



Oznaczenie Cu(II) w łuskach naboju broni myśliwskiej techniką spektrofotometrii UV-VIS

Broń myśliwska zaliczana jest do broni palnej, definiowanej w kryminalistyce jako „niebezpieczne dla życia lub zdrowia urządzenie, które w wyniku działań sprężonych gazów, powstających na skutek spalania materiału miotającego, jest zdolne do wystrzelenia pocisku lub substancji z lufy albo elementu zastępującego lufę, a przez to do rażenia celów na odległość” [1].

W zależności od rodzaju stosowanych pocisków, broń myśliwską dzieli się, na:

- broń śrutową (np. dubeltówki, strzelby, automaty myśliwskie),
- broń kulową (np. sztucery),
- broń kombinowaną śrutowo-kulową tzw. drylingi, bokdrylingi, kniejówki [1].

Broń śrutowa znajduje zastosowanie przede wszystkim w polowaniach na zwierzyne drobną i ptactwo. Lufy broni śrutowej są wewnątrz swojego przewodu gładkie - inaczej niż lufy broni kulowej. Broń śrutowa przystosowana jest do strzelania nabojami zespolonymi, w których proch, śrut i odpowiednia przybitka, znajdują się w zespolonej łusce naboju, w której dnie znajduje się spłonka. Zadaniem spłonki jest zapalenie prochu i spowodowanie wystrzału. Dzieje się to w momencie uderzenia w spłonkę iglicy, która jest integralną częścią broni. Obecnie powszechnie używa się prochu nitrocelulozowego, czyli bezdymnego. Budowę naboju śrutowego

przedstawiono na rysunku poniżej:



Opis:

- 1 - łuska papierowa,
- 2 - śrut
- 3 - przybitka wojłokowa,
- 4 - proch,
- 5 - spłonka,
- 6 - denko,
- 7 - mosiężne okucia łuski

Rys.1. - Przekrój naboju śrutowego broni myśliwskiej- źródło: gundigest.com

Kaliber broni śrutowej określany jest zespołem dwóch liczb, np 12/70, 16/70, 12/76. Pierwsza liczba (np. 12) oznacza ilość kul o średnicy przewodu lufy, jaką można odlać z masy jednego funta angielskiego ołowiu. Im ona mniejsza tym średnica przewodu lufy większa. W Polsce, najpopularniejsze kalibry broni śrutowej to 12 i 16, rzadziej można spotkać broń o kalibrze 20. Druga liczba, to długość komory naboju. Obecnie najczęściej spotyka się broń myśliwską do których stosowane są naboje o długości komór 70 i 76 mm. Z kolei parametrem, który określa średnicę śrutu, jest jego numer. I tak śrut o średnicy 4,5 mm określa się mianem 000, potem analogicznie 4,25 mm to 00, 4,0 mm to 0, 3,75 mm to 1, 3,50 mm to 2 itd aż do numeru 8 i 9 [2].

Z broni śrutowej można także strzelać specjalnymi pociskami zwanymi brenekami. Są to ciężkie ołowiane pociski, o dużej sile rażenia, wykorzystywane do strzelania do zwierzyny grubej (głównie dzików) z niewielkich dystansów.





Broń kulową stanowi przede wszystkim sztucer zwany repetierem, mający zastosowanie w polowaniach na zwierzynę grubą (sarny, dziki). Lufa broni kulowej jest gwintowana, jej przekrój składa się z tzw. pól i bruzd. Gwintowanie lufy nadaje pociskom ruch obrotowy zwiększający celność broni. Kaliber broni kulowej, opisuje zespół dwóch liczb np 7x64, gdzie 7 oznacza średnicę lufy w mm, a 64 długość łuski w mm. Wyjątkiem są kalibry broni o pochodzeniu anglosaskim np.: .30-06, w których pierwsza z tych cyfr oznacza kaliber broni ale w calach (1 cal = 25,4 mm). Kropka przed cyfrą oznacza iż jest to dziesiąta część cala czyli 0,30 cala co daje 7,62 mm. Druga z tych cyfr, oznacza rok wprowadzenia tego kalibru do użytkowania w armii - 06 czyli 1906 r. Nie podaje się tutaj długości łuski. Oprócz tego, za symbolem kalibru znajduje się oznaczenia literowe np.: 7x65 R lub 7x65 S. Poszczególne litery mają różne znaczenia, np R oznacza, iż jest to nabój, przeznaczony do broni kulowej łamanej, posiada bowiem kryzę. Litera S oznacza nabój grubszy od normalnego o 0,1 mm. Jest on dedykowany do broni przeznaczonej do używania naboju o tzw. S kalibrze.

W Polsce najpopularniejsze kalibry broni kulowej to 7x64, .30-06, .308 WIN, 7x57 R, 7x65 R, 7,62x54 R. Budowę zewnętrzną i wewnętrzną naboju do broni kulowej przedstawiono na rysunku 2.



Rys.2. - Budowa naboju kulowego do broni myśliwskiej

Broń kombionowana śrutowo-kulowa - jest to broń trójlufowa w której dwie lufy służą do strzelania śrutem a trzecia jest lufa gwintowaną przeznaczona do strzelania naboju kulowych (drylingi, bokdrylingi). Do broni kombinowanej zaliczamy również dwulufowe kniejówki wykorzystujące jednocześnie naboje śrutowe i kulowe [2].

Podczas oddawania strzału z broni myśliwskiej iglica przechodzi przez mały otwór w zamku i uderza w spłonkę naboju. Ciśnienie dociskając łuskę do zamka powoduje odbicie na niej każdej skazy stali, wyrzutnika łusek oraz obrazu iglicy na spłonce. Pozwala to ekspertom na jednoznaczną identyfikację broni po znalezieniu choćby jednej łuski. Badając łuskę naboju broni palnej można ustalić:

- rodzaj naboju którego częścią jest łuska;
- kaliber broni;
- system broni;
- typ broni;
- czy dany pocisk został wystrzelony z konkretnego egzemplarza broni.

Z tego powodu łuski rzadko są pozostawiane na miejscu przestępstwa. Ustalenie okoliczności postrzału, umożliwiają badania ran postrzałowych a także balistyka chemiczna, której celem są badania pozostałości powystrzałowych (ang. gunshot residue – GSR).

W trakcie wystrzału z broni palnej wraz z opuszczającym lufę pociskiem wydobywają się: chmura gazów, par i drobin stałych, drobin oddzielone z powierzchni ścianek łuski, pocisku i przewodu lufy. Skład chemiczny i właściwości pozostałości powystrzałowych zależą przede wszystkim od rodzaju materiałów użytych do produkcji amunicji i broni [3].





Przedmiotem ekspertyzy sądowej są zwykle organiczne (niespalone ziarna prochu strzelniczego i produkty jego spalania) i nieorganiczne cząstki stałe (drobiny miedzi, niklu, mosiądzu, cyny i ołowiu, pochodzące z części naboju i broni). Identyfikacja pozostałości powystrzałowych w materiale dowodowym może wspomóc rekonstrukcję zdarzenia przez: wskazanie powiązanych osób z faktem użycia broni palnej, typowanie rodzaju broni i amunicji, wskazanie otworu wlotowego i wylotowego przestrzeliny, ustalanie przybliżonej odległości strzału, określenie rozkładu śladów powystrzałowych na miejscu zdarzenia, np. w kabinie samochodu, powiązanie pocisków z miejscem rykoszetowania lub tarczą pośrednią. Ponadto porównanie składu chemicznego pozostałości powystrzałowych ze składem chemicznym elementów konstrukcyjnych naboju takich jak np. łuski może posłużyć do wytypowania rodzaju użytej amunicji oraz broni.

Cel ćwiczenia

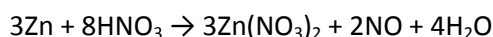
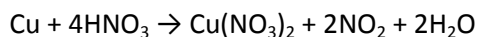
Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodą spektrofotometrycznego oznaczania Cu(II) w próbkach mosiądzu pochodzącego z łusek naboju broni myśliwskiej.

Mosiądz to stop, którego głównymi składnikami są miedź i cynk. Najszersze zastosowanie praktyczne posiadają mosiądze zawierające 60-80% miedzi i 20-40% cynku. Stopy te mogą także zawierać cynę (do 4%), ołów (do 2%) i żelazo (do 1%). Mosiądze (bez innych dodatków stopowych) zawierające do 37% cynku są plastyczne i charakteryzują się niską wytrzymałością. Nadają się one do przeróbki plastycznej na zimno (służą do produkcji węzownic, rur, rurek do chłodnic) jak też do głębokiego tłoczenia (np. produkcja łusek karabinowych). Mosiądze zawierające ok. 40% Zn oraz 1–2% Pb (jako dodatek stopowy) stosuje się jako odlewy, głównie do produkcji armatury. W ćwiczeniu oznacza się ilościowo tylko jeden składnik mosiądzu - miedź. Całkowity udział innych pierwiastków (np. cynku, cyny, żelaza) można oszacować na podstawie różnicy mas analizowanej próbki i masy oznaczonej miedzi.

Wykonanie ćwiczenia

1. Przeprowadzenie stopu do roztworu

Odważyć na wadze analitycznej bezpośrednio w tygielku kwarcowym po ok. 0,2 g drobno pokruszonych wiórów mosiężnych pochodzących z wybranego 1 typu łuski broni myśliwskiej oraz wzorca mosiądzu o znanej zawartości miedzi wynoszącej 60% (przygotować 3 naważki każdej próbki). Do naważek dodać 2,5 mL HNO₃ o stężeniu 1:1 i zostawić na 15 minut. Po tym czasie ogrzewać na płycie grzewczej pod wyciągiem. Zająd następujące reakcje:



Po rozpuszczeniu mosiądzu zdjąć szkiełko a roztwór ogrzewać (lecz nie do wrzenia) przez ok. 20 min., do odparowania połowy kwasu. Jeśli w tym okresie nastąpi zmętnienie roztworu, świadczy to o obecności cyny – obserwuje się wytrącanie kwasu cynowego(IV): $3\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{NO}$.

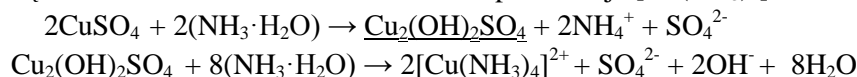
Następnie zdjąć tygielki z płyty i odstawić do ochłodzenia. Do chłodnego roztworu dodać 2,5 mL wody Milli-Q, 0,3 mL stężonego H₂SO₄ i odparowywać dalej aż do białych dymów. Po ostudzeniu do uzyskanego roztworu dodać 5 mL wody dejonizowanej i całość przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50 mL. Tygiel opłukać dwukrotnie 5 mL wody, wodę po płukaniu dołączyć do roztworu próbki w kolbce, po czym uzupełnić kolbkę wodą dejonizowaną do kreski.





2. Wykreślenie krzywej wzorcowej oznaczania Cu(II)

W kolbach 1a – 6a na 25 mL przygotować serię wzorców Cu(II) zawierających: 0, 1, 2, 3, 4 i 5 mL roztworu Cu(II) o stężeniu 5 g/L, 1,25 mL stęż. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zasada oznaczenia polega na tworzeniu się w nadmiarze amoniaku soli kompleksowej $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ o ciemnoniebieskim zabarwieniu.



Absorbancję prób zmierzyć na spektrofotometrze UV-VIS model U-3900H (Hitachi, Japonia), przy długości fali $\lambda = 602 \text{ nm}$, w kuwetach o grubości warstwy absorbującej $l = 1 \text{ cm}$. Na podstawie otrzymanych wartości absorbancji wykreślić zależność $A=f(C_{\text{Cu(II)}})$.

3. Oznaczanie miedzi w mosiądzu techniką UV-VIS

W roztworzonym mosiądzu oznaczyć zawartość Cu(II). W tym celu do kolbek o pojemności 25 mL należy wprowadzić 3 mL roztworu zawierającego roztworzony stop oraz 1,25 mL stęż. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Całość uzupełnić wodą destylowaną do objętości 25 mL. Absorbancję prób zmierzyć na spektrofotometrze UV-VIS model U-3900H (Hitachi, Japonia), przy długości fali $\lambda = 602 \text{ nm}$, w kuwetach o grubości warstwy absorbującej $l = 1 \text{ cm}$.

4. Wymagania dotyczące sprawozdania

W sprawozdaniu wykreślić krzywą wzorcową oznaczania Cu(II), dla krzywej wyznaczyć wartości współczynników a i b oraz współczynnik korelacji. Na podstawie analizy próbek stopu określić zawartość procentową miedzi w mosiądzu, z którego wykonano łuski naboju broni myśliwskiej, w tym obliczyć wartość średnią, odchylenie standardowe i względne odchylenie standardowe. Oszacować dokładność metody oznaczania miedzi stosując mosiądz o zawartości analitu wynoszącej 60%.

Przykładowe zagadnienia

1. Podstawy spektrofotometrii UV-VIS.
2. Zasada działania spektrofotometru UV-VIS.
3. Inne metody stosowane do oznaczania miedzi w mosiądzu.
4. Rodzaje broni myśliwskiej oraz budowa naboju broni myśliwskiej.
5. Dokładność i precyzja metody. Metody szacowania dokładności metody.
6. Reakcje zachodzące podczas roztwarzania mosiądzu oraz oznaczania Cu(II).
7. Praktyczne znaczenie w kryminalistyce analizy łusek oraz śladów powystrzałowych.

Literatura

- [1] Międzyuniwersytecki obóz naukowy in iustam rem - taktyka i technika kryminalistyczna -wczoraj, dziś, jutro, Materiały z konferencji pod redakcją Mariusza Zelka, rozdział „Badanie identyfikacyjne broni palnej” - Judyta Kasperkiewicz
- [2] <http://kola.lowiecki.pl/priv/rs/www/bron/index.htm>
- [3] Zuzanna Brożek-Mucha, Badania pozostałości powystrzałowych, Na wokandzie, numer 31
- [4] T. Lipiec, Z. Szmał, Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWŁ, Warszawa 1996.
- [5] Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, rozdział: Walidacja procedur analitycznych, pod redakcją J. Namieśnika, P. Konieczki Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2015

