المقدمة :

تعد الكيمياء الجنائية واحدة من أهم علوم الأدلة الجنائية المكملة لبقية علوم الأدلة الأخرى , والمختصة بالفحص الكيميائي للمخلفات الكيميائية بواسطة طرق التحليل التقليدية وطرق التحليل الآلية .

إن الكيمياء الجنائية مفهوم يعبر عن الكيمياء التحليلية التطبيقية ولكن بشكل أوسع , فالكيمياء التحليلية تشمل التحاليل الكمية والنوعية فقط بينما تشمل الكيمياء الجنائية - علاوة على اعتمادها على التحاليل الكمية والنوعية - إمكانية قيامها بإجراء المقارنة والمضاهاة بين العينات المختلفة , ومدى الارتباط فيما بينها في المجالات المختلفة المرتبطة بالجرائم .

كما تتمثل مهمة الكيمياء الجنائية في ربط العلاقة بين المشتبه به ومسرح الحادث حيث يضطلع الكيميائي بمهمات شاقة , فيجب عليه معرفة العوامل و الظروف الطبيعية والكيميائية المصاحبة لعملية جمع ورفع وتحريز ونقل العينات , ثم تحليلها وتفسير نتائجها بالإضافة إلى المحافظة على هذه العينات - سواء المرفوعة من مسرح الحادث , أو من المشتبه به – من التلوث والتلف لاحتمال الاستفادة منها مستقبلا .

ومن المعروف إن استخدام الطرق العملية الصحيحة عند الكشف عن القضايا الجنائية المختلفة يؤدي إلى الحصول على نتائج ذات دقة ومصداقية عالية , فكلما تم التعامل مع العينات في مسارح الحوادث بشكل سليم , كانت النتائج المتحصل عليها في المعمل سليمة .

يتم في المختبر الكيمياء الجنائية فحص الآثار المادية الضئيلة الناتجة عن بقايا العمليات التالية :

١- مخلفات الحرائق
٢- المتفجرات
٣- مخلفات الإطلاق الناري
٤- الطلاء
٥- الزجاج
٦- التربة

فلكل نوع من هذه الآثار طريقة خاصة لرفعها من مسرح الحادث , ومن ثم نقلها إلى المعمل الجنائي . ويمكن الحصول على آثار للمواد السابقة في مسارح الحوادث المختلفة :كمسارح التفجيرات الإرهابية والحرائق المتعمدة , وحوادث الإطلاق الناري , وحوادث السيارات التي ينجم عمها هروب المشتبه به , إضافة إلى جرائم ألاقتحام , والسطو , وسرقة المنازل والمحال التجارية والشركات .

ويمكن ألكشف عن المواد المجهولة من خلال طريقتين :

١- استخدام الطرق الكيميائية اللونية الأولية التي تعتمد على استخدام كواشف معينة في التعرف الأولي على هذه الآثار والمخلفات .
٢- استخدام الأجهزة التحليلية الحديثة ,لإعطاء دقة ومصداقية عالية .

ويعزى عدم استخدام الأجهزة التحليلية في البداية ,مع إنها تتميز بسرعة التحليل والدقة العالية ، إلى احتياجنا إلى إجراء الكشف الأولي على المادة المدروسة ، لتحديد الطريقة المناسبة للتحليل ، ثم بعد ذلك يمكن تحديد أي نوع من الأجهزة يمكن استخدامه .

ولعل من الجدير بالذكر هنا أن نفرق بين مصطلحين مهمين في المجال الجنائي هما:

ألأثر المادي :وهو العينة التي ترفع وتحرز من مسرح الحادث مهما كانت طبيعتها.

الدليل المادي هو الأثر الذي يعطي نتيجة ايجابية بعد تحليله ومقارنته بالعينات القياسية .

وسيتم توضيح وشرح عدد من المفاهيم الجنائية ، إضافة إلى بيان طرق التعامل مع العينات الجنائية المختلفة في مسرح الحادث قبل نقلها إلى المعمل الجنائي ، وبعد نقلها لإجراء التحليل والكشف.

الفصل الأول

كيـــمياء الحـريق

توجد عدة طرق لتحليل العينات الناتجة من مخلفات الحرائق بناء على الطريقة المستخدمة للتحليل ، ويوضح الجدول الطرق النظامية العالمية المتبعة لاستخلاص وتحليل العينات المشتبه باحتوائها على مواد بترولية بناءا على رقم التصنيف العالمي للمعايير المطبقة وفقا لجمعية ASTM

جدول الطرق النظامية العالمة المتبعة لاستخلاص وتحليل العينات

الرمز	العنوان والموضوع
E-1835	فصل واستخلاص بقايا المواد السائلة المسرعة للاشتعال بواسطة التقطير البخاري.
E-1386	فصل واستخلاص بقايا المواد السائلة المسرعة للاشتعال بواسطة استخلاص المذيبات.
E-1387	فصل واستخلاص بقايا المواد السائلة المسرعة للاشتعال بواسطة كروماتوغرافيا الغاز GC.
E-1388	فصل وزيادة تركيز السوائل القابلة للاشتعال
E-1389	تنظيف واستخلاص مخلفات الحرائق المستخلصة عن طريق النزع الحمضي لإزالة جزيئات النتروجين والأكسجين من العينة المستخلصة.
E-1412	فصل واستخلاص بقايا المواد السائلة المسرعة للاشتعال بواسطة من العينات المحترقة عن طريق الفحم المنشط باستخدام Headspace.
E-1413	فصل وزيادة تركيز السوائل القابلة للاشتعال بواسطة التركيز الديناميكي للفحم.
E-1618	الكشف عن بقايا المخلفات الحرائق للمواد السائلة المسرعة للاشتعال بواسطة جهاز كروماتوغرافيا الغاز- مطياف الكتلة GC-MS.
E-1254	فصل واستخلاص المواد السائلة المسرعة للاشتعال من مخلفات الحرائق بواسطة الاستخلاص الدقيق على الطور الصلب SPME.

جمع عينات مخلفات الحرائق :

يجب على الكيميائي المسؤول عن رفع العينات في مسرح حادث الحريق لبس القفازات النظيفة ، واستخدام أدوات رفع نظيفة ، مع ملاحظة أن أدوات الرفع تختلف باختلاف العينة المطلوب رفعها ، كما يجب عليه القيام بأهم خطوة في هذا النوع من المسارح وهي ، تحديد نقطة بداية الحريق قبل البدء في رفع العينات ،

ويمكن التعرف عليها بإحدى الوسائل التالية:

١- الظواهر الفيزيائية ومنها :

* تشكل حرف V وهي دلالة على نقطة بداية الحريق.
* وجود أعواد ثقاب.
*وجود حاويات تحتوي على وقود قابل للاشتعال.

٢- استخدام المقدر الهيدروكربوني :

وهو عبارة عن جهاز متنقل ، سهل الحمل ، يمكن الاستفادة منه في التعرف على المواقع المحتملة لبقايا المواد البترولية المستخدمة كمسرعات للاشتعال مثل : ألبنزين ، و الديزل ، والكيروسين في مسرح الحادث. ويقوم هذا الجهاز بإعطاء قراءات عند وجود مواد هيدروكربونية ويوجد من هذا الجهاز عدة أنواع, أفضلها الذي يحتوي على المقدرين التاليين :

- مقدر التأين أللهبي Flame Ionization Detector
- مقدر التأين Photo Ionization Detector (PID)

ويتميز هذا الجهاز بأن حدود الكشف عن المركبات العضوية فيه يصل إلى تراكيز منخفضة , حيث يصل إلى جزء من المليار ppb في مقدر FID إلى ١٠٠ جزء من المليون PPM في مقدر PID

شكل المقدر الهيدروكربوني

ويساعد هذا الجهاز خبراء مسرح الحادث على جمع العينات عن طريق تحديد نقطة بداية الحريق , ومواقع بقايا المواد البترولية دون الحاجة إلى أخذ عينات ليست ذات فائدة . وبعد تحديد نقطة بداية الحريق يتم رفع العينات حسب حالتها الفيزيائية, وفيما يلي توضيح لطريقة الرفع

أ- العينات الصلبة

عند وجود عينات صلبة محترقة في مسرح حادث الحريق: يجب رفع العينات الممتصة للسوائل كالسجاد، والورق، والقماش. ويفضل أن تكون هذه العينات محترقة جزئيا لاحتمالية وجود بقايا لمسرع الاشتعال متشبعة بالجزء غير المحترق فيها. بعد ذلك, يتم رفعه وتحريزه في أكياس بلاستيكية عديمة المسامات كأكياس النايلون, أو البولي استر . ثم تربط بأحكام وتوضع علب معدنية محكمة الإغلاق, تلافيا لتطاير مكونات مسرع الاشتعال.

ب- العينات السائلة

عند وجود عينات سائلة مسرح حادث الحريق ترفع العينات باستخدام

أنابيب ماصة أو بعض الأدوات ذات القدرة على الامتصاص. ويفضل

أخذ كمية قليلة تتراوح مابين ٢-٢٠ ملليتر من المادة السائلة, ووضعها هذه

الأنابيب. كما يفضل أن يكون غطاء هذه المادة مصنوع من التيفلون حتى لا تتفاعل مع المادة السائلة المرفوعة , ويتم تقدير هذه المواد مباشرة في أجهزة التحليل الكروماتوغرافي .

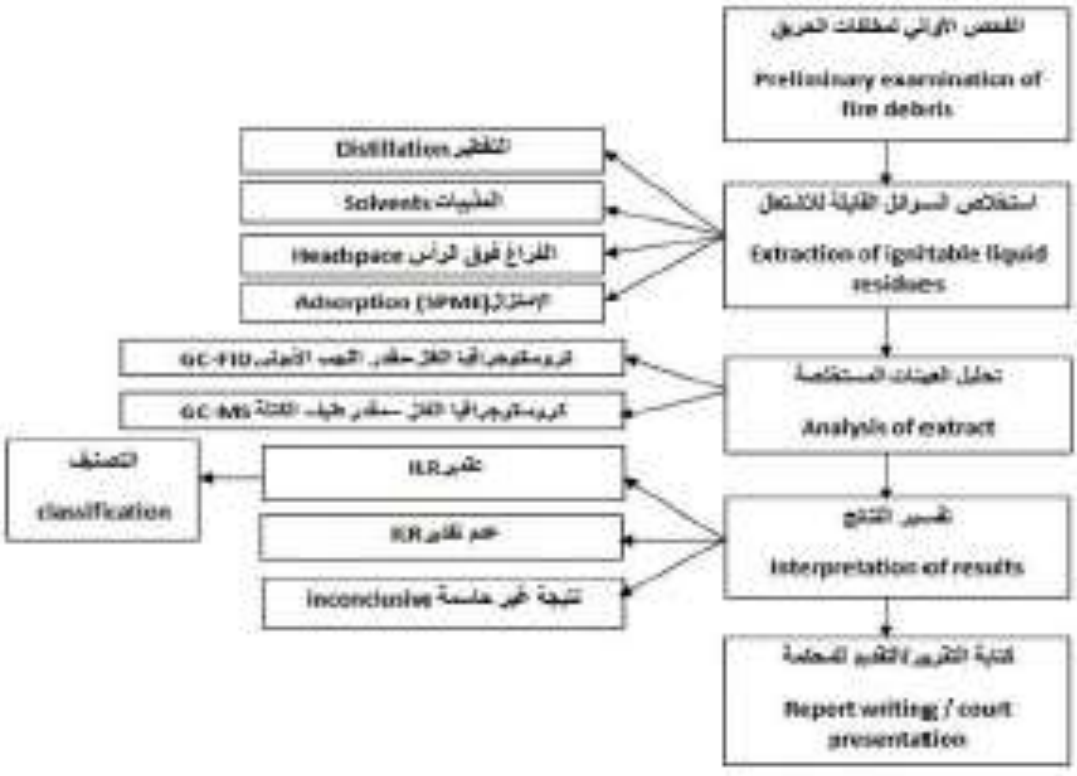
ج- العينات الغازية

في الوقت الحاضر يمكن استخدام نوعا من الكلاب البوليسية والتي يكون لديها القدرة على كشف رائحة المواد البترولية في مسرح الحادث. كما يمكن الكشف عنها باستخدام المقدار الهيدروكربوني المتنقل في مسرح الحادث. وذلك لمعرفة ما إذا كانت هذه المادة الغازية من المواد المسرعة للاشتعال أم لا.

تجهيز وتحضير العينة للتحليل

يقصد بتجهيز وتحضير العينة استخلاص واستعادة المواد المسرعة للاشتعال القابلة للتطاير من عينات بقايا الحريق تمهيدا لحقنها في جهاز التحليل حيث يوجد العديد من الطرق التحليلية لهذه العينات , من أهمها : الطرق الكروماتوغرافية ، والطرق الطيفية، كما يمكن استخدام العديد من طرق الاستخلاص التقليدية والحديثة مثل: الاستخلاص بالتقطير,والاستخلاص بالمذيبات; والتي بدأ استخدامها منذ مطلع القرن الماضي وتطورت إلى أن وصلت إلى طرق حديثة تعتمد على استخلاص مكونات العينة الغازية بالفراغ فوق السطح, وكذلك ألإمتزاز. إن عملية فحص وتحليل مخلفات الحرائق خصوصا بقايا المواد المسرعة للاشتعال القابلة للتطاير (ILR) Ignitable Liquid Residues يتم في الغالب في خمس خطوات موضحة

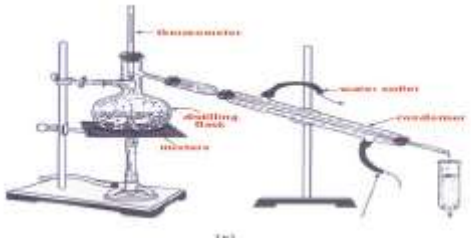
في الشكل التوضيحي التالي والذي يحتوي أهم خطوات تحليل عينات الحرائق بواسطة السوائل القابلة للاشتعال .



أهم الطرق المستخدمة في تجهيز العينات

١- التقطير Distillation

وهي طريقة مستخدمة على نطاق واسع لفصل المخاليط على أساس الاختلاف في تبخر مكونات الخليط السائل. ويمكن تسخين السائل الذي يحتوي على العديد من المركبات التي تختلف في نقطة الغليان ليتحول إلى غاز. ثم يتكثف مرة أخرى ويعود إلى الشكل السائل . بعد ذلك, تجمع كل عينة على حدة . ويمكن تكرار هذه العملية على جميع مكونات عينة السائل لتحسين نقاء المنتج **ويسمى** التقطير المزدوج وينقسم إلى نوعين هما : التقطير البخاري والتقطير تحت الضغط. حيث يستخدم الماء في التقطير البخاري كمحلول ناقل. ويستخدم لاستخلاص المواد القابلة للتطاير إذا كانت كمية العينة متوفرة بشكل كاف. ويمكن أن يستخدم الإيثلين جلايكول كبديل المركبات ذات درجة الغليان المرتفعة مثل الديزل, وكذلك يمكن استخدام خليط من الماء والإيثانول في التقطير البخاري, لكن وجد إن نتائجه غير دقيقة مع مسرعات الاشتعال السائلة. وتعتبر تقنية التقطير من أول التقنيات المستخدمة في استخلاص مخلفات الحرائق كما في الشكل التالي



٢- الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction

تتضمن طريقة الاستخلاص بالمذيبات إضافة كمية من المذيب وغمر العينة بالكامل بهذا المذيب. ومن ثم شطفه وترشيحه للحصول على المادة المراد استخلاصها مركزة في جزء من المذيب, أو تكثيفه باستخدام نظام السوكسيليت. لكن هذه الطريقة مستهلكة للوقت, ويمكن أن تتسبب في فقد جزء من العينة أثناء خطوات تركيزها.

٣- الفراغ المباشر أعلى السطح Headspace

تعتمد هذه الفكرة على تبخر جزء من العينة المرفوعة من مسرح الحادث بعد وضعها ي حيز مغلق للحفاظ عليها من الانتشار ، بحيث يتم سحب جزء منها باستخدام إبرة وحقنها مباشرة في جهاز الكروماتوغرافيا الغازي, وتكون النتائج أفضل كلما زاد الوزن الجزيئي لمكونات العينة المستخلصة بهذه الطريقة، وهي من طرق الاستخلاص المفضلة للعينات ذات الطبيعة الطيارة.

الامتزاز (الامصاص) Adsorption

تعتمد هذه الطريقة على تطاير المواد من العينة المرفوعة من مسرح الحادث وترسبها على سطح مهيأ لامتزاز العينات العضوية الطيارة حيث توضع العينة بعد ورودها من مسرح الحادث في عبوة بلاستيكية مقواه أو أكياس من النايلون ثم تسخن لنحو ٤٠ م . ثم يعرض سطح الإبرة - الذي يحتوي على ألياف لها القدرة على الامتزاز - للعينة, وتترك لمدة عشرين دقيقة تقريبا بعد ذلك تغلق الإبرة, ويغلق كيس العينة وتحقن مباشرة في جهاز الكروماتوغرافيا الغازي.

الاستخلاص الدقيق على الطور الصلب Solid Micro Extraction (SPME) Phase

اكتشفت هذه الطريقة على يد باولسن J.Pawlisyn عام ١٩٨٩وهي إحدى الطرق المستخدمة لاستخلاص و امتزاز العينات على الطور الصلب ، حيث يتم تسخين العينة المراد استخلاصها والتي تحتوي – في الغالب _ على مركبات متطايرة Vol _atile فتتطاير المكونات أثناء التسخين . ونظرا لأن هذا الجهاز مزود بإبرة بها قطعة من ألياف, يتم امتزاز المواد المتطايرة على سطحها Adsorption فتترسب المكونات المتطايرة على سطح الليف, وبذلك يتم تجميع وتركيز العينة مع استبعاد شوائب المواد الثقيلة والمعدنية التي لا تتطاير أثناء التسخين , ولا تترسب (تمتز) على سطح الليف, ثم تحقن يدويا في جهاز الفصل الكروماتوغرافي .

أ_ فوائد (SPME)

إن إحدى الفوائد الرئيسة ل SPME هو بساطتها في الاستخلاص، بعكس استخلاص العينات بالطرق التقليدية الذي يحتاج إلى إجراء العديد من الخطوات المستهلكة للوقت, كما إنها- أي الطرق التقليدية – قد تؤثر على العينة ومكوناتها ويمكن بسببها أن يفقد جزء مهم من مكونات العينة محل الدراسة,بالإضافة إلى إمكانية تلوث العينة ، من جهة أخرى يقل حد الكشف في هذه التقنية مقارنة بالطرق الأخرى بقيم كبيرة. وهذا يعطيها ميزة عالية عن غيرها من الطرق.

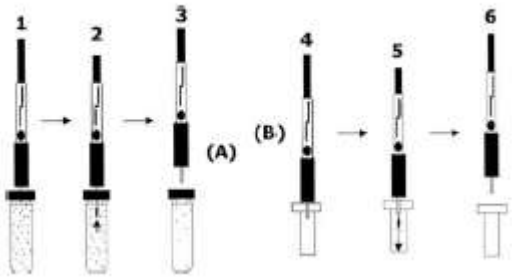
ب_ طريقة أخذ العينة

يتكون ليف fiber ألـ SPME من السيليكا ويبلغ طولها ١سم ويكسو رأسه بوليمر محمي بداخل إبرة مجوفة ، وهو مرتبط بمكبس من الحديد المقاوم للصدأ وعند ضغط المكبس العلوي يخرج الليف وينكشف الرأس المكسو بالبوليمر ، ثم تتجمع العينة عليه بالادمصاص أو الامتزاز اعتمادا على نوع الغطاء لمدة معينة (ثواني , دقائق , ساعات) حسب نوع العينة ونوع التطبيق المطلوب ثم يعاد الليف إلى الداخل مرة أخرى . بعد ذلك يتم نقل الإبرة للجهاز ليتم حقنه فيها ويتم ضغط المكبس لإخراج الليف المحتوي على العينة الممتزة والمطلوب دراستها ، وعند حقن العينة فإن حرارة الحاقن في الجهاز تقوم بتغيير المحتويات الممتزة على سطح ليف البوليمر فتنتقل من منفذ الحاقن إلى عمود الفصل بعد ذلك يجري لها في الجهاز تحليل (نوعي) وتحليل (كمي) .

ويوضح هذا الشكل طريقة جمع العينة وتجهيزا للحقن في جهاز التحليل جدير بالذكر إنه يتم تنظيف ليف ألـ SPME من الشوائب عن طريق التسخين, وبذلك يعد جاهزا للعمل على استخلاص وحقن عينة أخرى .

نلاحظ في الجزء A طريقة تجميع العينة باستخدام ليف SPME ،أما الجزء B من نفس الشكل فيوضح خطوات إدخال العينة إلى الجهاز

الكروماتوغرافي.



ج_ خواص الليف المستخدم

إن كمية العينات التي تتجمع على ليف SPME تعتمد على عدد من العوامل كما هو الحال مع أعمدة الفصل في جهاز الكروماتوغرافيا الغازي GC-MS ومنها:

١_ يتم استخدام غطاء بوليمر قطبي ذي حساسية للمركبات القطبية المراد تحليلها, بينما لتحليل المواد غير القطبية فيستخدم غطاء من البوليمر يفضل استخدام غطاء بوليمر ذي سمك عال لجميع المركبات المتطايرة.

٢_ تعتبر درجة الحرارة من العوامل المهمة أثناء جمع العينة سواء من حيث الزيادة أو النقصان. حيث إن لها تأثيرا كبيرا على النتائج .

٣_ تتأثر العينات السائلة بكل من : الحمضية PH والأملاح ومعدل سريان الهواء. ولهذه العوامل أثر واضح على طريقة الاستخلاص. من المهم جدا معرفة أن امتزاز المكونات على الليف في هذه الطريقة يعتمد على درجة حرارة الحاقن في جهاز GC-MS , وعمق الليف المدخل إلى منفذ العينات .

تقنيات تحليل بقايا الحريق Fire Debris Analysis Techniques بعد تجهيز واستخلاص العينات تأتي مرحلة اختيار أفضل طريقة آلية تحليل بقايا مخلفات الحرائق لأجل أن يتم التعرف على المكونات الموجودة في مسرح الحادث وما إذا كانت من البنزين (الجازولين) , أو الديزل أو الكيروسين ,أو من مركبات هيدروكربونية أخرى ثقيلة كانت أو متطايرة. وتحديدا مدى ارتباط ذلك مع نتائج التحقيق الفني في مسرح الحادث .ويمكن إجراء الكشف الآلي للعينات باستخدام عدد من الأجهزة التحليلية

نوجزها فيما يلي :

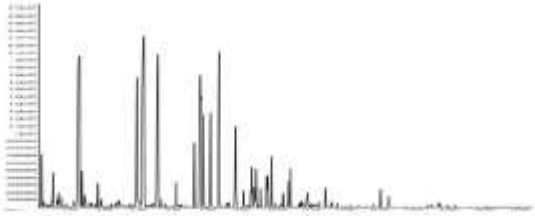
١- أجهزة الفصل الكيميائي التي تقوم بفصل مكونات العينة عن بعضها بعضا , فصلا فيزيائيا بناء على زمن مكوث كل مكون من مكونات العينة في عمود الفصل في الجهاز, ومنها

* الكروماتوغرافيا الغازية Gas Chromatography (GC)

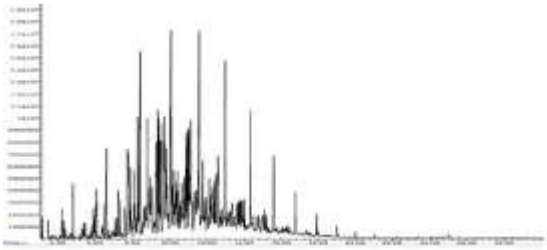
* الكروماتوغرافيا الغازية – المرتبطة بمطياف الكتلة Gas Chroma-matography Flame Ionization Detector (GC-FID)

* كروماتوغرافيا السائل ذو الأداء العالي High Performance Liquid Chromatography (HPLC).-

وتعد هذه الأنواع من أفضل التقنيات المستخدمة في تحليل مخلفات حرائق المواد البترولية , وتظهر نتائج التحليل باستخدام تقنيات الكروماتوغرافيا على هيئة قمم Peaks تسمى بالكروماتوغرامات كما موضح في الشكل



القمم الكروماتوغرافية للجازولين (وقود البنزين)



القمم الكروماتوغرافية للكيروسين

٢- مطياف الامتصاص الذري Atomic absorption spectrometry(AA)

٣- مطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer (IR)

٤- مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Visible Spectrophotometer

٥- جهاز الوميض Device Flash Point

الفصل الثاني

كيـمياء المـتفـــجرات

التحليل العملي للمتفجرات

من المعروف أن بقايا المواد المتفجرة تحتوي على بعض الأنيونات والكتيونات مثل: النترات ،والفوسفات، والصوديوم ، والكريوهيدرات التي يمكن استخدامها كمواد مؤكسدة لذا يهدف الكشف عن هذه المواد إلى معرفة ما إذا كانت هذه المواد موجودة عند المستوى الطبيعي لها أم لا حيث أن وجود مثل هذه المواد فوق المستوى الطبيعي في بعض الأماكن قد يثير الاشتباه والشك ، لذا فبعد جمع العينات المشتبه باحتوائها على مواد متفجرة من مسرح الحادث تبدأ المرحلة الثانية المتعلقة بتحليلها وكشف مكوناتها الرئيسة والطرق المستخدمة لتحضيرها

طرق تحليل المتفجرات

تنقسم طرق تحليل المتفجرات إلى طريقتين:

١- طرق فحص المتفجرات في المواقع والأماكن الحساسة :

يعد جهاز مطياف الانتقال الأيوني Spectrum (IMS) Ion Mobility من أكثر ألأجهزة استخداما في فحص الأماكن والمواقع الحساسة, حيث يستخدم في المطارات لفحص ألأجهزة المختلفة مثل أجهزة الكمبيوتر المحمول والأحذية وغيرها كما هو موضح في الشكل التالي

حيث تؤخذ مسحة من العينة المرغوب فحصها وتمرر على مطياف الجهاز السابق المزود بحساس للتعرف والكشف عن فعند سماع صوت إنذار:فإنه يدل على الاشتباه

بوجود مادة متفجرة, والعكس صحيح. لهذا فإنه عند ظهور هذا الصوت يجب إرسال العينة للكشف في معمل التحليل الجنائي. من جهة أخرى يمكن ربط هذا الجهاز في المعمل بجهاز كروماتوغرافيا الغاز وذلك ليتم فحص مكونات العينة المحللة بدقة. ويعمل هذا الجهاز عن طريق فصل ألايونات الجزيئية بحسب نسبة الكتلة إلى الشحنة, كما إن الجهاز يستطيع الكشف عن الأيونات الموجبة والسالبة, مع العلم أن أغلب المتفجرات تحتوي على أيونات سالبة (أنيونات) كالنترات ،والنيتريت ، والكلوريد. يتم في هذا الجهاز استخدام كلوريد المثيلين كعامل منشط: حيث يعمل كمصدر مثبط للايونات الداخلة إلى الجهاز, وهذا يعمل على زيادة نسبة الانتقائية ، ويقلل من نسبة التداخل بين الأيونات .

عند إدخال العينة في الجهاز السابق يحدث لها تأين بسيط عن طريق

التفاعل مع جسيمات بيتا β المنبعثة من مصدر النيكل Ni , فتكون الجزيئات

في الجو المحيط معقدات من الأيونات والجزيئات, وفي حالة الأيونات السالبة

مثل أيونات الأكسجين $O_2 (H_2O)_n$ حيث n هي عدد جزئيات الماء المرافقة و التي تعتمد على الرطوبة وعوامل أخرى, وهذه ألايونات تعود إلى المواد

المتفاعلة لأنها في العادة موجودة في الجو المحيط, ويمكن بالتالي لهذه ألايونات

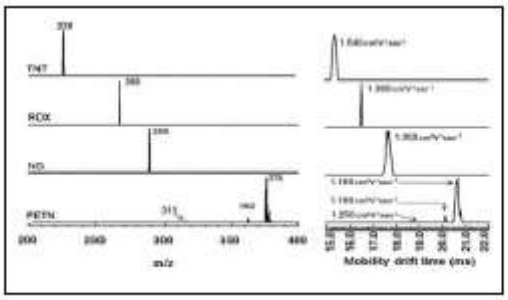
الارتباط والتفاعل مع أيونات أو جزيئات العينة المدخلة إلى الجهاز والتي في

الغالب تكون أيونات سالبة (أنيونات) كما ذكر سابقا. مثل النترات , والنيتريت, والكلوريد وغيرها فمثلا عند تواجد متفجر TNT فقد يكون المركب الناتج

$C_5H_7(NO_2)_3Cl$ أو (TNT)CL فعند دخول ألايون إلى الجهاز يتم الفصل

بين ألايونات على حسب زمن المكوث, بعد ذلك تنتقل إلى المقدر, ويتم الكشف

عنها. ويتميز المقدر بأنه مهيأ للكشف عن ألايونات السالبة كما نشاهد في الشكل الذي يظهر الأطياف الناتجة لعدد من المتفجرات



ويلاحظ ازدياد الاهتمام بتطوير أجهزة الكشف عن المتفجرات المواقع الحساسة والبحث عن ألأجهزة التي تتميز بالحساسية العالية .

طرق فحص المتفجرات في المعمل

إلى وقت قريب اعتمد تحليل المتفجرات على طرق التحليل التقليدية مثل:

الاختبارات اللونية, والتحليل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (الفصل اللوني) بالإضافة إلى المجهر الضوئي, وذلك قبل اكتشاف ألأجهزة الحديثة مثل طرق الفصل الكروماتوغرافي الغازي GC, و كروماتوغرافيا السائل ذي الكفاءة العالية HPLC, وجهاز الماسح الأيوني ion scan . كما تم استخدام المجهر الضوئي المستقطب للكشف عن المتفجرات بناء على تركيبها البلوري, وتمت الاستفادة من جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM لتحليل بقايا العناصر الكيميائية المتواجدة ضمن بقايا المواد المتفجرة

ويمكن إجراء الكشف والتحليل الأولي لعينات المواد المتفجرة بواسطة الاختبارات اللونية كما يلي :

يوجد عدد من الاختبارات اللونية لتحليل عينات المواد المتفجرة سواء عضوية او غير عضوية حيث يستخدم عدد من الكواشف التي تعطي ألوانا مميزة لكل مادة من المواد المتفجرة كما موضح في الجدول ومن أهم هذه الكواشف :

١- كاشف جريس Griess Reagent

يتكون من جزأين : جريس١ Griess(1) وجريس٢ Griess(2) ويحضر هذا الكاشف بالطريقة التالية:

أ_ جريس١ :

يذاب ١ جرام من حمض السلفونيليك Sulfanilic acid في ١٠٠ مل من حمض الخل Acetic Acid ذي النسبة ٣٠ %

ب_ جريس٢ :يذاب ٠,٥ جرام من N-(1-napthyl) ethylene di amine في ١٠٠ مل من الكحول المثيلي

يستخدم هذا الكاشف بإضافة كميتين متساويتين من جريس١ وجريس٢ إلى المادة المطلوب الكشف عنها . ولتسريع التفاعل يضاف مسحوق الخارصين كمحفز ومسرع للتفاعل .

٢- كاشف ثنائي فينيل الأمين Diphenylamine Reagent

يحضر هذا الكاشف بإذابة ١ جم منه في ١٠٠ مل من حمض الكبريتيك المركز.

٣- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

يحضر هذا الكاشف بإذابة ١٠ جم من المادة الصلبة في ١٠٠ مل من

الكحول الأيثيلى.

٤- كاشف نسلر Nessler Reagent

ويحضر بإذابة ٥٠ جراما من يوديد البوتاسيوم KI في ٥٠ ملل من الماء المقطر ثم يضاف إليه تدريجيا محلول مشبع من كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ (٦ جرام في ١٠٠ ملل ماء مقطر حتى يظهر راسب ثالث من يوديد المغنيسيوم MgI_2 بعد ذلك يضاف ٣٠٠ ملل من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه ألعياري يساوي ٦ ثم يضاف ماء مقطر حتى يصبح الحجم الكي ٥٠٠ ملل .

يوضح الجدول التالي نتائج الاختبارات اللونية لبعض المتفجرات الشائعة باستخدام الكواشف الثلاثة ألأولى:

المادة	اختبار جريس	اختبار ثنائي فنيل الأمين	هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي
الكلورات	بدون	ازرق	بدون
النيتريت	وردي إلى احمر	ازرق غامق	بدون
النترو سليلوز	وردي	ازرق	بدون
النترو جلسرين	وردي إلى احمر	ازرق	بدون
PETN	وردي إلى احمر	ازرق	بدون
RDX	وردي إلى احمر	ازرق	بدون
TNT	بدون	بدون	أحمر
التترايل Tetryl	وردي إلى احمر	ازرق	أحمر دموي

اختبار محلول نسلر للكشف عن أيون الأمونيوم NH_4

خطوات العمل :

١. توضع كمية قليلة من العينة المدروسة في خزفية أو أنبوبة اختبار.

٢. يضاف إلى العينة قطرات من كاشف نسلر

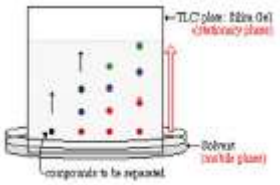
٣. عند ظهور لون أحمر ترابي فانه دلالة على وجود أيون ألمونيوم في العينة.

تقنيات الفصل الكروماتوغرافي

تعد تقنيات الفصل الكروماتوغرافي أهم التقنيات المستخدمة للكشف عن المتفجرات وتحليلها, ويوجد عدة أنواع من هذه التقنية تعتمد طريقة الفصل فيها على أساس الاختلاف بين طوري الفصل المتحرك والثابت:

١. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC

وهي عبارة عن طريقة أولية للفصل اللوني بين المواد الكيميائية المختلفة بناء على معدل السريان وزمن المكوث لكل مادة ويستخدم فيها طورين : إحداهما ثابت ويحتوي على مادة جل السيليكا مثبتة على لوح زجاجي وطور متحرك مغمور في مذيب عضوي مناسب للفصل .

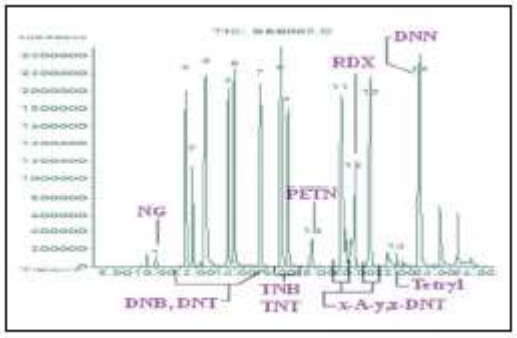


شكل التحليل بطريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

٢. كروماتوغرافيا الغاز GC المرتبط بعدد من المقدرات :

وهي تقنية للفصل الآلي بين المواد المختلفة عن طريق استخدام طور متحرك غازي , وطور ثابت على هيئة أنابيب فصل ذات قطر وأطوال متفاوتة لمواد مختلفة القطبية يتم استخدامها اعتمادا على طبيعة العينات المدروسة.

جهاز كروماتوغرافيا الغاز مطياف الكتلة GC-MS



شكل كروماتوغرافي لعدد من المتفجرات

كروماتوغرافيا السائل ذو الأداء العالي HPLC

تعد كروماتوغرافيا الغاز GC من أفضل طرق الفصل وأسهلها إلا إن بعض المتفجرات لا يمكن فصلها بهذه الطريقة وبالتالي لا يمكن التعرف على العينات المجهولة فيها لذا يلجأ الخبراء في العادة إلى استخدام تقنيات أخرى للفصل والكشف عن هذه المواد مثل كروماتوغرافيا السائل ذي الأداء العالي HPLC وهي تقنية تعتمد على استخدام محاليل سائلة كطور متحرك (مذيبات) وأعمدة فصل كطور ثابت مختلف الأطوال والقطر والقطبية .

(جهاز كروماتوغرافيا السائل ذو الأداء العالي)

ويمكن تجهيز العينات المختلفة لتحليلها بالطرق الكروماتوغرافية بنفس الطرق التي ذكرت سابقا . وكما سبق ذكره أنفا فإن تقنية كروماتوغرافيا الغاز تعد واحدة من

أفضل التقنيات المستخدمة لتحليل المتفجرات: ويستخدم مع هذه التقنية عدد من المقدرات التي تتميز بالانتقائية والحساسية لكل من مجاميع النترات, و النيتريت.

كمقدر محلل الطاقة الحرارية Thermal Energy Analyzer (TEAs)
وأيضا مقدر التأين أللهبي Flame Ionization Detector (FID)

الذي يستخدم للتأكد ولمعرفة المكونات الجزيئية للمتفجرات. بالإضافة إلى مقدر مطياف الكتلة Mass Spectrometry Detector (MSD)

كما يمكن استخدام تقنية كروماتوغرافيا السائل ذي ألأداء العالي في تحليل عينات المتفجرات عن طريق استخدام مقدرين رئيسيين هما:

مقدر الضوء المرئي UV ومقدر ألأشعة فوق البنفسجية

والتي يمكنها الكشف عن عينات المتفجرات في المجال المرئي و فوق البنفسجي

كما يمكن الاستفادة من تقنية الكروماتوغرافيا ألايونيه Ion Chroma-

tography (IC)

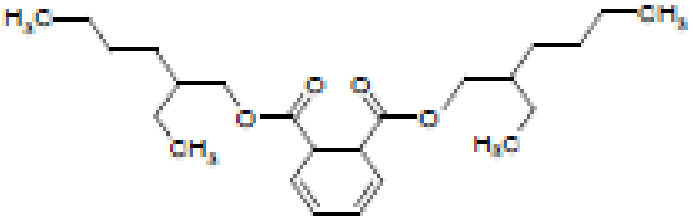
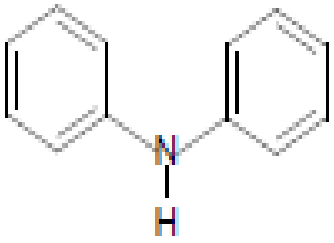
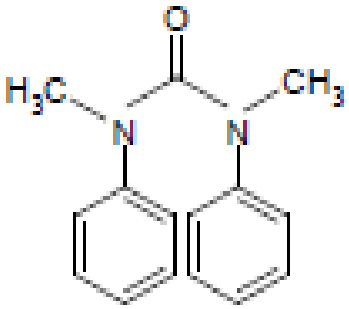
في تحليل عينات المتفجرات وذلك لقدرتها في الكشف على كل من الايونات التالية النترات NO_3^- ، والنيتريت NO_2، و الأمونيوم NH_4^+،و السولفنك SO_3H ، و آحادي مثيل الأمين N^+CH_3 ، وفوق الكلورات ClO_4^- ، و البوتاسيوم k^+ ، و الكلورين Cl^- .إلا أن هذه التقنية قليلة الانتشار في المعامل والمختبرات الجنائية في الوقت الحالي, حيث حلت طرق الانتقال الكهربي الشعيري محلها للكشف عن ألايونات في بقايا المتفجرات, والتي تتميز بأنها لا تحتاج إلى أجهزة معقدة عند الكشف عن المتفجرات.

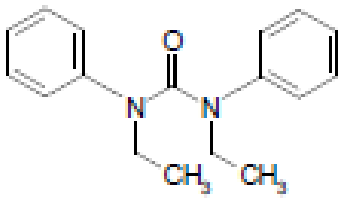
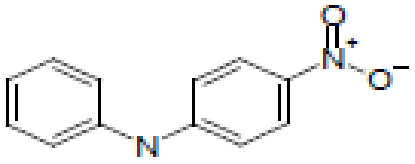
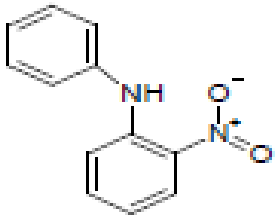
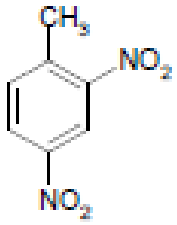
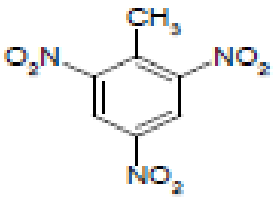
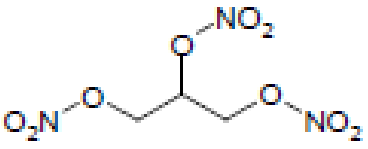
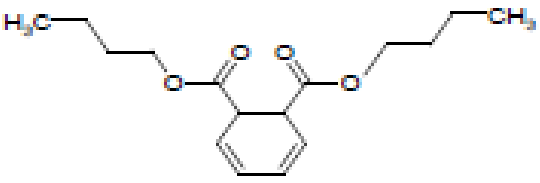
الفصل الثالث

مخلفات الإطلاق الناري

التحليل العضوي لمخلفات الإطلاق الناري

يمكن الكشف عن بعض المركبات العضوية الموجودة في مكونات الطلقة ، والتي تستخدم في العادة ضمن مكونات البادئ ، أو كمثبت ، أو كمعيق لحدوث انفجار في الكبسولة عن طريق تحليلها بجهاز كروماتوغرافيا الغاز المرتبط بمطياف الكتلة . وبمقارنة هذه المواد مع المكونات غير العضوية ، فإنها تصنف بأنها اقل ثباتا من المركبات العضوية في بقايا مخلفات الإطلاق الناري ، كما يمكن الكشف عنها فقط خلال الساعات الأولى من عملية الإطلاق ويضم الجدول التالي قائمة بأهم المكونات العضوية لمخلفات الإطلاق الناري ووظيفتها :

المكون	الوظيفة	التركيب الكيميائي
ثنائي أوكتيل الفثالات	ملدنات	
ثنائي فينيل أمين	مثبتات	
سنترواليت الميثيل	مثبتات	

سنترااليت الإيثيل	مثبتات	
نيترو ٤- ثنائي فينيل أمين	التفاعل من خلال ناتج المثبت	
نيترو-٢- ثنائي فينيل أمين	التفاعل من خلال ناتج المثبت	
ثنائي نيترو تولوين	وقود دفعي	
ثلاثي نيترو تولوين	وقود دفعي	
نيترو جليسرين	وقود دفعي	
ثنائي بيوتيل الفثالات	ملدنات	

التحليل اللوني لمخلفات الإطلاق الناري

يمكن الاستفادة من تواجد بعض ألأنيونات مثل : النترات ، والنيتريت كتحليل أولي. أو اختبار مبدئي لمخلفات الإطلاق الناري, حيث توجد النترات ضمن مؤكسدات الوقود, وكذلك في المواد القاذفة. كما يمكن أن توجد في مساحيق التجميل. وأسمدة التربة, وعدد من المنتجات الزراعية ألأخرى: لذا عند الكشف عنها يجب توخي الدقة في تحديد مصدرها في حين أن النيتريت أقل انتشارا في البيئة وأكثر تأكيدا على أن المصدر من مخلفات الإطلاق الناري. ونتيجة لتوافر مثل هذه المواد في أغلب الطلقات النارية, فيمكن الاستفادة من إجراء بعض الاختبارات الكيميائية بواسطة عدد من الكواشف الكيميائية. والتي تساعد المحلل في الكشف عن النترات, وبالتالي مخلفات الإطلاق الناري.

الاختبارات الشائعة للكشف عن النترات المتوقع أنها ناتجة من مخلفات

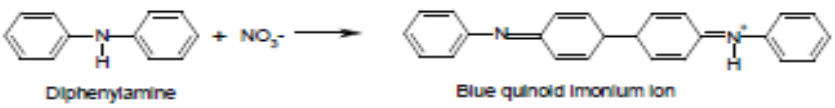
الإطلاق الناري:

١. اختبار البارافين Paraffin test

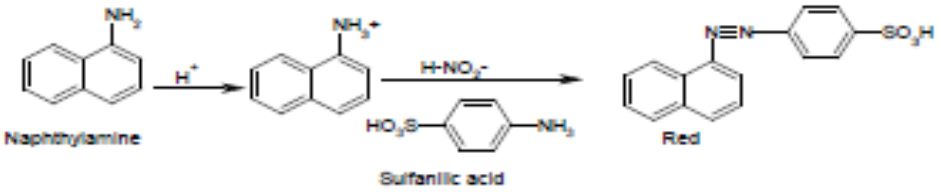
ويسمى أيضا اختبار النترات على الجلد dermal nitrate test

ويتكون من تفاعل ثنائي فنيل أمين مع النترات. يقوم هذا الاختبار على أساس غمس يد المشتبه به في شمع ساخن وتركه ليجمع الآثار الموجودة على يد المشتبه به . بعد ذلك يؤخذ الشمع ويعالج بمادة ثنائي فنيل أمين لاكتشاف عينات النترات المترسبة. إلا انه تم منع استخدام هذا الاختبار بسبب الحصول على نتائج إيجابية عالية بشكل غير منطقي ، حيث أوضحت الدراسات أن النترات قد ينتج من مصادر أخرى طبيعية وصناعية كالأسمدة , ومساحيق التجميل، وغيرها – كما ذكر آنفا – لذا لا يمكن أن يعتمد على نتيجة هذا الاختبار.

وتتم تفاعلات اختبار البارافين للتعرف على ايون النترات حسب المعادلات التالية : يتفاعل ثنائي الفينيل أمين مع النترات لإنتاج مركب ذي لون ازرق :

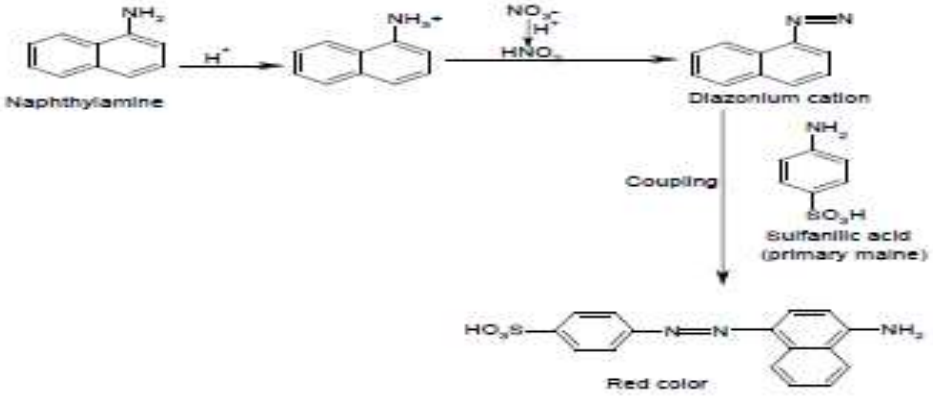


كما يتفاعل ايون النترات مع النفثيل أمين منتجا مركب ذي لون أزرق :



٢. اختبار وولكر walker test

يستخدم هذا الاختبار في تقدير المسافات بين فوهة السلاح الناري، وجسم الهدف حيث يستخدم ورق فوتوغرافي متشبع بالنفثيل أمين مع حمض السلفونيليك حسب معدلات التفاعل التالية



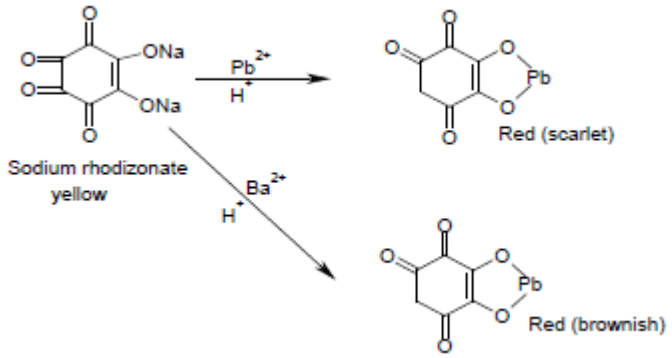
حيث توضع العينة المدروسة مثل الملابس على الورقة المشبعة بالمواد السابقة ذكرها ، ثم تضغط باستخدام مكوى لضغط الورق على العينة ، فإذا ظهر لون احمر فإنه دلالة على وجود نترات مترسبة .

٣. اختبار جريس Griess test

يتكون من مركب سلوفين أميد ونفثيل أمين في وسط حمضي كما يمكن أن يوجد كل من الكادميوم Cd والزنك Zn في هذا الكاشف . ودور كاشف جريس في هذا الاختبار هو اختزال النترات NO_3^- إلى النيتريت NO_2^- بعد ذلك يتفاعل النيتريت مع الكواشف ليكون صبغة مميزة للازو -N=N- .

٤. اختبار (الرديوزينات) اردزيونات الصوديوم Sodium rhodizonate test

يمكن الكشف عن وجود كل من الرصاص Pb والباريوم Ba الناتج من مخلفات الإطلاق الناري كما يلي :



في الوقت الحاضر قلت أهمية هذا الاختبار بسبب المسائل المتعلقة بسمية الرصاص .

طرق التحليل الآلي لمخلفات الإطلاق الناري المعدنية

مع تطور التقنيات الحديثة لتحليل العينات المختلفة في المجال الكيميائي ظهرت أجهزة وطرق حديثة لتحليل مخلفات الإطلاق الناري, وفيما يلي قائمة بأهم التقنيات المستخدمة في هذا المجال

- جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption

سواء باللهب أو بفرن الكرافيت .حيث كانت تجمع بقايا مخلفات الإطلاق الناري بواسطة مسحات مرطبة بحمض النيتريك المخفف بنسبة ١ - ٥ % . ثم تحلل هذه المخلفات باستخدام جهاز الامتصاص الذري والذي يتم فيه الكشف عن العناصر الكيميائية المطلوبة.

- بعد ذلك ظهرت تقنية أقل استخداما : هي تقنية التحليل النيتروني المنشط Neutron Activation Analysis (NAA) ثم ظهرت تقنية النزع الفولتاميتري المصعدي Anodic Stripping Voltammetry

- تلا ذلك ظهور تقنية التوهج الضوئي Photo luminescence

بعد ذلك تم ربط جهاز الحث البلازمي ICP بكل من جهاز الانبعاث الذري (AES) . و مطياف الكتلة MS ولكنها لم تستخدم بكثرة في تحليل مخلفات الإطلاق الناري.

- في الوقت الحاضر تستخدم تقنية ذات كفاءة ودقة عالية للكشف عن جميع العناصر الموجودة في مخلفات الإطلاق الناري وهي تقنية المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SED)

كما هو موضح في الشكل :

يتميز جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM-EDX بقدرته الفائقة على إظهار صور الكترونية غاية في الدقة حيث انه يستخدم حزم من الالكترونات المندفعة والتي تعطي قوة تكبير عالية تصل في المجهر الالكتروني الماسح SEM إلى ٣٠٠ ألف ضعف للصورة الحقيقية بينما تصل في المجهر الالكتروني النفاذ TEM إلى نحو مليون ضعف للصورة الحقيقية ويوضح الشكل التالي طيف الكتروني لجزء من بقايا معادن الإطلاق الناري :

يستفاد من المجهر الالكتروني الماسح في الكشف عن العناصر المعدنية في بقايا مخلفات الإطلاق الناري حيث تكون نتائجه ذات دقة عالية جدا ، والمقدر المستخدم في هذا الجهاز من نوع EDX

وهو مقدر طاقة الأشعة السينية المشتتة ويتميز باحتوائه على بصمة لكل عنصر في الجدول الدوري حيث انه يحتوي على قيم ثابتة من طاقات الانتقالات المدارية M,L,K الأولية أو الثانوية ، ويعيب هذا الجهاز تكلفته العالية مقارنة بالأجهزة السابقة ومع ذلك فهو يصنف ضمن أفضل الأجهزة المستخدمة لفحص مخلفات الإطلاق الناري حيث يعطي وصفا كاملا وشاملا للعناصر المدروسة وأماكن وجودها .

ومن الجدير بالذكر أن الجمعية ألأمريكية للاختبار والمواد (ASTM) American Society for Testing and Materials

اعتمدت معيارا محددا لإجراء الكشف على فحص مخلفات الإطلاق الناري

GCR تشتمل على خطوات محددة وضرورية . ويمكن جمع وتحريز العينات هذا النوع من ألأجهزة عن طريق استخدام شريط أو لواصق محددة يطلق عليها حلقات الكربون اللاصقة الموضحة في الشكل التالي :

التحليل الجنائي لبقايا مخلفات الإطلاق :

إن المركبات المستخدمة لتكوين الطلقة النارية تحتوي على عناصر معدنية لها أهمية بالغة في مجال التحليل الجنائي , ومن أهم العناصر التي يتم الكشف عنها في هذا النوع هي الرصاص Pb, والانتيمون Sb, والباريوم Ba, حيث تبقى هذه العناصر على طبيعتها بعد الإطلاق . فعند انفجار البادئ تنطلق معه الغازات الساخنة بسبب الحرارة والضغط العاليين ، وينتج عند ذلك تبخر هذه العناصر، بعد ذلك تبدأ هذه الغازات الساخنة بالتكثف بعد انخفاض درجة الحرارة. ويتراوح حجم هذه العناصر من ١٠ _ ١٠٠ ميكروميتر, معظمها وليس كلها تكون كروية الشكل, كما تتميز هذه العناصر بأنها تتجمع فيما بينها لتكوين جزيئات أكبر, حيث تظهر متكتلة, وغير منتظمة مثل تجمع جزيئات المحاليل الغروية.

يعد ظهور كل من الرصاص. والانتيمون والباريوم من الخصائص المميزة عند الكشف عن مخلفات الإطلاق الناريGSR , على الرغم مع إمكانية ظهور عناصر أخرى, ولكنها لا تعد مميزة, وذلك لاحتمال ظهورها في البيئة بشكل كبير مثل الكالسيوم Ca والكبريت S, والسيلكون Si . ونظرا لمطالبات بعض المهتمين بالبيئة بعدم التعامل مع الرصاص لسميته . وآثاره الضارة عليها استخدمت مركبات أخرى في تكوين المادة البادئة, وهذا سبب صعوبة عند الكشف عن مخلفات الإطلاق لأن عنصر الرصاص من العناصر الرئيسية المحددة في هذا النوع من الكشف.

لحل هذه المشكلة تم الاستعانة ببدائل أخرى من العناصر الكيميائية كي تحل محل عنصر الرصاص في الوقود, فاستخدمت مركبات الزنك, ومركبات الزئبق مثل: فلمنات الزئبق كبدائل لمركب ستيفينات الرصاص لكن للأسف عند تطبيق ذلك عمليا ظهر أن هناك مركبات الزئبق أقل فعالية من مركبات الرصاص بسبب حدوث تفاعلات جانبية لمركبات الزئبق من خلال عمليتي الأكسدة و الاختزال من جهة, ومركبات النحاس من جهة أخرى. أضف إلى ذلك

صعوبة الكشف عنها عند تحليلها بسبب سرعة تطايرها مع الحرارة العالية نظرا لطبيعة الزئبق السائلة.

كما يوجد بدائل أخرى للمؤكسدات, فقد يحل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 بديلا عن هيبوكلورات الباريوم $BaClO_3$ لذا يمكن أن يكون من ضمن نواتج التحليل عنصر التيتانيوم Ti .

يظهر في الغالب عند تحليل مخلفات الإطلاق الناري عناصر لكل من:

الرصاص Pb والباريوم Ba, والانتيمون Sb, كما يمكن أن يظهر في عينات أخرى عناصر مثل: Zn، St، Ti وذلك حسب تكوين المادة البادئة في الطلقة النارية ، والتي تختلف من طلقة إلى أخرى. ومن سلاح إلى آخر.

ويوضح الجدول بعض الخواص العامة لكل من الباريوم و الأنتمون والرصاص :

العنصر	الكتلة (جرام/مول)	درجة الانصهار (مئوية)
الرصاص Pb	207.2	٣٢٨ درجة مئوية
الأنتمون Sb	١٢١,٧٥	٦٣١ درجة مئوية
الباريوم Ba	١٣٧,٣٤	٧٢٧ درجة مئوية

إجمالا عند التحليل الخاص بالكشف عن مخلفات الإطلاق الناري

بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح توجد ثلاثة احتمالات هي:

١. عندما يظهر في الطيف الإلكتروني المدروس ثلاثة عناصر مثل Ba ، Pb ، Sb أو Zn، Ti، St مع بعضها بعضا وكان عددها ثلاث وحدات فأكثر:

فإن هذا دلالة قطعية على إن هذه العينة مصدرها إطلاق ناري ويعتمد بهذه النتيجة قانونيا , ويطلق عليها _ جهاز التحليل بالنتيجة الفريدة , أو المميزة .

٢. عند ظهور عنصرين فقط من عناصر مخلفات الإطلاق الناري في الطيف الإلكتروني المدروس مجتمعة مع بعضها البعض مثلا Sb و Sb أو Ba و Pb

فإن هذا يشير إلى احتمالية أن هذه العناصر ناتجة من عملية إطلاق ناري : ويطلق عليها في جهاز التحليل بالنتيجة الدالة Indicative.

٣. عند ظهور عنصر واحد فقط من العناصر الكيميائية مثلCu أو Fe أو Pb أو غيرها من العناصر في الطيف الإلكتروني, فيمكن أن يكون ذلك ناتج من البيئة ويطلق على هذه النتيجة في جهاز التحليل بالنتيجة البيئية Environmental , ولا يعتمد بهذا النوع من النتائج قانونيا . أي لا يتوقع أنها ناتجة من مخلفات الإطلاق الناري.