

## **APLINKOS OBJEKTŲ MAGNETINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS ATSKLEIDŽIANT NUSIKALTIMUS**

**Raimundas Naktinis**

Lietuvos Respublikos PD prie VRM kriminalinės policijos Kriminalistinių ekspertizių tarnyba, Šventaragio g. 2, 2600 Vilnius  
Telefonas 71 71 27

*Spaudai pateikta 1999 m. gruodžio 1 d.*

### **S a n t r a u k a**

Buvo registruojami įvairių objektų (žolės miltų, medienos, degtukų, gumos, dirvožemio, akmenų skeveldrų) elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR) spektrai. Nustatyta, kad tos pačios rūšies objektų (pvz., dirvožemio) spektrų parametrai labai įvairūs. Šiuos parametrus grupuojant galima aprašyti tiriamą objektą ir jį identifikuoti. Tiriant EPR metodu, pavyzdėlis nesunaikinamas ir net nepažeidžiamas, todėl vėliau galima taikyti kitus tyrimo metodus ar saugoti jį kaip daiktinį įrodymą.

Atlikus modelinius eksperimentus, paaiškėjo, kad dažnai nesunkiai galima nustatyti, kam priklauso (ar iš kur paimtas) tiriamas nežinomas vienas ar kitas pavyzdėlis. Tyrimas EPR metodu (nors tai ir ne mikroanalizės metodas) gali padėti susiaurinti teisės saugos institucijų pareigūnams paieškos sritį.

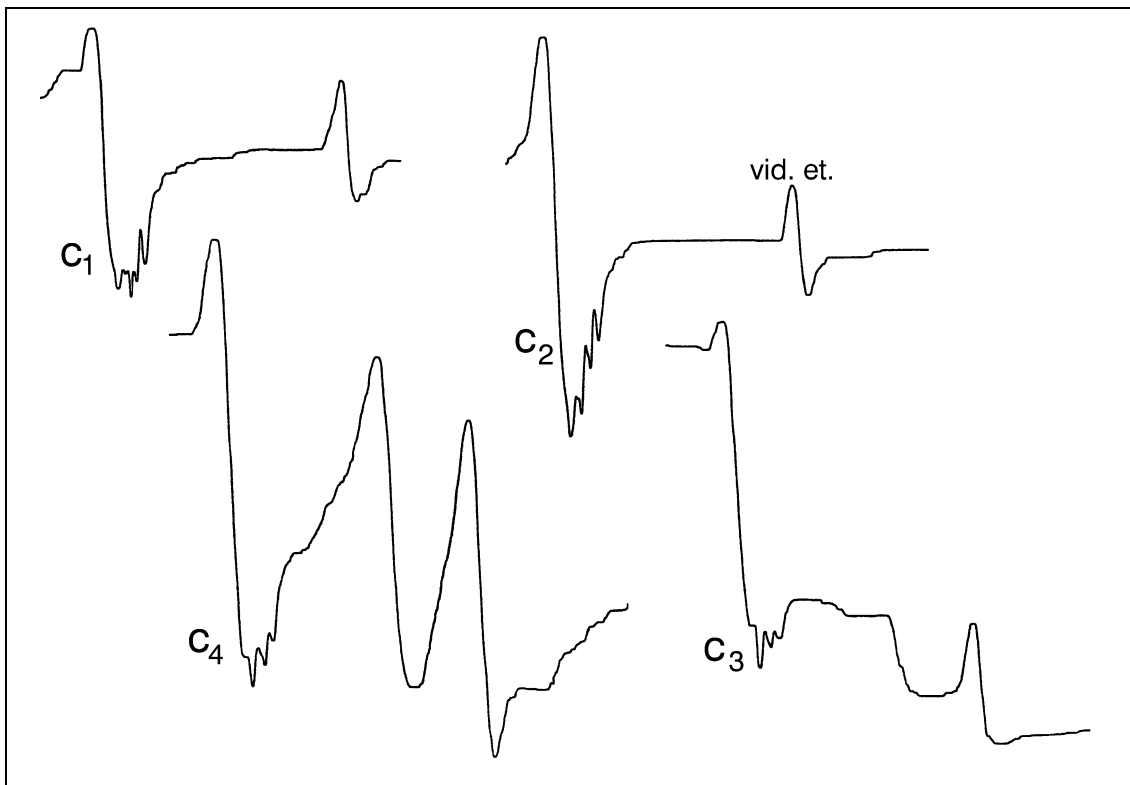
Medžiagos magnetines savybes nulemia elektronų išsidėstymas ir sąveika. Daugumos elektronų tarpusavio padėtis yra tokia, kad du elektronai vienas kito magnetines savybes kompensuoja ir jėgų tarsi nelieka. Magnetizmą sukelia tik neporiniai elektronai. Stipri tokio elektronų sąveika sukelia stiprų magnetizmą, vadinamąjį feromagnetizmą. Seniausias žinomas šios klasės objektas – pastovusis magnetas. Kai elektronai yra gana toli vienas nuo kito ir stipri jėgų sąveika negalima, jie sukelia silpną magnetizmą, vadinamą paramagnetizmu. 1944 m., baigiantis Antrajam pasauliniam karui, tiriant trumpųjų radijo bangų poveikį, buvo atrastas elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR) reiškinys. Netrukus buvo sukonstruoti pirmieji radiospektrometrai, veikiantys sukėlus šį reiškinį tiriamame objekte. Ampulė su tiriamu pavyzdėliu dedama į spektrometro sukuriamą magnetinį lauką. Šiame lauke pavyzdėlyje esant neporiniai elektronai orientuojami tam tikru būdu (sudaro atitinkamus energetinius lygius). Pavyzdėlis dar veikiamas elektromagnetine banga. Kai bangos kvanto energija yra lygi susidariusių energetinių lygių skirtumui, bangos energija absorbuojama tuo smarkiau, kuo daugiau pavyzdėlyje yra neporinių elektronų. Tokiu būdu galima patikimai išmatuoti dalelių, turinčių neporinių elektronų (chemijoje – laisvųjų radikalų) koncentraciją. EPR spektras – tai absorbuotos pavyzdėlio aukšto dažnio energijos kiekio priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko, kuriame yra pavyzdėlis, stiprumo. EPR tyrimo metodas plačiai taikomas technikoje, chemijoje, biologijoje [1; 2; 3].

Registruojamo spektro pobūdis priklauso nuo elektronų sąveikos vienas su kitu, su paramagnetiniais atomų branduoliais, kristaline medžiagos gardele ir todėl gali suteikti įdomios informacijos apie objektą. Be to, atomai su neporiniais elektronais atsiranda kaip tarpiniai oksidacijos-redukcijos reakcijų produktai. Ardant cheminius ryšius (termiškai, mechaniškai, skvarbiaja radiacija), kai kurios struktūros linkusios stabilizuoti neporinius elektronus (išlaikyti ilgesnį laiką), todėl daugelio objektų ar reiškinio tyrimas šiuo metodu yra gana paprastas, jam nebūtinai sudėtingesnės sąlygos (pvz., stabilizavimo, kai temperatūra žema).

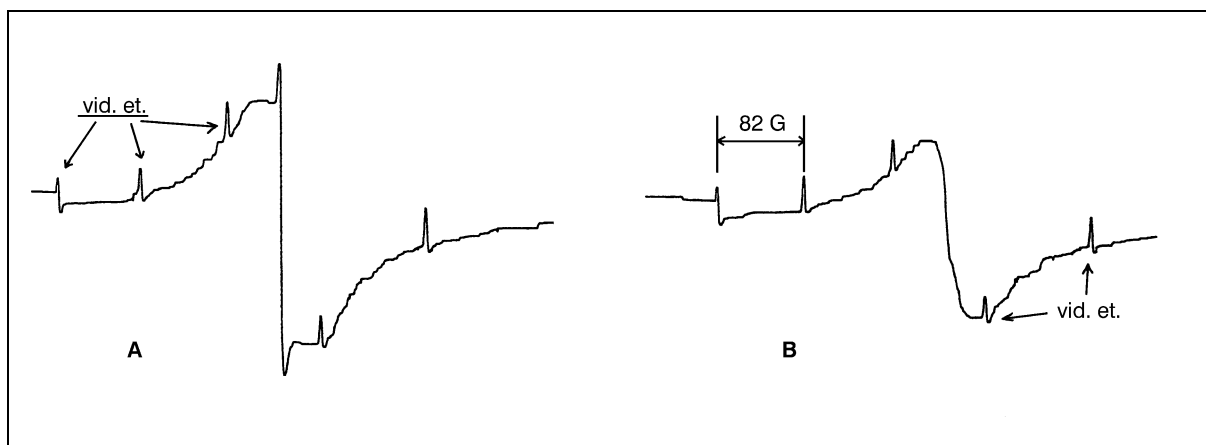
Daug paramagnetinių centrų susidaro degimo metu. Pasibaigus procesui, veikiant oro drėgmei, deguoniui, atsižvelgiant į temperatūrą, laisvųjų radikalų koncentracija mažėja. Todėl suprantamas buvo tyrinėtojų noras sukurti metodiką, kurią taikant būtų galima nustatyti, pvz., prieš kiek laiko buvo iššauta iš šautuvo. Kaip žinia, ši idėja dar neįgyvendinta ne todėl, kad teorinės prielaidos neteisingos, o greičiausiai todėl, kad sunku kaskart iš vamzdžio paimti tą patį kiekį degimo produktų.

Šiame darbe stengiamasi parodyti, kad, pakankamai standartizavus tyrimo paramagnetiniu rezonansu sąlygas, aplinkos objektų paramagnetizmo įvairovė gali būti naudinga, kai reikia nustatyti, pvz., iš kur buvo paimtas objektas.

**Tyrimo metodika.** Įvairių objektų elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR) spektrus registruojame serijiniu vidutinio jautrumo radiospektrometru, dirbančiu 3 cm ilgio bangos diapazone. Spektrometre įtaisėme vidinį etaloną, kad jo spektras būtų registruojamas kaip ir tiriamo objekto spektras (1, 2 pav.). Pavyzdėlio EPR signalo intensyvumą (jis yra ne kas kita, o paramagnetinių centrų koncentracijos rodiklis) matuodavome remdamiesi signalo amplitudės ir vidinio etalono amplitudės santykiu, skaičiuojamu pagal masės arba paviršiaus ploto vienetą (tai priklauso nuo objekto tipo). Taip skaičiuoti tikslinga, kai objektų linijų pločiai nesiskiria. Jei jie skiriasi, reikia nustatyti linijų pločių skirtumus (dvigubo integravimo metodika). Pavyzdėliai buvo dedami į 3 mm skersmens ampulę. Tyrimo objektai: degtukai, žolės miltai, guma, dirvožemis. Į rezonatorių dėdavome 16 mm degtukų nuopjovą, degtuko galvutę dėdavome visą, kad galėtume matyti susidariusią kristalinę struktūrą. Gumos dažniausiai pakakdavo 1 x 1 x 8 mm gabalėlių.



1 pav. Parodyta, kaip 50 gausų diapazone skiriasi kas keturiasdešimt metrų paimto dirvožemio pavyzdžių EPR spektrai.



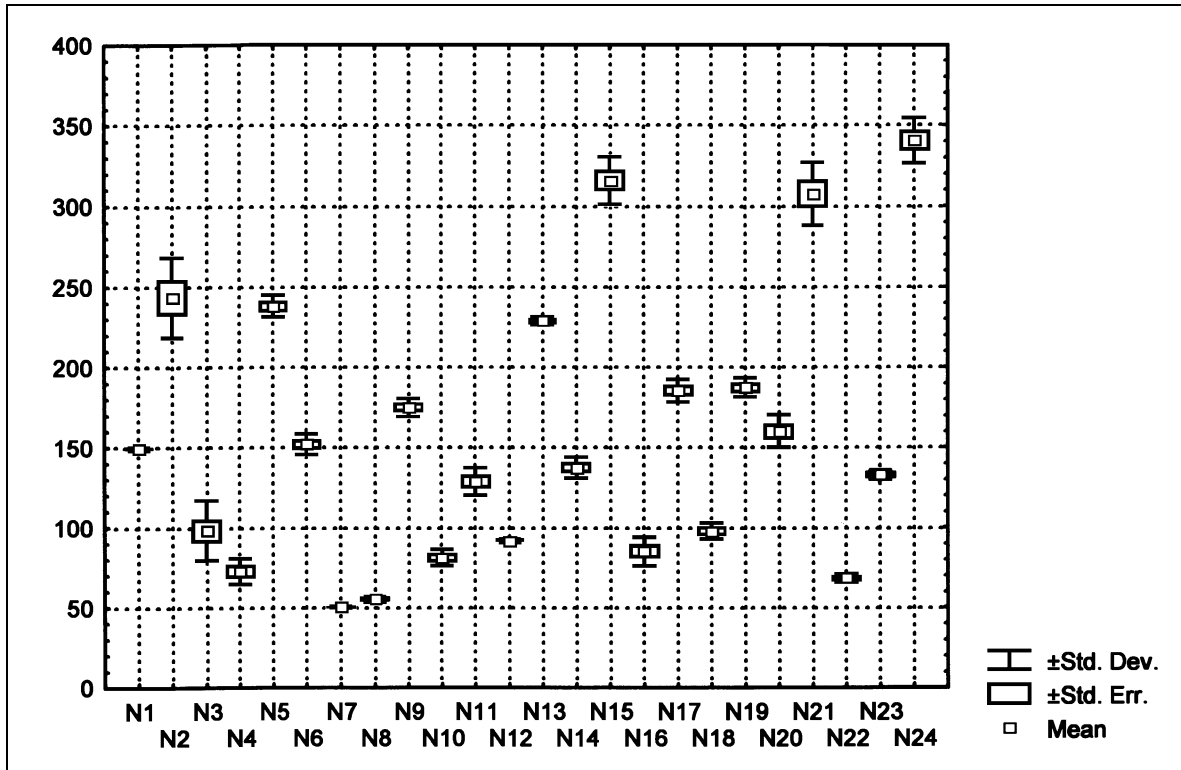
2 pav. Dviejų dviračio padangų kamerų EPR spektrai; vid. et. – vidutinis spektrometro etalonas.

Kai reikėdavo palyginti vieno žemės sklypo magnetizmą su kitais, iš kiekvieno sklypo būdavo paimama 20-40 niekuo iš bendro fono neišsiskiriančių 20-30 g žemės gabalėlių. Visi vieno sklypo pavyzdėliai sumaišomi, džiovinami, smulkinami (sutrinant, bet nemalant) ir sijojami. Į spektrometrą dėta apie 100 mg ne didesnių kaip 0,8 mm dalelių. 0,8-1,3 mm dalelių tyrimo rezultatai būdavo tokie pat, tik duomenų išsidėstymas būdavo didesnis.

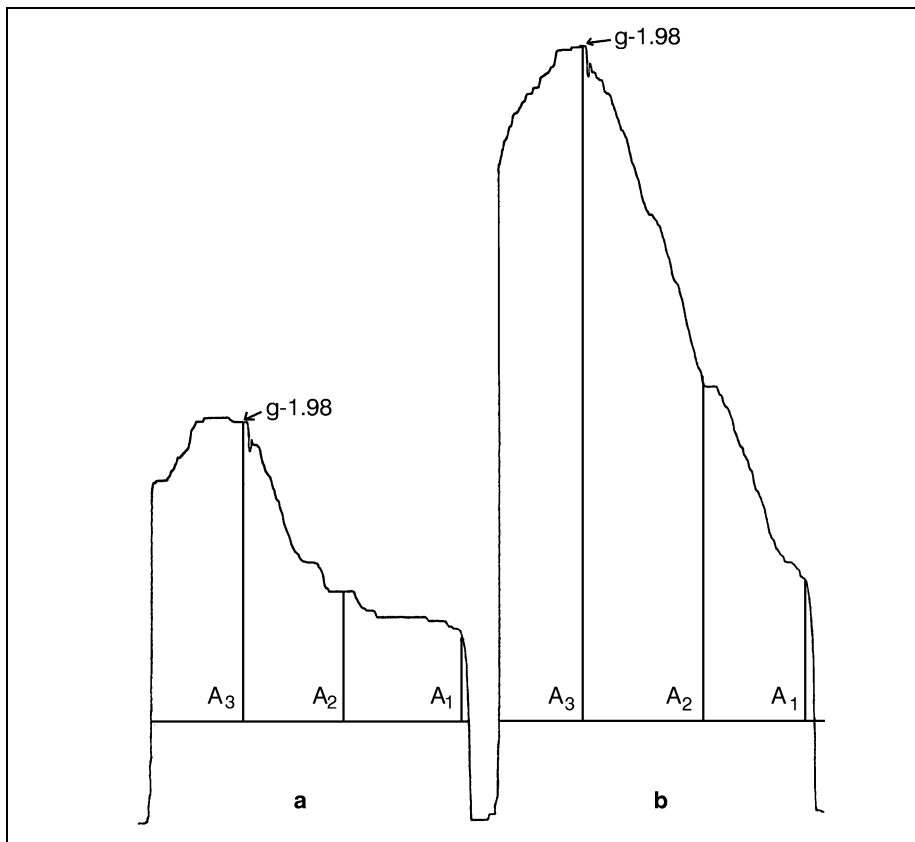
Akmenų skeveldrų EPR spektrus patikimai registruojame tirdami 5-20 mg masės gabalėlius.

**Rezultatai.** Kietųjų laisvųjų radikalų EPR spektras (skirtingai nuo tirpalų) – tai daugiau ar mažiau simetrinė linija. Todėl pagrindinis matuojamas parametras čia – neporinių elektronų koncentracija. 3 pav. parodytas 24 žolės miltų pavyzdžių (pristatytų į agrocheminę laboratoriją iš įvairių malūnų ir laikomų vienodomis sąlygomis) laisvųjų radikalų koncentracija. Parodyti trys rodikliai: vidurkis (*Mean*), standartinė jo paklaida (*Standard Error*) ir standartinis (vidutinis kvadratinis) nuokrypis (*Standard Deviation*). Vidurkių išsidėstymas didelis, aiškiai matyti, kad, turint nežinomą pavyzdį, galima gerokai susiaurinti jo priskyrimo sritį. Tokią didelę paramagnetizmo įvairovę nulėmė žolių pavyzdžių įvairovė ir nevienodas smulkumas. Laikant tuos pačius miltus skirtingomis sąlygomis (skirtinga drėgmė ir temperatūra), gali išryškėti naujų skirtumų.

Medienos EPR laisvųjų radikalų signalo intensyvumas nėra toks didelis. Pastebėjome priklausomybę nuo medžio rūšies, drėgnumo laipsnio, geografinės krypties. EPR signalas kinta gamybinio proceso metu. Štai, pvz., degtuko galas yra veikiamas kitaip negu vidurys (suspaudžiamas įvirtinant ir neapliejamas parafinu), todėl nustatomas nevienodas galo ir vidurio magnetizmas. Užregistruojame du degtuko galvutės spektro signalus: vieną platų, besitęsiantį šimtus gausų, kitą siaurą (keli gausai) g-1.98 srityje. Plataus signalo intensyvumą matuodavome trijose vietose (ties g-1.98, kas atitinka mūsų spektrometro 3340 G, ties 940 G ir viduryje tarp šių taškų; šiuos taškus lengva rasti analizuojant spektrus). Šie trys parametrai parodyti 4 pav. kaip  $A_1$ ,  $A_2$  ir  $A_3$ . Taigi degtuko paramagnetizmą aprašydavome pagal 6 parametrus: 3 – plataus signalo, 1 – signalo g-1.98 intensyvumo, 1 – laisvųjų radikalų koncentracijos, 1 – paramagnetizmo kitimo per medienos ilgį. Be to, pasukus galvutę magnetiniame lauke, spektras dažnai pastebimai keisdavosi. Tai rodo, kad, galvutei auštant, gamybos metu susidaro nevientisa kristalinė struktūra, o kelios, viena kitos atžvilgiu orientuotos struktūros (kristalitai). Tos pačios gamybos partijų skirtumus pastebėti sunku, jie retai pasitaiko, bet skirtingų partijų skirtumus labai nesunku nustatyti. Labiausiai skyrėsi Latvijoje (4 pav., a) ir Lietuvoje (4 pav., b) pagaminti degtukai.

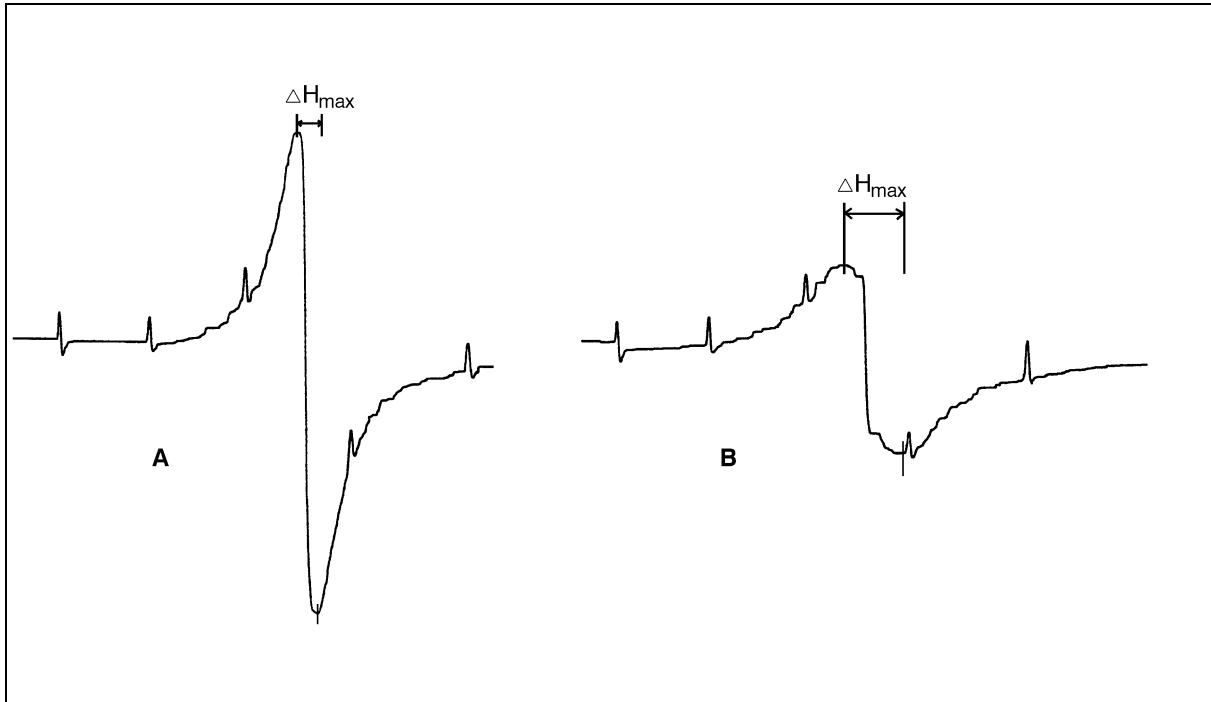


3 pav. 24 polės miltø pavyzdþiø, pristatytø á agrocheminæ laboratorijà ið skirtingø malùnø ir po to laikomø vienodomis sàlygomis, laisvøjø radikalø koncentracija. Parodyti trys rodikliai: vidurkis (*Mean*), standartinë jo paklaida (*Standard Error*) ir standartinis (vidutinis kvadratinis) nuokrypis (*Standard Deviation*)



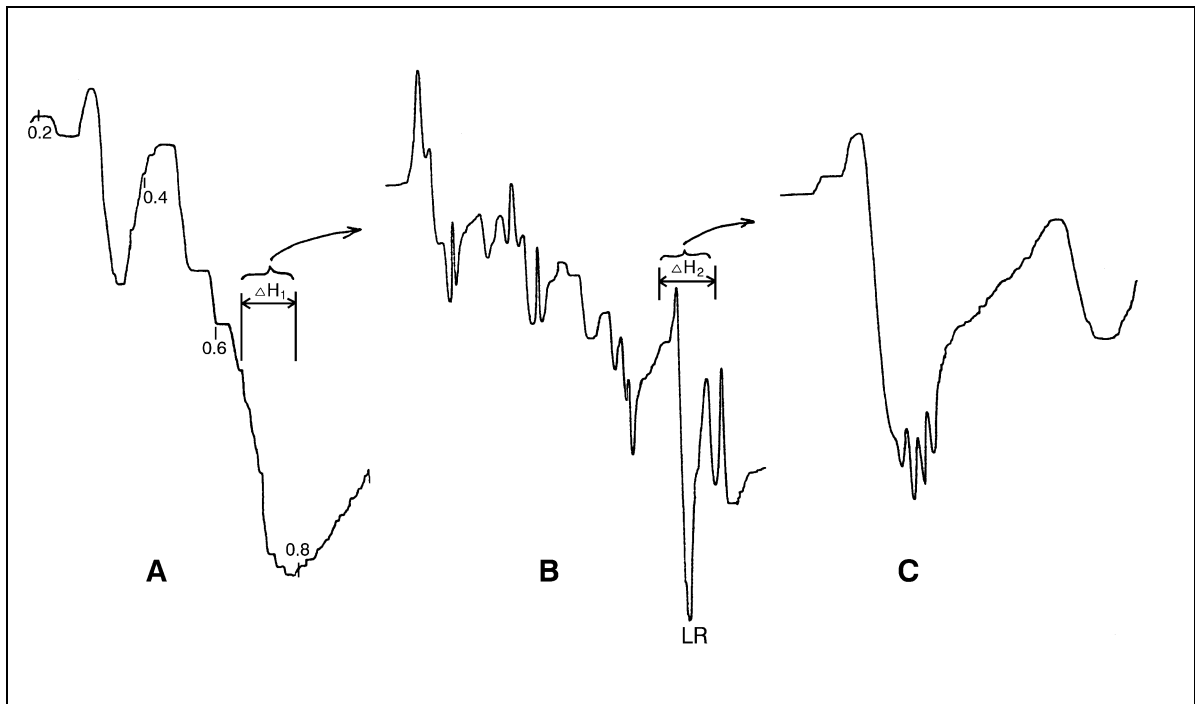
4 pav. Latvijoje (a) ir Lietuvoje (b) pagamintø degtukø galvuçiø EPR platieji spektrai.  $A_3$  – signalo intensyvumas, matuotas  $g-1.98$  srityje (ties 3340 gausø),  $A_1$  – signalo intensyvumas, matuotas ties 940 gausø, ir  $A_2$  – signalo intensyvumas viduryje tarp  $A_3$  ir  $A_1$ .

Gumos EPR spektras įdomiausias tų pavyzdžių, į kuriuos gaminant pridedama suodžių. Du signalai, besiskiriantys pločiu ir intensyvumu, – būdingas tokios gumos spektras (2 pav.) (dvi dviračio padangos kameros). Platesnis signalas ryškiai keisdavo plotį ( $\Delta H_{\max}$  – tai atstumas magnetiniame lauke tarp didžiausių plokčių), kitų pavyzdžių (5 pav.) – tai tokios pat matmenų dviejų guminių vamzdelių spektrai). Kai kuriuose pavyzdėliuose išryškėdavo paramagnetinių jonų EPR įtaka.



**5 pav.** Dviejų guminių vamzdelių EPR spektrai;  $\Delta H_{\max}$  – atstumas magnetiniame lauke tarp spektro pirmosios išvestinės maksimumų.

Dirvožemio pavyzdžių EPR spektrai skiriasi didelio – kelių šimtų gausų – pločio signalais (skirtingai negu kelių dešimčių platesnis gumos signalas). Pavyzdžiai taip pat skiriasi mikroelementų įtaka, kuri gerai išryškėja, skleidžiant magnetinį lauką siauresniame diapazone, bei organinės kilmės produktų ir kitokių paramagnetinių centrų laisvųjų radikalų (LR) signalu (6 pav., b). 6 pav., a parodyta vadinamoji plačioji linija, kurią gavome keisdami magnetinį lauką nuo 940 iki 4800 G. Taip pat parodyta iš kurios spektro vietos paimtas 400 G diapazonas ( $\Delta H_1$ ). Lėtai skleidžiant magnetinį lauką (400 G per 3 min.) parodytoje vietoje ir mažesniame intervale, išryškėja spektro detalės, kurios parodytos 6 pav., b. Čia taip pat parodyta, iš kurios spektro vietos paimtas 50 G diapazonas, o 6 pav., c matome, kas nauja pasirodė, ko negalima buvo pastebėti 400 G diapazone. 1 pav. parodyta, kaip šiame 50 G diapazone keičiasi tiriamų iš suartos dirvos kas 40 metrų paimtų mėginių EPR spektras. Taigi galima daryti išvadą, kad palankiais atvejais galima kelių dešimčių metrų tikslumu nustatyti, iš kur paimtas žemės gabalėlis. Žinoma, už kelių kilometrų būtų galima rasti žemės sklypelį, kurio spektras labai panašus. Bet ar sutaps kiti parametrai, kurie registruojami kituose diapazonuose? Modeliniuose bandymuose, atliktuose dviejose vietovėse, tiriant prilipusią prie batų žemę ir pavyzdžius, paimtus iš šešių sklypų, esančių netoli vienas nuo kito, nesunkiai pavyko nustatyti per kurį sklypą pavasarį buvo eita.



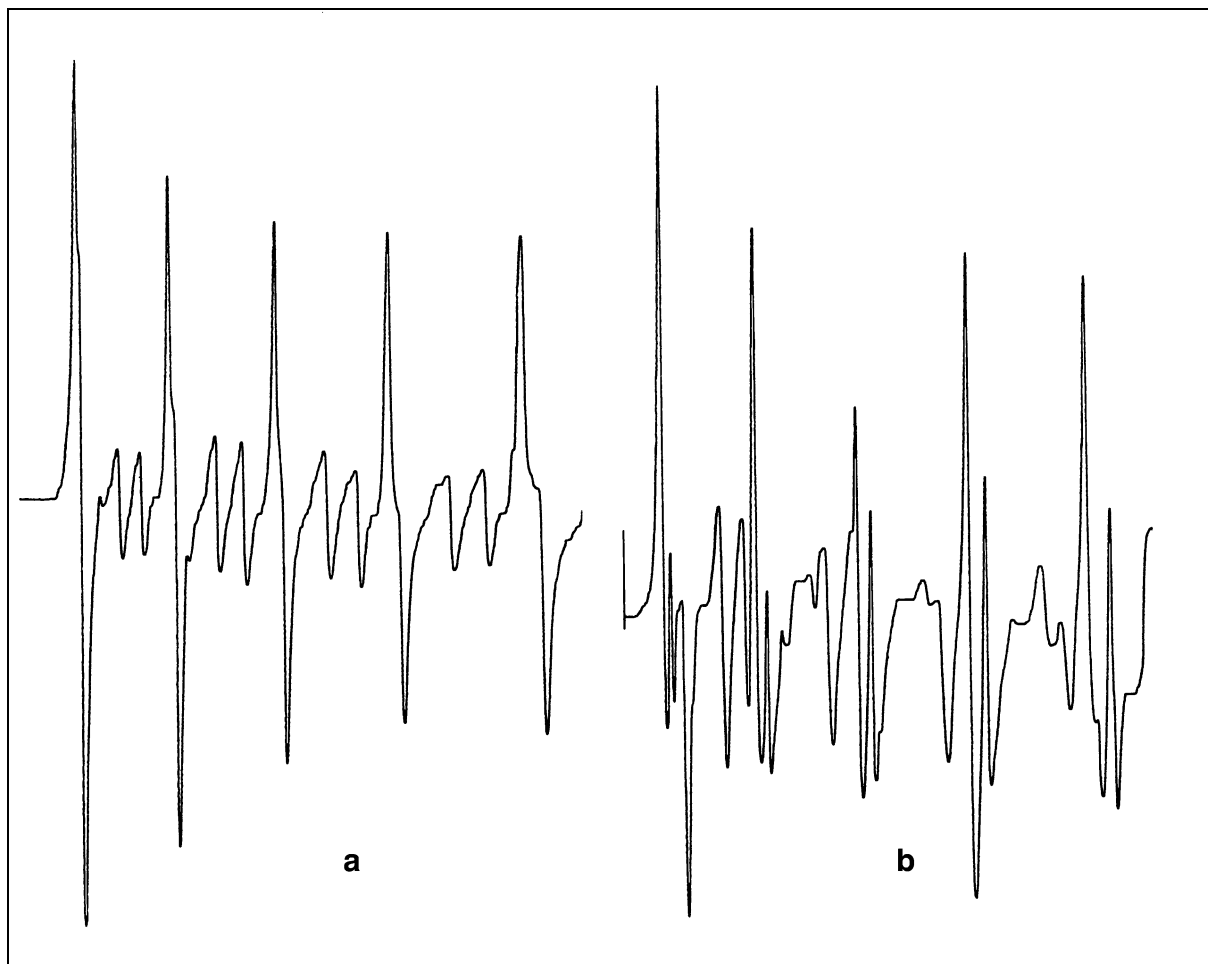
**6 pav.** Parodyta, kokios išryškėja detalės imant platesnio signalo dalį ( $\Delta H$ ) ir lėčiau skleidžiant.

Lietuvos laukø ir smëlio karjerø akmenys, kuriems kambario temperatūroje galima sukelti paramagnetinį rezonansą, pagal EPR spektro pobūdį daugiausia yra dviejø tipø (7 pav., a, b). Tokie mišiniai (a ir b tipø mišinys) sudaro apie 10 proc. smëlio masës. Iš skirtingø karjerø paimto smëlio EPR spektrai turi savø ypatumø (labiausiai dėl skirtingo paramagnetinės masës kiekio ir dėl skirtingo A ir B santykio, kurį konkrečioje vietoje lemia skirtingas atskirø uolienø kiekis). Tai matyti užregistruvus iš dvylikos karjerø (iš keletos jø vietø) paimto smëlio spektrus. Keletą kartø buvo bandoma nustatyti, iš kurios vietos buvo imtas smëlis. Buvo tiriamos dvi jo frakcijos (viena – smëlio dalelës, kuriø diametrai nuo 1,1 iki 0,9 mm, kita – daleliø diametras ne didesnis kaip 0,9 mm), kiekvienai ieškant informatyviø parametrø. Kiekvienai frakcijai buvo nustatyta po keturis parametrus (dviem frakcijoms aštuoni parametrai). Rezultatai: vienu atveju iš 15 galimø taškø liko 4, tarp kuriø buvo ir tikrasis; kitu atveju iš 12 taškø liko 1, tai ir buvo tikrasis; trečiuoju atveju iš 12 taškø liko 2, abu iš to paties karjero, vienas jø – tikrasis. Bandant susiaurinti iki vieno, papildomai tiriant naujus pavyzdžius iš pristatytos medžiagos, laukë nesëkmë – atsakymas rodë reikiamą karjerą, bet ne tą jo vietą; ketvirtuoju atveju iš 12 taškø liko 3, visi iš to paties karjero, tarp jø buvo ir tikrasis. Tokios tad paieškos susiaurinimo galimybës tiriant smëlį.

Prielaida, kad tokia objektø paramagnetizmo įvairovë (kai registruojamas organinės bei neorganinės dalies įtaka) galima pasinaudoti atliekant kriminalistinius tyrimus, sustiprëjo atlikus atpažinimo bandymus. Tyrėjui buvo pateiktos 8 grupës po 3 degtukus, laikytus įprastomis sąlygomis, ir paprašyta nustatyti, iš kurios dėžutës jie buvo paimti. Jam taip pat buvo pateiktos 5 degtukø dėžutës, o kad jos iš dviejø gamybos partijø, jis nežinojo. Rezultatai: dviem trejetams eksperimentatorius nurodë po vieną dėžutę, iš kuriø iš tikrøjø šie degtukai buvo paimti; kitiems šešiams trejetams nurodë po dvi dėžutes, iš kuriø viena buvo tikroji. Tokios tad EPR metodo galimybës, naudojant standartinę, klasikinę atpažinimo metodiką, kai plokštumoje nagrinëjamas kuriø nors dviejø skirtingø imčių parametrø (matuojamø tiriant objektą) taškø pasiskirstymas ir daroma išvada, kad X priklauso vienai ar kitai dėžutei.

Nustatëme, kad apie 85 proc. visø tirtø (keliø dešimčių dėžučių) skirtingu metu ir skirtingose vietose įsigytø degtukø priklauso skirtingoms generalinėms aibëms. Bet kai nežinomø degtukø yra tik keli, priskirti juos gerokai sunkiau.

EPR – tai ne mikroanalizės metodas. Tačiau šio metodo privalumas tai, kad dažnai gana paprasta pavyzdėlių paruošimo metodika (pakanka, pvz., išpjauti vienodo tūrio pavyzdėlius), greitai galima užregistruoti spektrą (0,5-6 min.), tyrimo metu pavyzdėlis nepažeidžiamas ir, jei jis vienintelis, unikalus, jį galima panaudoti kitiems tyrimams. 7 pav. parodyta dviejų skeveldrų dalių EPR spektrai (400 G diapazone 3300 G srityje). Nėra jokių abejonių, kad abi skeveldros priklauso skirtingoms kristalinėms struktūroms, t.y. ne tam pačiam akmeniui. Spektrometro detalės nebrangios ir patvarios, todėl galima tirti objektus, kuriems ištirti reikia daugiau pavyzdėlių.



7 pav. Dviejų akmenų skeveldrų (400 gausų diapazone 3300 gausų srityje) EPR spektrų fragmentai.

### Išvados

1. Registruojant įvairių objektų (žolės miltų, medienos, degtukų, gumos, dirvožemio, akmenų skeveldrų) elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR) spektrus, paaiškėjo, kad tos pačios rūšies objektų spektrų parametrai labai įvairūs.
2. Atlikus modelinius eksperimentus, įsitikinta, kad tyrimai šiuo metodu gali padėti teisėsaugos institucijų pareigūnams susiaurinti paieškos sritį.
3. Tiriant pavyzdžiai nesunaikinami ir nepažeidžiami, todėl vėliau galima taikyti kitus tyrimo metodus arba laikyti juos kaip daiktinius įrodymus.



### LITERATŪRA

1. **Алтшулер С. А., Козырев В. М.** Электронный парамагнитный резонанс. – Москва, 1961.
2. **Carrington A., McLachlan A. D.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. – New York, London, 1967.
3. **Biological** Applications of Electron Spin Resonance. Edited by H. M. Swartz, – New York, London, Sydney, Toronto. 1972.



*The Criminal Service of Police Departament at MIA of Lithuania*

**R. Naktinis**

*Lithuanian Institute of Forensic Examination*

**SUMMARY**

*Samples of different objects (wood, rubber, grass meal, soil and stones) have been investigated by the electron paramagnetic spin resonance (ESR). It has been established that objects of the same type (e.g. soil) have a large variety of parametres of ESR spectra. An object under investigation can be described and identified by grouping the parametres. When using the ESR method, the sample is not damaged; in fact, it is not even harmed at all which allows to apply other investigation methods to the same sample or to keep it as material evidence.*

*Model experiments proved that in most cases it is quite simple to establish what/whom the sample belongs to or from where it has been taken. Even though the ESR method is not a microanalysis method, it can simplify the investigation to be carried out by law and order officers.*

