

ANALIZE MASENOM SPEKTROMETRIJOM SEKUNDARNIH MOLEKULARNIH IONA ZA PRIMJENE U FORENZICI

Marko Crnac

20.01.2018.

Indeks: F-4126

Fizički odsjek, PMF, Bijenička c. 32, 10000 Zagreb

Sažetak

Masena spektrometrija sekundarnih molekularnih iona ili MeV SIMS (eng. secondary ion mass spectrometry) je površinska metoda čiji se glavni princip zasniva na emisiji sekundarnih molekularnih iona prolaskom ionskog snopa MeV-skih energija kroz neki materijal. Ionski snop, dobiven korištenjem Tandem Van de Graaff ubrzivača u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, fokusiran je na mikrometarske dimenzije u teškoionskoj mikroprobi. Fokusirani snop silicijevih iona Si^{4+} energije 8 MeV prelazi preko površine ispitivanog uzorka, a pomoću spektrometra, koji mjeri vrijeme proleta (TOF - time of flight), dobije se spektar i lateralna distribucija različitih molekula u ispitivanom uzorku. Mjerili su se uzorak tinte na papiru, uzorci isprintane krvi na papiru, tkanini i plastici te uzorci otiska prsta na papiru i tkanini. Identificirali su se spojevi karakteristični za tinte, krv i otisak prsta. Također, odredio se redosljed depozicije zapisa tinte na papir, što je važno za potencijalnu primjenu MeV SIMS metode u forenzici, s obzirom na to da je identifikacija spojeva i redosljed depozicije važan u slučajevima sumnjivih dokumenata koji se ispituju u forenzičke svrhe. Određeni su spojevi karakteristični za svaku tintu posebno. Identificirane su boje BV1 (Basic Violet 1) s $m/z = 358.2$, BV3 (Basic Violet 3) s $m/z = 372.2$ i BY2 (Basic Yellow 2) s $m/z = 268.2$, koji su bili prisutni u sve četiri tinte, s tim da su u tinti koja presijeca okomito ostale tri linije pronađeni u manjoj koncentraciji. Mapiranjem sva tri sjecišta, pomoću identificiranih spojeva karakterističnih za tinte, dobivene su 2D mape na kojima se je mogao odrediti redosljed depozicije. Iz dobivenih mapa zaključeno je da je tinta koja presijeca ostale tri bila prva nanescena. Analizom krvi na papiru, plastici i tkanini utvrđena je prisutnost fragmenata prolina ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$) i lipida ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}$, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}$, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{PO}_4\text{N}$), fragmenta aminokiselina Gly ili Val, fenilalanin ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$), soli natrija ($\text{Na}_2^{35}\text{Cl}$ i NaK^{35}Cl) i kontaminanata polidimetilsiloksana (PDMS-a), dok su analizom otiska prsta identificirani glicin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), alanin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) i lizin ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$).

1 Uvod

Identifikacija spojeva i redosljed depozicije važan je u slučajevima sumnjivih dokumenata koji se ispituju u forenzičke svrhe. Metode, koje se koriste, trebaju imati veliku diskriminacijsku snagu (radi sigurne identifikacije) i malu destruktivnost materijala (radi sačuvanja uzorka zbog daljnje analize).

Proučavala se primjena masene spektrometrije sekundarnih molekularnih iona MeV-skih energija (dalje u tekstu se koristi kratica MeV SIMS). Riječ je o površinskoj metodi koja ima malu destruktivnu moć, stoga je zanimljivo vidjeti njenu potencijalnu primjenu u forenzici. Sama metoda je detaljnije objašnjena u idućem poglavlju. Rad je izrađen u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković, gdje se MeV SIMS metoda već proučavala za primjene u forenzici.^{[1][2][3]}

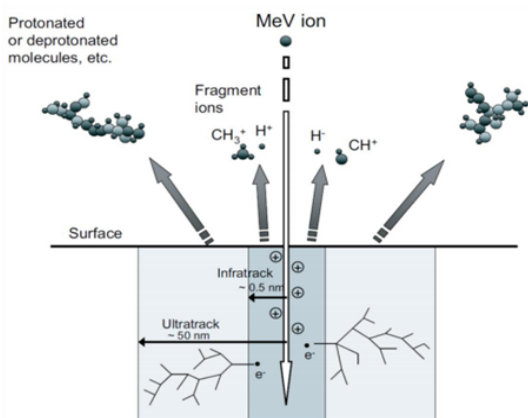
Radila se je identifikacija molekula koje se pojavljuju u znoju (otisku prsta), krvi ili tintama. Uzorak tinte sastojao se je od četiri optički slične plave tinte nanescene na čisti papir, gdje jedna tinta presijeca ostale

tri. Nije bilo poznato o kakvim vrstama tinti je riječ niti koji je redosljed depozicije tinte na papir. Sam projekt je bio dio međunarodnog COST (skraćeno za European cooperation for science and technology) projekta imena MULTI-modal Imaging of FOREnsic Science Evidence tools for Forensic Science. Laboratoriji iz 15-tak zemalja uključenih u projekt dobili su iste uzorke kako bi ih mogli izmjeriti sa analitičkim metodom dostupnim u svojim laboratorijima. Uzorci krvi i otiska prsta bili su nanesceni na tri različita medija i to na papir, plastiku i tkaninu dok su tinte bile deponirane samo na papir.

2 MeV SIMS

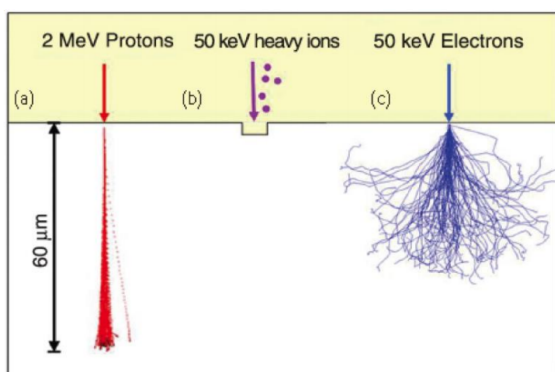
Masena spektrometrija sekundarnih molekularnih iona MeV-skih energija ili MeV SIMS predstavlja osjetljivu metodu za određivanje molekularnog sastava organskih uzoraka. Princip rada zasniva se na emisiji sekundarnih iona prolaskom primarnih iona MeV-skih energija kroz neki materijal. Primarni ioni

međudjeluju sa materijalom uglavnom predajući energiju okolnim elektronima u materijalu (dominantan je electronic stopping), čime se emitiraju pozitivni i negativni ioni te neutralne čestice (molekule ili fragmenti), što je prikazano na slici 1. Treba napomenuti da se sekundarni ioni emitiraju iz prvih par monoslojeva uzorka, stoga je MeV SIMS površinska metoda.



Slika 1: Shema emisije sekundarnih molekularnih iona i neutralnih čestica iz materijala pod utjecajem snopa iona meVskih energija. Preuzeto iz [1].

Za razliku od MeV SIMS, keV SIMS metoda koristi ione keV-skih energija. Između primarnih keV-skih iona i materijala uzorka dominantna je interakcija preko nuklearne zaustavne moći, čime dolazi do pucanja cijelih molekula te emisije fragmenata, što je prikazano na slici 2. Ioni većih energija i veće mase imaju tendenciju ostati fokusirani kroz nekoliko mikrona materijala zbog toga što veća količina gibanja iona sprječava raspršenje. MeV SIMS metoda je stoga manje destruktivna za materijal uzorka nego keV SIMS metoda.

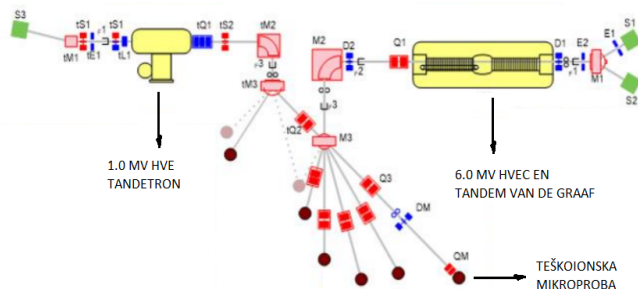


Slika 2: Usporedba prolaska ionskih snopova za: a) protone energije $E = 2$ MeV, b) ione energije $E = 50$ keV, c) elektrone energije $E = 50$ keV. Preuzeto iz [1].

MeV SIMS metodom dobije se informacija o masa/naboj emitiranih sekundarnih molekularnih iona, pa se može reći da je MeV SIMS kvalitativna metoda. U tu svrhu se koristio TOF spektrometar, koji će biti detaljnije objašnjen u idućem poglavlju.

3 Eksperimentalni postav i opis mjerenja

Eksperiment je napravljen u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković, a skica je prikazana na slici 3.^[4] Koristili su se Van de Graaff ubrzivač, teškoionska mikroproba, TOF (eng. Time of Flight) spektrometar koji se nalazi uz teškoionsku mikroprobu, te uzorci za mjerenje. U daljnim potpoglavljima bit će detaljnije objašnjen svaki od njih te sam opis mjerenja.



Slika 3: Skica Laboratorija za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković. Preuzeto iz [4].

3.1 Tandem Van de Graaff ubrzivač

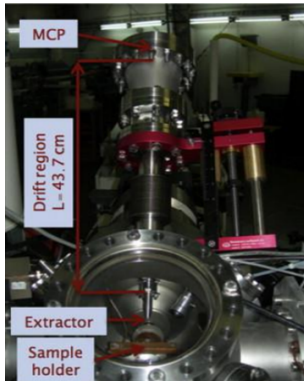
Za MeV SIMS metodu koristili su se Si^{4+} ioni energije $E = 8$ MeV, a ubrzani su tandem Van de Graaff ubrzivačem (slika 4), koji je opremljen s dva ionska izvora: Alphasross-radiofrekventni izvor s izmjenom naboja za negativne ione helija i rasprašivački izvor SNICS-40 za različite vrste negativnih iona (H, Li, B, C, O, Si, Cl, Cu, Br, Au, itd.). U sredini ubrzivača je maksimalni napon (do 6 MV) pa se negativni ioni iz izvora ubrzavaju do sredine ubrzivača, gdje prolaskom kroz područje lošeg vakuuma dolazi do izbijanja elektrona, čime se dobivaju jednostruko ili višestruko pozitivno nabijeni ioni. Promjenom predznaka, električno polje ubrzava pozitivno nabijene ione do izlaza ubrzivača, nakon čega se pod utjecajem magnetskog polja u analizatorskom magnetu odabiru ioni točno određene energije, mase i naboja. Nakon toga ioni su preusmjereni u jednu od sedam eksperimentalnih linija, od kojih je jedna teškoionska mikroproba.



Slika 4: Tandem Van de Graaff ubrzivač u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković

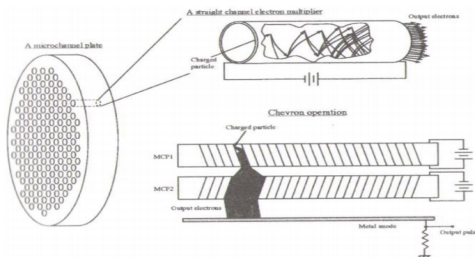
3.2 Teškoionska mikroproba i TOF spektrometar

Teškoionska ili nuklearna mikroproba je uređaj koji koristi set kvadrupolnih leća za fokusiranje ionske zrake koja dolazi iz ubrzivača. Snop iona je fokusiran na mikrometerske dimenzije te skenira površinu ispitivanog uzorka (do $1 \times 1 \text{ mm}^2$). Na slici 5 je prikazana teškoionska mikroproba s označenim dijelovima. Uzorci su bili postavljeni u komoricu pod vakuumom od 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) do 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa). Na mikroprobu je montiran TOF spektrometar^[5], gdje emitirani sekundarni molekularni ioni prolaze kroz razliku potencijala od 5 kV na udaljenosti od $L = 43.7 \text{ cm}$ do MCP detektora (eng. microchannel plate).



Slika 5: Teškoionska mikroprobama s označenim dijelovima: komorica s uzorcima, ekstraktor, TOF spektrometar koji se sastoji od cijevi duljine $L = 43.7 \text{ cm}$ i MCP detektora. Preuzeto iz [5].

MCP detektori služe za detekciju dolaska sekundarnih iona, stoga se mjeri vrijeme proleta, gdje je start deflektor, a stop dolazak iona na MCP. Detektori se sastoje od mnogo manjih elektronskih pojačala (kanala) postavljenih u kružno polje, što se može vidjeti na slici 6. Kada nabijena čestica (u ovom slučaju emitirani sekundarni ion iz uzorka) reagira sa jednim od kanala na površini, generiraju se sekundarni elektroni (impuls) unutar kanala, koji su ubrzani i pojačani kroz kaskadu sudara. Kako svi ioni istog stanja naboja dobiju kroz razliku potencijala U između nosača mete i ekstraktora istu energiju qU , što je jednako $1/2mv^2$ jasno je da što je masa molekule veća to je brzina s kojom dođe na MCP manja. Produkcija elektrona u MCP-u je proporcionalna s masom iona, ali pada s četvrtom potencijom brzine pa u konačnici efikasnost MCP-a opada s masom iona.



Slika 6: Shema MCP detektora i demonstracija pojačanja impulsa u detektoru. Preuzeto iz [1].

Za pretvaranje impulsa (sekundarni elektroni) u digitalni oblik koristio se je Multi-Stop TDC (eng. Time to Digital Converter). S obzirom na to da sekundarni ioni imaju istu energiju i pređu isti put (43.7 cm), pomoću TOF spektrometra se dobije vrijeme proleta t specifično za svaki ion. Pomoću programskog paketa Spector dobije se vremenski spektar (vremenska os je izražena u kanalima). Prije identificiranja vrhova u spektru, potrebno je napraviti kalibraciju vremenske osi. Vrijedi:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{mL^2}{2t^2},$$

$$2Et^2 = mL^2,$$

$$m \propto t^2,$$

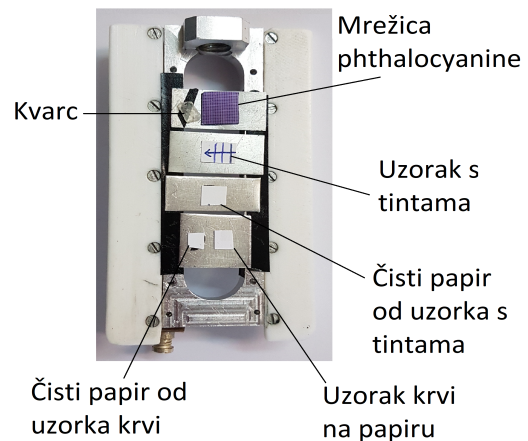
gdje je m masa iona, a v brzina iona. Slijedi da je masa sekundarnih iona proporcionalna kvadratu vremena proleta, što se može zapisati kao polinom drugog stupnja (treba napomenuti da spektrometar daje informaciju o omjeru mase i naboja m/z):

$$m/z = a_0 + a_1t + a_2t^2, \quad (1)$$

gdje su a_0 , a_1 i a_2 kalibracijski koeficijenti. Analiza podataka i normalizacija su napravljene pomoću programskih paketa Spector^[6] te MSiReader^[7] u Matlab-u^[8]. Uz njih, koristio se i programski paket mMass^[9] za paralelnu usporedbu više spektara.

3.3 Uzorci za mjerenje

Uzorci su montirani na nosač uzoraka te stavljeni u vakuumsku komoru, kao što je prikazano na slici 7. Za pronalaženje snopa i njegovo fokusiranje korišten je kvarc i uzorak poznatog sastava (phthalocyanine). Određivao se spektar tinti na papiru i spektar čistog papira, koji je odrezan od istog uzorka s tintama. Kao što je vidljivo na slici 8, tinte su numerirane radi lakše identifikacije. Prvo su se odredili specifični spojevi za svaku tintu (radi identificiranja tinti) koristeći programske pakete Spector i mMass. Uspoređivali su se spektri tinti i čistog papira da bi se moglo odrediti koji spojevi pripadaju tinti, a koji čistom papiru.



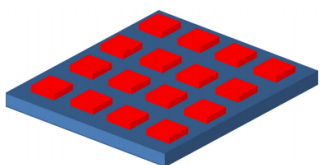
Slika 7: Uzorci pripremljeni za mjerenje.



Slika 8: Prikaz uzoraka prije nego što su postavljeni u komoricu za mjerenje. Gore: uzorak tinti na papiru. Dolje lijevo: Uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici. Dolje desno: Uzorci otiska prsta na papiru i tkanini.

Koristeći programski paket MSiReader u Matlabu dobila se je slika svakog presjecišta tinti i iz tih slika je određen redoslijed depozicije. Rezultati su uspoređeni s mikroskopskom slikom i rezultatima COST projekta. Uzorci tinte napravljeni su na Sveučilištu Porto, Portugal.

Krv je nanosena na tri različite podloge: papir, tkanina i plastika. Mjerili su se spektri sva tri uzorka, kao i spektri čistog papira, tkanine i plastike radi usporedbe u programskom paketu mMass. Treba napomenuti da je krv nanosena na sličan način kao i phthalocyanine, što je vidljivo na slici 9, s tim da je krv isprintana na određenu podlogu. Uzorci su napravljeni na TU Beč. Otisci prsta su nanoseni na papir i tkaninu te su se na isti način kao i kod tinti i krvi identificirali specifični spojevi za otisak prsta. Uzorci otisaka prstiju napravljeni su na Sveučilištu Sheffield, UK.

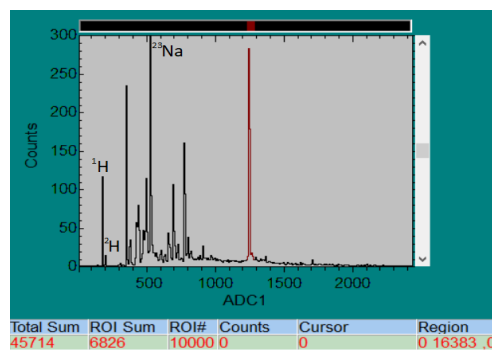


Slika 9: Prikaz mrežice phthalocyanine. Na silicijevu podlogu ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) je postavljen phthalocyanine debljine 200 nm pomoću mrežice od nikla (55 linija/inch, odnosno 21.65 linija/cm).

4 Analiza rezultata mjerenja

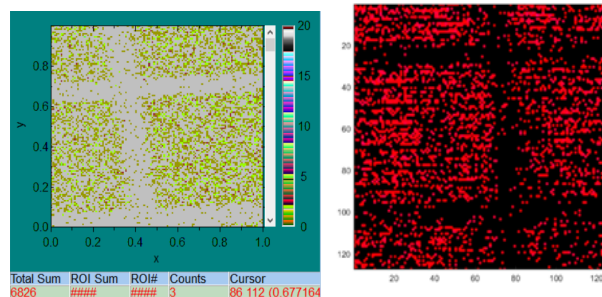
Uzorci su postavljeni u komoricu za mjerenje, kao što je prikazano na slici 7, pod tlakom od 10^{-5} mbar. Pomoću kvarca je pronađen snop iona, a nakon toga je snop fokusiran pomoću phthalocyanine mrežice (55 linija/inch). Skenirala se površina mrežice ($640 \times 770 \mu\text{m}^2$), te je dobiven spektar prikazan na slici 10. Kalibracija se obavila pomoću izraza (1) te poznatih omjera

m/z za vodik ^1H ($m/z = 1$) i ^2H ($m/z = 2$) te natrij ^{23}Na ($m/z = 23$), a napravljena je u programskom paketu Spector.



Slika 10: Spektar phthalocyanine mrežice. Na x-osi je vrijeme proleta iona izraženo u kanalima, dok je na y-osi broj detektiranih događaja u vremenskom intervalu od 2.5 minute. Prikazani su vrhovi koji odgovaraju vodik ^1H i ^2H te natriju ^{23}Na , pomoću kojih je napravljena kalibracija vremenske osi. Crveno područje označava broj kanala oko 8332, odnosno nakon kalibracije $m/z = 575.1$.

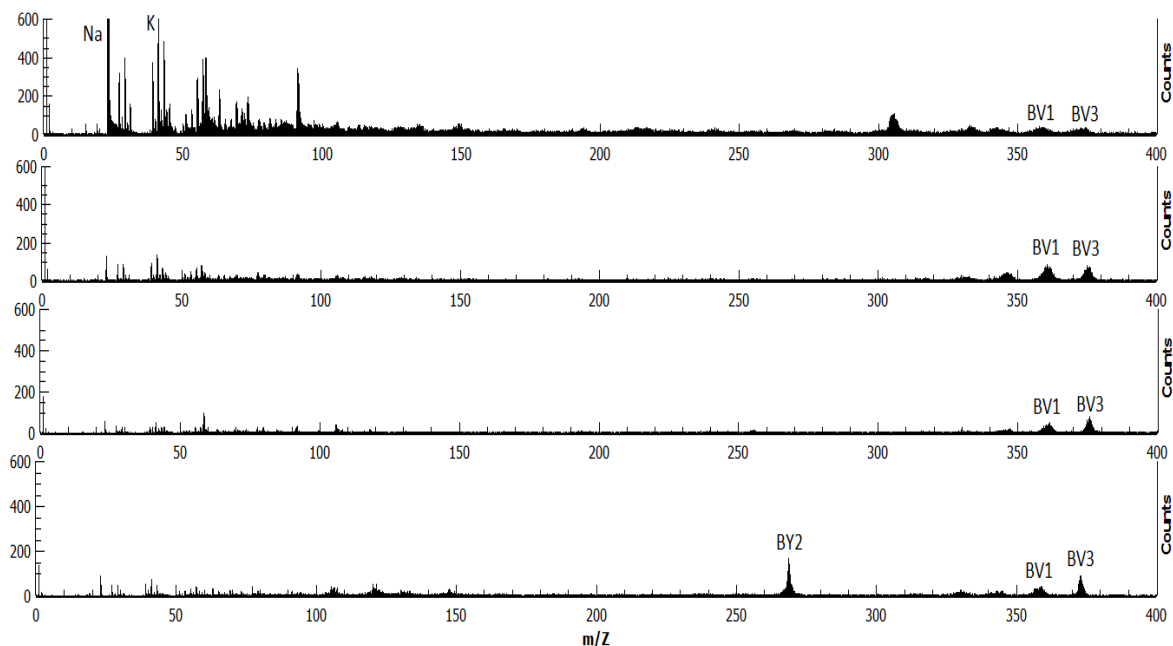
Poznavajući masu molekule phthalocyanine ($m/z = 575.1$), napravljena je 2D mapa u programskom paketu Spector, te slika površine koristeći MSiReader u Matlabu, što je prikazano na slici 11. Vidljiv je oblik mrežice, odnosno sličan oblik kao na slici 9.



Slika 11: Prikaz 2D mape dobivene identificiranjem vrha u spektru sa slike 10 koji odgovara phthalocyanine ($m/z = 575.1$). Lijevo: koristio se Spector. Desno: koristio se MSiReader u Matlabu.

4.1 Uzorak tinti na papiru

Mjerila su se tri sjecišta tinti i čisti papir (slika 8) u vremenskom intervalu od 60 minuta. Skenirala se površina od $640 \times 770 \mu\text{m}^2$. Pomoću programskog paketa Spector dobiveni su spektri tri sjecišta tinti i čistog papira, a usporedbom spektara sjecišta tinti sa spektrom čistog papira u programskom paketu mMass identificirani su spojevi karakteristični za sve četiri tinte, što je vidljivo u tablici 1 te na slici 12. Treba napomenuti da su se iz spektra prvog sjecišta (tinte 1 i 2) prvo izvukli spektri pojedine tinte tako da su se iz 2D mape označila područja koja sigurno pripadaju pojedinoj tinti. Zatim su se dobivena dva spektra usporedila sa spektrom čistog papira. Isti postupak je napravljen za druga dva sjecišta radi identifikacije tinti 3 i 4.



Slika 12: Spektri tinti dobiveni nakon opisane analize u daljnjem testu. Spektri su poredani tako da je gornji spektar tinte 1, idući tinte 2, pa tinte 3, a donji spektar pripada tinti 4. Prikazani su identificirani spojevi za svaku tintu, s tim da treba napomenuti da je kod tinte 1 primijećena velika količina natrija (detektirano je oko 6000 događaja, a u spektru je skala do 600 događaja) i kalija. Grafovi su uređeni u programskom paketu QtiPlot^[10].

Tablica 1: Identificirani spojevi (s CI imenom¹) nakon usporedbe spektara tinti sa spektrom čistog papira te tintu u kojima su spojevi pronađeni. Podaci preuzeti iz [1].

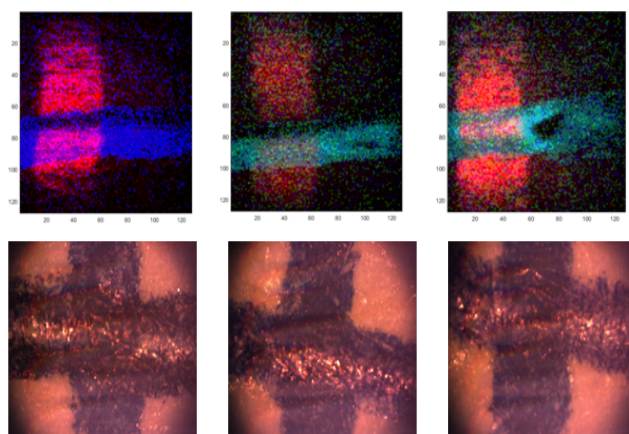
CI ime	Ime spoja	m/z	Tinta
Basic Yellow 2	Auramine O	268.2	4.
Basic Violet 1	Methyl Violet 6B	358.2	1. 2. 3. 4.
Basic Violet 3	Methyl Violet 10B	372.2	1. 2. 3. 4.

Pomoću MSiReader-a u Matlab-u dobivene su slike površine, na način da su se izdvojili spojevi karakteristični za svaku tintu. Na primjer, za tintu 2 su korišteni spojevi BV1 i BV3, dok je za tintu 1 korišten natrij s obzirom na to da ima izrazito veću količinu natrija nego ostale tri tinte. Iz tog razloga se može razlikovati tinta 1 od ostale tri, što je bitno za analizu, jer tinta 1 presijeca ostale tri tinte. Dobivene slike su prikazane na slici 13, s tim da treba napomenuti da vertikalna linija odgovara tinti 1, a horizontalne linije odgovaraju tintama 2, 3 i 4. Procjenom golog oka slike 13, zaključeno je da je prvo nanosena tinta 1, a onda tinte 2, 3 i 4. Isto se vidi i u donjem redu slika koje su dobivene mikroskopom i kamerom.

Usporedba rezultata s rezultatima drugih grupa uključenih u COST projekt

Laboratoriji uključeni u COST projekt dobili su iste rezultate koristeći razne druge analitičke metode, odnosno zaključak da je tinta 1 prva nanosena na podlogu, a onda ostale tri. Ipak, ispostavilo se da je zapravo obrnuto: prvo su nanosene tinte 2, 3 i 4,

¹CI predstavlja naziv za bojni indeks (eng. colour index)



Slika 13: Prikaz površine sjecišta tinti dobivene pomoću MSiReader-a u Matlab-u (gornji red), odnosno pomoću mikroskopa i kamere (donji red). S lijeva na desno: sjecište tinti 1 i 4; sjecište tinti 1 i 3; sjecište tinti 1 i 2. Crvenom bojom je označen natrij ($m/z = 23$), dok su plavom bojom označeni BV1 ($m/z = 358.2$), BV3 ($m/z = 372.2$) i BY2 ($m/z = 268.2$).

a onda tinta 1. Ono što se nije uzelo u obzir prilikom mjerenja su vrste tinti (koje se ni nisu znale) pa time i njihova svojstva.

Tinte 2, 3 i 4 su bile ballpoint tinte, koje su mješavina organskih i anorganskih boja (topljive u vodi) i pigmentata (netopljivi u vodi), otapala, smole, sredstva za sušenje, lubrikanata i mnogih drugih sastojaka. Organski sastojci su osjetljivi na fragmentaciju,

stoga ih je moguće identificirati MeV SIMS metodom, kao npr. Basic Violet 3.

Tinta 1 je bila gell tinta (rollerball tinta), kod koje je pigment suspendiran u vodenastom gelu. Glavna razlika između ballpoint i gell tinti je u tome što gell tinte sadrže kisele boje za razliku od ballpoint tinti koje sadrže osnovne boje. Riječ je o gustoj i neprozirnoj tinti, koja se vidi jasnije od ballpoint tinti, a treba napomenuti da gell tinta prodire u papir do većih dubina od ballpoint tinti, stoga je lako moguće da se je tinta 1 upila kroz neravnu strukturu papira i već nanese tinte 2,3 i 4 ostavljajući njih na površini.

4.2 Uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici

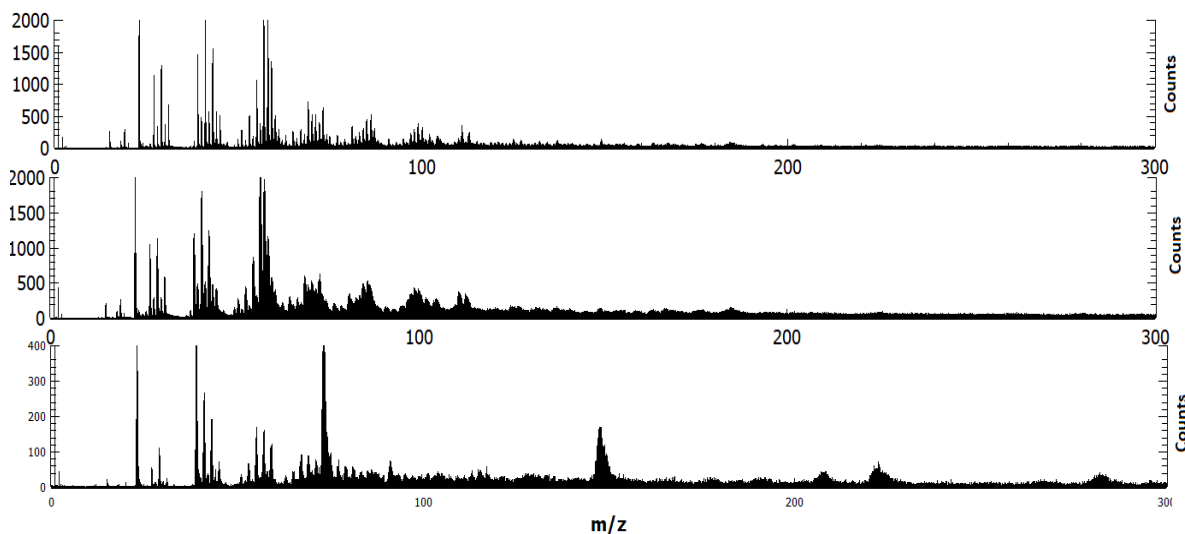
Mjerali su se uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici u vremenskom intervalu od 30 minuta. Skenirala se površina od $640 \times 770 \mu\text{m}^2$. Uz krv, mjerili su se i spektri pojedine podloge radi usporedbe spektara krvi sa spektrom podloge na kojoj se nalazi, što se radilo u programskom paketu mMass. Nakon toga su identificirani karakteristični spojevi u krvi, što je vidljivo u tablici 2, dok su na slici 14 vidljivi spektri krvi na pojedinoj podlozi. Osim tih spojeva, u krvi su bili prisutni i natrij, kalij, željezo i drugi elementi.

Iz tablice je vidljivo da su se neki spojevi, kao npr. fragmenti prolina i lipida, ponavljali u sva tri mjerenja, dok su se neki pojavili samo pri jednom mjerenju. Uzrok tome može biti podloga, ali MeV SIMS metoda je dala rezultate koji potvrđuju da je riječ o krvi, odnosno, dobili su se spojevi pomoću kojih se može identificirati krv. Treba napomenuti da su sve tri podloge izolatori, što može utjecati na rezultate.

S obzirom na to da su karakteristični spojevi u krvi dobiveni u maloj količini u spektrima, 2D mapa

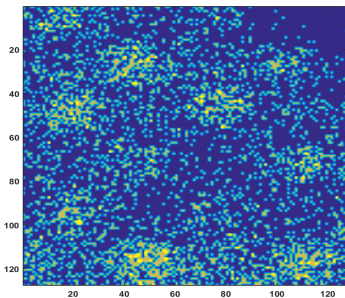
Tablica 2: Identificirani (karakteristični) spojevi u krvi dobiveni mjerenjem uzorka krvi na papiru, tkanini i plastici. Podaci preuzeti iz [11]. Iznosi omjera m/z dobiveni su pomoću programskog paketa mMass.

Ime spoja	Kemijska formula	m/z
Krv na papiru		
fragment prolina	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$	70.3
fragment amino-kiseline Gly ili Val	-	72.2
lisin	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$	84.2
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$	86.3
natrij-kalijev klorid	NaK^{37}Cl	98.2
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}$	102.2
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}$	104.1
fragment histidina	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3$	110.4
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{PO}_4\text{N}$	184.9
Krv na tkanini		
fragment prolina	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$	70.3
fragment amino-kiseline Gly ili Val	-	72.2
lisin	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$	84.3
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$	86.5
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}$	104.3
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{18}\text{N}_3$	110.3
fenilalanin	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$	120.4
fragment lipida	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{PO}_4\text{N}$	185.2
Krv na plastici		
natrijev klorid	$\text{Na}_2^{35}\text{Cl}$	80.9
lisin	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$	84.3
natrij-kalijev klorid	NaK^{35}Cl	96.2
kontaminant PDMS-a (polidimetilsiloksan)	$\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}$	147.4
kontaminant PDMS-a	$\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{H}_3$	207.0
fragment lipida	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NPO}_3$	208.3
kontaminant PDMS-a	$\text{Si}_3\text{C}_7\text{H}_{21}\text{H}_2$	222.3
oleinska kiselina	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$	281.9



Slika 14: Spektri krvi dobiveni nakon opisane analize u testu. Spektri su poredani tako da je gornji spektar krvi na papiru, idući krv na tkanini, a donji spektar pripada krvi na plastici. Grafovi su uređeni u programskom paketu QtiPlot.

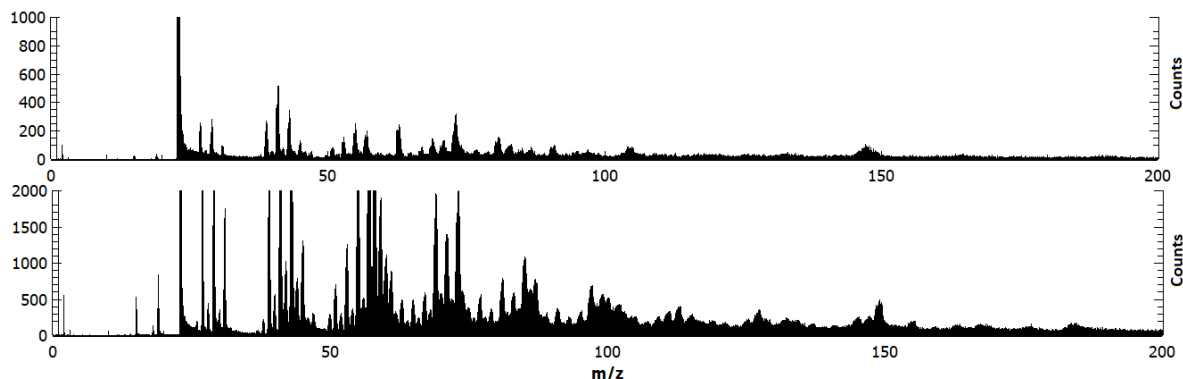
je napravljena mapiranjem natrija, koji se u velikoj količini nalazi u krvi (prisutnost soli NaCl u krvi), što je vidljivo na slici 15. Primjećuju se točkaste nakupine natrija, a upravo je na taj način i krv nanosena na podlogu (u ovom slučaju plastika). MeV SIMS metodom određeni su spojevi lakši od $m/z = 300$, a za mapiranje tih spojeva, ali isto tako i identifikaciju nekih težih spojeva, potrebno je duže vrijeme mjerenja (do nekoliko sati).



Slika 15: Prikaz površine uzorka krvi na plastici dobiveno mapiranjem natrija ($m/z = 23$) u programskom paketu Spector.

4.3 Uzorci otiska prsta na papiru i tkanini

Mjerali su se uzorci otiska prsta na papiru i tkanini u vremenskom intervalu od 30 minuta. Skenirala se površina od $640 \times 770 \mu\text{m}^2$. Uz otisak prsta, mjerili su se i spektri pojedine podloge radi usporedbe spektara otiska sa spektrom podloge na kojoj se nalazi, što



Slika 16: Spektri otiska prsta dobiveni nakon opisane analize u testu. Spektri su poredani tako da je gornji spektar otisak na papiru, a donji spektar pripada otisku na tkanini. Grafovi su uređeni u programskom paketu QtiPlot.

5 Zaključak

Pomoću MeV SIMS metode identificirani su karakteristični spojevi za tinte, krv i otisak prsta. Mjerenjem tinti na papiru određena je prisutnost boja BV1 (Basic Violet 1) s $m/z = 358.2$, BV3 (Basic Violet 3) s $m/z = 372.2$ i BY2 (Basic Yellow 2) s $m/z = 268.2$. Napravljena je 2D mapa sjecišta tinti te je određen redoslijed depozicije tinti na papir. Usporedbom rezultata s COST projektom ustanovilo se je da su tinte

se radilo u programskom paketu mMass. Nakon toga identificirani su karakteristični spojevi u otisku prsta, što je vidljivo u tablici 3, dok su na slici 16 vidljivi spektri otiska na pojedinoj podlozi.

Tablica 3: Identificirani (karakteristični) spojevi u otisku prsta dobiveni mjerenjem uzorka otiska prsta na papiru i tkanini. Podaci preuzeti iz [12]. Iznosi omjera m/z su dobiveni pomoću programskog paketa mMass.

Ime spoja	Kemijska formula	m/z
Otisak prsta na papiru		
-	-	-
Otisak prsta na tkanini		
glicin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	76.9
alanin	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	90.9
lizin	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	147.2

Kao što je vidljivo iz tablice 3, identificiralo se samo tri spoja karakteristična za otisak prsta (uz njih identificirala se i velika količina natrija, kalija i drugih elemenata). Iz tog razloga MeV SIMS metoda nije dala pouzdane rezultate za prepoznavanje otiska prsta na tkanini, a posebno na papiru, gdje se nije vidjela razlika između spektra čistog papira i spektra otiska prsta na papiru. Zbog toga nije bilo moguće napraviti 2D mapu površine. Treba napomenuti da nitko od laboratorija uključenih u ovaj projekt nije dobio nikakve rezultate za otiske prstiju ni na jednom mediju. Može se zaključiti da su uzorci loše pripremljeni i da količina materijala u otisku nije bila dostatna za korištene metode.

pokazano da ako se radi samo o ballpoint tintama redosljed depozicije se može pouzdano odrediti pomoću MeV SIMS metode. Mjerenjem krvi na papiru, tkanini i plastici identificirani su karakteristični spojevi za krv: fragmenti prolina (C_4H_8N) i lipida ($C_5H_{12}N$, $C_5H_{12}NO$, $C_5H_{14}NO$, $C_5H_{15}PO_4N$), fragmenti aminokiselina Gly ili Val, fenilalanin ($C_8H_{10}N$), soli natrija ($Na_2^{35}Cl$ i $NaK^{35}Cl$) i kontaminanti PDMS-a. Napravljena je 2D mapa uzorka krvi na plastici gdje je vidljivo kako je krv isprintana na podlogu, ali zbog male statistike karakterističnih spojeva, mapa je napravljena izdvajanjem natrija ($m/z = 23$) kojeg ima u maloj količini u plastici. Analizom otiska prsta na papiru i tkanini identificirana su samo tri spoja: glicin ($C_2H_5NO_2$), alanin ($C_3H_7NO_2$) i lizin ($C_6H_{14}N_2O_2$), a zbog malog broja događaja nije bilo moguće napraviti 2D mapu. Duljim mjerenjem (više sati) moguće je dobiti bolju statistiku događaja, a time i mogućnost 2D mapiranja. MeV SIMS metoda je površinska metoda primjenjiva u forenzici zbog male destruktivnosti i mogućnosti identifikacije spojeva koji su karakteristični u pojedinom materijalu te određivanja redosljeda depozicije, s tim da se u obzir trebaju uzeti svojstva materijala. Također, ionski snop kojim se skenira površina, treba imati dovoljno veliku energiju radi identifikacije težih iona (molekulskih ili fragmenata).

Zahvale

Seminarski rad je izrađen u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković. Posebno bih se zahvalio mentorici Ivi Bogdanović Radović na uključenju u projekt i savjetima prilikom analize rezultata. Zahvalio bih se Zdravku Siketiću na pomoći prilikom izrada 2D mapa.

Literatura

- [1] Mason Courtney Malloy: Forensic investigation of optically similar intersecting ink lines on paper using MeV heavy ion secondary ion mass spectrometry, ERASMUS+ project report
- [2] I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, D. Jembrih-Simbürger, N. Marković, M. Anghelone, V. Stoytshew, M. Jakšić: Identification and imaging of modern

paints using Secondary Ion Mass Spectrometry with MeV ions, NIMB 406 (2017) 296

- [3] M. Mason, I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, M. Jakšić: Determination of deposition order of blue ballpoint pen lines by MeV Secondary Ion Mass Spectrometry, Forensic Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.10.004>

- [4] Internetska stranica Instituta Ruđer Bošković, Laboratorij za interakcije ionskih snopova: <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-interakcije-ionskih-snopova>

- [5] T. Tadić, I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, D. D. Cosic, N. Skukan, M. Jakšić, J. Matsuo: Development of a TOF SIMS setup at the Zagreb heavy ion microbeam facility, NIMB 332 (2014) 234-237

- [6] M. Bogovac, D. Cosic: Spector, verzija 2.3.2, 2017

- [7] G. Robichaud, K. P. Garrard: MSiReader, verzija 0.06, North Carolina state University, Raleigh, NC, 2012

- [8] MathWorks, Inc.: Matlab, verzija 8.5.0.197613, 2015

- [9] Martin Strohm: mMass - Open Source Mass Spectrometry Tool, verzija 5.5.0, 2005-2013

- [10] Ion Vasilief: QtiPlot, verzija 0.9.8.9 svn 2288, CMI - Universitet Utrecht, 2004-2011

- [11] J. C. Vickermann, D. Briggs: ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications, 2013

- [12] M. Bailey, E. C. Randall, C. Costa, T. Salter, A. M. Race, M. de Puit, M. Koeberg, M. Baumert, J. Bunch: Analysis of Urine, Oral fluid and Fingerprints by Liquid Extraction Surface Analysis Coupled to High Resolution MS and MS/MS - Opportunities for Forensic and Biomedical Science, Analytical Methods, Volume 1, Number 1 (2013) 1-16