

Lézerindukált plazmaspektrométer és ICP-tömegspektrométer alkalmazása kriminalisztikai vizsgálatokban

STADLER Tamás,¹ ZIHNÉ dr. Perényi Katalin,² BOZÓ Csaba,³ MOLNÁR Andrea,⁴ SZOLDÁN Zsolt,⁵ VÖRÖS Tamás⁶

A korszerű elemanalitikai technikák alkalmazása a kriminalisztikai anyagvizsgálatban egyre hangsúlyosabb szerephez jut. A Nemzeti Szakértői és Kutató Központban 2021-ben üzembe helyezett lézerindukált plazmaspektrométerrel (LIBS) és induktív csatolású plazma-tömegspektrométerrel (ICP-MS) talajon, építőanyagban, üvegen, festéken, ragasztószalagon és biológiai anyagmaradványokon végzett vizsgálatok bizonyították a módszer használhatóságát az azonosító és összehasonlító vizsgálatokban. A nagy érzékenységű tömegspektrométeres nyomelem-analízis a korábban rendelkezésre álló módszereinkhez képest pontosabb vizsgálatot tesz lehetővé. A lézerablációs mintabevitelrel az egyes mintarészletek, míg oldatos feltárással a teljes minta anyagának átlagos elemi (izotópos) összetétele mérhető. Tanulmányunkban bemutatjuk a LIBS- és ICP-MS-technikák működésének alapjait, valamint kriminalisztikai alkalmazásukat, az elmúlt években vizsgált eseteken keresztül.

Kulcsszavak: kriminalisztika, mikroanyag-maradvány, elemanalitika, lézerabláció, plazmaspektroszkópia

¹ Igazságügyi geológus szakértő, Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet Ásvány Kőzettani és Botanikai Laboratórium; doktori hallgató, Nemzeti Közszolgálati Egyetem Hadtudományi és Honvédtisztviselőképző Kar, Katonai Műszaki Doktori Iskola, e-mail: stadlert@nszkk.gov.hu

² Vegyész szakügyintéző, Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet Fizikai és Szervetlen Analitikai Osztály, e-mail: zihnepk@nszkk.gov.hu

³ Igazságügyi botanikus szakértő, Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet Ásvány Kőzettani és Botanikai Laboratórium, e-mail: bozocs@nszkk.gov.hu

⁴ Igazságügyi vegyész szakértő, Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet Mikroanyagmaradvány Vizsgáló Osztály, e-mail: molnara@nszkk.gov.hu

⁵ Igazságügyi vegyész és geológus szakértő, igazgató, Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet, e-mail: szoldanzs@nszkk.gov.hu

⁶ Igazságügyi vegyész szakértő, osztályvezető, Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet Fizikai és Szervetlen Analitikai Osztály, e-mail: vorost@nszkk.gov.hu

Bevezetés

A mikroanyag-maradványok vizsgálata a kriminalisztika egyik nagy múltú területe, amely a bűncselekmények elkövetésének módját, az események sorrendiségét segít rekonstruálni. A kriminalisztikában előforduló mikroanyag-maradványok rendkívüli változatossága okán több, különböző analitikai kémiai módszer használatára van szükség, amelyek együttes alkalmazásával lehetőség nyílik az egyes anyagminták és -maradványok biztosabb azonosítására, valamint egymással való összehasonlítására.

A hazai bűncselekményekben biztosított mikroanyag-maradványok zömét a Nemzeti Szakértői és Kutató Központ (NSZKK) Fizikai és Kémiai Szakértői Intézetének vegyész, fizikus, biológus és geológus szakértői vizsgálják. 2021-ben az Intézetben két új nagyműszert – egy lézerindukált plazmaspektrométert (LIBS), valamint egy induktív csatolású plazma-tömegspektrométert (ICP-MS) – helyeztek üzembe. E cikk az új műszerek mérés technikai alapjait és alkalmazási területeit kívánja bemutatni – a vizsgált mikroanyag-maradványok példáin keresztül.

A lézerindukált plazmaspektroszkópia alapjai

Az analitikai kémia egyik jelentős ága az elemanalízis, amelynek célja a mintát alkotó elemek és azok részarányának (koncentrációjának) meghatározása. E célokra különböző klasszikus és műszeres megoldások léteznek, amelyek egyike a lézerindukált plazmaspektroszkópia (angolul *laser-induced breakdown spectroscopy*, LIBS), az optikai spektroszkópiai módszerek családjába tartozó elemanalitikai technika. A módszer alkalmazása során a vizsgálandó minta atomjait gerjesztjük, amelynek hatására a minta fényt bocsát ki. Az emittált (kibocsátott) fény felbontásával, illetve színképelemzésével a minta minőségi és mennyiségi analízise egyaránt megvalósítható.⁷

A LIBS-spektroszkópia esetében a gerjesztés lézersugár segítségével történik: a szilárd halmazállapotú minta egy pontszerűnek tekinthető kis területére impulzusszerűen nagy energiájú lézersugarat bocsátunk, amelynek hatására a megcélzott felületen a minta anyagából mikroplazma keletkezik. A mikroplazma a lézerimpulzus megszűnését követően, a másodperc törtrésze alatt hűlésnek indul. A hűlési folyamat közben a plazmát alkotó ionok és atomok gerjesztett állapotukból alacsonyabb energiájú (normál) állapotukba térnek vissza, aminek során energiafeleslegüket az ultraibolya (UV) – látható fény (VIS) – közeli infravörös (NIR) (körülbelül 200–900 nm) hullámhossztartományban sugározzák ki. A kémiai elemzés (analízis) a kibocsátott fény vizsgálatán alapul.⁸

⁷ DE GIACOMO et al. 2022.

⁸ DWIVEDI et al. 2022.

A LIBS-spektroszkópia a periódusos rendszer – elméletben – összes (gyakorlatban a lítium és az annál nagyobb rendszámú) elemének kimutatására alkalmas technika, amely rendkívül gyors és olcsón üzemeltethető.⁹ Szilárd minták minimális előkészítési eljárás vagy annak elmaradása esetén is vizsgálhatók. A minta alkotóinak kimutatási határa átlagosan 1-30 ppm, ami a főelemek, valamint a mellék- és nyomelemek kimutatására egyaránt alkalmassá teszi a módszert.¹⁰

Hátrányként meg kell említenünk a módszer mikrodestruktív jellegét, a mérési adatok jelentős, 10-20% relatív szórását, valamint a nagyszámú spektrális zavarást (az egyes elemek spektrumvonalainak átfedéseit), amelyek megnehezítik a kiértékelést és az eredmények értelmezését. Fontos továbbá a minták jelentős mátrixhatása, amely leszűkíti a mennyiségileg kiértékelhető mintatípusok körét. Mátrixhatás alatt értjük azokat a mintából eredeztethető zavaró jelenségeket (például a mikroplazmában lévő anyagok kölcsönhatása egymással), amelyek nehezítik a mérési eredmények kiértékelését.

A lézerindukált plazmaspektroszkópia kriminalisztikai célú alkalmazása hazánkban több mint 20 éves múltra tekint vissza.¹¹ A módszer jelenleg is intenzív fejlesztés alatt áll, alkalmazása a forenzikus vizsgálatok¹² mellett azonban számos területen – például a föld- és bolygótudományokban,¹³ környezettudományban,¹⁴ gyártástechnikai ellenőrzésben¹⁵ és a fizikai kutatásokban¹⁶ – napjainkban is jelentős.

Az NSZKK Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet LIBS-spektrométere

Az NSZKK Fizikai és Kémiai Szakértői Intézetben az Applied Spectra cég (USA) J200 Tandem típusú berendezése üzemel, amely egy LIBS-spektrométerből és – a vele részben azonos komponensekből felépülő – lézerablációs egységből áll. Utóbbi komponens ismertetésére cikkünk későbbi részében térünk ki.

A J200 Tandem LIBS-spektrométer gerjesztő forrása egy Nd:YAG szilárdtest-lézer, amely 266 nm hullámhosszú lézersugarat bocsát ki. A lézersugár – végig a zárt készülékben haladva – egy tükrökből és lencséből álló optikai rendszeren keresztül éri el a mintát. A lézersugár és a minta kölcsönhatásának eredményeként keletkező fényt egy másodlagos lencserendszer gyűjti össze és vezeti a felbontást végző spektrométeregységbe. A készülék vezérlése és az adatok kiértékelése számítógéppel történik.

⁹ FERREIRA et al. 2022.

¹⁰ DETALLE–BAI 2022.

¹¹ SZOLDÁN 1998.

¹² GALBÁCS 2022.

¹³ REN–ZHAO–YU 2022.

¹⁴ RIVERA–HERNÁNDEZ et al. 2019.

¹⁵ GIRÓN et al. 2018.

¹⁶ SHABBIR et al. 2022.

A műszer lézersugarával elérhető minimális fókusztávolság 35 μm , aminek köszönhetően körülbelül 50 μm méretű szemcséktől maximum 5 cm átmérőjű darabokig bármilyen szilárd anyag vizsgálható. A készülékkel pont- és vonalmérések egyaránt végezhetőek, valamint – amennyiben a lézersugárral azonos pontban ismétljük a felület gerjesztését – mélységi profil feltérképezése is lehetséges. Ez utóbbi tulajdonság a több, akár néhányszor 10 μm vastagságú rétegekből álló anyagok (például festékbevonatok) vizsgálata során tud hasznos segítséget lenni.

A LIBS-spektrométer a kriminalisztikai anyagminták és -maradványok széles körét képes vizsgálni, amelyek részletes ismertetésére jelen cikk további fejezetei hivatottak.

Az ICP-MS-technika helye a kriminalisztikai elemzésben

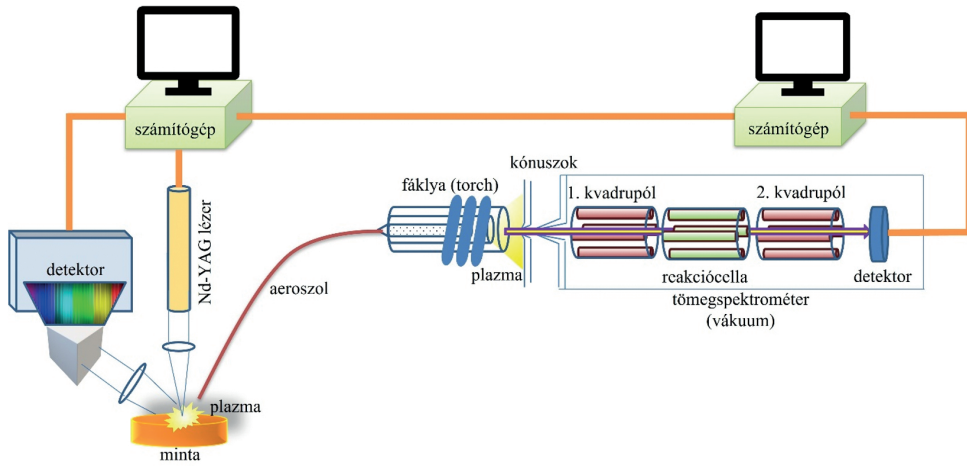
Az előzőekben ismertetett LIBS-spektroszkópia és az NSZKK-ban használt további elemzési módszerek (röntgenfluoreszcens spektroszkópia, elektrongerjesztéses röntgen-mikroanalízis) kimutatási határai a ppm (*parts per million*, $\mu\text{g/g}$), egyes esetekben a ppb (*parts per billion*, ng/g) tartományban mozognak, mennyiségi analízisre pedig csak korlátozottan alkalmasak. A kimutatási határok csökkentése és a pontosabb mennyiségi adatok érdekében szükség volt egy olyan nagyműszer beszerzésére, amely képes az ultranyomelemek kimutatására, valamint a tényleges elemkoncentrációk meghatározására. Ennek érdekében intézetünk egy induktívan csatolt plazma-tömegspektrométert (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) helyezett üzembe, mégpedig az Agilent cég (USA) 8900 triple-quadrupole típusú berendezését.

Az ICP-MS működésének alapjai

Az ICP-MS működésének elve, hogy a mintát nagy hőmérsékletű plazmába vezetve atomizáljuk, majd ionizáljuk, ezt követően az ionokat tömeg/töltés arányuk függvényében szétválasztjuk (szelektáljuk) és mennyiségüket megmérjük.

A fenti folyamatot követve a műszer négy fő komponensből áll, amelyek sorrendben: a mintabeviteli egység, az ICP-fáklya, a kvadrupól analizátor(ok) és a detektor.

A mintabeviteli egység jelen készülék esetén kettős: alapértelmezetten folyadék-minták, oldatok adagolására szolgáló porlasztó végzi a minták műszerbe juttatását, azonban lehetőség van lézerabláció alkalmazására is. Lézerablációs (*laser ablation*, LA) mintabevitel esetén az Applied Spectra J200 Tandem készüléket csővezetéken összekötjük az ICP-MS-szel, majd a LIBS mérésénél használt lézerrendszer segítségével a szilárd mintából kis anyagrétegeket „robbantunk” (ablálunk) ki. Az ablált mintarészletet argon vivőgáz segítségével juttatjuk be az ICP-MS-berendezésbe (lásd 1. ábra).



1. ábra: A LIBS- és az LA-ICP-MS-készülék működésének vázlatos rajza

Forrás: a szerzők szerkesztése

A következő fázisban a minta atomizálódik és ionizálódik: a beporlasztott folyadék, illetőleg vívógáz segítségével bevitt mintaaeroszol az induktívan csatolt plazma- (*inductively coupled plasma*, ICP) fáklyába kerül. Az ICP-fáklyában argon gázt nagyfrekvenciás elektromos tér segítségével ionizálunk, amelynek hatására magas (körülbelül 7000 K) hőmérsékletű plazma képződik. A magas hőmérsékletű plazmában az abba bevezetett minta anyaga is atomizálódik-ionizálódik.

A következő fázisban/lépésben az ICP-plazmában keletkezett ionáramból a kvadrupól analizátor elektromágneses tér segítségével szelektálja ki a vizsgálni kívánt tömeg/töltés (m/z) arányú ionokat, végül a meghatározni kívánt ionok mennyiségét a rendszer végén elhelyezkedő detektor segítségével mérjük meg. Az intézetben üzembe helyezett, Agilent 8900 típusú ICP-MS két darab, sorban elhelyezett kvadrupól analizátort, valamint közöttük egy ütközési cellát tartalmaz. Az ütközési cella egy különböző segédgázokkal (hélium, hidrogén, ammónia, oxigén) feltölthető tartály, amely részecskeütközésekkel és -reakciókkal teszi hatékonyabbá a kvadrupól analizátorokban történő ionszelekciót. Az Agilent 8900 típusú ICP-MS elméleti kimutatásihatár-tartománya oldatos mintabevitel esetében a ppt (*parts per trillion*, pg/g) nagyságrendbe esik, azaz alkalmas az ultranyomelemek vizsgálatára.

Az ICP-MS – komplex működése ellenére – egyszerűen kiértékelhető tömegspektrumokat állít elő, amelyeket nagyon jó jel-zaj arány jellemez. A módszer a periódusos rendszer 70-80 elemének szimultán minőségi és mennyiségi meghatározására alkalmas – főelemektől az ultra kis koncentrációig.¹⁷ Az előbbieken túlmenően

¹⁷ BALCAEN et al. 2015: 7–19.

a módszerrel nemcsak az elemi összetétel, hanem egyes anyagok izotópösszetétele is meghatározható.¹⁸

A műszer hátrányai közé tartozik a jelentős üzemeltetési költség – amit a jelentős elektromosáram-, valamint a plazma anyagát adó argon-gázfogyasztás okoznak –, továbbá a módszer destruktív volta. Az ICP-MS (a LIBS-technikával együtt) elsősorban szervetlen anyagok vizsgálatára alkalmas.

Hátrányai ellenére az ICP-MS a (nyom)elemek vizsgálatának fontos műszeres technikája, amely az (élelmiszer)ipartól kezdve,¹⁹ a földtani kormeghatározáson²⁰ át a kriminalisztikáig számtalan tudományos probléma megoldására alkalmas.²¹

LIBS alkalmazása szervetlen vegyületek összetételének vizsgálatára

A kriminalisztikai vizsgálatok során egyre gyakrabban találkozunk olyan esetekkel, amelyekben valamilyen anyag kémiai összetételét kell meghatároznunk. Ezen esetek típusai rendkívül széles körűek: környezetkárosítás, emberi és állati mérgezések, öngyilkosság, csalás, rongálás stb. Az alábbi, feltehetően véletlen történt mérgezéses esetben a sértett által lenyelt anyagot kellett vizsgálni, amely valószínűsíthetően egy lefolyócső-tisztító granulátum volt. Ezen anyag vizsgálata során a LIBS használata mellett infravörös spektroszkópos, elektrongerjesztéses mikroanalitikai (SEM-EDS), illetve klasszikus minőségi analitikai módszereket alkalmaztunk.

A granulátum szabad szemmel is jól láthatóan inhomogén összetételű volt. A granulátumban lévő anyagszemcsék a megjelenésük alapján négy csoportba voltak sorolhatók:

a) Fehér színű, körülbelül 2 mm átmérőjű, gömb alakú szemcsék, amelyek vizes oldatának pH-ja közel semleges. Az anyag infravörös spektrumán a nitrátok (NO_3^-) jellegzetes sávjai voltak azonosíthatók, míg elektrongerjesztéses röntgenspektrumában fő tömegében a nátriumra (Na), az oxigénre (O), a nitrogénre (N) jellemző vonalak jelentek meg. Az anyag lézerindukált plazmaspektrumán nátrium (Na), kálium (K), nitrogén (N) és oxigén (O) vonalai voltak azonosíthatók.

b) Szürkésfehér színű, körülbelül 2 mm átmérőjű, gömb alakú szemcsék, amelyek vizes oldatának pH-ja erősen lúgos (~13). Az anyag infravörös spektrumán a hidroxidok (OH^-) jellegzetes sávjai voltak azonosíthatók, elektrongerjesztéses röntgenspektrumában fő tömegében a nátriumra (Na) és az oxigénre (O), nyomnyi mennyiségben a klórra (Cl) jellemző vonalak jelentek meg. Réz-szulfát-oldattal elvégzett kimutatási reakció során világoskék színű, pelyhes állagú réz(II)-hidroxid-csapadék [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] keletkezett, amely NaOH feleslegében nem oldódott. A szemcsék lézerin-

¹⁸ Ni et al. 2021.

¹⁹ TELLOLI et al. 2023.

²⁰ COGNÉ-GALLAGHER 2021.

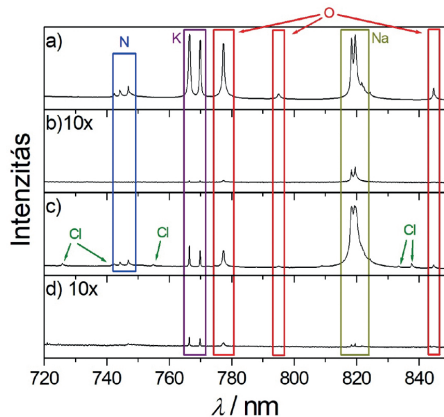
²¹ CORZO et al. 2018: 655–661.

dukált plazmaspektrumán a nátrium (Na), oxigén (O) és nyomnyi mennyiségben kálium (K) vonalai jelentek meg, az anyag gyorsan elfolyósodott.

c) Színtelen, áttetsző, körülbelül 1-3 mm méretű, szabálytalan alakú kristályok, amelyek vizes oldata közel semleges kémhatású. Az anyagszemcsék elektronregerjesztésű röntgenspektrumában fő tömegében a nátriumra (Na) és a klórra (Cl), kis mennyiségben az oxigénre (O), nyomnyi mennyiségben a nitrogénre (N), az alumíniumra (Al), a szilíciumra (Si), a káliumra (K) és a kalciumra (Ca) jellemző vonalak jelentek meg. Az ezüst-nitrát-oldattal elvégzett kimutatási reakciók során fehér színű ezüst-klorid-csapadék (AgCl) keletkezett, amely NH_3 -oldatban feloldható. A kimutatási reakció alapján az anyagszemcsék klorid-ionokat (Cl^-) tartalmaznak. Az anyag lézerindukált plazmaspektrumán nátrium (Na), klór (Cl), nitrogén (N) és oxigén (O), valamint kis mennyiségű kálium (K) vonalai voltak azonosíthatók.

d) Ezüst színű, körülbelül 2 mm átmérőjű, fémes megjelenésű, közel gömb alakú szemcsék, amelyek vízben nem oldódnak. Az anyagszemcsék elektronregerjesztésű röntgenspektrumában fő tömegében az alumíniumra (Al), nyomnyi mennyiségben a magnéziumra (Mg), a szilíciumra (Si), a mangánra (Mn) és a vasra (Fe) jellemző vonalak jelentek meg. NaOH-oldattal elvégzett kimutatási reakciók során élénk pezsgés közben zavarosodás volt látható, amelyet a fejlődő hidrogén gáz (H_2), valamint a keletkező fehér színű alumínium-hidroxid-csapadék [$\text{Al}(\text{OH})_3$] okozhatta. A szemcsék lézerindukált plazmaspektrumán alumínium (Al) és magnézium (Mg) vonalai voltak azonosíthatók, felületükön különböző mértékű nátrium- (Na), oxigén- (O) és kálium- (K) szennyezésre utaló vonalak jelentek meg.

A vizsgált granulátumban lévő négyféle anyag LIBS-spektrumainak részleteit a 2. ábra mutatja.



2. ábra: A vizsgált granulátum négy összetevőjének (a) nátrium-nitrát, b) nátrium-hidroxid, c) nátrium-klorid és d) alumínium) LIBS-spektrumai és a spektrumvonalak azonosítása a 720–850 nm-es tartományban.

Forrás: a szerzők szerkesztése

Az elvégzett klasszikus és műszeres analitikai vizsgálatok egymást kiegészítő és megerősítő eredményei alapján a vizsgált lefolyócső-tisztító granulátum a) nátrium-nitrát, b) nátrium-hidroxid, c) nátrium-klorid és d) alumínium összetevőket tartalmazott.

Az elvégzett, különböző típusú vizsgálati módszerek eredményeiből jól látható, hogy a LIBS alkalmazása nemcsak megerősítette a többi módszerrel kapott eredményeket, hanem segítségével sok esetben olyan, nyomnyi mennyiségű szennyeződést is ki tudott mutatni, amelyek meghatározására a többi vizsgálati módszer nem, vagy csak korlátozottan volt alkalmas.

Üvegminták összehasonlító vizsgálata

Az üvegtárgyak sérülését, törését is érintő bűncselekmények (például gépjárműfel-törés, betörés, rongálás) igazságügyi szakértői vizsgálata jellemzően a törött üvegtárgyból biztosított referenciaminta és a gyanúsított ruházatából vagy a cselekmény elkövetéséhez használt eszközről kinyerhető üvegmaradvány-szemcsék összehasonlítását jelenti.²² Minél több tulajdonságot találunk azonosnak a referenciaanyag és az üvegmaradvány-szemcse esetén, annál nagyobb valószínűséggel származtathatók a minták azonos forrásból. A vizsgálható jellemzőket elsősorban az üvegmaradvány mérete szabja meg. Mikrométerű, legfeljebb néhány 100 mikrométer átmérőjű szemcsék esetén az összehasonlítás az üveg törésmutató (*refractive index*, RI) mérésén mint egyetlen fizikai paraméteren alapszik. A világon előforduló üvegek nagy száma miatt azonban néhány százalék valószínűséggel előfordulhat, hogy két eltérő forrásból származó üvegminta törésmutatója egymással megegyezik.²³ A szelektivitás a minta hőkezelésével valamelyest növelhető, valamint lehetőség adódik az üveg típusának meghatározására és hőterhelésnek kitett, égett üvegek vizsgálatára is.²⁴

A származási valószínűség megállapítását jelentősen növeli az, ha makrométerű, kb. 1 mm, vagy annál nagyobb átmérőjű, szerencsés esetben az üvegtábla eredeti vastagságát is őrző szemcsével van dolgunk. Ilyenkor az egyszerűen vizsgálható vizuális szín, típus, vastagság mellett megfelelő műszeres módszerrel meghatározható az üvegminta elemösszetétele is. A hétköznapi üvegeket jellemzően közel tízféle fő- és mellékkomponens (például Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe), továbbá számos nyomelem (például Li, Mn, Rb, Sr, Zr, Zn, Sn, Ce) alkotja, amelyek előfordulása és mennyisége erősen függ a nyersanyagok összetételétől és a gyártási körülményektől. Mindez lehetőséget nyújt az üvegminták elemösszetétel alapján való megkülönböztetésére, ami a törésmutató-méréshez képest jóval szelektívebb.²⁵ A kriminalisztikai gyakorlatban az elemösszetétel mérésének egyik lehetősége a röntgenfluoreszcenciás (*X-Ray Fluor-*

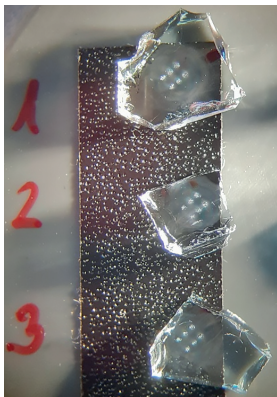
²² VÖRÖS – SÁNDORNÉ KOVÁCS 2020: 177–194.

²³ LAMBERT–EVETT 1984.

²⁴ VÖRÖS et al. 2023: 77–90.

²⁵ KOONS–PETERS–REBBERT 1991: 451–456.

rescence Spectrometry, XRF) analízis.²⁶ A módszer roncsolásmentes, hátránya azonban, hogy alkalmazásához (közel) sík felületű, milliméteres nagyságrendbe eső vastagságú üvegaradvány szükséges, és csak a $Z \geq 11$ (a neonnál nagyobb) rendszámú elemek kimutatására alkalmas. Üvegek XRF-spektruma alapján elsősorban a fő- és mellék-komponensek mennyiségéről kapunk információt. Amennyiben az XRF-eredmények szerint két üvegminta nem megkülönböztethető, szükség lehet további vizsgálatokra a származási viszonyok biztosabb megállapításához. Erre nyújt lehetőséget a lézerablációs mintabevitelű induktív csatolású plazma-tömegspektrometria, amely mára széles körben elfogadott módszerré vált a kriminalisztikai üvegvizsgálatban. Alkalmazását nemzetközi szabvány (ASTM E2927 – 16), valamint egyre nagyobb számban megjelenő publikációk is segítik.²⁷ Az üveg több szempontból is ideális mátrixnak bizonyul az LA-ICP-MS-vizsgálatokhoz kémiai összetétele és homogenitása alkalmassá teszi a lézerrel történő, jól kontrollálható ablációra. Több, ismert összetételű referencia-üvegminta elérhető, amelyek segítségével megvalósítható a kvantitatív vizsgálat. Az LA-ICP-MS-módszert az NSZKK-ban elsőként a 2021. évi CTS (*Collaborative Testing Services*) 21-5481 számú jártassági teszt üvegmintáinak vizsgálata során alkalmaztuk.²⁸ A teszt megoldása során arra kerestük a választ, hogy a 2-es, illetve 3-as jelű üvegaradvány-szemcsék származhatnak-e az 1-es jelű mintával reprezentált törött üvegtárgyból. A kérdéses üvegszemcsék egyszerűen vizsgálható paraméterei (szín, típus, vastagság), továbbá XRF-analízissel mért elemösszetétele és optikai törésmutató-értékei alapján egymástól nem megkülönböztethetők. Mindhárom mintát 6-6 db, 50 μm átmérőjű ponton vizsgáltuk, ezek elhelyezkedését mutatja a 3. ábra.



3. ábra: A CTS 21-5481 jelű üvegesztés mintái 6-6 db, 50 μm átmérőjű ponton történő LA-ICP-MS-vizsgálatot követően

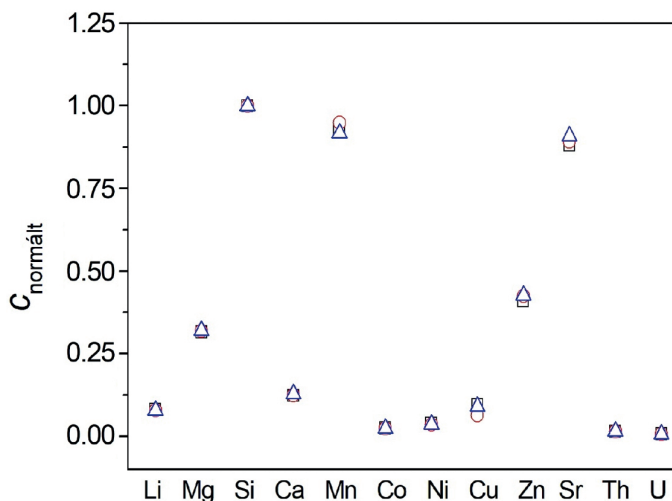
Forrás: a szerzők felvétele

²⁶ ASTM E2926 – 17.

²⁷ ALMIRALL-TREJOS 2016; 335–340.

²⁸ Glass Analysis Test No. 21-5481.

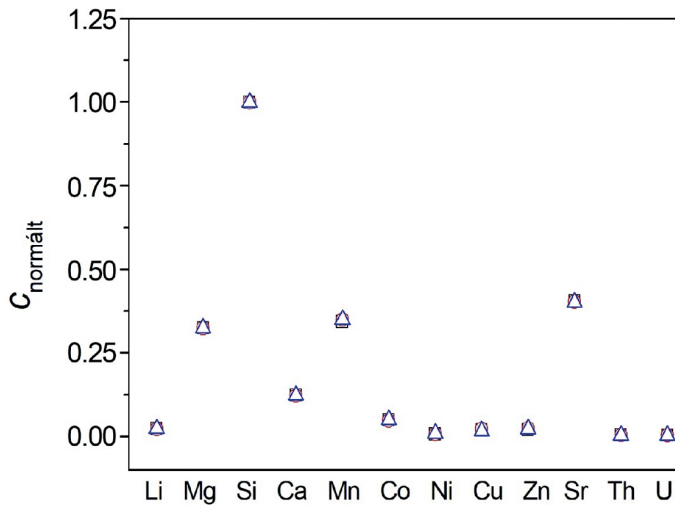
Összesen 12 fő- és mellékkomponens, valamint nyomelem relatív mennyiségét határoztuk meg a ^{29}Si izotópra vonatkoztatva. A 4. ábrán jól látható, hogy a három üveg minta LA-ICP-MS-módszerrel meghatározott elemösszetétele alapján sem különböztethető meg egymástól, ami megfelel mind a korábbi vizsgálatok, mind a teszt készítője által kiadott eredményeknek.



4. ábra: A CTS 21-5481 jelű üvegteszt mintáiban (1: fekete négyzet, 2: piros kör, 3: kék háromszög) vizsgált 12 különböző elem ^{29}Si -ra normált koncentrációja

Forrás: a szerzők szerkesztése

2021-ben az intézetünkbe érkezett büntetőügyek egyikében a gyanúsított ruházataiból biztosítottunk két makroméretű üvegszemcsét, amelyek színe, típusa, vastagsága és optikai törésmutató-értéke megegyezett az összehasonlító minta megfelelő tulajdonságaival. Ezeket kiegészítve az LA-ICP-MS-módszerrel meghatározott, ^{29}Si -ra normált elemösszetétel-adatokkal (lásd 5. ábra), azt állíthatjuk, hogy a kérdéses maradványszemcsék igen nagy valószínűséggel az összehasonlító üveg mintával reprezentált törött üvegtárgyból származnak. Fontos kiemelni, hogy összehasonlítva a 4. és 5. ábrán látható adatokat, a különböző üveg minták esetén egyértelmű eltérés mutatkozik, azaz a módszer alkalmas a különböző forrásból származó üveg minták közötti eltérés kimutatására is.



5. ábra: Az NSZKK-ba vizsgálatra érkezett ügyek egyikében biztosított két üvegmaradvány-szemcse (piros kör és kék háromszög) és a beküldött összehasonlító üveg minta (fekete négyzet) esetén vizsgált 12 különböző elem ^{29}Si -ra normált koncentrációja

Forrás: a szerzők szerkesztése

Az LA-ICP-MS-módszer előnye, hogy több olyan, nyomnyi mennyiségben jelen lévő elem koncentrációja is jól reprodukálhatóan, kis szórással mérhető, amely az XRF-vizsgálat kimutatási határa alatt van, a fenti üvegek esetén ilyen például a tórium és az urán. Emellett lehetőség van a módszer alkalmazásával $Z = 11$ -nél kisebb rendszámú üvegalkotók, például a lítium mérésére is. A megfelelő XRF-mérésekhez elvárás a milliméteres nagyságrendbe eső vastagság mellett a közel sík felület is. Mivel a lézerabláció nemcsak egy pontban, hanem tetszőleges felületi mintázat esetén is kivitelezhető, vékony minták is vizsgálhatók, és nem feltétel a sík felület-rész sem. Gyártási technológiából adódóan az úgynevezett úsztatott üvegek esetén az üvegtábla egyik oldalán néhány tíz mikrométeres vastagságig bediffundál az üveg anyagába a gyártási folyamat során alkalmazott folyékony ón (Sn). Mindez felületi anomáliát eredményezhet, ez azonban kiküszöbölhető a lézerablációs mintabevitel során, oly módon, hogy a felületről a vizsgálat kezdetén elpárologtatott mintát a kiértékelésnél nem vesszük figyelembe. Ezt az esetlegesen az üvegmaradvány-szemcsén előforduló egyéb szennyező eltávolítása miatt egyébként is érdemes megtenni. Az előbbieken bemutatott példákban a vizsgált üveg szemcsék őrizték az eredeti táblák vastagságát. Jövőbeli terveink között szerepel annak vizsgálata, hogy mikroméretű üveg szemcsék esetén mekkora az a méretkorlát, amelynél még az üvegmaradvány-szemcse megbízhatóan vizsgálható.

Festékek vizsgálata

A festék széles körben előforduló anyagtípus, amelyet a fától és a papírtól kezdve a különféle fémek, műanyagok és sok összetett szerkezet bevonására alkalmaznak. Szerepük általában kettős: védelem (a környezeti hatásoktól, például UV-sugárzás, nedvesség, oxigén) és díszítés. A festékek és festékmaradványok fontos szerepet játszanak a kriminalisztikai vizsgálatokban is, különösen a közlekedési balesetek és olyan bűncselekmények esetén, mint például lopás, betörés, rongálás, emberölés vagy műalkotások hamisítása. A festék átkerülhet a betörések során az ablakok vagy ajtók erőszakos nyitásához használt szerszámokra (például csavarhúzóra, feszítővasra, ládabontóra) vagy azokról a feltört tárgyra. Az idegen festék jelenlétét egy felületen általában bizonyító jelentőségűnek tekintik, ami azt jelezheti, hogy a szóban forgó felületek között valamilyen érintkezés történt.

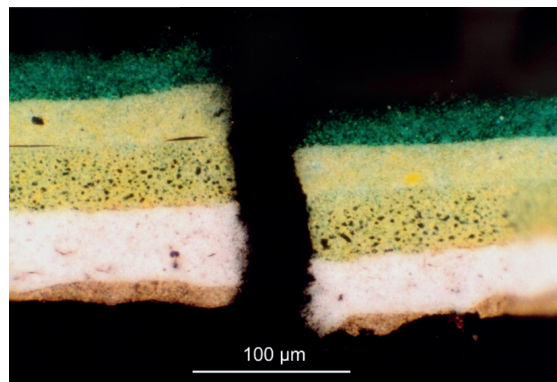
A festékek fő összetevői a kötőanyag, a pigment, a töltőanyag és az oldószer. A kötőanyag – napjainkban jellemzően polimer gyanta, szerves anyag – megtartja a pigmentet a bevonatban, és biztosítja, hogy a festék a felülethez tapadjon. A pigmentek színt és átlátszatlanságot biztosítanak; ezen túlmenően hatással lehetnek a mechanikai és a korróziógátló tulajdonságokra, viszont jelentősen megnövelhetik a költségeket. A töltőanyagok nem átlátszók, és általában olcsók, jelenlétük azonban befolyásolja a festék mechanikai és felhordási tulajdonságait, valamint nagyobb koncentrációban a film megjelenését, azaz a fényességet is, ezért a bevonatok vastagságát költséghatékonyan lehet velük növelni. Az oldószer segít a gyártást és a felhordást, de később elpárolognak, ezért a végső festékben már nincsenek jelen.

Elemanalitikai szempontból elsősorban a pigmentek és a töltőanyagok nagy jelentőségűek. A pigmentek közé sorolhatók a különböző színű vas-oxidok, a titán-dioxid (rutil), a szén, illetve a régebbi, ásványos eredetű festékekben kadmium, króm- és ólomtartalmú vegyületek, amelyek használata környezetvédelmi okok miatt ma már szigorúan korlátozott. Töltőanyagként általában kalcium-karbonátot, szilícium-dioxidot, montmorillonit agyagot, talkot (magnézium-szilikát) és baritot (bárium-szulfát) alkalmaznak.²⁹

A bevonatrendszerek széles elemkészletük mellett általában többrétegűek is. Az alapozóréteg az aljzathoz tapadást és fém felület esetén az esetleges korrózióvédelmet biztosítja, ez utóbbit korróziógátló pigmentek készítménybe való beépítésével érik el. A további rétegek adják a látható színt és elfedik az alapozót. A fedő – gyakorlatilag pigmentek nélküli kötőanyagból álló – lakkréteggel fényes optikai megjelenés érhető el. Még árnyaltabb a kép, ha a többrétegű festékrendszerekhez hozzávesszük, hogy a felület átfestésénél újabb és újabb festékrétegek kerülhetnek a tárgyra. Minél több festékréteg azonosítható és egyezik az összehasonlító minta és a kérdéses

²⁹ CADDY et al. 2001.

idegen maradvány esetén (lásd 6. ábra), annál nagyobb a valószínűsége, hogy származási kapcsolat van közöttük.³⁰



6. ábra: Többretegű festékminta és -maradvány keresztmetszeti képe

Forrás: a szerzők felvétele

A kriminalisztikai gyakorlatban a festékek vizsgálata elsősorban összehasonlítást jelent azok fizikai tulajdonságai (szín, szerkezet, rétegek sorrendje és vastagsága) és kémiai jellemzői (polimer, pigmentek és adalékanyagok típusa, elemösszetétel) alapján. Az elemösszetétel vizsgálatának lehetséges módszerei közül a LIBS³¹ és LA-ICP-MS³² kiemelkedik azzal, hogy alkalmazásukkal lehetőség van mélységprofil vizsgálatára is. Ekkor a minta felületét ugyanazon ponton egymás után többször porlasztjuk, így a kráter mélyülésével, a lézersugár egyre lejjebb hatolásával a vizsgált komplex bevonat egyre mélyebb rétegeiről gyűjthetünk adatokat.

Intézetünkben a LIBS- és az LA-ICP-MS-módszereket a 2022. évi CTS (*Collaborative Testing Services*) 22-5452 számú jártassági teszt autófesték-mintáinak vizsgálata során alkalmaztuk.³³ A teszt egy olyan esetet szimulált, amelyben egy ittas vezető autója sérült részének közeléből (1-es jelű) festékmintát, valamint egy parkoló autón (2-es jelű) és egy közlekedési táblán (3-as jelű) talált idegen festékfelkenődést biztosított a rendőrség. Ezek összehasonlításával azt a kérdést kellett megválaszolni, hogy a 2-es, illetve 3-as jelű festékmaradvány-szemcsék származhatnak-e az 1-es jelű mintával reprezentált járműről.

Mindhárom mintán rétegződésére (eredeti felületére) merőlegesen 4-4 pontban vettünk fel mélységprofil, és mind a LIBS-spektrumokat, mind az LA-ICP-MS-izotóppintenzitásokat kiértékeltek. A 7. ábrán néhány elem LIBS-módszerrel detektált emissziójának a változása látható a lézerimpulzusok számának függvényében. A kezdeti szakaszban a lakkréteget porlasztottuk, ezért a mérhető elemek tekinte-

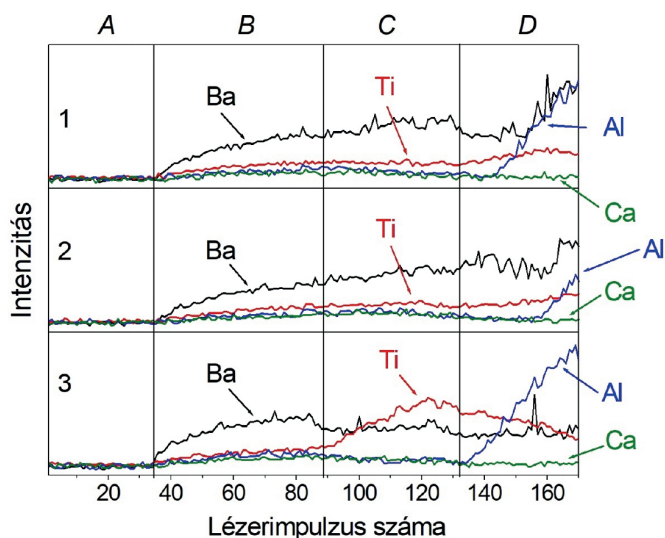
³⁰ DUARTE et al. 2020.

³¹ McINTEE et al. 2010: 542-548.

³² TREJOS-CASTRO-ALMIRALL 2010.

³³ Paint Analysis Test No. 22-5452.

tében nagyon alacsonyak az intenzitásértékek. A lakkréteg alatti, sárga színű festék porlasztásával a bárium, titán és alumínium jele megnőtt, majd az alapozó rétegekbe érve az 1-es és 2-es jelű minta esetén az alumínium mennyisége lecsökkent, a bárium mennyisége tovább nőtt, míg a 3-as jelű mintánál jól láthatóan a titántartalom nőtt meg jelentősen, míg a bárium kissé visszaszorult. Hasonló volt a tapasztalat az ablált részecskék által alkotott aeroszol LA-ICP-MS vizsgálata során is. A vizsgált 18 elem mélységi profiljában a kalcium (Ca), a vas (Fe), a cink (Zn), a bárium (Ba), a stroncium (Sr) és a titán (Ti) esetén volt látható különbség. Az 1-es és 2-es jelű minta nagyon hasonló időbeli (és így mélységi) lefutást mutat, ehhez képest a 3-as jelű minta alsó rétegében az előbbi hat elem közül a titán nagyobb, a másik öt elem kisebb mennyiségben volt jelen. A lakk és a felső réteg elemösszetétele mindhárom minta esetén egyforma, a 3-as jelű minta alsó rétege viszont elemi összetétele alapján elkülöníthető/megkülönböztethető a másik két minta – egymástól nem megkülönböztethető – alsó rétegetől.



7. ábra: Néhány elem emissziós mélységprofilja (A: lakk-, B: fedő-, C: alapozó-, D: hordozóréteg) a három festékminta (1-3) LIBS-spektrumai alapján

Forrás: a szerzők szerkesztése

Összességében elmondható, hogy a vizsgált elemek alapján a parkoló autóról biztosított 2-es jelű festékmaradvány nem különböztethető meg a gyanúsított járművének sérült részét reprezentáló, 1-es jelű festékmintától, tehát származhat arról a felület-részletről. A közlekedési tábla oszlopáról biztosított, 3-as jelű festékmaradvány különbözik a gyanúsított járművének sérült részét reprezentáló festékmintától, vagyis nem származhat a gépjárműről. Megállapításaink megfelelnek a teszt készítői által megadott eredményeknek.

Ragasztószalagok vizsgálata

Bűncselekmények elkövetése során ragasztószalagot használhatnak többek között házi készítésű robbanószerkezetekben, kábítószerek csomagolásához, illetve sértett személyek mozgásának korlátozásához. Ilyen esetekben az igazságügyi szakértők feladata jellemzően annak eldöntése, hogy a bűncselekménnyel összefüggésben lefoglalt ragasztószalag-darabok származhatnak-e a kérdéses ragasztószalag-tekercesek valamelyikéből. Egyszerűbb esetekben szabad szemmel vagy optikai mikroszkópos vizsgálatokkal egyértelmű hasonlóságok vagy különbségek láthatók az anyagmaradvány és az összehasonlító minta között. Amennyiben ezekkel a vizsgálatokkal nem állapítható meg különbség, szükséges műszeres analitikai módszerekkel megvizsgálni a mintákat. A ragasztószalagok ragasztóanyagot nem tartalmazó oldala jellemzően polimer (polietilén, polipropilén) alapanyagú, amelyhez adalékként színező (például titán-dioxid, alumínium-oxid, vas-oxid), töltő- (például kalcium-karbonát), térhálósító, lágyító, stabilizáló és tűzálló (például antimon-trioxid) anyagot adhatnak.³⁴ Az adalékanyagokban előforduló elemek gyártónkénti és termékenkénti nagy változékonysága miatt jó alapot adnak az elemanalitikai módszerekkel való összehasonlító vizsgálatokra és a származási viszonyok eldöntésére. Ennek lehetőségei többek között a röntgenfluoreszcenciás vizsgálatok (XRF)³⁵ és a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM-EDS).³⁶ Martinez-Lopez és munkatársai a közelmúltban a LIBS- és LA-ICP-MS-módszereket is sikeresen alkalmazták ragasztószalagok vizsgálatára.³⁷ Összesen nyolc, különböző mintát vizsgálva LA-ICP-MS segítségével minden mintapárt meg tudtak különböztetni, míg LIBS-módszerrel mindösszesen egy pár esetén nem találtak különbséget. Előbbi módszerrel összesen tíz (Al, Cr, Fe, Hf, K, Nb, Sb, Ti, Zn, Zr), utóbbival hét (Ca, Cr, K, Li, Na, Ti, Zn) elem mennyiségét vizsgálták.

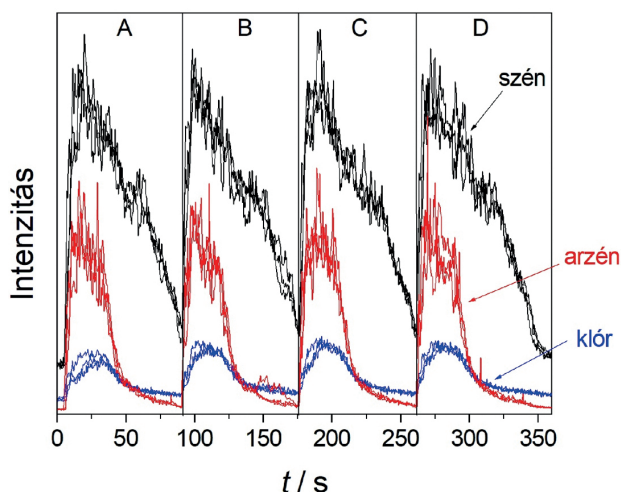
Intézetünkben az FTS-21-TAPE számú jártassági teszt ragasztószalag mintáit vizsgáltuk. A feladat annak eldöntése volt, hogy a biztosított 2 db ragasztószalag-maradvány valamelyike származhat-e az összehasonlító mintával reprezentált ragasztószalag-tekercesből. Optikai mikroszkópos sajátosságai (vizuális szín, morfológia) alapján a minták között nem tudtunk különbséget tenni. Az LA-ICP-MS-vizsgálatokhoz 4-4 pontban vettünk mintát minden ragasztószalag-darabból, és összesen 36 izotóp koncentrációjának időbeli változását vizsgáltuk. Ezek közül – az egyszerűbb átláthatóság miatt – a ¹²C, ³⁵Cl és ⁷⁵As izotópok intenzitásértéke látható a 8. ábrán a lézeres mintavétel idejének függvényében.

³⁴ SMITH 2007: 291–332.

³⁵ SUN–QUAN–SUN 2013: 169–172.

³⁶ MEHLTRETTER–BRADLEY–WRIGHT 2011: 1493–1504.

³⁷ MARTINEZ-LOPEZ – SAKAYANAGI – ALMIRALL 2018: 40–48.



8. ábra: Az FTS-21-TAPE jelű ragasztószalagteszt 3 mintájában 4-4 ponton (A-D) vizsgált izotópok (^{12}C , ^{35}Cl és ^{75}As) intenzitásértékének időbeli lefutása

Forrás: a szerzők szerkesztése

A vizsgált elemekhez tartozó görbék lefutása gyakorlatilag megegyezik 1-1 ponton belül mindhárom mintára, valamint az egyes pontokban történt mérések görbéi is nagymértékű hasonlóságot mutatnak. Ez alapján a minták homogének, és feltehetően azonos forrásból származnak. A kapott eredményeket további főkomponens-analízis (*principal component analysis*, PCA) és lineárisdiszkriminancia-vizsgálat (*linear discriminant analysis*, LDA) is alátámasztotta, vagyis mindkét ragasztószalag-maradvány származhat az összehasonlító mintával reprezentált ragasztószalag-tekercsből.

A LIBS- és ICP-MS-technikák alkalmazása a forenzikus geológiai anyagvizsgálatban

A forenzikus geológia mint kriminalisztikai diszciplína az egyes jogi esetekben releváns, Földet alkotó élettelen anyagok vizsgálatával foglalkozik. Fókuszában az ásványok, kőzetek, talajok, valamint a természetes eredetű – jellemzően ásványokat, kőzetzúalékokat tartalmazó – építőanyagok található meg.³⁸

A forenzikus geológia fő feladata az összehasonlító anyagvizsgálat, amely talán az alábbi típuskérdéssel szemléltethető a legegyszerűbb módon:

„A gyanúsított lábbelijén/ruházati tárgyain/szerszámain található talaj- és/vagy építőanyag-maradványok származhatnak-e a bűncselekmény helyszínéről?”

³⁸ BERGSLIEN 2012.

A kérdés eldöntését nagyban segíti az egyes anyagminták és -maradványok elemi összetételének összehasonlító vizsgálata.

A talajok komponensei közül az agyagásványok és vas/mangán-oxidok – speciális kristálykémiaili tulajdonságaiknak köszönhetően – képesek nehézfém-ionok (például króm, nikkal, cink, réz, kadmium stb.) megkötésére.³⁹ Ezek a nehézfém-ionok természetes és mesterséges eredetűek egyaránt lehetnek, mobilizációjuk csak savas környezetben (alacsony pH-n) tud jelentősebb mértékben megvalósulni.⁴⁰ A nehézfém-tartalom tehát hétköznapi körülmények között (más talajtani paraméterekkel együttesen) jellemző az egyes talajokra, amely összehasonlíthatóságuk alapját is képezi.

A talajok minőségi elemi összetételének (az alkotó kémiai elemeknek) meghatározása a 125 µm alatti szemcseméretű frakcióból vett reprezentatív mintából történik: a talajmintát kézi mozsárban leporítjuk, majd 4 mm átmérőjű pasztillává préseljük. A pasztilla összetételét röntgenfluoreszcens spektroszkópiás (XRF-) és lézerindukált plazmaspektroszkópiás (LIBS-) módszerekkel egyaránt meghatározhatjuk. Esetenként a két módszert egymás kiegészítőjeként, párhuzamosan alkalmazzuk: míg az XRF a nehézfémek,⁴¹ a LIBS a könnyű elemek kimutatására alkalmasabb.⁴²

Az XRF- és LIBS-mérésekből kapott kvalitatív és félkvantitatív eredmények önmagukban elégségesek az összehasonlító vizsgálatra, azonban a nehézfémek, ritkaföldfémek elemzésére javasolt a fentieknél jóval érzékenyebb ICP-MS használata is. Az ICP-MS-méréseknél – a már meglévő talaj- vagy építőanyag-pasztillán – használhatjuk a lézerablációs beviteli módot, vagy a mintát savban feloldva, oldatként juttathatjuk a műszerbe. A tömegspektrométerrel kapott koncentrációértékeket – az XRF és LIBS mérési eredményekhez hasonlóan – többváltozós matematikai statisztikai módszerekkel (klaszterezés,⁴³ főkomponens-analízis, diszkriminanciaanalízis) elemezzük.⁴⁴

Egy, a közelmúltban történt lopási esetben a bűncselekmény helyszínén, valamint a gyanúsított személytől habarcsmintákat és -maradványokat foglaltak le. Mivel a lefoglalt habarcsdarabok színe, szemcsemérete és morfológiai tulajdonságai hasonlóan bizonyultak, ezért meghatároztuk az összehasonlítás tárgyát képező minták elemi összetételét is. A habarcsmintákból és -maradványokból reprezentatív mintákat vettünk, amelyeket porítást követően tablettává préseltünk. A tabletták elemi összetételét – a fentiekben említett módon, fókuszálva a nyomnyi mennyiségekben jelen lévő kémiai elemekre – lézerablációs mintabevitel alkalmazásával, ICP-MS-készülék segítségével határoztuk meg.

³⁹ HELIOS RYBICKA – CALMANO – BREEGER 1995: 369–381.

⁴⁰ MUKWATURI–LIN 2015: 445–452.

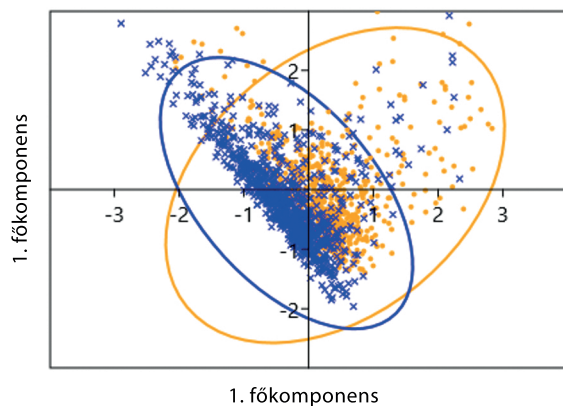
⁴¹ HUANG et al. 2022.

⁴² FABRE et al. 2022.

⁴³ PVE et al. 2007: 30–42.

⁴⁴ REIDY et al. 2013: 37–44.

A mintán mért elemi összetételek összehasonlíthatóságát F-próbával, valamint kétmintás t-próbával ellenőriztük, majd az adatsorokon főkomponens-analízist végeztünk a PAST⁴⁵ szoftver segítségével (lásd 9. ábra).



9. ábra: A habarcsminták (×) és -maradványok (•) elemi összetételén végzett főkomponens-analízis eredményének grafikus megjelenítése. Az egymással átfedő ponthalmazok az egyes minták csaknem azonos elemi összetételére utalnak

Forrás: a szerzők szerkesztése

A főkomponens-analízis eredményének grafikus megjelenítésén látható, hogy az egyes tablettákon mért eredmények főkomponenseit jelző ponthalmazokra illesztett 95%-os konfidenciaintervallumot jelentő ellipszisek egymással jelentős mértékben átfednek. Mindez azt mutatja, hogy a kérdéses habarcsmaradványok származhatnak a vizsgált mintával reprezentált habarcs anyagából.

A klasszikus összehasonlító vizsgálatokon túlmenően az utóbbi években meg-növekedett a rendőrség által vizsgált, talajszennyezéssel járó bűnesetek száma. Engedély nélküli hulladékelhelyezés vagy gépjárműbontás esetében változatos minőségű és mennyiségű szennyező anyag kerülhet a talajba, például szerves szennyezők (főként kenőanyagok), toxikus elemeket (például ólmot, kadmiumot) tartalmazó anyagok. A toxikus elemek kimutatására és koncentrációjának meghatározására az ICP-MS-készülék kiválóan alkalmas.⁴⁶ A savas feltárás segítségével az élő szervezetek által felvehető toxikus elemek kioldhatók, koncentrációjuk pedig a speciális standard oldatok segítségével könnyedén meghatározható.

Évente néhány bűncselekmény esetében szükség van teljes kőzetminták azonosító és összehasonlító vizsgálatára. A kőzetdarabokból (például vasúti ágyazatkőből) készített mikroszkópos vékonycsiszolatokban azonosíthatók a kőzetalkotó ásványok, illetve – egyes ásványfajok esetében – a kémiai változékonyságot reprezentáló

⁴⁵ HAMMER–HARPER–RYAN 2001: 1–9.

⁴⁶ XUE et al. 2023: 780–790.

zónák. A vékonycsiszolatokon alkalmazott lézerablációs mintabevételi technikával akár 35 µm vastagságú zónák, kristályok elemösszetétele is meghatározható.

Az elemi összetételen túl az ICP-MS-technika segítségével – kellő jártassággal – vizsgálható a minták izotópösszetétele is. Az izotópok érzékeny kémiai nyomjelzők, amelyek jövőbeni kriminalisztikai célú felhasználása jelentős eredményekhez vezethet a geológiai vizsgálatok területén.

Biológiai minták LIBS- és LA-ICP-MS-vizsgálata

A mikológiai, botanikai, rovar-tani szakértői vizsgálatok jelentős része még napjainkban is a kérdéses növényi/állati maradványok helyszíni vagy laboratóriumi vizsgálatával⁴⁷ és külső morfológiai jellemzőinek leírásával kezdődik.⁴⁸ Sokszor azonban ez nem nyújt elegendő információt az inkriminált esetben megkívánt bizonyítási valószínűségek eléréséhez,⁴⁹ a kirendelő által feltett kérdések megválaszolásához. Az élő szervezet vizsgálata az egyik legnehezebb, kihívásokkal teljes szakértői feladat, hiszen egy, például a szervetlen anyagi összetevőkből álló tárgyhoz viszonyítva általában gyorsabb átalakulásra képes, ami mind a létrejöttének, mind a rögzítésének időpontját tekintve sokkal dinamikusabb és folyamatosan változó állapotú potenciális bizonyítási eszköz.⁵⁰ Ezek a változások, állapotok a fenológiai⁵¹ és mélyebb makromolekuláris (genetikai) szinteken egyaránt nyomon követhetők. Fejlődése során az élőlény a környezetben rendelkezésre álló, számára elérhető energiaforrásokat hasznosítja, veszi fel, amelyek elemi összetétele geobiológiai meghatározottságú.⁵² Ez az elemi mintázat aszerint képződik, hogy oldható vagy oldhatatlan formában van-e jelen, felvehető vagy nem az adott élő szervezet számára. A felvett elemek egy része kiürül, más része, mint például a nehézfémek, átalakul és felhalmozódik a testszövetekben. Egyes szervezetek, *nota bene* a gombák, különös affinitást mutatnak a nehézfémek bioakkumulációjára, amivel több tanulmány is foglalkozik, elsősorban az egészségügyi kockázatok szempontjából.⁵³ A hasonló termőhelyen gyűjtött különböző gombafajok között a nehézfémek bioakkumulációs mintázataiban szignifikáns eltérések mutathatók ki. A kérdéses elemek mennyisége nagymértékben függ a közeg sajátosságaitól. A talaj szennyezettségének ökotoxikológiai megítéléséhez, az adott komponens perzisztenciájának,⁵⁴ mobilitásának (viszkózitás, adszorpció-s-deszorpció-s folyamatok), koncentrációjának, különösen a talaj fizikai és kémiai tulajdonságainak (ásványos összetétel,

⁴⁷ ENFSI-BPM-SOC-01, 2021.

⁴⁸ WEBSTER 2018.

⁴⁹ KÁRMÁN 2019.

⁵⁰ LIZICZAY [é. n.].

⁵¹ A fenológia mint ökológiai tudományterület a növények és az állatok egyedfejlődésében az egymás után bekövetkező szakaszokat figyeli meg. Az egyes szakaszokat a környezeti tényezők függvényében vizsgálja, és von le azokra vonatkozó következtetéseket.

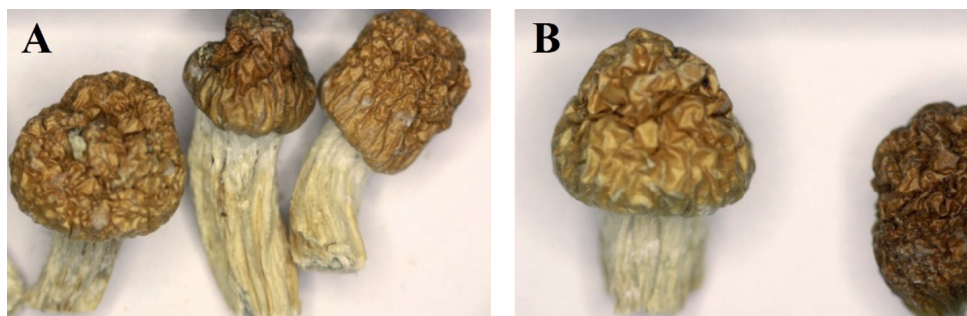
⁵² ALLÈGRE 2008.

⁵³ KOKKORIS et al. 2019: 280–296.

⁵⁴ Perzisztencia: a bomlatlan és bomló toxikus komponensek tartós megmaradása a környezetben.

pH, szervesanyag-tartalom) ismerete szükséges. A nehézfémek bioakkumulációja a magasabb rendű növényekben is megfigyelhető, amivel kapcsolatban a szerzők egyikének korábbi Cd-, Cr-, Ni- és Pb-tartalmú talajokra vonatkozó írása⁵⁵ mellett rendelkezésre állnak friss kutatási eredmények is.⁵⁶

A nehézfémek bioakkumulációját felhasználva igyekeztünk választ keresni egy hallucinogén hatóanyagú gomba előállítására és terjesztésére ügyében arra a kérdésre, hogy a feltételezett terjesztő és fogyasztó között van-e kapcsolat, a fogyasztónál talált gomba származhat-e a gomba termesztőjétől.⁵⁷ A két különböző helyen – a termesztőnél és a fogyasztónál – lefoglalt vizsgálati anyag légszáraz állapotú kalapos gombákból állt. A nyúlánk gombák között úgynevezett primordiumok (termőtestkezdemények), spóráképződés elején álló és spóráképző egyedek voltak. A gombák pásztázó elektronmikroszkóppal megvizsgált mikromorfológiai jellemzői, úgymint a bazidiospóra (ivaros szaporítósejt) alakja és mérete, a bazídium (spóráképző szerv) és a sterigma (spóratartó nyúlvány) habitusa megerősítették a gombák külső megjelenése alapján végzett fajszintű azonosítását (lásd 10. ábra). A morfológiai vizsgálatot követően a két hasonló fejlettségű gombaegyed kalapjából és a tönk felső részéből elemanalitikai vizsgálatokat végeztünk.



10. ábra: A termesztőnél (A) és a fogyasztónál (B) lefoglalt *Psilocybe cubensis* termőtestek optikai mikroszkópos képei

Forrás: a szerzők felvétele

A *Psilocybe* gombák elemzéséhez két másik, egymástól eltérő környezetből (élőhelyről) származó gombafaj – egy laskagomba (*Pleurotus sp.*) és egy vargánya gomba (*Boletus sp.*) – kontroll nyomelem-analitikai vizsgálatára is sor került.⁵⁸

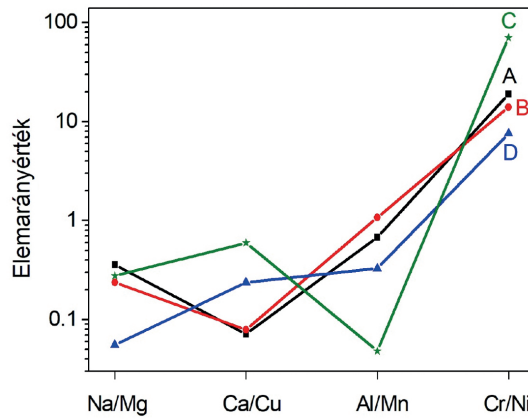
Az LA-ICP-MS-vizsgálatok során 11 kémiai elem (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Ni, Cu, Pb) mennyiségét határoztuk meg. Az adatokat a mérési hibák csökkentése érdekében normáltuk, majd a minták jobb összehasonlítása céljából elemarányokat képeztünk (lásd 11. ábra).

⁵⁵ Bozó 1992.

⁵⁶ KHAN et al. 2015: 13772–13799.

⁵⁷ TSUJIKAWA et al. 2003: 85–90.

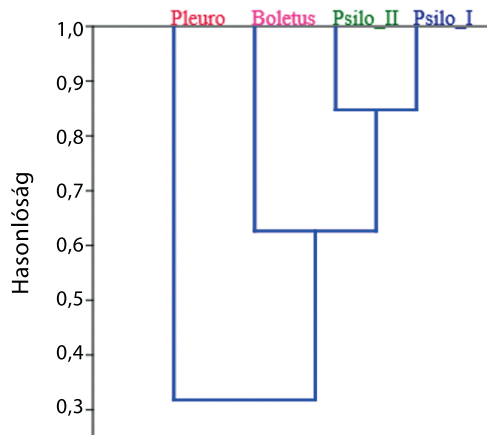
⁵⁸ BRZEZICHA-CIROCKA et al. 2019: 353–365.



11. ábra: Elemarányok az egyes vizsgált gombamintákban (A: természetnél lefoglalt gomba, B: fogyasztónál lefoglalt gomba, C: kontroll laskagomba, D: kontroll vargányagomba)

Forrás: a szerzők szerkesztése

Az ábrán látható, hogy a két Psilocybe minta görbéje (A és B) hasonló lefutású, míg a kontroll laska- és vargánya gombák görbéi (C és D) eltérnek egymástól és a két Psilocybe mintától is. A kapott adatok hasonlósági elemzését többváltozós matematikai statisztikai módszerrel, klaszterezéssel, a PAST szoftver segítségével végeztük el. A kapott adatok feldolgozása alapján összefoglalva megállapítható, hogy a Psilocybe sp. minták káliumra (K) normált elemzési adatainak Bray–Curtis-függvénnyel kifejezett hasonlósági indexe 0,85 (lásd 12. ábra) jelentősen meghaladja a két kontrollminta egymáshoz és a bűnjelmintákhoz viszonyított hasonlósági értékeit.

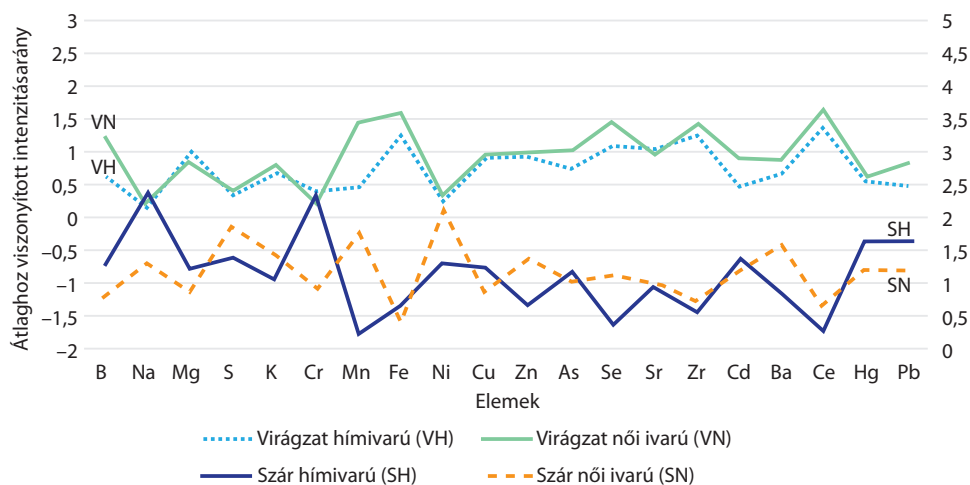


12. ábra: Mérési adatok (Psilo I és II: természetből és fogyasztótól lefoglalt, Pleuro: kontroll laska, Boletus: kontroll vargánya minta) Bray–Curtis-módszerrel készített dendrogramja

Forrás: a szerzők szerkesztése

A természetől és fogyasztótól lefoglalt, azonos – *Psilocybe* – nemzetségbe tartozó gombák küllemük, méretük és mikromorfológiai jellemzőik alapján egyaránt a kubai badargomba – *Psilocybe cubensis* (*Basidiomycota*, *Agaricales*) – fajba tartozó példányok. A morfológiai egyezéssel összhangban az elemanalitikai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a két, különböző helyen lefoglalt gombacsoport egyazon termőhelyről való származása valószínűsíthető.

A hallucinogén gombák mellett a botanikai laboratóriumi vizsgálatok másik, jelenleg leggyakoribb objektuma a kendernövény, annak makktermése, illetve maradványai. A kendernövények – hasonlóan a kalapos gombákhoz – a környezetükben felvehető állapotban lévő anyagokat felhalmozzák a szervezetükben. Az egyes kémiai elemek a növény különböző fejlődési állapotaiban és eltérő testrészeiben különböző koncentrációban vannak jelen.⁵⁹ Ezt figyelembe véve kísérleteket végeztünk a minták származási viszonyait vizsgáló eljárás módszertanának kidolgozása érdekében. Az azonos termőhelyről származó, hasonló fenológiai állapotú, női ivarú és hímivarú kendernövények (*Cannabis sativa* L.) LA-ICP-MS elemanalitikai mérései gyökér, szár és virágzó hajtásvég homogenizált mintáiból történtek. A mintákban 21 kémiai elem (B, Na, Mg, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Zr, Cd, Ba, Ce, Hg, Pb) mennyiségét határoztuk meg. A kalciumra normált intenzitások arányai, a görbék lefutása a szár és virágzat esetében hasonló, ami azt sejteti, hogy néhány elem eloszlása a kendernövény egyes testrészeiben ivartól független (lásd 13. ábra). A kísérlet során szerzett tapasztalatok, eredmények közvetlenül hozzájárulnak a mintavétel, a mintaelőkészítés és adatfeldolgozás módszertanának a kidolgozásához.



13. ábra: Női ivarú és hímivarú kendernövények egyes elemi összetevőinek kalciumra normált és átlagra vonatkoztatott intenzitásértékei a szár és virágzat összehasonlításában

Forrás: a szerzők szerkesztése

⁵⁹ ZAYED et al. 1998: 293–299.

Méréseink alapján megállapítható, hogy egyes kémiai elemek megoszlása növényi szervenként eltérő, például a Hg, a Cd és a Pb magasabb koncentrációban voltak jelen a szárban, mint a virágzatban. Mindent figyelembe véve az elemösszetétel mérése ígéretes jövőbeni eljárás lehet a különböző helyszíneken lefoglalt kendernövények közös származásának vizsgálatára.

A fentiekben bemutatott gombák és növények mellett megkíséreltük döglegyek LA-ICP-MS-vizsgálatát is, hiszen a rovarok egyedfejlődésében a környezeti paraméterek mellett jelentős tényező az a mikrokörnyezet is, amelyben a rovar kifejlődik, és az a tápanyagforrás, amely a fejlődéséhez szükséges energiát biztosítja. A tápanyagok azonban nemcsak hasznos, hanem a fejlődésükre közömbös vagy mérgező anyagokat is tartalmazhatnak, amelyek hatással vannak a rovar metabolizmusára.⁶⁰ Elsőként az 1970-es években Sohal és Lamb különféle fémek (Ca, Cu, Zn) akkumulációját mutatták ki házilég- (*Musca domestica*) imágókból.⁶¹ A kezdeti vizsgálatokat azóta több kísérleti adat egészíti ki,⁶² többek között mobil röntgenfluoreszcenspektrométerrel (XRF)⁶³ és jelen közleményben bemutatott, LA-ICP-MS-berendezéssel végzett mérési eredmények.

Rendkívüli halálesetekben elhalt személyekről a feltalálás helyszínén gyűjtött légybábok elemösszetételét vizsgáltuk. Célunk volt annak meghatározása, hogy a különböző esetekben és helyszíneken rögzített rovarminták elemi összetétele mutat-e mérhető különbséget egymástól, aminek elsősorban a test mozgatásával járó, változtatott (elsődleges, másodlagos) helyszínek bizonyítása tekintetében lehet jelentősége. Az ország különböző területeiről és élőhelyeiről származó mintáknál a réz (Cu), a cink (Zn), a kadmium (Cd) és az ólom (Pb) intenzitásértékeit hasonlítottuk össze, feltételezve, hogy a különböző életterekben a kétszárnyúak rendjébe tartozó legyek (*Phormia regina*, *Lucilia sericata*) egyedei a környezetükben jelen lévő anyagokból, azok előfordulásának mértéke szerint, eltérő arányban halmozhatnak fel szervezetükben, illetve hordozhatnak a testfelszíneiken. A kiválasztott kémiai elemeknél ez a különbség a Bács-Kiskun megyei mintában az ólom (Pb), a Vas megyei mintában a kadmium (Cd), továbbá a Hajdú-Bihar megyei eseteknél a réz (Cu) tekintetében volt jelentős. Kísérletünk eredményeire tekintettel érdemes lenne a jövőben további vizsgálatokat végezni egy, a gyakorlatban is alkalmazható eljárás kidolgozása érdekében.

A fentebb részletezett saját tapasztalat és szakirodalom, valamint konkrét esetek alapján megerősítést nyert, hogy a LIBS- és az LA-ICP-MS-vizsgálatok jelentős mértékben hozzájárulnak a bűncselekmények helyszínén rögzített biológiai eredetű anyagmaradványok alaposabb forenzikus célú vizsgálatához, bizonyítékot szolgáltatva azok eredetével, származásával és keletkezésével kapcsolatban.

⁶⁰ A rovarok metabolizmusa vagy anyagcseréje két egymást kiegészítő, lebontó és felépítő anyagcsererészre bontható. A különböző fémek elemek a felépítő folyamatban, bioszintézis útján halmozódnak fel a rovar szervezetében.

⁶¹ SOHAL-LAMB 1979: 119–124.

⁶² KAZIMIROVA-ORTEL 2000: 1822–1829.

⁶³ BOZÓ 2008.

Vizes oldatok minőségi és mennyiségi analízise

Az oldatfázisú minták ICP-MS-készülékkel való elemzésének nagy előnye a többi műszeres analitikai módszerhez képest, hogy a nyomelemek nagyon kis koncentrációjának pontos meghatározására is lehetőség nyílik, a mellettük akár milliószor/százezerszer nagyobb koncentrációjú főkomponensekkel egy időben. Ezt az élvonalbeli képességét leginkább vizes oldatok elemzésénél tudjuk kiaknázni, többek között ásvány-, csap- vagy kútvizek analízisében. A vizsgálható nyomelemek egy része toxikus (ilyen például az arzén, kadmium, ólom, higany, króm, nikkel, réz, szelén), amelyeknek az ivóvízben megengedhető határértékeit literenként néhány μg -ban határozták meg az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről szóló 201/2001. (X. 25.) kormányrendeletben (201/2001. Korm. rendelet). A határértékek ellenőrzése mellett a csapvizek fő- és nyomelemprofilja alapján lehetőség van azok összehasonlítására is, aminek szintén nagy jelentősége lehet kriminalisztikai vizsgálatok során.

Az eddigi fejezetekben bemutatott szilárd minták vizsgálata mellett folyadékok analízise során többek között arra a kérdésre kerestük a választ, hogy a vizsgálatra megküldött folyadékmintának mi az összetétele, és tartalmazhat-e toxikus elemet. Ehhez referenciaként egy általunk mért, budapesti csapvíz összetételei adatait használtuk. A kérdéses minta analízise alapján annak fő ásványi komponensei a kalcium (Ca), a magnézium (Mg), a nátrium (Na), a kálium (K) és a kén (S). Ezek mellett stroncium (Sr), nyomokban bárium (Ba), bór (B), réz (Cu), rubídium (Rb), arzén (As) és urán (U) volt meghatározható. Az 1. táblázatban jól látható, hogy még a $\mu\text{g}/\text{l}$ nagyságrendbe eső koncentrációk esetén is jó mennyiségi egyezés mutatkozik a vizsgált minta és a fővárosi csapvíz között, előbbiben az ügyben kérdéses oldott kálium-cianid (KCN) -tartalom nem volt kimutatható.

1. táblázat: Egy budapesti csapvízben és a vizsgált folyadékmintában található 5 fő- és 7 mellékkomponens koncentrációja

Vizsgált elem	Ca	Mg	Na	K	S	Sr	Ba	B	Cu	Rb	As	U
Koncentrációegység	mg/l					$\mu\text{g}/\text{l}$						
Budapesti csapvíz	56	15	12	2,9	7,2	281	32	22	29	1,9	1,1	1,3
Vizsgált minta	58	15	13	3,1	7,1	275	36	26	24	1,8	1,8	1,6

Forrás: a szerzők szerkesztése

Összefoglalás

A felsorolt esettanulmányokon keresztül bemutattuk, hogy a Nemzeti Szakértői és Kutató Központ Fizikai és Kémiai Szakértői Intézetének új nagyműszerei, különös tekintettel az ICP-MS, kiválóan alkalmasak a kriminalisztikai mikroanyag-marad-

ványok, üvegek, festékmaradványok, ragasztószalagok, geológiai és biológiai anyag-minták, valamint folyadékok összehasonlító vizsgálatára. A műszerekkel az elemalitikai vizsgálatok a korábbiaknál nagyobb pontossággal végezhetőek el, a mérési adatok pedig közvetlenül felhasználhatók a többváltozós matematikai statisztikai összehasonlító eljárásokban, amivel objektivebb, szakmailag megalapozottabb igazságügyi szakértői vélemények készíthetőek el.

Irodalomjegyzék

- 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről
- ALLÈGRE, Claude (2008): *Isotope Geology*. Cambridge: Cambridge University Press. Online: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511809323>
- ALMIRALL, José R. – TREJOS, Tatiana (2016): Applications of LA-ICP-MS to Forensic Science. *Elements*, 12(5), 335–340. Online: <https://doi.org/10.2113/gselements.12.5.335>
- BALCAEN, Lieve et al. (2015): Inductively Coupled Plasma – Tandem Mass Spectrometry (ICP-MS/MS): A Powerful and Universal Tool for the Interference-free Determination of (Ultra)Trace Elements – A Tutorial Review. *Analytica Chimica Acta*, 894, 7–19. Online: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.053>
- BERGSLIEN, Elisa (2012): *An Introduction to Forensic Geoscience*. [h. n.]: Wiley-Blackwell.
- Best Practice Manual for Scene of Crime Examination. ENFSI-BPM-SOC-01 Version 01 – 2021. Online: <https://enfsi.eu>
- BOZÓ Csaba (1992): *Hazai talajokon előforduló akkumulációs indikátor lágyszárú növényfajok különös tekintettel a Cd, Cr, Ni, Pb nehézfémek felvételére*. Filantrop.
- BOZÓ Csaba (2008): *Bioakkumuláció forenzikus jelentősége Parasarcophaga argyrostoma (Diptera: Sarcophagidae) lárvákban*. MTA Akadémiai Beszámoló.
- BRZEZICHA-CIROCKA, Justyna et al. (2019): Elemental Composition of Selected Species of Mushrooms Based on a Chemo-Metric Evaluation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173, 353–365. Online: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.036>
- CADDY, Brian szerk. (2001): *Forensic Examination of Glass and Paint*. London: CRC Press. Online: <https://doi.org/10.1201/9780203483589>
- COGNÉ, Nathan – GALLAGHER, Kerry (2021): Some Comments on the Effect of Uranium Zonation on Fission Track Dating by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 573, 120226. Online: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120226>
- CORZO, R. et al. (2018): The Use of LA-ICP-MS Databases to Calculate Likelihood Ratios for the Forensic Analysis of Glass Evidence. *Talanta*, 186, 655–661. Online: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.027>
- DE GIACOMO, A. et al. (2022): Real-Time Analysis of the Fine Particles in Volcanic Plumes: A Pilot Study of Laser Induced Breakdown Spectroscopy with Calibration-Free Approach (CF-LIBS). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 432, 107675. Online: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107675>
- DETALLE, Vincent – BAI, Xueshi (2022): The Assets of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for the Future of Heritage Science. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 191, 106407. Online: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106407>
- DUARTE, Juliana M. et al. (2020): Automotive Paint Analysis: How Far has Science Advanced in the Last Ten Years? *Trends in Analytical Chemistry*, 132(116061), 1–12. Online: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116061>
- DWIVEDI, V. et al. (2022): LIBS Protocol for the Assessment of Depth Profile, Homogeneity, and Quantification of Fe/Co-based Bilayer Ribbon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 196, 106509. Online: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106509>

- FABRE, Cécile et al. (2022): Handheld LIBS Analysis for In Situ Quantification of Li and Detection of the Trace Elements (Be, Rb and Cs). *Journal of Geochemical Exploration*, 236, 106979. Online: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.106979>
- FERREIRA, M. F. S. et al. (2022): Comprehensive Comparison of Linear and Non-Linear Methodologies for Lithium Quantification in Geological Samples Using LIBS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 195, 106504. Online: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106504>
- GALBÁCS, Gábor szerk. (2022): *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Biological, Forensic and Materials Sciences*. Cham: Springer. Online: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-14502-5>
- GIRÓN, D. et al. (2018): In-Situ Monitoring and Characterization of Airborne Solid Particles in the Hostile Environment of a Steel Industry Using Stand-Off LIBS. *Measurement*, 115, 1–10. Online: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.09.046>
- Glass Analysis Test No. 21-5481 Summary Report. Online: <https://cts-forensics.com/reports/>
- HAMMER, Øyvind – HARPER, David A. T. – RYAN, Paul D. (2001): Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1), 1–9. Online: http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm
- HELIOS RYBICKA, E. – CALMANO, W. – BREEGER, A. (1995): Heavy Metals Sorption/Desorption on Competing Clay Minerals; An Experimental Study. *Applied Clay Science*, 9(5), 369–381. Online: [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00030-T](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00030-T)
- HUANG, Fang et al. (2022): Development of a Novel and Fast XRF Instrument for Large Area Heavy Metal Detection Integrated with UAV. *Environmental Research*, 214, 113841. Online: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113841>
- KÁRMÁN Gabriella (2019): *A kriminalisztikai szakértői bizonyítás*. Budapest: Országos Kriminológiai Intézet.
- KAZIMÍROVÁ, Mária – ORTEL, Johanna (2000): Metal Accumulation by *Ceratitis Capitata* (Diptera) and Transfer to the Parasitic Wasp *Coptera Occidentalis* (Hymenoptera). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(7), 1822–1829. Online: <https://doi.org/10.1002/etc.5620190716>
- KHAN, Anwarzeb et al. (2015): The Uptake and Bioaccumulation of Heavy Metals by Food Plants, Their Effects on Plants Nutrients, and Associated Health Risk: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 13772–13799. Online: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
- KOKKORIS, Vasilis et al. (2019): Accumulation of Heavy Metals by Wild Edible Mushrooms with Respect to Soil Substrates in the Athens Metropolitan Area (Greece). *Science of the Total Environment*, 685, 280–296. Online: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.447>
- KOONS, Robert D. – PETERS, Charles A. – REBBERT, Pamela S. (1991): Comparison of Refractive Index, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for Forensic Characterization of Sheet Glass Fragments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6, 451–456. Online: <https://doi.org/10.1039/ja9910600451>
- LAMBERT, J. A. – EVETT, I. W. (1984): The Refractive Index Distribution of Control Glass Samples Examined by the Forensic Science Laboratories in the United Kingdom. *Forensic Science International*, 26(1), 1–23. Online: [https://doi.org/10.1016/0379-0738\(84\)90207-X](https://doi.org/10.1016/0379-0738(84)90207-X)
- LIZICZAY Sándor [é. n.]: *A modern kriminalisztikai eszközök bizonyítékként történő értékelése a büntetőeljáráásban*. Online: <https://adoc.pub/download/a-modern-kriminalisztikai-eszkok-bizonyitekent-trten-erteke.html>
- MARTINEZ-LOPEZ, C. – SAKAYANAGI, M. – ALMIRALL, J. R. (2018): Elemental Analysis of Packaging Tapes by LA-ICP-MS and LIBS. *Forensic Chemistry*, 8, 40–48. Online: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.01.004>
- MCINTEE, Erin et al. (2010): Comparative Analysis of Automotive Paints by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Nonparametric Permutation Tests. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(7), 542–548. Online: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.021>
- MEHLTRETTER, Andria H. – BRADLEY, Maureen J. – WRIGHT, Diana M. (2011): Analysis and Discrimination of Electrical Tapes: Part II. Backings. *Journal of Forensic Science*, 56(6), 1493–1504. Online: <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2011.01873.x>

- MUKWATURI, Miriam – LIN, Chuxia (2015): Mobilization of Heavy Metals from Urban Contaminated Soils Under Water Inundation Conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 445–452. Online: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.020>
- NI, Youyi et al. (2021): Trace Impurity Analysis in Uranium Materials by Rapid Separation and ICP-MS/MS Measurement with Matrix Matched External Calibration. *Microchemical Journal*, 169, 106615. Online: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106615>
- Paint Analysis Test No. 22-5452 Summary Report. Online: <https://cts-forensics.com/reports/>
- PYE, Kenneth et al. (2007): Discrimination between Sediment and Soil Samples for Forensic Purposes Using Elemental Data: An Investigation of Particle Size Effects. *Forensic Science International*, 167(1), 30–42. Online: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.06.005>
- REIDY, Lorlyn et al. (2013): Elemental Fingerprinting of Soils Using ICP-MS and Multivariate Statistics: A Study for and by Forensic Chemistry Majors. *Forensic Science International*, 233(1–3), 37–44. Online: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.08.019>
- REN, Jie – ZHAO, Yanru – YU, Keqiang (2022): LIBS in Agriculture: A Review Focusing on Revealing Nutritional and Toxic Elements in Soil, Water, and Crops. *Computers and Electronics in Agriculture*, 197, 106986. Online: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2022.106986>
- RIVERA-HERNÁNDEZ, Frances et al. (2019): Using ChemCam LIBS Data to Constrain Grain Size in Rocks on Mars: Proof of Concept and Application to Rocks at Yellowknife Bay and Pahrump Hills, Gale Crater. *Icarus*, 321, 82–98. Online: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.10.023>
- SHABBIR, Sahar et al. (2022): Machine Learning and Transfer Learning for Correction of the Chemical and Physical Matrix Effects in the Determination of Alkali and Alkaline Earth Metals with LIBS in Rocks. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 194, 106478. Online: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106478>
- SMITH, Jenny M. (2007): Forensic Examination of Pressure Sensitive Tape. In BLACKLEDGE, Robert D. (szerk.): *Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis*. 291–332. Online: <https://doi.org/10.1002/9780470166932.ch12>
- SOHAL, R. S. – LAMB, R. E. (1979): Storage-Excretion of Metallic Cations in the Adult Housefly, *Musca Domestica*. *Journal of Insect Physiology*, 25(2), 119–124. Online: [https://doi.org/10.1016/0022-1910\(79\)90089-1](https://doi.org/10.1016/0022-1910(79)90089-1)
- Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Soda-Lime Glass Samples Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Forensic Comparisons, ASTM-E2927 – 16.
- Standard Test Method for Forensic Comparison of Glass Using Micro X-ray Fluorescence (μ -XRF) Spectrometry, ASTM E2926 – 17.
- SUN, Zhenwen – QUAN, Yangke – SUN, Yuyou (2013): Elemental Analysis of White Electrical Tapes by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Forensic Science International*, 232(1–3), 169–172. Online: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.07.009>
- SZOLDÁN Zsolt (1998): *Ólomövedékek nyomelemtartalmának kriminalisztikai szempontú összehasonlító vizsgálata*. Budapest: Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszék.
- TELOLI, Chiara et al. (2023): ICP-MS Triple Quadrupole as Analytical Technique to Define Trace and Ultra-Trace Fingerprint of Extra Virgin Olive Oil. *Food Chemistry*, 402, 134247. Online: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134247>
- TREJOS, T. – CASTRO, W. – ALMIRALL, J. R. (2010): *Elemental Analysis of Glass and Paint Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for Forensic Application*. Miami, Florida: U.S. Department of Justice.
- TSUJIKAWA, Kenji (2003): Morphological and Chemical Analysis of Magic Mushrooms in Japan. *Forensic Science International*, 138(1–3), 85–90. Online: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2003.08.009>
- VÖRÖS Tamás – SÁNDORNÉ KOVÁCS Judit (2020): Kriminálisztikai üvegvizsgálat a Nemzeti Szakértői és Kutatóközpontban. *Belügyi Szemle*, 69(2), 177–194. Online: <https://doi.org/10.38146/BSZ.2021.2.1>

- VÖRÖS Tamás et al. (2023): A hőkezelés alkalmazási lehetőségei a kriminalisztikai üvegvizsgálatokban. *Belügyi Szemle*, 71(1), 77–90. Online: <https://doi.org/10.38146/BSZ.2023.1.4>
- WEBSTER, Lucy M. I. szerk. (2018): *Standards and Guidelines for Wildlife Forensic Analysis, Version 3*. Society for Wildlife Forensic Science.
- XUE, Shengguo et al. (2023): Spatial Distribution, Environmental Risks, and Sources of Potentially Toxic Elements in Soils from a Typical Abandoned Antimony Smelting Site. *Journal of Environmental Sciences*, 127, 780–790. Online: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.009>
- ZAYED, Adel et al. (1998): Chromium Accumulation, Translocation and Chemical Speciation in Vegetable Crops. *Planta*, 206, 293–299. Online: <https://doi.org/10.1007/s004250050403>

ABSTRACT

Application of Laser-Induced Plasma Spectrometer and ICP Mass Spectrometer in Forensic Investigations

Tamás STADLER, Katalin Perényi dr. ZIHNE, Csaba BOZÓ, Andrea MOLNÁR, Zsolt SZOLDÁN, Tamás VÖRÖS

The use of modern elemental analytical techniques plays an increasingly prominent role in forensic investigations. Examinations on soils, construction materials, glass, paints, adhesive tapes, and biological residues using a laser-induced plasma spectrometer (LIBS) and an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) operating at the Hungarian Institute for Forensic Sciences since 2021, has proved the usability of these methods both for identification and in comparative studies. The high-sensitivity mass spectrometric trace element analysis enables a more accurate examination compared to our previously available methods. The laser ablation method makes it possible to measure the elemental composition of individual sample parts, while by using the solution technique, the average elemental (isotopic) composition of the entire sample can be measured. In our study, we present the basics of the LIBS and ICP-MS techniques, as well as their forensic applications, through cases investigated in recent years.

Keywords: *forensic science, microtraces, elemental analysis, laser ablation, plasma spectroscopy*