



ANALIZE MASENOM SPEKTROMETRIJOM SEKUNDARNIH MOLEKULARNIH IONA ZA PRIMJENE U FORENZICI

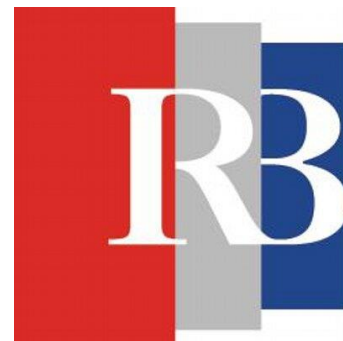
Marko Crnac

Fizički odsjek, PMF

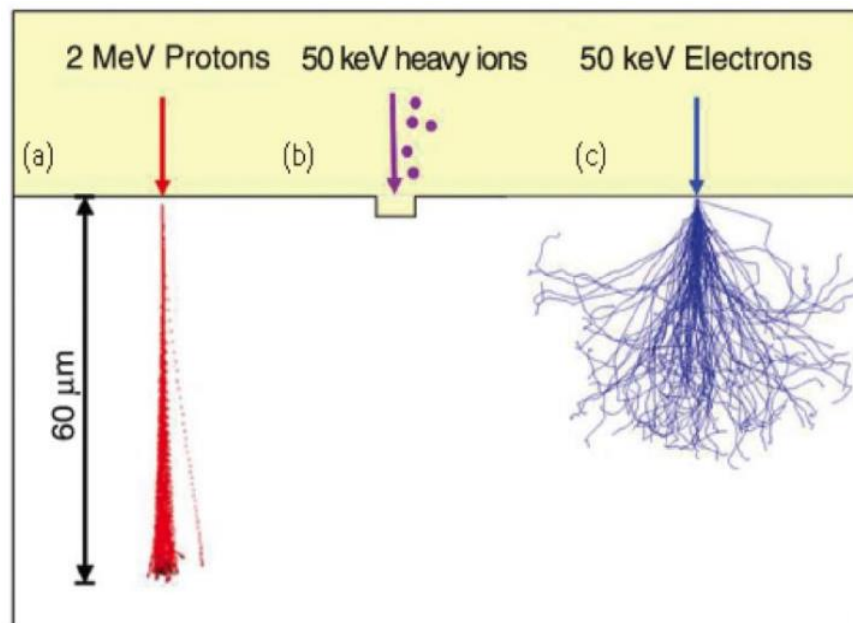
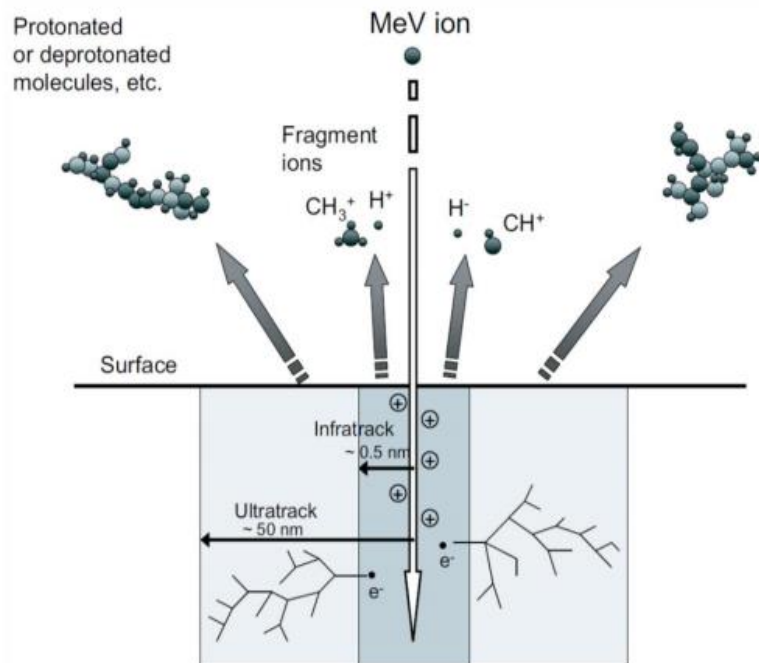
Mentor: dr. sc. Iva Bogdanović Radović
Laboratorij za interakcije ionskih snopova
Institut Ruđer Bošković

MOTIVACIJA

- MeV SIMS (eng. Secondary ion mass spectrometry)
- Identifikacija i redoslijed depozicije– primjena u forenzici
- COST (European cooperation for science and technology) – MULTI-modal Imaging of FOREnsic SciEnce Evidence tools for Forensic Science



MEV SIMS

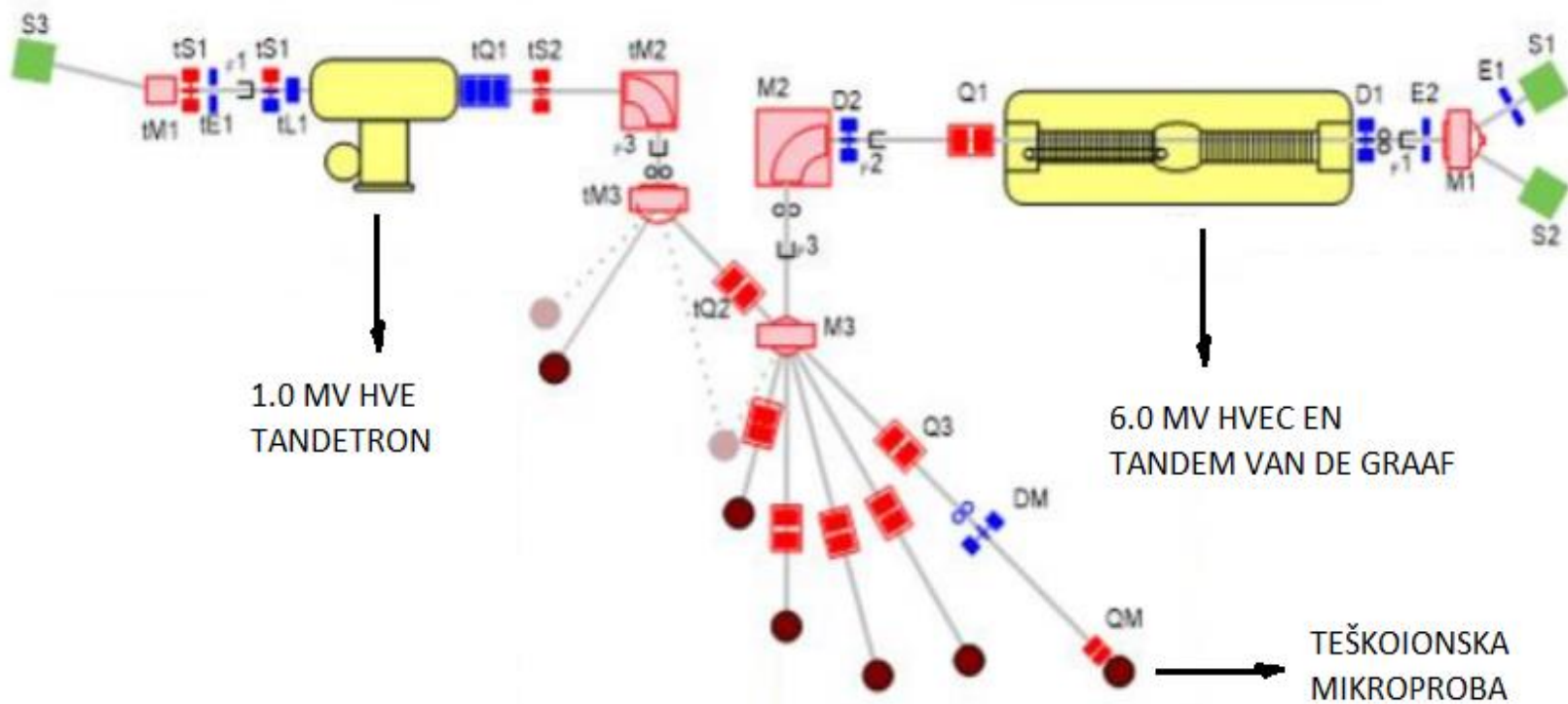


Shematski prikaz sekundarne ionizacije u materijalu.

Usporedba prolaska ionskih snopova.

- određivanje molekularnog sastava organskih uzoraka
- dominantna elektronska zaustavna moć
- površinska metoda

EKSPERIMENTALNI POSTAV I OPIS MJERENJA

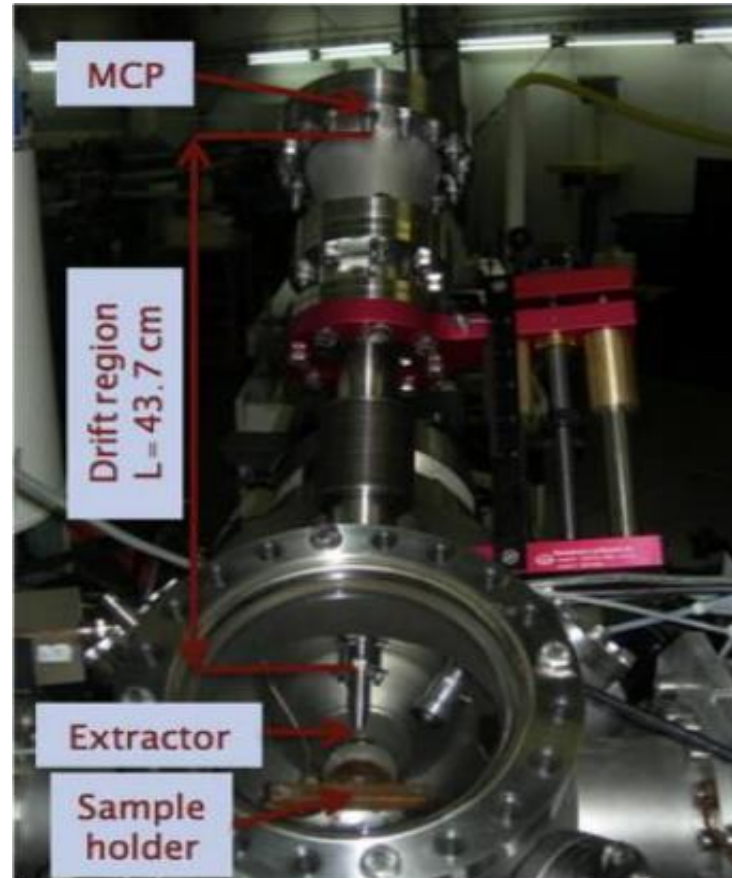


Skica Laboratorija za interakcije ionskih
snopova Instituta Ruđer Bošković

EKSPERIMENTALNI POSTAV I OPIS MJERENJA



Akceleratori u laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković

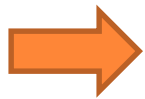


Teškoionska mikroproba
• Ioni Si^{4+} energije 8 MeV

EKSPERIMENTALNI POSTAV I OPIS MJERENJA

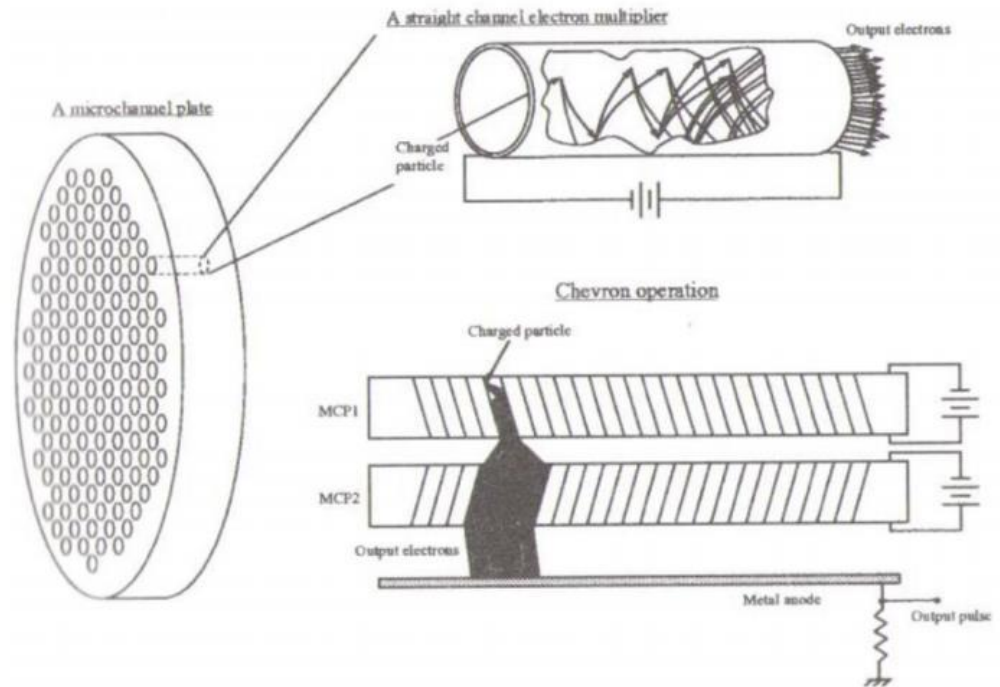
- TOF (time of flight) spektrometar

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



$$m \sim t^2$$

$$\frac{m}{z} = a_0 + a_1t + a_2t^2$$



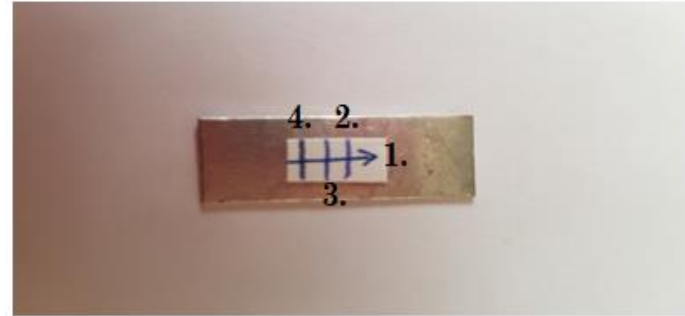
Shema MCP (eng. microchannel plate) detektora i demonstracija pojačanja impulsa u detektoru.

EKSPERIMENTALNI POSTAV I OPIS MJERENJA

• Uzorci za mjerenje:

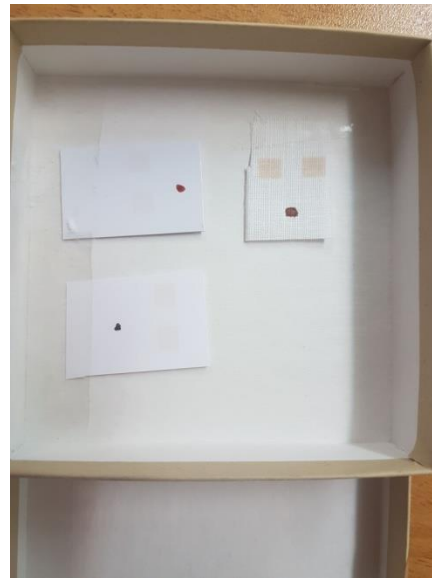
a) Uzorak tinti na papiru.
Pripremljeno na
Sveučilištu Porto,
Portugal.

a)



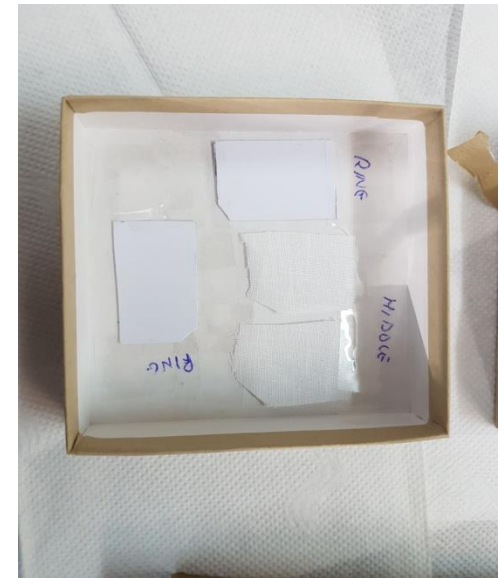
b) Uzorci krvi na papiru,
tkanini i plastici.
Pripremljeno na TU Beč.

b)

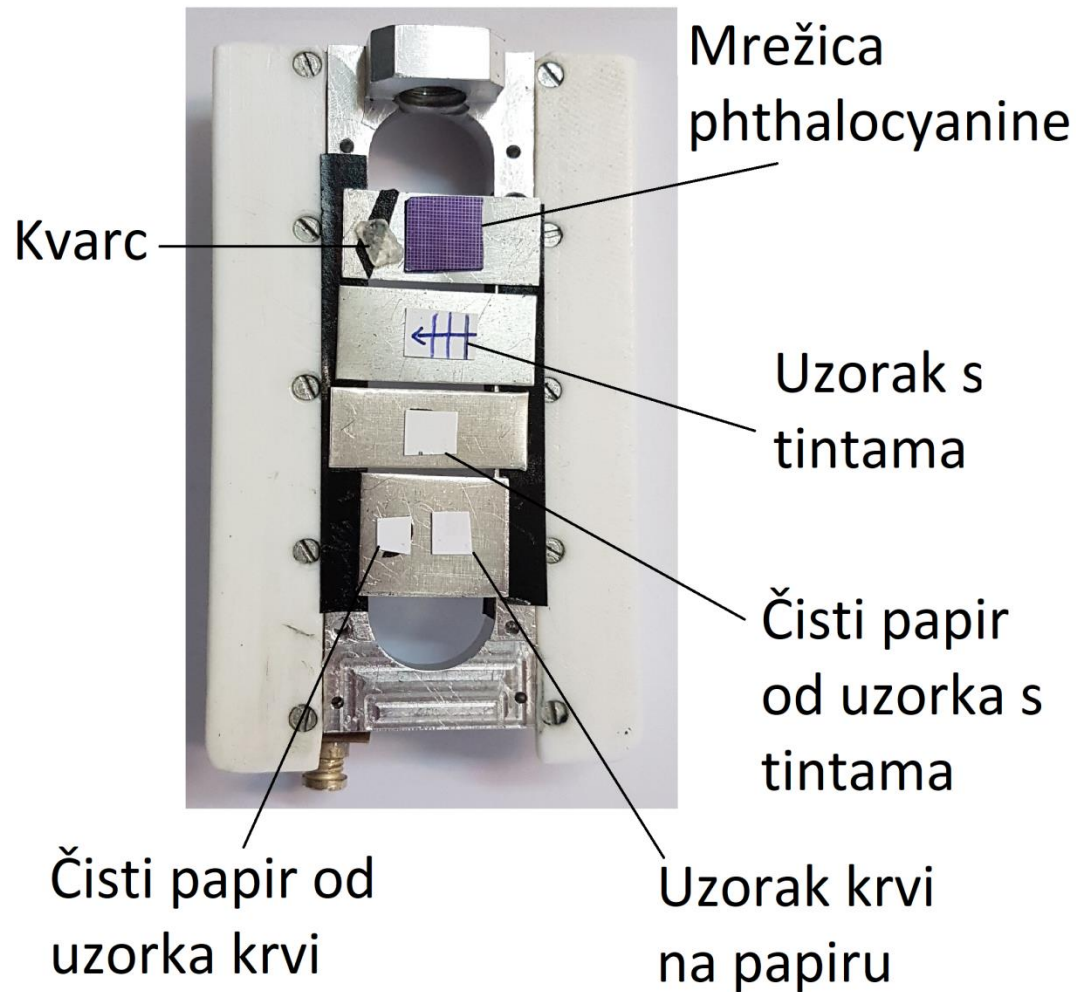


c) Uzorci otiska prsta na
papiru i tkanini.
Pripremljeno na
Sveučilištu Sheffield, UK.

c)



EKSPERIMENTALNI POSTAV I OPIS MJERENJA



Uzorci pripremljeni za mjerenje

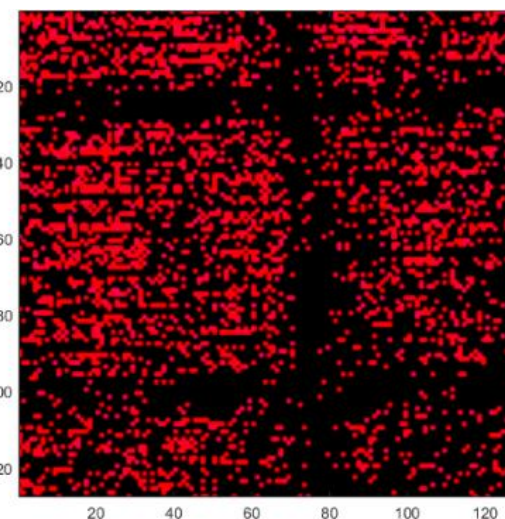
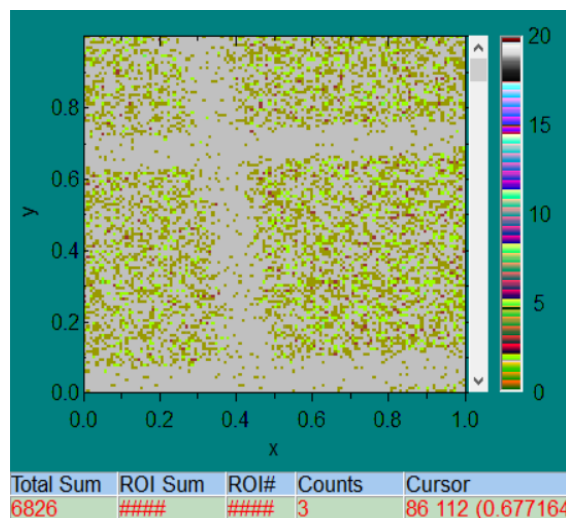
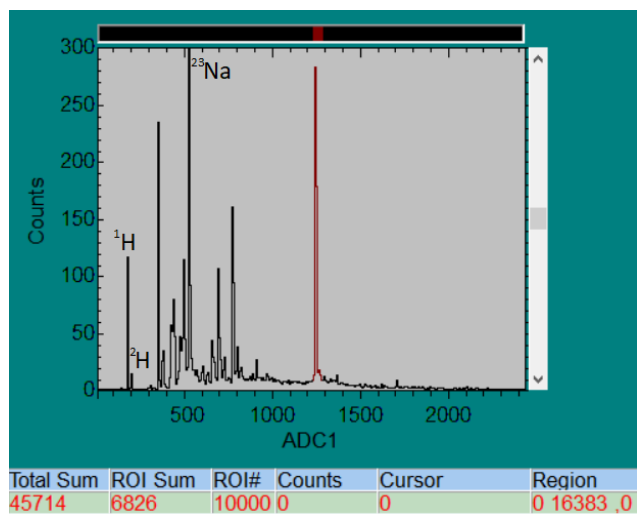
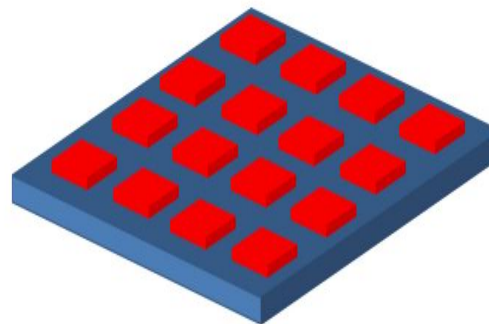
EKSPERIMENTALNI POSTAV I OPIS MJERENJA

- Mjerenje MeV SIMS metodom i sakupljanje rezultata u obliku spektra pomoću programskog paketa Spector
- Identifikacija – pomoću programskog paketa mMass
- Redoslijed depozicije – mapiranje pomoću identificiranih spojeva u tintama
 - slike sjecišta pomoću MSiReader-a u Matlab-u
- Slike površine – mapiranje pomoću identificiranih spojeva u krvi i znoju (otisak prsta)

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- pronalaženje i fokusiranje snopa

➔ kvarc i mrežica phthalocyanine
(55 linija/inch, odnosno 21.65 linija/cm)
s $m/z = 575.1$



Spektar phthalocyanine mrežice

Prikaz 2D mape dobivene mapiranjem $m/z = 575.1$. Lijevo: koristio se Spector. Desno: koristio se MSiReader u Matlab-u

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

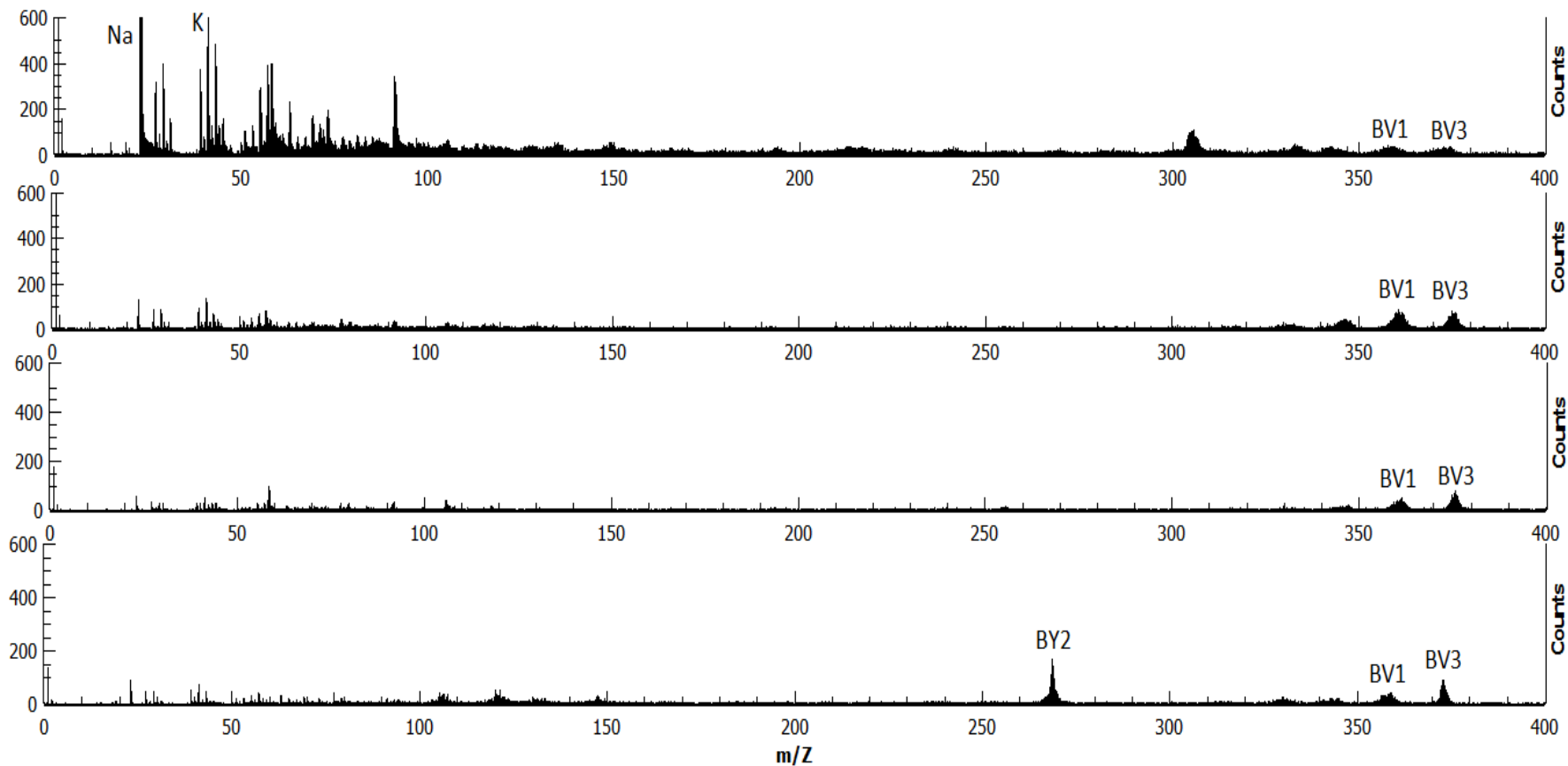
- Uzorak tinti na papiru:
 - mjerila su se tri sjecišta tinti i čisti papir
 - identifikacija spojeva karakteristični za tinte
 - 2D mape pomoću MSiReader-a u Matlab-u

Identificirani spojevi (s CI imenom) nakon usporedbe spektara tinti sa spektrom čistog papira te tinte u kojima su spojevi pronađeni.

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.

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

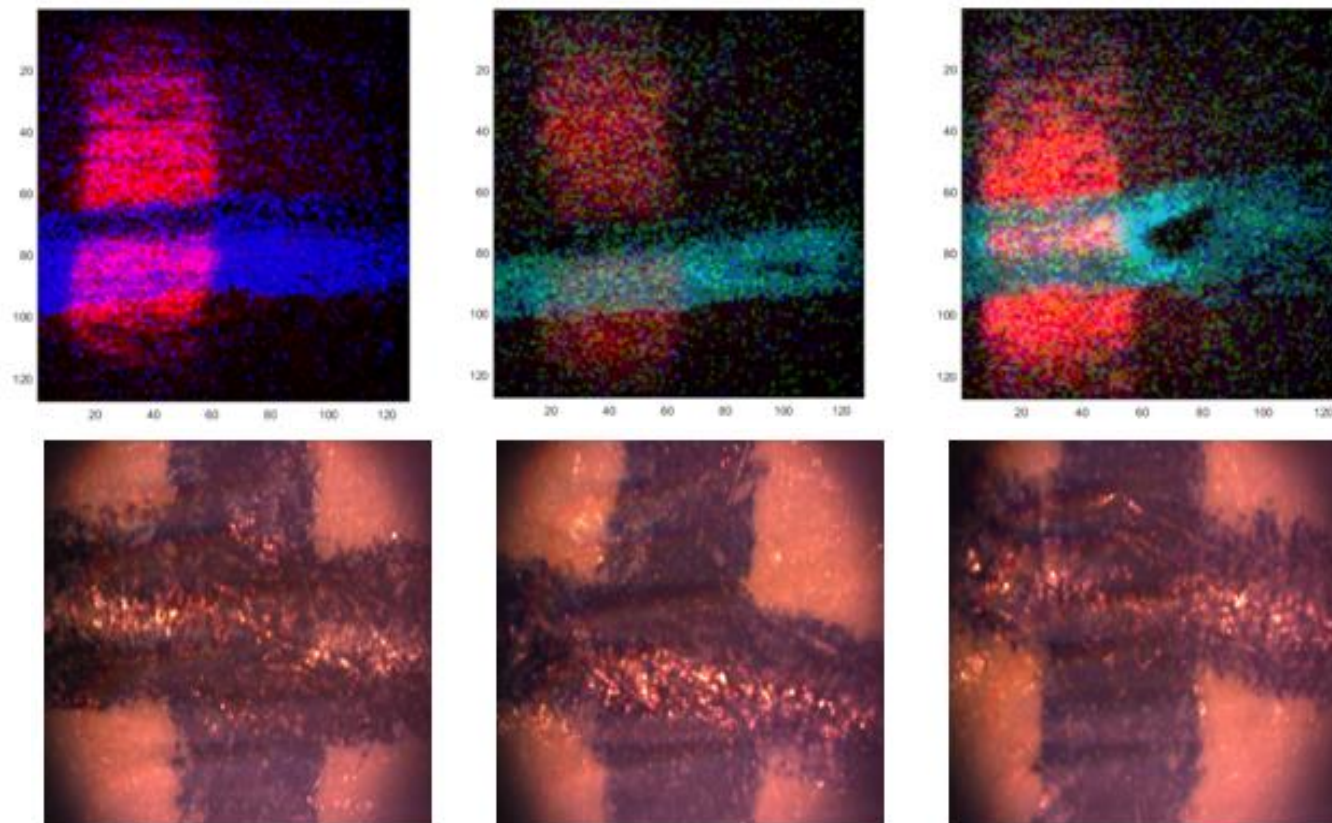
- Uzorak tinti na papiru:



Spektri tinti poredani tako da je gornji spektar tinte 1, idući tinte 2, pa tinte 3, a donji spektar pripada tinti 4.

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorak tinti na papiru:



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 ($m/z = 268.2$).

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorak tinti na papiru:
 - redosljed depozicije tinti: prvo je nanescna tinta 1 (vertikalna linija na slikama), a onda tinte 2, 3 i 4 (horizontalne linije na slikama)
 - usporedba rezultata s rezultatima drugih grupa uključenih u COST projekt:
 - ➔ isti rezultati koristeći druge analitičke metode

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorak tinti na papiru:

- redoslijed depozicije tinti: prvo je nanescna tinta 1 (vertikalna linija na slikama), a onda tinte 2, 3 i 4 (horizontalne linije na slikama)

- usporedba rezultata s rezultatima drugih grupa uključenih u COST projekt:

➔ isti rezultati koristeći druge analitičke metode

- zapravo: prvo su nanescne tinte 2, 3 i 4, a onda tinta 1 !

➔ Nisu se uzeli u obzir svojstva tinti:

- tinte 2, 3 i 4: ballpoint tinta

- tinta 1: rollerball (gell) tinta ➔ prodiru u papir do većih dubina od ballpoint tinti

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici:
 - mjerjenje krvi na tri različite podloge te mjerjenje spektara papira, tkanine i plastike
 - Identifikacija spojeva karakterističnih za krv
 - 2D mapa pomoću Spector-a

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici:

Identificirani (karakteristični) spojevi u krvi dobiveni mjerenjem uzorla krvi na tri različite podloge

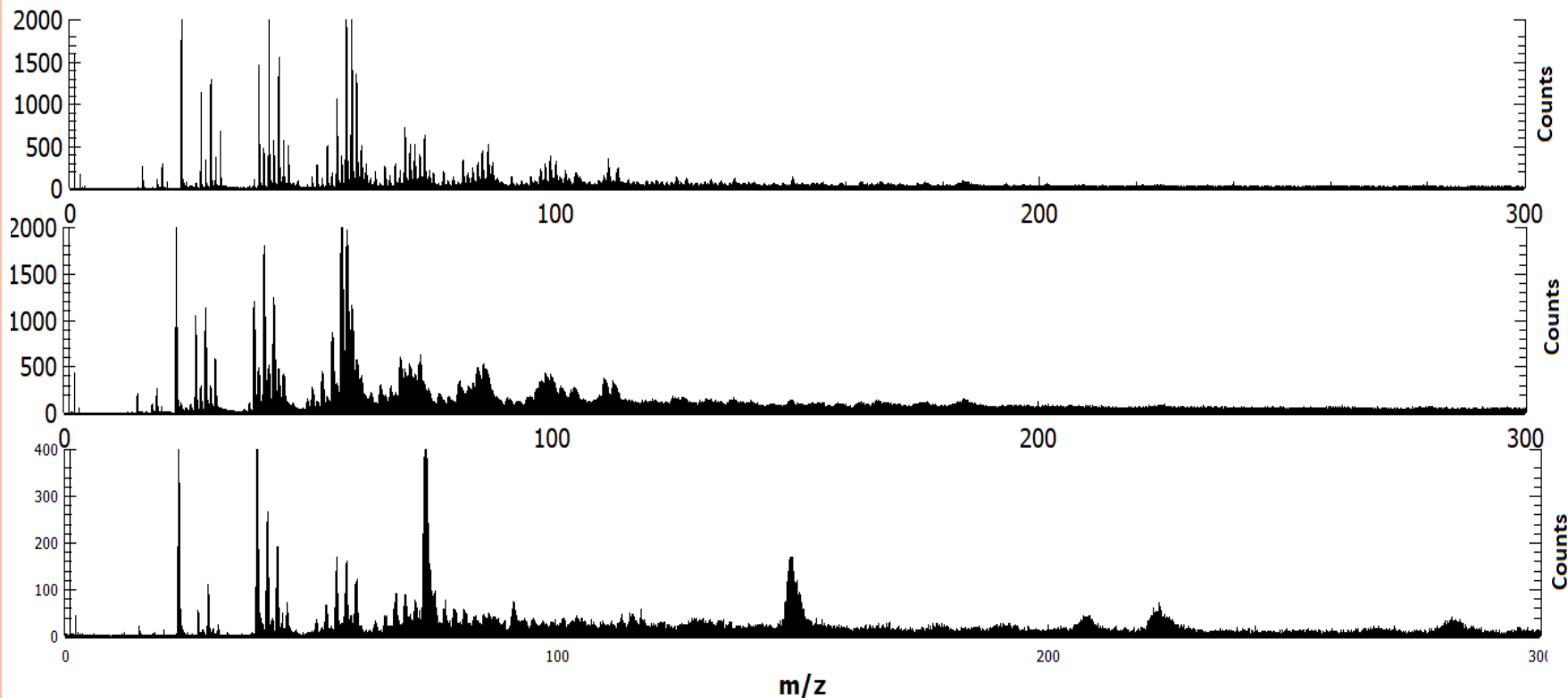
Ime spoja	Kemijska formula	<i>m/z</i>
Krv na papiru		
fragment prolina	C ₄ H ₈ N	70.3
fragment amino-kiseline Gly ili Val	-	72.2
lisin	C ₅ H ₁₀ N	84.2
fragment lipida	C ₅ H ₁₂ N	86.3
natrij-kalijev klorid	NaK ³⁷ Cl	98.2
fragment lipida	C ₅ H ₁₂ NO	102.2
fragment lipida	C ₅ H ₁₄ NO	104.1
fragment histidina	C ₅ H ₈ N ₃	110.4
fragment lipida	C ₅ H ₁₅ PO ₄ N	184.9

Krv na tkanini		
fragment prolina	C ₄ H ₈ N	70.3
fragment amino-kiseline Gly ili Val	-	72.2
lisin	C ₅ H ₁₀ N	84.3
fragment lipida	C ₅ H ₁₂ N	86.5
fragment lipida	C ₅ H ₁₄ NO	104.3
fragment lipida	C ₅ H ₁₈ N ₃	110.3
fenilananin	C ₈ H ₁₀ N	120.4
fragment lipida	C ₅ H ₁₅ PO ₄ N	185.2

Ime spoja	Kemijska formula	<i>m/z</i>
Krv na plastici		
natrijev klorid	Na ₂ ³⁵ Cl	80.9
lisin	C ₅ H ₁₀ N	84.3
natrij-kalijev klorid	NaK ³⁵ Cl	96.2
kontaminant PDMS-a (polidimetilsiloksan)	Si ₂ C ₅ H ₁₅ O	147.4
kontaminant PDMS-a	Si ₃ C ₅ H ₁₅ H ₃	207.0
fragment lipida	C ₈ H ₁₉ NPO ₃	208.3
kontaminant PDMS-a	Si ₃ C ₇ H ₂₁ H ₂	222.3
oleinska kiselina	C ₁₈ H ₃₃ O ₂	281.9

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici:



Spektri krvi poredani tako da je gornji spektar krvi na papiru, idući krvi na tkanini, a donji spektar pripada krvi na plastici.

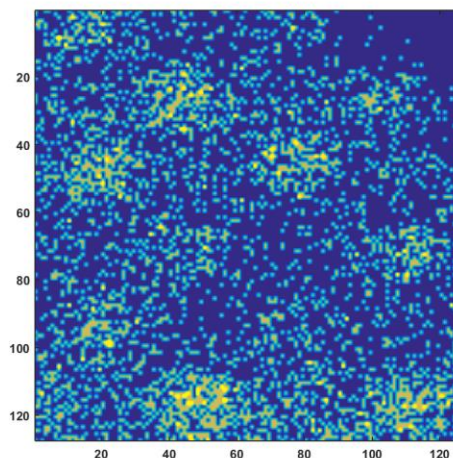
ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorci krvi na papiru, tkanini i plastici:

-mjerjenje uzorka krvi na tri različite podloge te mjerjenje spektara papira, tkanine i plastike

-Identifikacija spojeva karakterističnih za krv

-2D mapa pomoću Spector-a →



Prikaz površine uzorka krvi na plastici dobiveno mapiranjem natrija ($m/z = 23$) u Spector-u

- za mapiranje drugih spojeva potrebno je duže vrijeme mjerenja (do nekoliko sati)

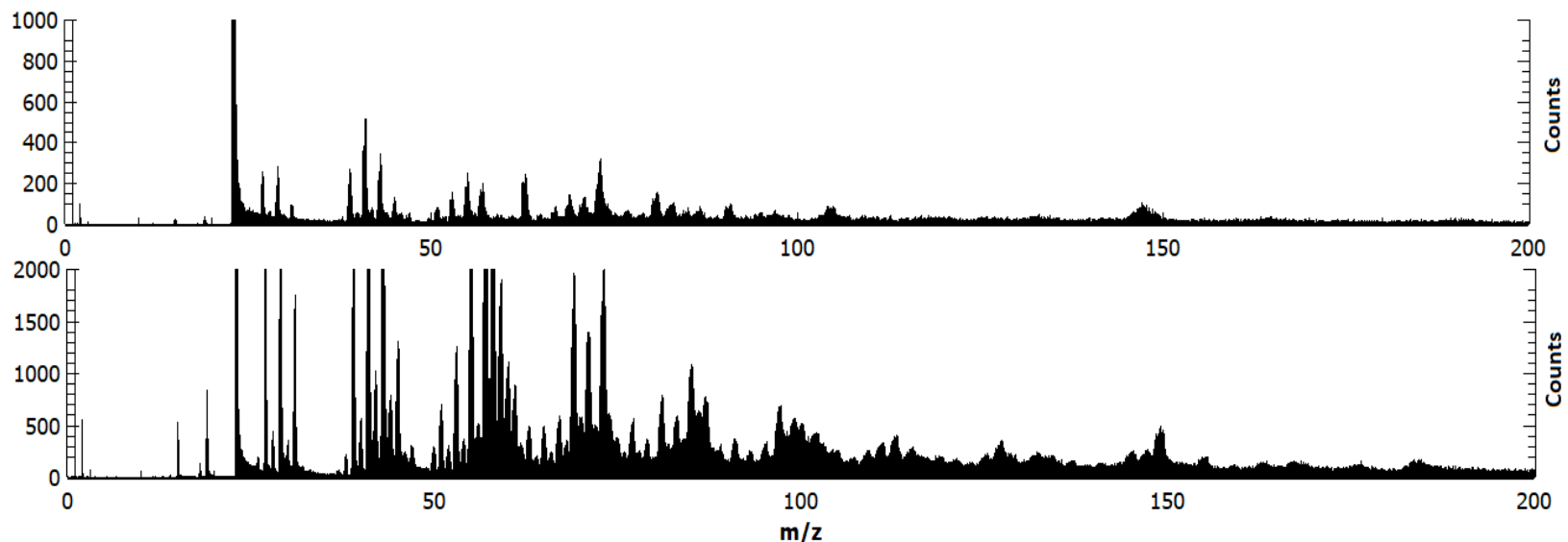
ANALIZA REZULTATA MJERENJA

- Uzorci otiska prsta na papiru i tkanini : Identificirani (karakteristični) spojevi u znoj (otisak prsta)

-mjerjenje uzorka otiska prsta na dvije različite podloge

- identifikacija spojeva karakterističnih za znoj (otisak prsta)

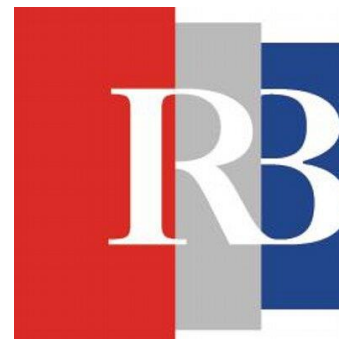
Ime spoja	Kemijska formula	m/z
Otisak prsta na papiru		
-	-	-
Otisak prsta na tkanini		
glicin	$C_2H_5NO_2$	76.9
alanin	$C_3H_7NO_2$	90.9
lizin	$C_6H_{14}N_2O_2$	147.2



Spektri otiska prsta poredani tako da je gornji spektar otisak prsta na papiru, a donji otisak prsta na tkanini.

ZAKLJUČAK

- MeV SIMS metodom može se odrediti identifikacija spojeva malih masa
- Moguće je odrediti redoslijed depozicije tinti (s tim da u obzir treba uzeti svojstva materijala koji se proučava)
- Primjenjivo u forenzici uz ograničenja (vremenski kratka mjerenja, identifikacija spojeva malih masa)



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. Stoytschew, 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. Sketić, 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>

HVALA NA PAŽNJI!