

Kistömegű üvegminták elemösszetételének meghatározása ETV-ICP/AES módszerrel

Hovánszki György¹, Braun Mihály¹, Posta József¹ és Kántor Tibor²

¹Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
4010 Debrecen, Egyetem tér 1.

²Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék
1518 Budapest, Pf. 32

Összefoglalás: A kriminalisztikában alkalmazott atomspektrometriás módszerek száma csekély, pedig számos olyan terület van, ahol előnyösen alkalmazható lenne. Vizsgálataink célpontjában szilárd, kis tömegű üvegminták álltak, melyek elemösszetételét határoztuk meg. Az újabb fejlesztésű ETV-ICP/AES készülékek segítségével ma már a mikro mennyiségű anyagmaradványok is megfelelően elemezhetők. A mérési adatok kiértékelése többváltozós statisztikai analízissel történt, az így kapott eredmények alapján az üvegek azonosíthatók.

1. Bevezetés

A helyszíni elváltozások vizsgálatának, és a belőlük levont következtetések alkalmazásának a bűnüldözésben igen nagy a jelentősége. A különféle bűncselekmények kapcsán igen gyakran találkozunk üvegtörésekkel. A törés következtében keletkező üvegszilánkok szinte láthatatlan módon tapadnak a ruházatra, lábbelire, egyéb tárgyakra, és kimutatásuk akár több mosás után, hosszú idő elteltével is eredményes lehet. A mindennapi életben használt különböző üvegek kémiai összetétele igen változatos: függnek a felhasználási céloktól és alkalmazásuktól.

Az üvegmintákat napjainkban szinte kizárólag fizikai tulajdonságai alapján azonosítják [1]. Ezen belül is elsősorban a törésmutatót mérik, amely 1,4-1,9 közötti érték. Az ilyen vizsgálat hátránya, hogy azonos törésmutató esetén sem biztos, hogy két üvegminta megegyezik. Valójában csak kizárni tudják a minták azonosságát. Ugyanakkor a minták elemösszetétele változatos, aminek a segítségével akár az azonosítás is megoldható lenne.

Az elektrometrikus elpárologtató (ETV) kemence a hevítési program szabályozásán keresztül lehetőséget ad szilárd minták párologtatására, majd ICP/AES készülékkel a nyomnyi mennyiségű elemek is mérhetők az üvegből. Az így kapott elemösszetételre vonatkozó adatokat megfelelő statisztikai eljárásokkal (cluster és diszkriminancia analízis) feldolgozva az azonosság eldönthető üvegek esetén[4].

2. Kísérleti rész

Az üvegminták előkészítése

Különböző típusú gépkocsik szélvédőjéből vett üvegmintákat azonosítottunk. A gépkocsi szélvédőknek, mint üvegmintáknak két nagy előnye van; könnyű beszerezni különböző gyártók által forgalomba hozott üvegeket és gyakoriak a gépkocsi üvegekkel kapcsolatos bűncselekmények, ezért közvetlen haszna lehet az eredményeknek.

Az üveg felületi szennyeződésének eltávolítása érdekében többszöri mosást alkalmaztunk. Először 10%-os etilalkoholban mostuk meg a mintát, majd kétszeresen ioncserélt vízben; mindkét mosás során 10 percen ultrahangos rázatással is gyorsítottuk az oldási folyamatokat. A mosás után szárítószekrényben 100°C-on megszáritottuk, majd a könnyű adagolás és az azonos szemcseméret érdekében dörzsmozsárban porítottuk. Az így nyert üveg szemcsemérete 65 μ alatti volt.

Bemérés és kalibráció

A vizsgálatok során a bemért minta mennyiségét optimaltunk. Az ideális minta mennyisége ~1mg-nak adódott. Megállapítottuk, hogy néhány elemet 1% fölött (Si, Na, Ca, Mg) tartalmaz az üveg, ám vannak olyan elemek, melyek bár nyomnyi mennyiségben fordulnak elő (Fe, Mn, Ti, Cu, Pb), informatív jellegűek lehetnek. Mivel a minta elpárologtatáskor megsemmisül, minden olyan elemet vizsgáltunk, amelyeket az általunk használt ICP/AES készülék szimultán tud mérni.

Több elemet is megvizsgáltunk, mint lehetséges belső standardot. Választásunk a mérések és számítás alapján a Na-ra esett: ez bizonyult a legjobb belső standardnak, itt volt a legkisebb szórása az eredményeknek egy sorozaton belül. A számítás során az adott mérésre kapott elemek jeleit osztottuk a Na elem jelével, így ehhez viszonyítottunk minden elemet.

Tranziens jelek rögzítését a Spectroflame ICP-AES készülék lehetővé tette. A jelek kiértékelésére saját fejlesztésű szoftvert készítettünk [5].

Az ETV egység felépítése

Az elpárologtatás, a Kántor T. által tervezett és készített ETV egységgel történt [2]. Az elektromos árammal felfűtött grafit csőbe egy kisebb grafit csónakot helyeztünk, amibe behelyeztük az üvegmintát. A két képcsős fűtést alkalmaztunk; szárítás(30s ~105°C) és párologtatás(100s ~2000°C). A gázsebességek a következők voltak l/min-ben: belső kemencegáz 0,3; külső kemencegáz 0,2; vivő segédgáz 0,3.

A szárítás során a kis feleslegben adott HF elpárologott, amit egy ETV és ICP közötti T csap beiktatásával külön elvezettünk, az elpárolgó felesleges HF-ot pedig 30%(m/m) NaOH oldatban elnyeltük.

A legtöbb elem már a párologtatás első harmadban eltávozik, de némelyik ezen a hőmérsékleten reakcióba lép a csónak anyagával (karbidképződés), és csak késleltetve távozik. A hosszú felfűtési idő más szempontból is hasznos; így ugyanis nincs „tisztító felfűtésre” szükség, s ezzel időt takarítunk meg. Minden mintával több párhuzamos mérést végeztünk a statisztikai számítások, illetve a módszer pontossága érdekében.

Az ICP/AES készülékbe, az elpárolgott mintát tartalmazó mintagáz az ETV egységből érkezik, ami közvetlenül a plazmába jut. Az ICP készülék paramétereit nem változtattuk meg, ugyanazok mint az oldatok mintabevitelénél. A készülék 500ms-onként vett egy mérési pontot.

Hidrogénfluoridos (HF) roncsolás

Megpróbáltuk az üveget közvetlenül az ETV-ben HF-dal feltárni. A csónakba bemért ~1mg üveg mintára kis feleslegben adagoltuk a HF-ot (10 µl 38% HF). A HF a grafitcsónakot nem támadja meg. Hogy elkerüljük a HF plazmába való bejutását, 30 másodpercre ~105°C-on tartottuk a grafit csónakot. Ezen a hőmérsékleten még gyorsabban lejátszódott az oldás, és a felesleges HF elpárolgott, amit egy T csapon keresztül 30%-os NaOH tartalmú oldaton buborékoltattunk át. A méréseink azt mutatták, hogy a felfűtés alatt valamennyi bemért üvegminta elpárolgott.

Mivel az ETV egységünk külső burkolata üveg, számolnunk kellett az innen származó HF által okozott hibával. A bemért HF mennyisége mindig azonos volt: kis feleslegben volt csak adagolva, és a készülék geometriája is állandó, ezért az innen származó jelek közel állandóak voltak. Minden mérősorozat előtt megmértük a vakot is, és ezzel korrigáltuk a kapott értékeinket. Egy adott üvegmintával mindig több párhuzamos mérést végeztünk.

Az üvegminták feltárása általános módszerrel

Az üvegek vizsgálatára sok alternatív meghatározás született [3], amelyek közül leggyakrabban a hidrogén-fluoridos feltárást alkalmazzák. Mi is elvégeztük az ilyen módon feltárt üvegek elemzését:

0,5g nyomított üvegre 4ml 38%(m/m) HF és 2ml 98%(m/m) H₂SO₄ mértünk, majd nyomás alatt feltártuk. Az oldatokat megfelelő koncentrációkra hígítottuk, majd az ICP/AES készüléken megmértük. A mérésekre azért volt szükség, hogy tájékozódó eredményeink legyenek, és hogy összevethessük az általunk kidolgozott módszer eredményeivel.

3. Eredmények

Az oldásból származó, és az ETV-vel mért eredmények összehasonlítása

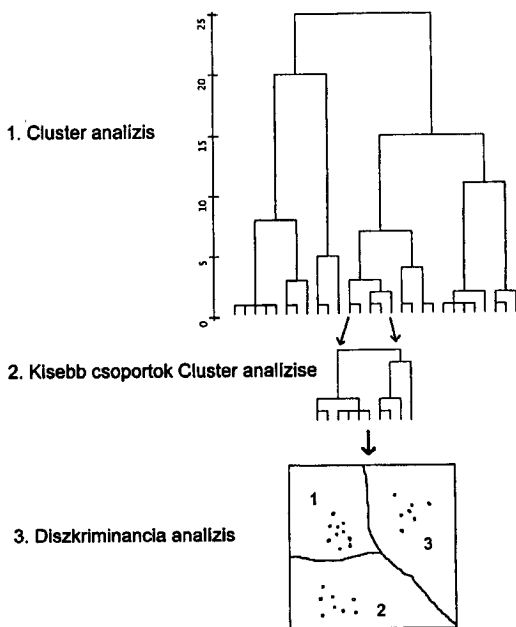
Minden üvegmintát mindkét módszerrel elemeztük: oldatos feltárással (old.) és ETV-vel történő elpárologtatással (ETV). A két módszer esetén teljesen eltérő az adatok dimenziója. Míg oldatos feltárást [mg/kg] egységben kaptunk meg az eredményeket, addig az ETV-os módszerrel csúcsterületeket kaptunk. Az összehasonlíthatóság érdekében a belső standard értékével (Na) végigosztottuk a többi elemet, így egy olyan viszonyszámot kaptunk, amely megmondja, hogy az adott elem a belső standardhoz képest milyen arányban található az üvegben. Végül az adatok jobb elkülöníthetősége érdekében logaritmizáljuk. Az összehasonlítást végül a következő 4 elem segítségével végeztük: Al, Ca, Fe, K.

Méréseink során arra következtettünk, hogy vannak olyan elemek, melyek mind a két módszerrel azonos eredményt adnak. Ezekkel az elemekkel a két különböző meghatározás között párhuzamot vonhatunk.

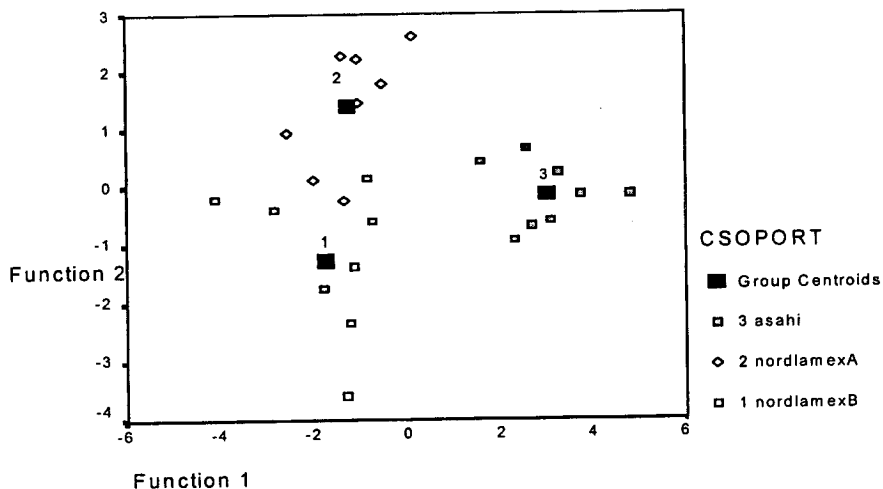
A mért eredmények kiértékelése

A kiértékelés lépései :

1. A szélvédő üvegminták eredményeit összehasonlítjuk az általános üvegek elemösszetételével. Hierarchikus Cluster analízissel csoportokat képzünk. Az adott csoporton belüli üvegek elemösszetétele hasonlóságot mutat.
2. Ezek után egy kiválasztott csoport elemein végzünk cluster analízist. Ezt addig végezzük, míg az autó üvegminták is jól elkülönülnek, csoportosulnak.
3. Egy kis számú csoportot kiválasztunk, amelyen diszkriminancia analízist végzünk. Az üvegminták párhuzamos mérési adatai egy csoportba tartoznak, és ezen csoportok egymáshoz viszonyított helyzetét vizsgáljuk. (1. ábra)



Canonical Discriminant Functions



1. Ábra: Három üvegminta diszkriminancia analízise. Az 1-2 számú minta valójában ugyanannak a szélvédőnek két oldaláról származó üveg. (A szélvédők általában ragasztott dupla üvevezésűek.)

Konklúzió:

A kidolgozott módszerrel sikerült a különböző típusú üvegmintákat azonosítani és elkülöníteni. A módszer nagy előnye a közvetlen szilárd mintabevitel, amely mikro mennyiségű üvegeknél is alkalmazható. A kriminalisztikában támasztott szigorú követelményeknek sikerült megfelelni, és alkalmazható eljárást kidolgozni az üveg anyagmaradványok vizsgálatára.

Irodalmi hivatkozások:

- [1] Geoffrey Davis, Forensic Science, (Secound Edition), (1986) 70, 360-361.
- [2] T.Kántor, Gy. Záray, Fresenius J Anal Chem, (1992) 342:927-935.
- [3] K. Flórián, K. Zimmer, Spectrochim. Acta, 37B (1982) 29-36.
- [4] A.T.H. Swan, M. Sandilands, Introduction to Geological Data Analysis, (1995) 370-395.
- [5] Hovánszki György, Üvekek elemösszetételének vizsgálata ETV-ICP/AES módszerrel, és alkalmazása a kriminalisztika területén, Debreceni Egyetem, Diplomamunka (2001)