bismuth was intentionally used to affect the color scheme of the coated areas in paintings and polychrome sculptures.

© 2014 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

The untraditional use of powdered pigment based on bismuth was ascertained in the extensive investigation of one of the

best-known relics of Jagiellonian court art in Bohemia, a retable from the castle chapel of the royal castle of Křivoklát (Bohemia, around 1480–1490) [1,2]. The Retable of the Coronation of the Virgin Mary, adorning the main altar of the chapel, is a representative example of the combination of panel paintings and statues into a single unit as far as concerns both composition and content, which was typical of the decoration of late Gothic altarpiece. In the heritage fund of the Czech Lands this is one of the best-preserved examples of this type [3]. In spite of this, however, some researchers have expressed doubts about the authenticity of the existing unit, in particular with regard to the proof of fires at the chapel and the extensive repairs to and restoration of its interior, including the preserved furnishings, at the end of the 19th century and beginning of the 20th century.

There has also been repeated attention paid to the question of ascribing the authorship of the statues and paintings of the Křivoklát Retable. These were usually evaluated individually and

* Corresponding author.

E-mail addresses: tomas.cechak@jfifi.cvut.cz (T. Čechák), tomas.trojek@jfifi.cvut.cz (T. Trojek), sefcu@ngprague.cz (R. Šefců), chlumskan@ngprague.cz (Š. Chlumská), trestikova@ngprague.cz (A. Třeščíková), marek.kotrlý@pcr.cz (M. Kotrlý), ivana.turkova@pcr.cz (I. Turková).

¹ Tel.: +420 224 358 132; fax: +420 224 811 074.

² Tel.: +420 224 358 237; fax: +420 224 811 074.

³ Tel.: +420 221 279 255.

⁴ Tel.: +420 224 810 835.

⁵ Tel.: +420 221 279 255.

⁶ Tel.: +420 974 824 406; fax: +420 974 824 323.

⁷ Tel.: +420 974 824 315; fax: +420 974 824 323.

were ascribed to the group of masters invited by Vladislav II to renovate the royal residence in Prague. The paintings of the retable bear visible signs of workshop praxis with evident fluctuation in the quality, while maintaining the unified framework of the whole. They are not isolated in the heritage fund of Central Bohemia, but so far there have been no reliable answers to the questions concerning individual workshop ascription (the circle of the Master of the Křivoklát Altarpiece, the Master of the Litoměřice Altarpiece) [4]. In this context, the recognition and interpretation of a less common technological procedure, such as the use of powdered bismuth as a component of the poliment for areas of metal leaf of the painting and polychromy, are very helpful, as they contribute both clear arguments for the appurtenance of individual parts of the retable to the unit as a whole, and also an important technological description of the workshop practices of the creators of the Křivoklát Retable.

Bismuth (Bi) was identified during the investigation carried out on the Křivoklát Altarpiece on the gilded and silvered areas of the painting, the statues and the architectural décor, together with the usual metallic elements—gold (Au) and silver (Ag).

2. Proven examples of the use of bismuth

Metallic bismuth was used to imitate silver as a cheaper substitute for this or in a mixture with tin known as shell or mussel silver. The first mentions of the mining and obtaining of metallic bismuth come from Agricola (*De Re Metallica Libri XII*, ed. 1556) [5]. Bismuth is also mentioned by Valentine Boltz von Ruffach in a historical recipe-book (*Illuminierbuch*, published in Frankfurt in 1549), the author calls it *argentum musicum* and discusses it in connection with book illustration and calligraphy (preparation of inks at the turn of the 15th and 16th centuries) [6]. The metallic bismuth was used to imitate silver on artistic craft objects of small size, dated to the 16th century [7].

Modern material investigation has truly shown the use of bismuth as gray powdered pigments in the work of illuminators in several manuscripts [8–11]. It was also confirmed by research into the paintings of Italian Masters, as emerges from the recent findings in the analysis of the paintings of Fra' Bartolommeo and Raphael Santi [12,13]. The gray bismuth powder was used as a dispersed pigment in the paint layer on the ground, resulting in a grey coloring. Bismuth use is also evident on the background of the reliefs on the inner sides of the movable wings of the late Gothic Retable from the Monastery in Estavayer-le-Lac in modern-day Switzerland from the twenties of the 16th century [14].

The above-mentioned examples of the technological use of bismuth differ, however, from the technological procedure of the creators of the paintings and polychromy of the carvings of the Křivoklát Retable, because on the Křivoklát Retable powdered bismuth was found under the gold and silver leaf in the layer of poliment.

Only the use of bismuth mixed with red earth and red lake in the mordant layer beneath God the Father's gilded halo on the Coronation of the Virgin by the Master of Cappenberg (Westphalia, around 1520) from the National Gallery in London is related to a technique probably comparable to that used on the Křivoklát Retable [13].

3. Experimental

The survey of the Křivoklát Retable started with non-invasive analytical methods: photography in visible light (VIS), macro-photography, infrared reflectography (IRR) and X-ray fluorescence [14–17].

3.1. Non-invasive methods

Macro-photographic documentation was performed with the USB microscope Dino-Lite Pro AM413ZT, polarized light, 1.3 megapixel, magnification 50×, 200×. The photos were processed in the program Dino-Capture 2.0 version 1.3.9.

Infrared reflectography was carried out using a Sony DSC-F828, filter F-PRO B+W, HOYA 58 mm, Infrared R72.

Non-invasive element analyses were carried out using portable X-ray fluorescence (XRF), Niton XL3t Thermo Scientific. This XRF system includes an X-ray tube with a silver target and it was operated at a voltage of 35 kV. The diameter of the investigated area was approximately 3 mm. The time for one analysis was 20–30 s.

3.2. Sampling and analytical methods

Micro-samples were taken for analysis from the throne of the God the Father. The micro-sample was fixed in methyl methacrylate resin (Clarocit). After hardening the cross-sections the section was gradually dry-ground and polished (Silicon carbide SiC).

Consideration of the stratigraphy was carried out on an Eclipse 600 Nikon polarizing microscope in reflected and intersecting light, on a dark field and after excitation by UV light, Hg discharge lamp, UV filter 330–380 nm and 450–490 nm. Morphological traits of individual pigments on prepared sections were examined in intersecting polarized light in parallel (PPL) and crossed (XPL) nicols. Usual magnification was 200–1000×.

Standard analysis of the element composition on the sections was carried out on a scanning electron microscope with an energy-dispersing detector (SEM/EDX) on the instrument ALYRA3 TESCAN analysis unit equipped with a Si (Li) X-ray detector. The analysis took place in a high vacuum, acceleration voltage 20 kV, BSE detector. The quantitative element mapping was performed with an EDS Bruker Quantax, ESPRIT software. The polished cross-section was prepared by applying a graphite coating.

Micro X-ray fluorescence analyses were performed with an EAGLE 3 equipped with Cathode material Rh, focus 50 μm, voltage 40 kV, current 30 mA, measured in a vacuum.

4. Results and discussion

With regard to the above-mentioned tasks of the comprehensive investigation of the Retable an important aim was the acquiring of knowledge about the nature and extent of the use of bismuth. Information was gradually collected and evaluated on its structure and type of use in layers of painting and polychromy. Using XRF analysis it was possible to map out in a non-invasive manner the entire extent of its occurrence. A total of 249 points were measured on the retable, of which 78 spectra from gilded and silvered areas were obtained (Fig. 1).

On the paintings on the external sides of the movable wings – on the halos of the figures of the saints (St Sigmund, St Wenceslas, St Vitus and St Vojtěch) and on parts of their clothing, including the surface of the tinned relief – the gilding is executed on mordant. There is also mordant gilding and silvering on the paintings of the Marian Cycle on the inner sides of the movable wings – again on parts of the clothing (viz. the Adoration, robe of the Black King), the plating of the tinned reliefs and on smaller gilded areas of the paintings such as the caskets and goblets (also the Adoration). On the statues in the center of the Retable – the altar case – there is mordant gilding on the hair of the kneeling Virgin Mary and on the hair of the angels. On all these surfaces, plated on mordant, there was demonstrated by XRF analysis, apart from the appropriate metal foil, gold (Au) and silver (Ag), also the presence of lead

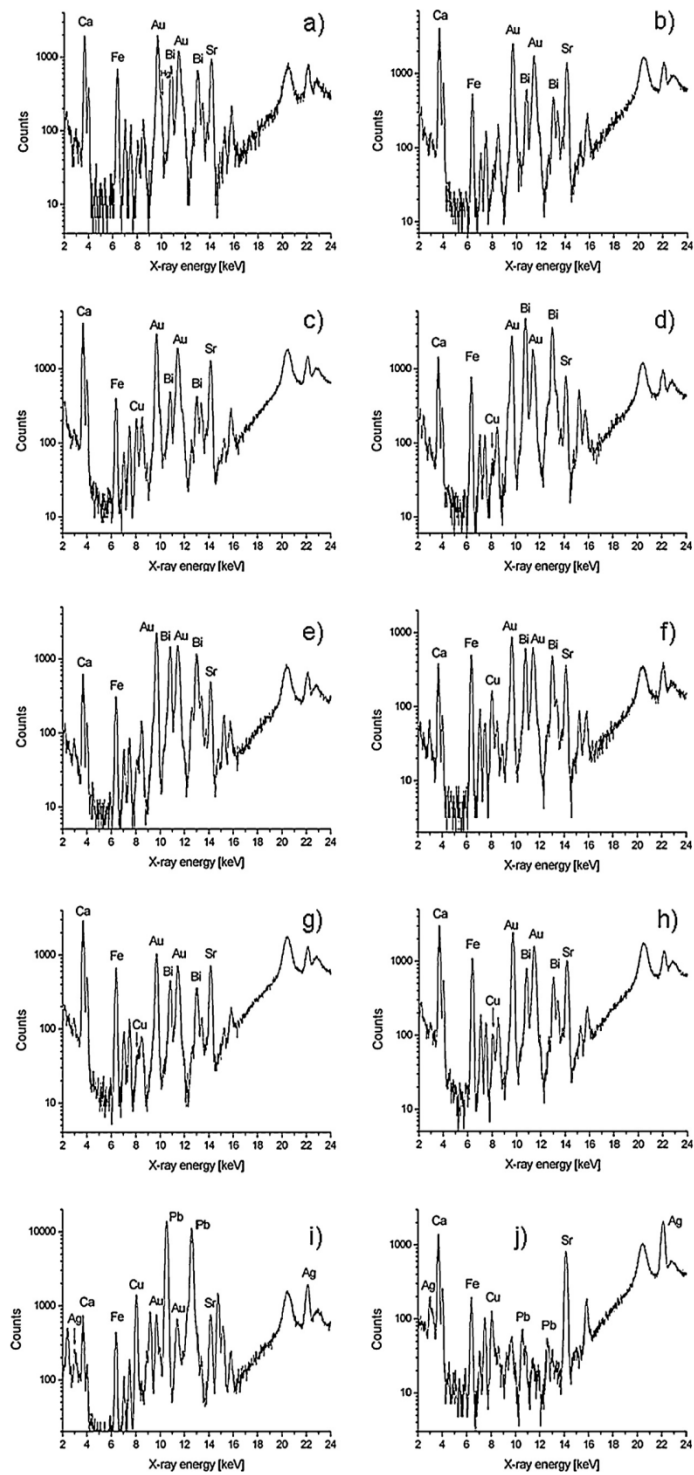


Fig. 1. X-ray fluorescence spectra with Bi and Au measured on the gilding: (a) decor of the predella; (b) angel's robe on the superstructure of the retable; (c) architecture of the retable superstructure; (d) the background of the Nativity; (e) a halo of the Virgin Mary of the Nativity; (f) gilded architecture of the altar case; (g) polychrome of the robe of Christ sculpture in the altar case; (h) Christ's throne in the altar case, point of sampling. X-ray fluorescence spectra with Au measured on the gilding: (i) a halo of the St Wenceslas. X-ray fluorescence spectra with Ag measured on the silvering: (j) Christ's robe in the altar case.

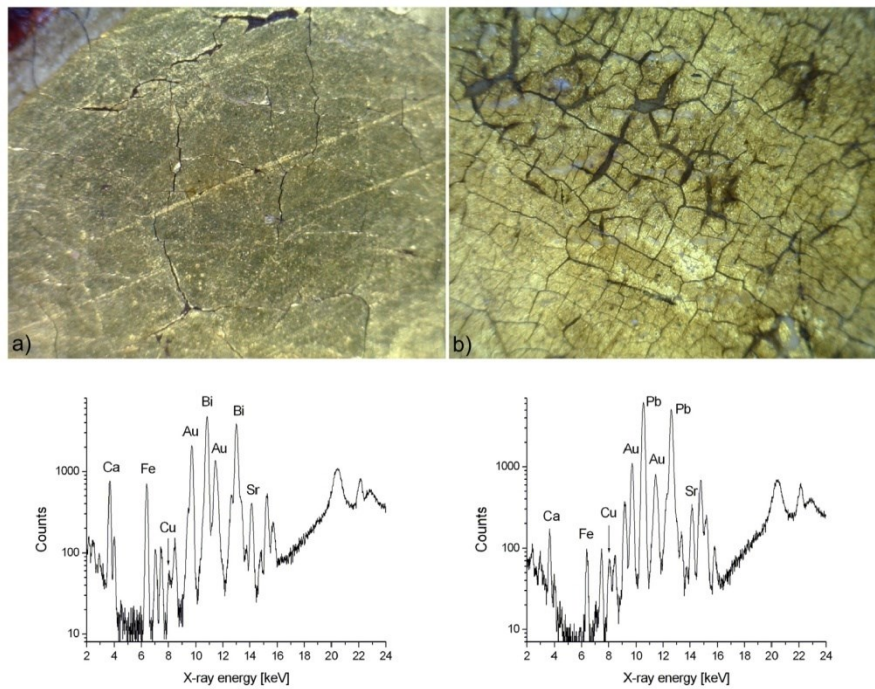


Fig. 2. Macro-photo and X-ray fluorescence spectra measured on the gilding of the Adoration of the Magi: (a) a halo of the Virgin Mary, bismuth is under gold leaf. XRF spectrum No. 199 showing presence of the Ca and Sr-corresponding to the chalk ground, Fe and Bi-corresponding to mordant and Au corresponding to gilding; (b) traditional gilded areas are on the robe of the Black King, XRF spectrum No. 201 showing presence of Ca, Sr, Fe, Pb and Au.
Photo © 2014 Radka Šefců



Fig. 3. The Křivoklát Retable: (a) detail of Christ's robe, gilding on a red mordant with bismuth; (b) angel's robe, silver leaf on a red mordant with bismuth.
Photo © 2014 Anna Třeštková.

(Pb). This would fit in with the use of lead white or yellow based on lead. The presence was also recorded of iron (Fe, earth pigments), copper (Cu) and calcium (Ca), which have their sources in the chalk ground.

Poliment gilding and silvering is carried out on the paintings of the Marian Cycle on the inner sides of the movable wings on all the halos and the background. Also on the sculptures of the centre of the Retable, the drapery of the figures, the throne and all the parts of the carved architecture of the Retable (tracery of the predella, finials of the superstructure, carved ornaments of the case and frames, etc.). The XRF analysis stated, apart from the metal of the foil used (Au and Ag), also the presence of iron (Fe). The identification of iron corresponds to the use of red earth pigment in the red bole.

Bismuth was identified on panel paintings in the gilded areas of haloes and on the gilded background of the inner sides of movable wings (Fig. 2). On the polychrome carvings it was found on part of the gilded areas of the statutes on the altar case (Fig. 3a) and on part of the gilded carvings of the base and predella. It was also found on the silvered surfaces of part of the carvings (the robe of the angel on the altar case, Fig. 3b) and evidently also on the front part of the predella. The identified element bismuth was confirmed in the form of scattered grey particles on part of the altar in the layer of bole beneath the gilding and silvering.

On the IRR photos of the panel paintings it is evident that the gilded areas where bismuth was applied in the ground layer have a different coloring. They are of a typical darker grey shade, differing from the brighter coloring of the traditional gilded areas since the bismuth is particularly strongly absorbent in IRR [13].

On the cross-section of the micro-sample taken from the gilding on the throne of God the Father (Fig. 4) the occurrence of a grain of bismuth in the layer of red poliment beneath the layer of gold leaf was confirmed by SEM/EDS analysis. On the section there was not a continuous layer of powdered bismuth on the surface of the red layer beneath the gilding. The spatial distribution of the elements

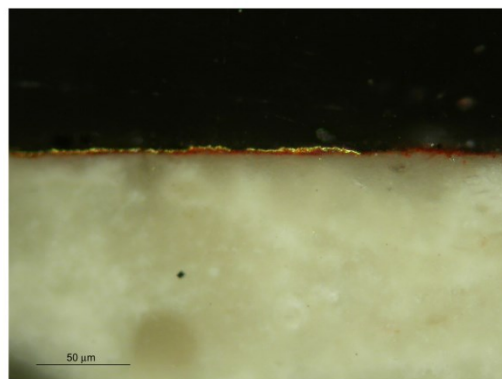


Fig. 4. Cross-section of the polychromy of the throne.
Photo © 2014 Radka Šejfů.

of Bi, Au, Fe, Al and Ca in the red layer, then, showed the occurrence of defined irregular grains of bismuth that were mixed with red earth (Fig. 5). This conclusion was deduced from the SEM/EDS analysis of only one micro-sample. However, the other gilded areas with the presence of Bi have probably the same structure, because most of the X-ray spectra obtained with portable XRF have net peak area ratios ($L\alpha/L\beta$) of Bi and Au similar to those values acquired at the point where the micro-sample was taken. The ratios $L\alpha/L\beta$ or $K\alpha/K\beta$ of an element are very useful in depth proving investigation with XRF analysis [18]. The same usage may be assumed also beneath the silvered areas on the angel's robe.

The surface coloring gives reason to believe that considerably less red earth was used on these areas. On the micro-sample in reflected light and under the microscope the bismuth appears as

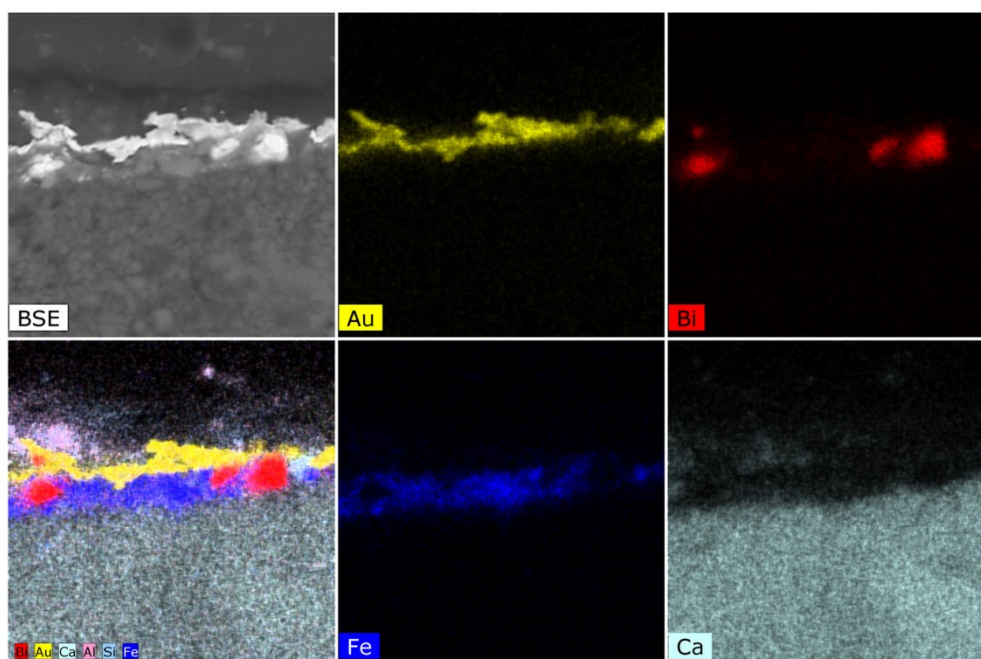


Fig. 5. BSE image of the gilded throne. Mapping of relevant elements is also given.

shiny particles, whereas on the section it has a red coloring, which may be caused on the one hand by the pinkish to red iridescence of bismuth, but also by the influence of the bright red coloring of the earth pigment that was used. It is evident that the use of bismuth had a considerable influence on the resulting coloring of the area covered by metal.

The traditional technique for the brilliant appearance of gilding was achieved by applying gold leaf onto a red bole based on very fine clays and then polishing it to a high shine. In comparison with this the metal-covered areas prepared with the use of bismuth in the red layer have a grayish appearance, matt and almost without shine. On the basis of preservation, however, it is not possible to describe accurately the extent of the final polishing of the metal foil on such a ground. In the case of silvering the resulting surface appears very dark, almost black, but it must be taken into account that the present appearance of the silvered areas is distorted by the high degree of degradation of the silver itself (the angel's robe).

5. Conclusions

Thanks to the combined use of micro-optical and spectral techniques it was possible for the first time to identify and describe applications of bismuth to a retable of Bohemian provenance. It is clear that the selection of the areas for the use of its specific characteristics was intentional in the case of the Křivoklát Altarpiece. In Late Gothic altarpiece it was common that the selection of the materials for the individual parts of its decoration were jointly determined by the nature of the order and economic aspects. Quite often more expensive materials were used on the so-called holy side of the movable wings and the centre of the retable, visible when the wings were opened. On the external sides of the wings less expensive materials could often be used. It is our opinion, however, that in the case of the Křivoklát Altarpiece the local use of bismuth did not follow primarily economic, but rather artistic aspects. It can be assumed that the arrangement of differently treated gilded areas within the whole unit was planned in advance, showing the sophisticated workshop practices of the artists of the Křivoklát Altarpiece.

This is because various shades of the resultant coloring of the metal-covered surfaces render the color composition of the whole unit more dynamic and emphasize the intensive polish of the gilded areas visible when the movable wings of the retable (known as the festive side) are opened. In the case of a technologically traditional piece of work, such as the Křivoklát Retable, the use of bismuth seems to be a fundamental characteristic trait of the workshop group of its creators.

Due to the fact that hitherto the published proven utilization of bismuth in Late Gothic painting and the polychromy of sculptures has been limited to isolated examples, it is not so far possible to determine with certainty whether the technological process discovered in the case of the Křivoklát Altarpiece reflected more general practice or whether it was an "innovation", usually connected with a certain region or period of time (for instance, in connection with a source of Bi). In the case of the Křivoklát Altarpiece it would be tempting to assume that this technology was brought to royal Prague by foreign masters active in the Royal Court from the eighties of the 15th century. It must be remembered, however, that bismuth has recently been shown to exist in

a considerably earlier relic—the Breviary ascribed to the Master of the Šelmbek Bible from the period around 1440–1449.

Acknowledgements

This research was carried out thanks to grant support and acknowledgement is also due to Jiří Fajt (Geisteswissenschaftliche Zentrum Geschichte und Kultur Ostmitteleuropas an der Universität Leipzig) and our colleagues from the National Heritage Institute, in particular: Kateřina Hladíková, Luděk Frencl, Vojtěch Láška, Milan Šindler and Blanka Švarcová from The Central Bohemia Regional Office. The research and the article were realised thanks to the grant support of the programme of the Ministry of Culture of the Czech Republic (NAKI, DF13P01OV010, Historical technologies and modern methods of research. The interpretative possibilities of the specialized methods of the research of the medieval artworks using the innovative technologies).

References

- [1] J. Pešina, Die Tafelmalerei am Jagellonenhof in Prag, 1471–1526 *Acta historiae artium Academiae Scientiarum Hungaricae*, 19, 1973, pp. 207–230 [20. 1974, pp. 37–80].
- [2] J. Fajt, M. Hörsch, V. Razím (Eds.), *Křivoklát–Pürglitz. Jagd-Wald-Herrscherrepräsentation*, Ostfildern, 2014.
- [3] J. Pešina, *Tafelmalerei der Spätgotik und der Renaissance in Böhmen: 1450–1550*, Prague, 1958.
- [4] R. Šefců, Š. Chlumská, A. Třeštková, The Material Research of the selected works of Master of the Litoměřice Altarpiece and his Workshop. The Technique of the Panel Painting, in: FORUM 2012 for Conservators and Restorers, 2012, pp. 3–17.
- [5] G. Agricola, *De Re Metallica Libri XII*, Basileae 1556, in the translation of B. Ježek and J. Hummel, 2007.
- [6] V. Boltz von Rufach, *Illuminierbuch, Wie man allerlei Farben bereiten, machen und auftragen soll*, 1549 Bern, in the translation of G. D. W. Callwey, München, 1913, pp. 57–58 [94,95].
- [7] R. Gold, Reconstruction and analysis of bismuth painting, in: V. Dorge, F.C. Howlett (Eds.), *Painted wood: history and conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 1998, pp. 166–178.
- [8] J. Dřevíková, M. Ohlídalová, K. Boldan, Srovnání vzácných iluminovaných rukopisů připisovaných Mistru Šelmberské bible, in: *Sborník z konference konzervátorů a restaurátorů*, 2008, pp. 61–67 [Comparison of rare illuminated manuscripts ascribed to the Master of the Šelmbek Bible, compendium from the conference of conservators and restorers].
- [9] K. Trentelman, N. Turner, Investigation of the painting materials and techniques of the late-15th century manuscript illuminator Jean Bourdichon, *J. Raman Spectr.* 40 (2009) 577–584.
- [10] K.A. Trentelman, Note on the characterization of bismuth black by raman microspectroscopy, *J. Raman Spectr.* 40 (2009) 585–589.
- [11] L. Burgio, R.J.H. Clark, R.R. Hark, M.S. Rumsey, C. Zannini, Spectroscopic investigations of Bourdichon miniatures: masterpieces of light and colour, *Appl. Spectr.* 63 (2009) 611–620.
- [12] E. Buzzegoli, D. Kunzelman, C. Giovannini, G. Lanterna, F. Petrone, A. Ramat, et al., The use of dark pigments in Fra' Bartolomeo's paintings, in: *Art et chimie la couleur : actes du congrés*, CNRS Paris, 2000, pp. 203–208.
- [13] M. Spring, R. Grout, R. White, Black Earths': a study of unusual black and dark grey pigments used by artists in the sixteenth century, *Nat. Gallery Tech. Bull.* 24 (2003) 96–114.
- [14] H.C. von Imhoff, *Die Fassung des Blonay-Altars im Dominikanerinnenkloster in Estavayer-le-Lac: ein Katalog, Bericht über die Tätigkeit der Eidgenössischen Kommission der Gottfried Keller Stiftung*, 1981–1984, pp. 58–87.
- [15] C.M. Falco, Invited Article: High-resolution digital camera for infrared reflectography, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 071301.
- [16] T. Trojek, L. Musilek, T. Čechák, X-ray fluorescence analysis of cultural artefacts – Applications to the Czech heritage, *Radiat. Phys. Chem.* 95 (2014) 381–384.
- [17] R.F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*, Springer, New York, 2007.
- [18] T. Trojek, L. Musilek, T. Čechák, Recognition of pigment layers in illuminated manuscripts by means of $K\alpha/K\beta$ and $La/L\beta$ ratios of characteristic X-rays, *Appl. Radiat. Isotopes* 68 (2010) 871–874.

6 Závěr

V předchozím textu byla představena část využití aplikované mineralogie ve forenzní oblasti.

V oblasti **rentgenstrukturní práškové difrakce** a mikrodifrakce byly precizně ověřeny základní parametry pro mikrodifrakční systém, byla testována, navržena a zavedena do praxe souprava pro justaci kontrolu a centraci analyzované plochy, byla testována dlouhodobá reprodukovatelnost měření, detekčních limity fázové analýzy a možnosti použití jednotlivých instrumentací pro organické fáze, zejména s ohledem na rozlišení isomerů u tzv. nových syntetických drog. Byly také testovány možnosti výpočtu velikostí nanočástic, resp. monokrystalových domén a výsledky komparovány s daty získanými obrazovou analýzou na snímcích HRTEM, FESEM a TESEM. Mikrodifrakce byla také použita při komplexní fázové analýze barevných vrstev oltáře v kapli hradu Křivoklát (datované 1480–1490). S její pomocí byly prokázána přítomnost zrn ryzího Bi v materiálu barevné vrstvy.

Do budoucna lze očekávat další rozvoj aplikací, zejména pro organické a komplexní materiály.

V oblasti **forenzní analýzy zeminových fází** byl zaveden komplexní systém pro zpracování těchto velmi heterogenních stop, který kromě minerálních fází zahrnuje i biologické a antropogenní materiály. Bylo testováno použití dat, které poskytují geografické informační systémy (GIS). V praxi jsou nyní rutinně používány jak topografické podklady, tak i data poskytovaná geoportálem ČGS. Do oblasti zpracování pedologických stop je aktuálně zaváděn systém automatické mineralogické analýzy. Komerčně dostupné systémy byly postaveny pro analýzu rovinných vzorků (nábrusů), což pro forenzní oblast není optimální. V rámci společného projektu KU a společnosti Tescan (VG20102015065) byly proto realizovány testy a úpravy systému pro možnost přímé analýzy topografických vzorků. Komplexní úpravy celého SW vedly k vytvoření software FTIMA a celý systém byl dále testován na reálných vzorcích. Práce vyústily v patentovou přihlášku, která byla Úřadem průmyslového vlastnictví přijata a byl v rámci projektu VG20102015065 udělen patent č. 303228. Finální testování nového SW, změn všech parametrů a klasifikačních databází bylo provedeno na reálných vzorcích zemin s velmi dobrými výsledky. Automatická analýza nemá nahradit celý komplexní systém forenzní analýzy zemin, ale je jeho vhodným doplněním.

V oblasti **forenzní analýzy povýbuchových zplodin a reziduí** byla provedena obsáhlá morfologická studie částic povýbuchových zplodin, testování metod vzorkování a separačních a koncentračních metod. Pro široké rozmezí možných nestechiometrických poměrů improvizovaných výbušnin byly kalkulovány tzv. výbušninářské parametry, které dosud souhrnně neexistovaly. Veškerá získaná instrumentální data, včetně kalkulovaných parametrů a detailů o provedených experimentálních odpalech, jsou vkládána do speciálně naprogramované databázové aplikace, která bude přístupná pro speciální složky PČR a armády a je o ni zájem i ze strany zahraničních speciálních složek.

V této oblasti lze také očekávat bouřlivý rozvoj zejména v souvislosti s aktuální mezinárodní situací a potenciálními hrozbami teroristických útoků.

V oblasti **komplexní analýzy barevné vrstvy** v posledních letech se stává aktuální zejména analýza barevné vrstvy malířských děl jako jedno ze zkoumání pro určování pravosti. Zavedená komplexní metodika začíná nedestruktivními metodami, kterými jsou vytipována místa k odběrům mikrovzorků, dále jsou využívány metody optické polarizační mikroskopie v odraženém světle, fluorescence, kvantitativní fázová mikroanalýza SEM EDS/WDS, katodová luminiscence, mikro XRF, analýza na úrovni jednotlivých zrn pomocí Ramanovy spektrometrie a FTIR a prášková rentgenová mikrodifrakce. Je prováděna analýza signatur autorů a případně dalších písemných, nebo tištěných projevů, zkoumání plátna obrazu, materiály použité pro umělé staření plátna, analýza rámu, mechanoskopické stopy, atd.

Ve spolupráci s NGP prováděl KU materiálový průzkum barevných vrstev oltáře v kapli hradu Křivoklát. Při tomto průzkumu byla potvrzena přítomnost ryzího Bi, která byla ověřena rentgenovou mikrodifrakcí. Pro získání dalších informací byla použita technika ortogonálního TOF-SIMS FIB, byla získána hmotnostní spektra a 3D mapa zrn Bi.

V oblasti analýzy barevné vrstvy je aktuálně řešen projekt VI20172020050, který se mimo jiné zabývá vytvořením zákaznického databázového softwaru a jeho naplnění daty dostupných výtvarných materiálů a druhá aplikace bude sdružovat data autorských okruhů výběru umělců a děl od konce 19. století do poloviny 20. století, tzv. „autorských palet“. Obě databáze budou využívány při restaurátorské a znalecké činnosti NGP a v rámci Znalecké služby PČR.

7. Literatura

- Aitken C.G., Stoney D.A.: *The Use of Statistics in Forensic Science*. New York, 1991.
- Aze, S., Vallet, J.M., et al.: The fading of red lead pigment in wall paintings: tracking the physico-chemical transformations by means of complementary micro-analysis techniques. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 18, 835-843, 2006.
- Bala I., Hariharan S., Kumar M.: PLGA nanoparticles in drug delivery - the state of the art. *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst*, 21, 387-422, 2004.
- Balci H.: AKILLI (FONKSİYONEL) TEKSTİLLER, SEÇİLMİŞ KUMAŞLARDA ANTİBAKTERİYEL APRE VE PERFORMANS ÖZELLİKLERİ. Adana, 2006.
- Bergslien, E. T. et al.: Identification of cremains using X-ray diffraction spectroscopy and comparison to trace element analysis. *Forensic Science International*, 175, 218-226, 2008.
- Berrie H.B.: Prussian Blue. In: Fitzhugh E.W. (Ed.) *Artists' pigments*. Volume 3, Oxford University Press, 191 – 217. 1997.
- Billmeyer Fred W. Jr., Saltzman M.: *Principles of Color Technology* (2nd edition). John Wiley, 1981.
- Bontempi, E., Benedetti, D., Massardi, A., et al.: Laboratory two-dimensional X-ray microdiffraction technique: a support for authentication of an unknown Ghirlandaio painting. *Applied Physics A*, Vol. 92, 155-159, 2008.
- Brysbaert, A.: Painted plaster from Bronze Age Thebes, Boeotia (Greece) a technological study. *Journal of Archaeological Science*, Vol 35, 2761-2769, 2008.
- Causin, V. et al.: A quantitative determination method for plastic bags by wide angle X-ray diffraction for tracing the source of illegal drugs, *Forensic Science International*, 168, 37-41, 2007.
- Causin, V. et al.: Forensic differentiation of paper by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, *Forensic Science International*, 197, 70-74, 2010.
- Cedola A., Lagomarsino S., Komlev V., Rustichelli F., Mastrogiacomo M., Cancedda R., Milita S., Burghammer M.: High spatial resolution X-ray microdiffraction applied to biomaterial studies and archeometry. *Spectrochimica Acta Part B* 59, 1557-1564, 2004
- Ciliberto, E., Fragala, I. et al.: Bulk and surface characterization of early pigments. Case study of a renaissance smalt. *Science and Technology of Cultural Heritage*, Vol. 3, 163-168, 1994.
- Colvin, J., Carter, M., Starovoytov, O.: Sintering Behavior of Silver Nano-Particle Inks Deposited by Maskless Mesoscale Material Deposition. *Materials Science and Technology*, 63-69, 2005.
- Dabagov S. B., Marcelli A., Cappuccio G., Burattini E.: On propagation of X-rays in capillary channels. *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.B* 187, 169-177, 2002.
- Dabagov S. B., Marcelli A.: Single-reflection regime of X-rays that travel into a monicapillary. *Applied Optics* 38/36, 7494-7497, 1999
- Dalton A.B. et al.: Continuous carbon nanotube composite fibers: properties, potential applications, and problems. *Journal of Materials Chemistry*, 14 (1), 1-3, 2004.
- Dawson, L.A., et al.: Measurement of soil characteristics for forensic application. *Surface and Interface analysis*, 42, 363-77, 2010.
- De Nolf, W., et al.: Micro X-Ray diffraction and fluorescence tomography for the study of multilayered automotive paints. *Surface and Interface analysis*, 42, 411-418, 2010.
- Duclairoir C. et al.: Evaluation of gliadins nanoparticles as drug delivery systems: a study of three different drugs. *Int. J. Pharm.*, 253, 133-144, 2003.
- Eades J. A.: Microdiffraction's contribution to microcharacterization. *Ultramicroscopy* 24, 143-154, 1988.
- Echard, J. P., Cotte, M., et al.: Insights into the varnishes of historical musical instruments using synchrotron micro-analytical methods. *Applied Physics A*, Vol. 92, 77-81, 2008.

- Fitch, A.N., Res J.: The high resolution powder diffraction beam line at ESRF. *Nat. Inst. Stand. Technol.*, Vol. 109, 133-142, 2004.
- Gold R.: Reconstruction and analysis of bismuth painting, in: Dorge V., Howlett F.C. (Eds.): *Painted wood: history and conservation.*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, pp. 166–178, 1998.
- Hoffman S. A., Thiel D. J., Bilderback D. H.: Developments in tapered monocapillary and polycapillary glass X-ray concentrators. *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. A* 347, 384-389, 1994.
- Ice G. E., Pang J. W. L., Barabash R. I., Puzyrev Y.: Characterization of three-dimensional crystallographic distributions using polychromatic X-ray microdiffraction. *Scripta Materialia* 55, 57-62, 2006.
- Ice G. E.: Microbeam-forming methods for synchrotron radiation. *X-ray Spectrometry* 26, 315-326, 1997.
- Joy C. D.: Low Voltage Scanning Electron Microscopy-Current Status, Present Problems, and Future Solutions. *J. Surf. Sci. Nanotech.* Vol. 4, 369-375, 2006.
- Kirkpatrick, P., Baez, A. V.: Formation of optical images by x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 38, 766-774, 1948.
- Kotrly M., Mareš B., Turková I., Beroun I.: Identification of improvised explosives residues using physicochemical analytical methods under real conditions after an explosion. *SPIE Vol. 9823, 98230S*, pp. 98230S-1 - 98230S-9. doi:10.1117/12.2224216, 2016.
- Kotrly M., Turková I.: Analysis of Nonstandard and Home-Made Explosives and Post-Blast Residues in Forensic Practice, *Proc. SPIE 9073, Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XV, 90730U*, doi:10.1117/12.2050121, 2014.
- Kotrly M., Turková I.: Analýzy uměleckých předmětů při forenzních expertizách na Kriministickém ústavu Praha. *Sborník Konference restaurátorů a konzervátorů, Brno, 2005.*
- Kotrly M., Turkova I.: New Possibilities to Analyse Non-Standard Explosives and Post Blast Residues in Forensic Practice. In Tuan Vo-Dinh; Robert A. Lieberman; Günter G. Gauglitz: *Advanced Environmental, Chemical, and Biological Sensing Technologies XII*, Vol. 9486. pp. 948614-1 - 948614-11. ISBN:978-1-62841-602-2, ISSN: 0277-786X, 2015.
- Kotrly M., Wolker J., Turková I., Beroun I.: Forensic database of homemade and nonstandard explosives, *Proc. SPIE 10628, Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XXIII, 1062806*, pp. 1 – 6, 2018.
- Kotrly M.: Identification of Particles of Modern Plate-like Colour-variable Pigments. *Forensic Science International*, Vol. 136, suppl. 1, 356, 2003.
- Kotulánová E., Bezdička P., Grünwaldová Šimová V., Grygar T., Kolega M.: Rentgenová prášková mikrodifrakce a limity jejího použití. *Materials Structure*, 12/2, 141-142, 2005.
- Kriznar, A., Ruiz-Conde, A., Sanchez-Soto, P. J.: Microanalysis of Gothic mural paintings (15th century) in Slovenia: Investigation of the technique used by the Masters. *X-ray spectrometry*, Vol. 37, 360-369, 2008.
- Kugler, W.: X-ray diffraction analysis in the forensic science: the last report in many criminal cases. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2003, Advances in X-ray Analysis*, 46, 1-16, 2003.
- Labiche, J. C., Segura-Puchades, J., Van Brussel, D., et al.: Applications of a new portable (micro) XRF instrument having low-Z elements determination capability in the field of works of art. *X-ray spectrometry*, Vol. 37, 450-457, 2008.
- Larsen R. A., Wauchope A. J.: Characterization and integration of polymeric and microdiffraction specimens using a two-dimensional position-sensitive detector. *Materials Characterization* 27, 223-229, 1991.
- Lomax, S. Q.: The application of X-ray powder diffraction for the analysis of synthetic organic pigments. Part I: *Journal of Coatings Technology and Research*, 3, 331-346, 2010.

- Lynch, P. A., Tamura, N., Lau, D., et al.: Application of white –beam X-ray microdiffraction for the study of mineralogical phase identification in ancient Egyptian pigments. *Applied Crystallography*, Vol. 40, 1089 – 1096, 2007.
- MA M., SUN G.: Antimicrobial Cationic Dyes. Part 3: Simultaneous Dying and Antimicrobial Finishing of Acrylic Fabrics, *Dyes and Pigments*, 66, 33-41, 2005.
- MacDonald, C. A., Owens, S. M., Gibson, W. M.: Polycapillary X-ray optics for microdiffraction. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 32, 160-167, 1999.
- Machala L., Vůjtek M., et al.: Mikroskopie skenující sondou, Univerzita Palackého Olomouc, 2003.
- MacKeen P.C., et al.: Silver-coated nylon fiber as an antibacterial agent. *Antimicrob Agents Chemother*, January; 31(1), 93–99, 1987.
- Martinetto, P., Anne, M., Dooryhee, E., et al.: Les formulations cosmétiques de l'Égypte ancienne retrouvées grâce à la diffraction des rayons X. *Journal de Physique IV*, Vol. 10, 465-472, 2000.
- McCrone W.C., Delly J.G.: *The Particle Atlas*. Vols 1-4, Ann Arbor Michigan, 1973.
- McCusker L. B., Von Dreele R. B., Cox D. E., LoueËrd D., Scardi P: Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 36-50, . 1999
- Mrocicka R., Źukociński G., Kuczmow A.: Investigations of different trajectories of X-rays in capillaries. *Journal of Alloys and Compounds* 362, 88-95, 2004b.
- Nel, P., Lau, D., Hay, D., Wright, N.: Non-destructive micro-X-ray diffraction analysis of painted artefacts: Determination of detection limits for the chromium oxide-zinc oxide matrix. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 251, 489- 495, 2006.
- Ortega, M., Ascencio, J. A., San-German, C. M., et al.: Analysis of prehispanic pigments from “Templo Mayor” of Mexico city. *Journal of Material Science*, Vol. 36, 751-756, 2001.
- Prieto- Castelló, M.J. et al.: Application of biochemical and X-ray diffraction analyses to establish the postmortem interval, *Forensic Science International*, 172, 112-118, 2007.
- Rampazzi, L., Cariati, F., et al.: Characterisation of wall paintings in the Sos Furrighesos necropolis (Anela, Italy). *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 3, 237-240, 2002.
- Rendle F.D.: X-Ray Diffraction in forencis Science. *The Rigaku Journal*, Vol. 19, No. 2 & Vol. 20, No. 1, 2003.
- Riekel Ch., Burghammer M., Müller M.: Microbeam small-angle scattering experiments and their combination with microdiffraction. *J. Appl. Cryst.* 33, 421-423, 2000.
- Riekel Ch.: New avenues in X-ray microbeam experiments. *Rep. Prog. Phys.* 63, 233-262, 2000.
- Ruffell, A. et al.: Conjunctive use of quantitative and qualitative X-ray diffraction analysis of soil and rocks for forensic analysis, *Forensic Science International*, 145, 13-23, 2004.
- Salvadó, N., Pradell, T., Pantos, E., et al.: Identification of copper-based pigments in Jaume Huget’s Gothics altartieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 9, 215-222, 2002.
- Scott, D. A., Khandekar, N., Schilling, M. R., et al.: Technical examination of fifteenth-century german illuminated manuscript on paper - a case study in the identification of materials. *Studies in Conservation*, Vol. 46, 93- 108, 2001.
- Šímová V., Bezdička P., Hradilová J., et al.: X-ray powder microdiffraction – A novel analytical tool to analysis of paintings. *Powder diffraction* 20 (3), 224-229. 2005.
- Slánský B.: *Techniky malby*. - I. díl. Praha, 287stran, 1953.
- Somogyi, A., Drakopoulos, M., Vincze, L., et al.: ID18F: a new micro-x-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results. *X-ray Spectrometry*, Vol. 30, 242-252, 2001.
- Somogyi, A., Tucoulou, R., Martinez-Criado, G., et al.: ID22: a multitechnique hard X-ray microprobe beamline at the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 12, 208-215, 2005.

- Sutrakar V. K., et al.: Coupled effect of size, strain rate, and temperature on the shape memory of a pentagonal Cu nanowire. *Nanotechnology*, 20, 045701, 2009.
- Švarcová S., et al.: Clay pigment structure characterization as a guide for provenance determination – a comparison between laboratory powder micro-XRD and synchrotron radiation XRD. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 331-336, 2011.
- Švarcová, S. at al.: Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398, 1061-1076, 2010.
- Svensson C. P., et al.: Monolithic GaAs/InGaP nanowire light-emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 30, 2008.
- Thickett, D., Odlyha, M.: Note on the identification of unusual pale blue corrosion product from egyptian copper alloy artefacts. *Studies in Conservation*, Vol. 45, 63-67, 2000.
- Verkouteren J. R., Small J. A., Michael J. R.: Comparison of laboratory-based X-ray microdiffraction and electron backscatter diffraction for phase identification. *Advances in X-ray Analysis* 44, 69-74, 2001.
- Vermeij, E., et al.: Morphology and composition of pyrotechnic residues formed at different levels of confinement. *Forensic Science International*, 186, 68-74, 2009.
- Wadell, H.: Volume, shape, and roundness of rock particles. *Journal of Geology*, 40, 443-51, 1932.
- Wang, P. C., Cargill, G. S., et al.: Electromigration-induced stress in aluminum conductor lines measured by x-ray microdiffraction. *Applied Physics Letters*, Vol. 72, 1296-1298, 1998.
- Weis P.: Analysis of Functional Layers and Coatings on Glass, Proc. European Paint & Glass Group, 24th Annual EPG Meeting, 18, Pontoise, 2018.
- Welcomme, E., Walter, P., Bleuet, P., et al.: Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction. *Applied Physics A*, Vol. 89, 825-832, 2007.
- Yagi S., Sumida H., Miura K.: Fabrication and characterization of Pd Nanoparticles. *J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 4, 258-262, 2006.
- Zhang, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323–332, 2003.

internetové zdroje:

- <https://www.ceskatelevize.cz/porady/10273690843-padelky-casovana-bomba/21138255151/>, 2013
- <https://ct24.ceskatelevize.cz/domaci/2716166-celnici-zabavili-nejvic-falesnych-leku-za-poslednich-pet-let-nejcasteji-padelky>, 2019
- <https://www.artplus.cz/cs/metrika/>, 2019

výzkumné zprávy:

- Analytický systém forenzních komparací materiálů obsahujících mikro a nanočástice. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu VD20062008B10, Praha, 2009.
- Analytický systém pro expertizu pedologických vzorků. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu RN19961997008, Praha, 1998.
- Analytický systém pro identifikaci efektových barvoměnových pigmentů. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu RN 20012003007, Praha, 2004.
- Analytický systém pro identifikaci reziduí výbušnin a povýbuchových zplodin, pigmentů stavebních materiálů ve forenzní praxi. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu RN19982000005, Praha, 2001.
- Systém profilování pedologických stop. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu VF20112015016, Praha, 2017.

Zavedení systému XRD mikrodifrakce do expertizní praxe Kriminalistického ústavu Praha PČR jako standardní analytické metody. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu VD20072010B15, Praha, 2011.

Zavedení techniky iontové mikroskopie (FIB) do kriminalisticko-technické a znalecké praxe PČR pro analýzu stop v oblasti grafických, fyzikálně-chemických a technických expertiz. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu VG20102015065, Praha, 2016.

Komplexní metodika nedestruktivní mikroanalýzy barevných vrstev a mikrostop. MS MV Závěrečná zpráva grantového projektu RN20052005001, Praha, 2006.

firemní materiály:

X'Pert PRO User's Guide, PANalytical, Almelo, The Netherlands, 3rd Edition.

Application note of Panalytical-Identifying paint pigments in ancient masterpieces. Panalytical, Almelo, 2002.

firemní materiály Tescan, 2016.