

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra analytické chemie**

**LA-ICP-MS zobrazování ve forenzní analýze**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Autor práce:

Bc. Michaela Kolářová

Studijní obor:

Analytická chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

Konzultant práce:

RNDr. Martin Švidrnoch, Ph.D.

2018 Olomouc

## **Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora:	Bc. Michaela Kolářová
Název práce:	LA-ICP-MS zobrazování ve forenzní analýze
Typ práce:	diplomová
Pracoviště:	Katedra analytické chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.
Konzultant práce:	RNDr. Martin Švidrnoch, Ph.D.
Rok odevzdání práce:	2018

### **Anotace:**

Cílem předložené diplomové práce byla analýza povýstřelových zplodin (GSR) z otisků prstu dvou střelců pomocí laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS). Pro získání vzorků otisků prstu s GSR byla využita pistole CZ 75D Compact ráže 9 x 19 mm a příslušné střelivo. Otisky prstů byly před vlastní LA-ICP-MS analýzou zviditelněny s využitím sady základních daktyloskopických prášků s cílem získat informace o vlivu daktyloskopického zviditelnění na kvalitu 2D map prostorové distribuce prvků i na úspěšnost detekce a následné klasifikace GSR.

Dokonce i LA-ICP-MSI analýza fragmentu otisku prstu umožnila získat informace o přítomnosti GSR či jejich prostorové distribuci. Analýza ukázala, že bílý magnetický daktyloskopický prášek je vhodný pro zkoumání prostorové distribuce typických GSR prvků (Sb, Ba a Pb). Pomocí simultánního záznamu signálu pro vybrané izotopy prvků lze identifikovat mnoho různých typů GSR. Posledním úkolem byla daktyloskopická identifikace střelců založená na přímém srovnání daktyloskopických markantů (prvkové 2D mapy) s referenčním otiskem.

Klíčová slova:	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, laserová ablace, daktyloskopie, otisky prstů, povýstřelové zplodiny, zobrazování
Počet stran:	88
Jazyk:	Český

**Bibliographical identification:**

Autor's first name and surname: Bc. Michaela Kolářová  
Title: LA-ICP-MS imaging in forensic science  
Type of thesis: master's  
Department: Department of Analytical Chemistry  
Supervisor: RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.  
Consultant: RNDr. Martin Švidrnoch, Ph.D.  
The year of submission: 2018

**Annotation:**

The aim of this master's thesis was to analyze gunshot residues (GSR) coming from two shooter's fingerprints by laser ablation hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). The pistol CZ 75D Compact, caliber 9 x 19 mm and corresponding ammunition, was used to obtain samples of GSR. Fingerprints with GSR were visualized by a set of various dactyloscopic powders to find out which powder is the most suitable for the subsequent analyses in terms of the influence of the powders on the quality of the elemental 2D maps. Also the influence on detection and classification of the GSR was evaluated.

The usage of a fingerprint fragment for analysis by LA-ICP-MS allowed to obtain information about the presence of the GSR as well as their spatial distribution. The analysis shown that the white magnetic dactyloscopic powder is suitable for studying the spatial distribution of the typical elements of GSR (namely Sb, Ba, and Pb). Different types of gunshot residues can be identified by a simultaneous signal record of the selected element isotopes. The last task was the dactyloscopic identification of shooters based on a direct comparison of the dactyloscopic markers (elemental 2D maps) with a reference fingerprint.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, laser ablation, dactyloscopy, fingerprints, gunshot residues, imaging  
Number of pages: 88  
Language: Czech

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne .....

Podpis .....

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce RNDr. Tomáši Pluháčkovi, Ph.D. za odborné vedení této práce, ochotu, ale především za velkou dávku trpělivosti, kterou mi věnoval při psaní diplomové práce. Konzultantovi RNDr. Martinu Švidrnochovi, Ph.D. velmi děkuji za užitečné připomínky, za přátelský přístup a také za poskytnutí vzorků pro praktickou část práce.

Mé velké poděkování taktéž patří i Romanu Sýkorovi za pomoc s vyhodnocením otisků a identifikací osob.

Dále bych ráda poděkovala pracovníkům Katedry analytické chemie UP, kteří mi vždy vyšli vstříc. Velké poděkování si zaslouží i mí rodiče za podporu během celého studia.

# Obsah

Seznam použitých zkratek

Seznam obrázků

1. ÚVOD.....	1
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	2
2.1. Daktyloskopie .....	2
2.1.1. Historie a objekty daktyloskopie .....	2
2.1.2. Druhy a vznik daktyloskopických stop.....	3
2.1.3. Zviditelnění daktyloskopických stop .....	5
2.1.3.1. Daktyloskopické prášky.....	5
2.1.3.2. Daktyloskopické štětce .....	7
2.1.4. Zajištění daktyloskopických stop.....	8
2.1.4.1. Daktyloskopické fólie a pásky .....	8
2.2. Povýstřelové zplodiny.....	9
2.2.1. Charakteristika a výskyt GSR.....	9
2.2.2. Složení GSR.....	11
2.2.3. Identifikace a analýza GSR.....	12
2.3. Střelné zbraně a střelivo.....	13
2.3.1. Náboj a jeho složení.....	14
2.3.1.1. Střela .....	15
2.3.1.2. Zápalka.....	15
2.3.1.3. Nábojnice .....	17
2.3.2. Princip funkce náboje .....	17
2.4. CZ 75D Compact .....	18
2.4.1. Ráže 9 x 19 mm Luger (Parabellum).....	19
2.4.1.1. Typy střel .....	20
2.5. ICP-MS .....	21
2.5.1. Základní princip .....	22
2.5.2. Instrumentace ICP-MS .....	23
2.5.3. Zavádění vzorků .....	23
2.5.3.1. Zmlžovače.....	23
2.5.3.1.1. Koncentrický zmlžovač.....	24
2.5.3.1.2. Mikrokoncentrický zmlžovač.....	24

2.5.3.1.3.	Úhlový zmlžovač .....	24
2.5.3.2.	Mlžné komory .....	25
2.5.3.2.1.	Scottova mlžná komora .....	25
2.5.3.2.2.	Cyklonická mlžná komora .....	25
2.5.4.	Plazma .....	26
2.5.4.1.	Stejnoseměrně vázané plazma .....	26
2.5.4.2.	Mikrovlnně indukované plazma .....	26
2.5.4.3.	Indukčně vázané plazma .....	27
2.5.4.3.1.	Plazmové hlavice .....	27
2.5.4.3.2.	Plazmový výboj a ionizace vzorku .....	28
2.5.5.	Rozhraní .....	29
2.5.6.	Iontová optika .....	30
2.5.7.	Hmotnostní analyzátory .....	31
2.5.7.1.	Kvadrupólový analyzátor .....	31
2.5.7.2.	Analyzátor doby letu .....	32
2.5.7.3.	Sektorový magnetický analyzátor .....	32
2.5.8.	Detektory .....	33
2.5.8.1.	Násobič částic s diskrétním dynodovým polem .....	33
2.5.8.2.	Elektronový násobič (channeltron) .....	33
2.5.8.3.	Faradayova klec .....	34
2.5.9.	Interference .....	34
2.5.9.1.	Spektrální .....	34
2.5.9.1.1.	Polyatomické .....	34
2.5.9.1.2.	Izobarické .....	35
2.5.9.2.	Nespektrální .....	35
2.5.9.3.	Eliminace interferencí .....	35
2.5.10.	Laserová ablace .....	37
2.5.10.1.	Princip laserové ablace .....	37
2.5.10.2.	Příprava vzorků pro LA .....	39
2.5.10.3.	Kvantitativní analýza .....	40
2.5.10.4.	Lasery .....	41
2.6.	Využití LA-ICP-MS ve forenzní analýze .....	43
2.7.	Analýza pověstřelových zplodin pomocí technik atomové spektroskopie .....	44

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	46
3.1. Chemikálie, pomůcky a přístroje .....	46
3.1.1. Chemikálie .....	46
3.1.2. Pomůcky .....	46
3.1.3. Přístroje .....	47
3.2. Použité instrumentální techniky.....	47
3.2.1. Použitá zbraň a střelivo .....	47
3.2.2. LA-ICP-MS analýza .....	47
3.3. Pracovní postupy.....	48
3.3.1. Střelba z pistole.....	48
3.3.2. Zviditelnění otisků prstu .....	49
3.3.3. Příprava vzorků pro měření pozadí.....	49
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	51
4.1. Pozadí daktyloskopických prášků.....	51
4.2. LA-ICP-MS zobrazování prostorové distribuce povýstřelových zplodin .....	56
4.3. Identifikace GSR v otisku zviditelněném argentorátem .....	61
4.4. Daktyloskopická identifikace .....	64
5. ZÁVĚR.....	67
6. LITERATURA .....	69



## Seznam použitých zkratk

CCD	CCD kamera ( <i>Charge-coupled device</i> )
CE	kapilární elektroforéza ( <i>Capillary electrophoresis</i> )
CRM	certifikovaný referenční materiál ( <i>Certified reference material</i> )
DCP	stejnoseměrně vázané plazma ( <i>Direct current plasma</i> )
DFO	1,8-diazafluoren-9-on
ENFSI	Evropská síť forenzních institucí ( <i>European Network of Forensic Science Institutes</i> )
ETA-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací ( <i>Electrothermal atomization atomic absorption spectrometry</i> )
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie ( <i>Flame atomic absorption spectrometry</i> )
FMJ	celoplašťová střela s olověným jádrem ( <i>Full metal jacket</i> )
GC	plynová chromatografie ( <i>Gas chromatography</i> )
GFAAS	elektrotermální atomová absorpční spektrometrie ( <i>Graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i> )
GSR	povýstřelové zplodiny ( <i>Gunshot residues</i> )
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie ( <i>High-performance liquid chromatography</i> )
ICP	indukčně vázané plazma ( <i>Inductively coupled plasma</i> )
ICP-OES	optická emisní spektroskopie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu ( <i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> )
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací indukčně vázaným plazmatem ( <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
IR	infračervené záření ( <i>Infrared</i> )
JHP	poloplašťová střela s dutinou ve špičce ( <i>Jacketed hollow point</i> )
KDE	diskriminace mechanické energie ( <i>Kinetic energy discrimination</i> )
LA	laserová ablace ( <i>Laser ablation</i> )
LA-ICP-MS	laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací indukčně vázaným plazmatem ( <i>Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
LA-ICP-MSI	hmotnostně spektrometrické zobrazování pomocí laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s ionizací indukčně vázaným plazmatem ( <i>Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry imaging</i> )

LED	elektroluminiscenční dioda ( <i>Light-emitting diode</i> )
LOD	mez detekce ( <i>Limit of detection</i> )
LRN	ogivální olověná střela ( <i>Lead round nose</i> )
μ-XRF	mikro-rentgenová fluorescenční spektrometrie ( <i>Micro X-ray fluorescence</i> )
MIP	mikrovlnně vázané plazma ( <i>Microwave induced plasma</i> )
MOF	organokovový rámec z koordinačního polymeru ( <i>Metal-organic framework</i> )
NAA	neutronová aktivační analýza ( <i>Neutron activation analysis</i> )
Nd:YAG	yttrium-aluminiový granát dopovaný neodymem ( <i>Neodymium-doped yttrium aluminum garnet</i> )
ORS-ICP-MS	ICP-MS ve spojení s oktapólovým reakčním systémem ( <i>Octopole reaction system inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
PIXE	rentgenová fluorescence buzená nabitými částicemi ( <i>Particle-induced X-ray emission</i> )
PTFE	polytetrafluorethylen
PVF	polyvinylfluorid
Q	kvadrupól ( <i>Quadrupole</i> )
RTG	rentgenové záření
SA/DA	jednočinná/dvojčinná střelba ( <i>Single action/Double action</i> )
SEM/EDS	skenovací elektronová mikroskopie ve spojení s energiově-disperzním spektrometrem ( <i>Scanning electron microscopy with an energy-dispersive spectrometer</i> )
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů ( <i>Secondary ion mass spectrometry</i> )
SP	poloplášťová střela ( <i>Soft point</i> )
TFMJ	celoplášťová zcela uzavřená střela ( <i>Total full metal jacket</i> )
TMB	tetramethylbenzidin
TOF	analyzátor doby letu ( <i>Time of flight</i> )
UV	ultrafialové záření ( <i>Ultraviolet</i> )

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Otisk levého prstu s ulnární smyčkou [3] .....	2
Obrázek 2: Základní dermatoglyfy (ilustrace autora) [3] .....	3
Obrázek 3: Příklady charakteristických markantů (ilustrace autora) [4] .....	3
Obrázek 4: Schéma polymerace kyanoakrylátu (ilustrace autora) .....	5
Obrázek 5: Fluorescenční daktyloskopické prášky [7] .....	6
Obrázek 6: Schéma ninhydrinové reakce s aminokyselinou (ilustrace autora) .....	7
Obrázek 7: Příklady daktyloskopických štětců (ilustrace autora), zleva: štětec vyrobený z chlupů veverky, velblouda, skleněných vláken, peří čápa marabu a uhlíkových vláken [7].	7
Obrázek 8: Polyethylenová daktyloskopická páska na nepravidelném povrchu [7] .....	9
Obrázek 9: GSR částice (měřítko= 0,5 $\mu\text{m}$ ) [11] .....	9
Obrázek 10: Schéma oblastí ruky, které bývají zkoumány na stopy GSR (ilustrace autora) [4] .....	10
Obrázek 11: Kónické rozptýlení GSR částic v závislosti na vzdálenosti (v palcích) od hlavně zbraně (ilustrace autora) [16] .....	11
Obrázek 12: Srovnání pistolových střel TFMJ a FMJ (ilustrace autora) [25] .....	13
Obrázek 13: Schéma pistolového náboje 9 mm Luger [28] .....	14
Obrázek 14: Zápalka typu Boxer se středovým zápalem [25] .....	16
Obrázek 15: Části krátké ruční zbraně (pistole) CZ 75D Compact [28] .....	18
Obrázek 16: Náboj ráže 9 x 19 mm [25] .....	19
Obrázek 17: Srovnání jednotlivých typů pistolových střel používaných u ráže 9 x 19 mm Luger (ilustrace autora) [25] .....	21
Obrázek 18: Schéma ICP-MS s kvadrupólovým analyzátozem (A), alternativní systémy vnášení vzorků a spojené techniky, které lze kombinovat s ICP-MS (B) ETV – elektrotermické vypařování, HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie, převzato z cit. [37] .....	23
Obrázek 19: Schéma mlžné komory s koncentrickým zmlžovačem a plazmovým hořákem, převzato z cit. [37] .....	24
Obrázek 20: Schéma plazmové hlavice [35] .....	28
Obrázek 21: Mechanismus ionizace kapky analytu na pozitivní ion (ilustrace autora) [38] .....	29
Obrázek 22: Schéma interface s kónusy (ilustrace autora) [35] .....	29
Obrázek 23: Princip iontové optiky typu „ <i>off-axis</i> “ (ilustrace autora) [44] .....	30
Obrázek 24: Schéma kvadrupólového analyzátozem, který znázorňuje stabilní trajektorii jednoho typu iontu (se stejnou hodnotou $m/z$ ), který projde až k detektoru (ilustrace autora) [41] .....	31
Obrázek 25: Schéma laserové ablace (ilustrace autora) [40] .....	38
Obrázek 26: Zdroje chyb vyskytující se během LA-ICP-MS analýzy [54] .....	39
Obrázek 27: Schéma rozložení daktyloskopických prášků na nosiči při měření jejich pozadí .....	50
Obrázek 28: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí $^{56}\text{Fe}$ na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi	

magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....52

Obrázek 29: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{63}\text{Cu}$  na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....52

Obrázek 30: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{66}\text{Zn}$  na druhu daktyloskopického prášku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....53

Obrázek 31: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{118}\text{Sn}$  na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....53

Obrázek 32: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{121}\text{Sb}$  na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....54

Obrázek 33: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{137}\text{Ba}$  na druhu daktyloskopického prášku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo

karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....	54
Obrázek 34: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí $^{202}\text{Hg}$ na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argentorát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....	55
Obrázek 35: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argentorát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický) .....	55
Obrázek 36: Prostorová distribuce vybraných izotopů prvků ( $^{56}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{121}\text{Sb}$ , $^{137}\text{Ba}$ a $^{208}\text{Pb}$ ) na otisku prstu zviditelněném stříbrnočerným duálním daktyloskopickým práškem .....	58
Obrázek 37: Prostorová distribuce vybraných izotopů prvků ( $^{56}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{121}\text{Sb}$ , $^{137}\text{Ba}$ a $^{208}\text{Pb}$ ) na otisku prstu zviditelněném bílým magnetickým daktyloskopickým práškem .....	59
Obrázek 38: Prostorová distribuce vybraných izotopů prvků ( $^{56}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{121}\text{Sb}$ , $^{137}\text{Ba}$ a $^{208}\text{Pb}$ ) na otisku prstu zviditelněném argentorátem .....	60
Obrázek 39: Ukázka charakterizace vybraných typů GSR na základě barevných svislých pruhů, které představují různé typy GSR v jednotném ablačním čase na otisku prstu zviditelněném argentorátem (typ 1: Sb-Ba-Pb, typ 2: Sn-Sb-Ba-Pb, typ 3: Pb, typ 4: Fe-Zn-Sn-Sb-Ba-Pb, typ 5: Ba, typ 6: Cu-Zn, typ 7: Cu-Zn-Sn, typ 8: Fe-Sb-Ba-Pb) .....	63
Obrázek 40: Fragment otisku prstu zviditelněného bílým magnetickým práškem použitý pro následnou daktyloskopickou identifikaci .....	64
Obrázek 41: Otisk prstu zviditelněný bílým magnetickým práškem identifikovaný na základě vizuálního srovnání shodného rozmístění markantů (čísla 1 – 5) .....	65
Obrázek 42: Ukázka identifikace otisku prstu zviditelněného stříbrnočerným duálním práškem na základě vizuálního srovnání shodného rozmístění markantů (čísla 1 – 13).....	66

# 1. ÚVOD

ICP-MS je v současné době velmi využívaná technika pro stanovování stopových množství nejrůznějších, zejména kovových, prvků. Spojením s laserovou ablací se už tak široké pole využití ještě více rozšíří. Hmotnostní spektrometrie s ionizací indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) našla uplatnění i ve forenzních vědách, kde se tato metoda používá pro analýzu nejrůznějších vzorků pocházejících nejen z místa činu. ICP-MS je díky mnoha svým výhodám velmi často preferovaná metoda.

Pomocí LA-ICP-MS se často analyzují otisky prstů, jejichž papilární linie jsou pro každého člověka jedinečné. Zanechané otisky prstů na různých předmětech se různými metodami zviditelňují, čímž se zjednoduší detekce. Na takových otiscích je možné s velkou přesností, nejen pomocí ICP-MS, detekovat GSR, které vznikají po výstřelu ze zbraně. Díky možnosti detekce velmi nízkých koncentrací typických prvků pro GSR lze ve spojení s daktyloskopickým zkoumáním identifikovat střelce.

Cílem této diplomové práce bylo analyzovat otisky prstů s GSR zviditelněnými různými daktyloskopickými prášky a následně byla zkoumána prostorová distribuce GSR na otiscích prstů. Taktéž byla provedena identifikace jednotlivých typů GSR na základě simultánního záznamu skenu. V neposlední řadě bylo provedeno srovnání daktyloskopických markantů referenčního otisku prstu s 2D mapami prostorové distribuce prvků GSR.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Daktyloskopie

Daktyloskopie, tedy vědní obor zabývající se zkoumáním otisků prstů a daktyloskopických stop, je pro kriminalistickou praxi velmi důležitá. Díky této velmi přesné a spolehlivé metodě je nejen možné identifikovat pachatele, ale i neznámá těla, protože papilární linie jsou pro každého člověka jedinečné a během života neměnné [1].

Slovo daktyloskopie pochází z řeckého slova *daktylos* - prst a *skopien* - vidět. Spolu s portrétní identifikací je to nejstarší využívaná metoda v kriminalistické praxi. Zatímco se portrétní identifikace zabývá zkoumáním a identifikací osob na základě vnějších znaků, daktyloskopie zkoumá obrazce papilárních linií na prstech rukou (Obr. 1), nohou, dlaní a chodidel. Na zbytku povrchu lidského těla se papilární linie nevyskytují [1, 2].



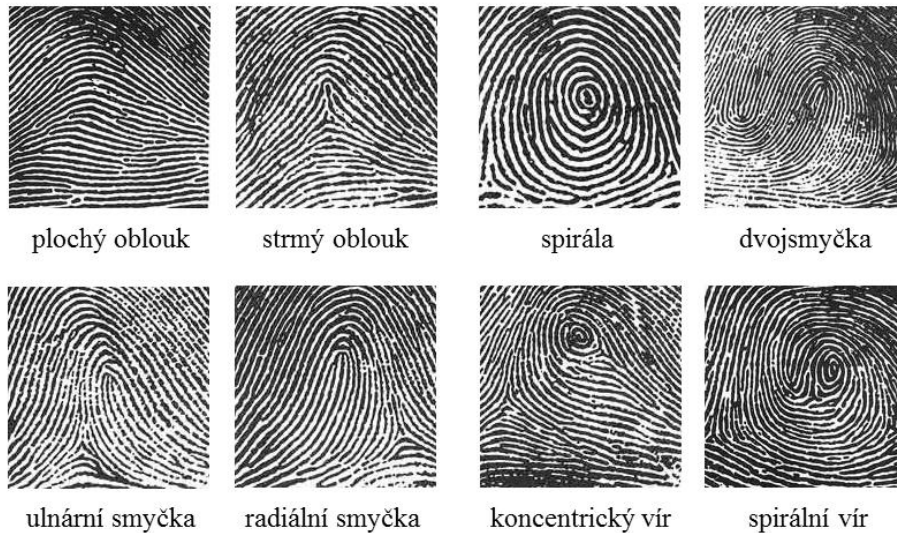
Obrázek 1: Otisk levého prstu s ulnární smyčkou [3]

#### 2.1.1. Historie a objekty daktyloskopie

Již před mnoha tisíci lety byly známy hlavní principy daktyloskopie, ale jejich platnost nebyla exaktně ověřena. Na zavedení daktyloskopie se významně podílela řada anglických lékařů a přírodovědců, např. Galton, Herschel a Henry. Český přírodovědec Jan Evangelista Purkyně se také podílel na jejím rozvoji. Z jeho poznatků vycházely principy třídění tzv. základních vzorců obrazců papilárních linií [1].

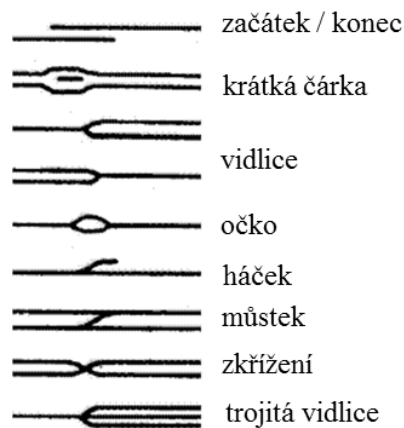
Papilární linie vytváří komplikované a složité obrazce, které jsou tvořeny souvislými vyvýšenými reliéfy s výškou cca 0,1 – 0,4 mm a šířkou 0,2 – 0,7 mm a tím vznikají nejrůznější obrazce, tzv. dermatoglyfy (Obr. 2). Linie se mohou vzájemně křížit, měnit směr, přerušovat, rozvětvovat se či spojovat se do charakteristických znaků, tzv. markantů. Mezi základní dermatoglyfy patří např. oblouk (plochý a strmý), smyčka

(ulnární - otevřená směrem k loketní kosti a radiální - otevřená směrem k vřetenní kosti), spirála, dvojsmyčka, vír (koncentrický a spirální) [1]. Přehled základních dermatoglyfů a jejich podtypů je uveden níže.



Obrázek 2: Základní dermatoglyfy (ilustrace autora) [3]

Charakteristické znaky (markanty) jsou zobrazené na Obr. 3. Patří k nim např. začátek, konec, vidlice (rozpojení či spojení), očko, háček, můstek, překřížení či vložená papilární linie [4].



Obrázek 3: Příklad charakteristických markantů (ilustrace autora) [4]

### 2.1.2. Druhy a vznik daktyloskopických stop

Vznik daktyloskopických stop je velmi jednoduchý. V podstatě stačí, aby se pokožka dotkla vhodného nosiče a přenesla na něho obraz papilárních linií. Taková stopa může vzniknout několika způsoby, a to navrstvením či odvrstvením. Takto vzniklé stopy



můžeme dále dělit na stopy latentní (za běžných podmínek okem neviditelné) a stopy viditelné. V případě viditelných stop se jedná dle mechanismu vzniku rovněž o otisky navrstvené či odvrstvené [1].

Nejčastěji se vyskytují latentní stopy. Tyto stopy jsou obtížně viditelné a vznikají při kontaktu relativně čistého nosiče s relativně čistou pokožkou. Obvykle se přenáší prostřednictvím potu, resp. jeho složek [1].

Viditelná stopa vzniká přenosem nečistoty z pokožky na nosič. Mezi běžné nečistoty můžeme zařadit např. prach, mastné látky (lipidy), barviva, psací prostředky či krev. Takovéto daktyloskopické stopy nazýváme navrstvené. Opakem k těmto stopám jsou stopy odvrstvené, které vznikají odstraněním (sejmutím) nečistoty pokožkou (např. prach, barviva, práškovité hmoty atd.) [1].

Pro vznik kvalitní stopy musí být splněny jisté podmínky. Klíčovým bodem je existence vhodného nosiče. Obecně platí, že kvalitnější stopy s vyšší informační hodnotou vznikají na hladkých, pevných a nenasákavých materiálech. Naopak s nižší, mnohdy nepatrnou informační hodnotou, vznikají na nesoudržných, hrubých a nasákavých materiálech. Z tohoto hlediska jsou velmi vhodné skleněné plochy, hladké kovové, keramické nebo lakované plochy či např. některé plastické hmoty. Vhodné jsou dokonce i některé druhy papíru. Jako nepříliš vhodné materiály můžeme označit např. textilní nosiče. Mezi naprosto nevhodné nosiče se řadí hrubé nebo nasákavé povrchy [1, 5].

Povrchy mohou být z hlediska optických vlastností charakterizovány jako propustné, polopropustné a nepropustné. Pro propustné povrchy se používají zejména následující postupy zviditelnění: vizuální, fluorescence pomocí laserů nebo alternativního zdroje světla pocházejícího z LED diody (*light-emitting diode*) určité monochromatické či polychromatické vlnové délce zahrnující IČ i UV záření, dále pak jodové páry, fluorofory jako např. DFO (1,8-diazafluoren-9-on), ninhydrin či výbojka. Na nepropustné povrchy lze použít: vizuální postup a fluorescenci pomocí laserů nebo alternativního zdroje světla. Kyanoakrylátové páry nebo barviva, usazování kovů ve vakuu a daktyloskopické prášky lze používat více či méně bez rozdílu na všechny typy povrchů [6].

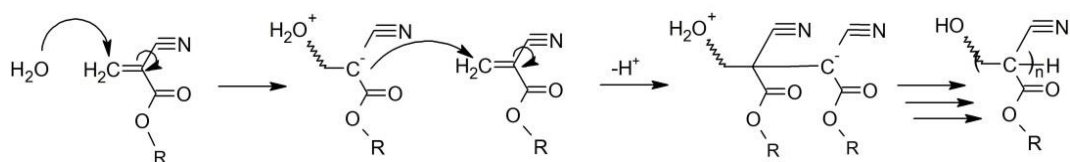
Trvanlivost daktyloskopických stop závisí na několika faktorech. Zásadní vliv má prostředí, ve kterém se stopa nachází, zejména teplota, vlhkost prostředí a intenzita slunečního záření [1].

### 2.1.3. Zviditelnění daktyloskopických stop

Daktyloskopické stopy jsou snadno přehlédnutelné. Je snadné je poškodit nebo znehodnotit, proto je zajišťování stop náročná práce. Výsledky sejmutí stop jsou vždy závislé na dovednostech pracovníka, který tuto práci provádí [1].

Latentní stopy vytvořené odparkem potu lze zviditelnit pomocí fyzikálních metod, které jsou založeny na mírné přilnavosti stop. Na tomto odparku ulpívají, ve vodě nerozpustné, velmi jemně mleté daktyloskopické prášky, které se nanášejí pomocí jemných štětečků [1].

Použití kyanoakrylátových par je moderní metoda pro vyhledání a zviditelnění stop na celé řadě povrchů. Kyanoakryláty jsou mimo jiné obsaženy jako účinné složky ve vteřinových lepidlech. Páry těchto látek dokáží šedobíle zviditelnit daktyloskopické stopy, zejména na plastických hmotách, kůži, papíru atd. Tento postup lze s úspěchem použít pro zviditelnění stop na nesourodých materiálech, kde by použití jiných technik nebylo možné či bylo pouze málo účinné (např. zmačkané PET lahve, deformované materiály, popř. celé objekty zajištěné jako kriminalistické stopy). Pro větší objekty existují vyvíjecí komory o různé velikosti, kde je udržována konstantní teplota a vlhkost potřebné pro polymeraci kyanoakrylátu. Pro zvýšení kontrastu mohou být na již zviditelněnou stopu aplikovány fluorescenční barviva a prášky. Příkladem může být fluorescenční barvivo ARDROX, které se používá ve spojení se zdrojem dlouhovlnného UV záření [1, 4, 6]. Na Obr. 4 je zobrazeno schéma polymerace kyanoakrylátu, která je katalyzována vzdušnou vlhkostí.



Obrázek 4: Schéma polymerace kyanoakrylátu (ilustrace autora)

K detekci otisků na mastných površích se používá roztok genciánové violeti. Také existují známá barviva pro zviditelnění daktyloskopických otisků krevních stop, např. amidová čern, luminol, benzidinová barviva (např. 3,3',5,5'-tetramethylbenzidin, TMB), malachitová zeleň či fenolftalein [1, 6].

#### 2.1.3.1. Daktyloskopické prášky

Prášky jsou přilnavé zejména k vlhkým a mastným usazeninám. Existují v různobarevném provedení, aby bylo možné si zvolit kontrastní prášek s pozadím, na

kterém jsou přítomny otisky prstů. Používají se na suchý, relativně hladký, nepřilnavý povrch nanesením různě jemně mletých kovů a jejich oxidů, např. hliníku (stříbrnošedého prášku známého pod obchodním názvem Argentorát), železa, oxidu železnato-železitého, různých druhů slitin (např. mosaz a bronz), inertních materiálů, polymerů či grafitu [1, 4].

Daktyloskopické prášky lze rozdělit na základě různých kritérií, základní přehled je uveden níže.

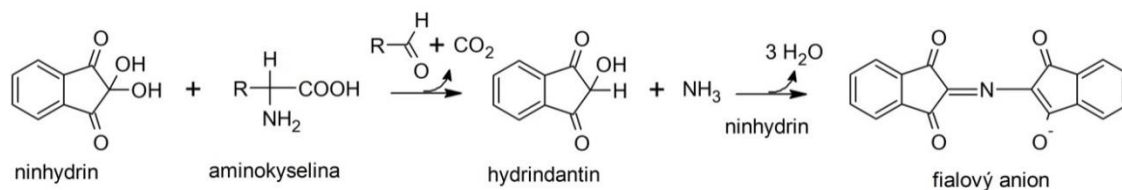
- základní
  - černý prášek (*black powder*)
  - popelavě šedý prášek (*ash gray powder*)
- fluorescenční (Obr. 5)- Používá se na barevné povrchy, které odrážejí světlo. Po nasvícení prášku vhodným zdrojem světla dochází k fluorescenci v něm obsaženého barviva.



Obrázek 5: Fluorescenční daktyloskopické prášky [7]

- magnetický- Je určen pro nemagnetické povrchy. Obsahuje kulovité magnetické komponenty (jemně mleté železné piliny či magnetické oxidy kovů), čímž zajišťuje homogenní strukturu prášku. Je možné jej nanášet tzv. magnetickým štětcem vyrobeným z permanentního magnetu, který rovněž umožňuje odstranění nadbytečného množství prášku.
- duální- Je to dvoubarevný prášek, který se na světlém povrchu jeví tmavošedě a na tmavém světlešedě.
- těžký- Je vhodný tam, kde je potřeba malého množství prášku. Jeho hmotnost je o něco větší než u ostatních prášků (díky kovovým částicím). Příkladem může být prášek označovaný jako *Heavy Gray „Hi-Fi“*.

- prášek na lepidelné plochy (*sticky-side powder*)- Výborně se hodí na lepidelné strany pásek, etikety či průsvitné plastické pásy.
- prášek ve spreji- Je určen na vyhledávání a zajišťování otisků na velkých plochách.
  - DFO (1,8-diazafluoren-9-on)
  - jodové činidlo
  - ninhydrin- Reaguje s aminokyselinami vyloučenými potem za vzniku fialového zbarvení. Schéma této reakce je uvedeno na Obr. 6 [4–7].



Obrázek 6: Schéma ninhydrinové reakce s aminokyselinou (ilustrace autora)

### 2.1.3.2. Daktyloskopické štětce

Štětiny daktyloskopických štětců (Obr. 7) mohou být vyrobeny z různých typů materiálů. Zde je uveden základní přehled běžně používaných daktyloskopických štětců, resp. materiálů, ze kterých jsou vyráběny: veverčí chlupy, velbloudí chlupy, skleněná vlákna, peří čápa marabu a uhlíková vlákna. Nízkou povrchovou přilnavostí se vyznačují uhlíková vlákna, proto prášky na štětci neulpívají a lze je používat pro více prášků současně. Jejich výhodou je odolnost proti leptání a vlhkosti [4, 7].



Obrázek 7: Příklady daktyloskopických štětců (ilustrace autora), zleva: štětec vyrobený z chlupů veverky, velblouda, skleněných vláken, peří čápa marabu a uhlíkových vláken [7]

#### **2.1.4. Zajištění daktyloskopických stop**

Zajištění stop se provádí *in natura*, fotografickým způsobem, odléváním a pomocí daktyloskopické fólie či pásky.

*In natura* se zajišťují zejména drobné předměty (např. peněženky, platební karty), u kterých je pravděpodobné, že se na nich nachází daktyloskopické stopy. Hrozí zde nebezpečí poškození či zničení stop během manipulace a dopravy [1, 4].

Fotografický způsob se volí v případech zviditelnění stop laserem, kyanoakrylátovými parami, daktyloskopickými prášky, ale také u viditelných stop (vytvořených např. krví, barvou, inkoustem atp.). Hlavní výhoda spočívá v možnosti opakovaného fotografování stopy i za změněných fotografických podmínek [1, 4].

Odléváním se zajišťují plastické i plošné stopy, které byly vytvořeny na zborcených plochách. Jako materiál pro odlévání se často volí různé silikonové kaučuky, výjimečně i sádra. Velkou výhodou odlitků je jejich pružnost a dlouhá trvanlivost [1, 4].

Pomocí fólie se zajišťují stopy zejména na rovném povrchu, protože na příliš zvlněném povrchu fólie dostatečně nepřilne. Daktyloskopická fólie je vyrobena např. z želatinové vrstvy. Její trvalá vlhkost zaručuje pružnost fólie. Aby se zachovala mechanická pevnost, bývá tato vrstva nanesena na vhodný bílý, černý nebo průhledný nosič (papír, plastická hmota). Barva fólie se volí podle zbarvení zviditelněné stopy tak, aby byla stopa co nejvíce kontrastní. Tato metoda je destruktivní, proto v případě špatného zajištění obvykle nelze postup opakovat [1, 4].

##### **2.1.4.1. Daktyloskopické fólie a pásky**

Jsou určeny k zajišťování daktyloskopických stop zviditelněných daktyloskopickými prášky či stop, které jsou viditelně zbarvené. Vedle želatinových daktyloskopických fólií jsou oblíbené i fólie převracecí, které se v praxi velmi často používají a lze je zakoupit např. u firmy Sirchie. Převracecí fólie je kombinace pásky a pozadí, které jsou na jedné straně spojeny. Daktyloskopické pásky se vyrábí z polyethylenu a želatiny. Polyethylenové fólie (Obr. 8) jsou vyrobeny z pevné a elastické fólie, která se velmi dobře přizpůsobí i na nepravidelných nebo zakřivených površích. Želatinová páska je kombinací pásky a transparentní želatinové fólie, která se taktéž přizpůsobí nejrůznějším povrchům (hladký, drsný, texturní, oblý, lakovaný, atd.) [7, 8].



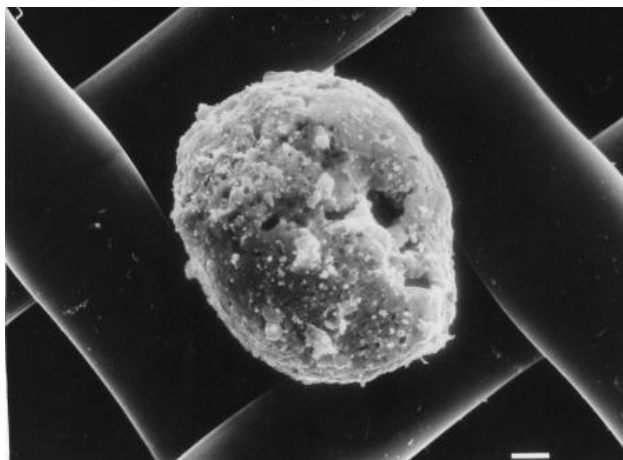
Obrázek 8: Polyethylenová daktyloskopická páska na nepravidelném povrchu [7]

Postup použití daktyloskopické fólie je velmi jednoduchý. Po zviditelnění daktyloskopické stopy se z fólie odstříhne potřebná velikost tak, aby byla pokryta celá stopa. Sejme se ochranný list a odkrytá plocha želatinové vrstvy se valivým způsobem opatrně přitiskne na zviditelněnou stopu. Poté se fólie odlepí a povrch se zpětně překryje ochranným listem tak, aby mezi želatinovou vrstvou a ochranným listem nebyly vzduchové bublinky. Princip přenesení zviditelněného otisku na převraccí fólii je stejný, jen s tím rozdílem, že se fólie po překrytí ochranným listem přiloží k barevnému pozadí, aby lépe vyniknul zviditelněný otisk [1, 4, 5].

## 2.2. Povýstřelové zplodiny

### 2.2.1. Charakteristika a výskyt GSR

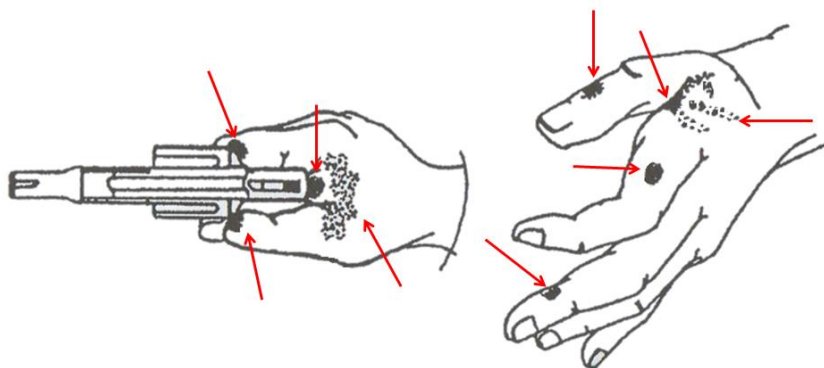
Povýstřelové zplodiny (Obr. 9) se označují jako GSR z anglického *gunshot residues*. Většina z nich má obvykle průměr 0,5 – 5  $\mu\text{m}$  [9, 10].



Obrázek 9: GSR částice (měřítko= 0,5  $\mu\text{m}$ ) [11]

Pod pojmem GSR si můžeme představit nespálené částice výmetné náplně, kovové složky vzniklé průchodem střely hlavní zbraně a také částice prvků vznikající ze zápalky (obvykle Ba, Sb a Pb), střely a výmetné náplně. Přesněji to mohou být zbytky střelného prachu a zápalkové složky, oxidační zplodiny ze střeliva a zbraně, otěry pláště střely apod. [12].

GSR ulpívají na různých částech těla. Nejčastěji je můžeme nalézt na ruce a obličeji. Rovněž se nachází ve vlasech a vousech, na oblečení střílející osoby a také na předmětech v blízkosti střelby. Počet GSR částic je vždy významně vyšší na hřbetu ruky než na dlani (Obr. 10). Je známo, že dlaň je v přímém kontaktu se střelnou zbraní a jen velmi malý počet částic se může přenést na tuto část ruky [9, 13].

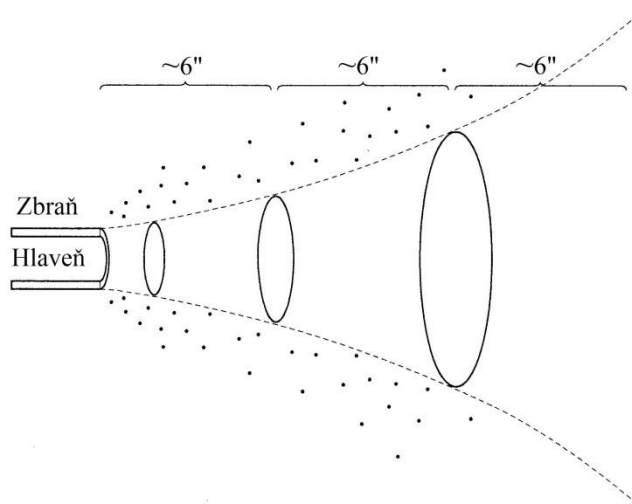


**Obrázek 10:** Schéma oblastí ruky, které bývají zkoumány na stopy GSR (ilustrace autora) [4]

Množství GSR na ruce střelce závisí na několika faktorech, jako je např. druh zbraně a použitého střeliva, stáří a stav zbraně, osobní hygiena podezřelého, ale také doba, která uplynula od střelby. Přestože přítomnost GSR závisí na mnoha dalších faktorech (délka hlavně, vývrt, náměr), jejich vzor na cílovém povrchu (intenzita a rozložení ložisek) souvisí s ráží zbraně a vzdáleností, ze které bylo vystřeleno. Proto za některých okolností může být použit vzor ložisek GSR okolo vstupního otvoru pro odhad vzdálenosti střelby [14, 15].

Tyto částice po opuštění hlavně zbraně urazí značnou vzdálenost, která se měří v palcích nebo centimetrech. Všeobecně se předpokládá, že bude možnost stanovit GSR ve vzdálenosti do cca 30 cm. Za vzdáleností cca 45 cm množství GSR částic dramaticky klesá, až je prakticky nedetekovatelné. Rozptýlení částic závisí na ráží zbraně, střelivu a povětrnostních podmínkách [16].

Obr. 11 ukazuje, jak se GSR a jiné produkty výstřelu šíří v kónickém tvaru směrem od ústí hlavně. Oblak částic se usazuje v závislosti na jejich tvaru a hmotnosti. Pokud nalezneme velké částice blízko vstřelu, lze předpokládat krátkou vzdálenost mezi hlavní a cílem. Odhad vzdálenosti hlavně a cíle je důležitým aspektem při identifikaci zbraně [16].



**Obrázek 11: Kónické rozptýlení GSR částic v závislosti na vzdálenosti (v palcích) od hlavně zbraně (ilustrace autora) [16]**

### 2.2.2. Složení GSR

Analýza částic může identifikovat jednotlivé GSR přes morfologické a elementární charakteristiky. V literatuře se GSR dělí na 2 základní typy: jedinečné (Pb-Sb-Ba) a charakteristické neboli konzistentní (např. Pb-Sb, Pb-Ba, Sb-Ba, Sb, Ba či Ba-Ca-Si se stopami S) [9, 13, 17].

GSR částice obsahují především Pb, Sb, Ba, Sn a S, ale také se mohou vyskytovat mikročástice pocházející z povrchu nábojnice a střely, které obsahují Ca, Cu, Ni, Zn, Fe, případně další kovy [14, 18].

Teorie o původu GSR částic (plyny a páry) říká, že většina GSR opustí zbraň ve formě plynu. Ten rychle kondenzuje a jednotlivé částice sedimentují okolo zbraně. Kovové složky zahrnují Pb, Sb a Ba, které s největší pravděpodobností pochází ze střely a Ba společně s Sb mohou pocházet ze zápalky. Sb je tedy běžným prvkem vyskytujícím se ve střele a zápalkové směsi. V Severní Americe se většina zápalek skládá ze styfnátu olovnatého ( $C_6H_9N_3O_8Pb$ ) iniciujícího výbuch, dusičnanu barnatého jako oxidantu a sulfidu antimonitého jako paliva. Nicméně, objevují se i další kovy vyskytující se ve slitině



používané k výrobě nábojnic, tj. měď, zinek a hliník, které jsou rozšířené a nejsou považovány za typické GSR [9, 10, 19].

Celoplášťové střely mají měděné, bronzové (slitina Cu a Sn) či mosazné pláště (slitina Cu a Zn), zatímco bezplášťové či poloplášťové střely jsou složeny z Pb a případně Sb. Proto lze na základě koncentrace Cu, Sb a Pb v čerstvých střelných poraněních rozlišit celoplášťové a poloplášťové střely [20].

Olovený brok obsahuje 95 – 99 % Pb a pouze 1 – 5 % Sb, který se přidává za účelem tvrzení broku. Během výroby je podíl těchto složek přísně kontrolován. Na druhou stranu obsah neúmyslně přimíchaných stopových nečistot (např. Cu, As a Ag) odráží odlišnosti ve složení broků různého původu. Proto chemická analýza stopových nečistot v olovených brocích umožňuje rozlišit broky z různých šarží, a to i v případě, že byly vyrobeny stejným výrobcem [21].

Sb je z hlediska výskytu neobvyklý prvek díky jeho nízké koncentraci v životním prostředí, proto může být považován za jeden z nejlepších ukazatelů střelby. Vzhledem k tomu, že na rukou či jiných objektech (např. oděv, osobní věci) osoby, která nestřílela, je přirozený výskyt Sb velmi nízký až téměř nulový, je nutné pro detekci použít velmi citlivou techniku, např. ICP-MS [10, 14].

V GSR se rovněž vyskytuje rtuť, která pochází ze zápalky náboje. Přesněji pochází ze zážehové složky obsahující třaskavinu, kterou může být např. zmíněná rtuť. Z kriminalistického hlediska je důležité, že při hoření složky vznikají produkty, které jsou výstřelem vymeteny z hlavně zbraně a také výhozným okénkem při vyhazování nábojnice. Následně je lze detekovat na místě činu nebo na rukou střelce [20, 22, 23].

### **2.2.3. Identifikace a analýza GSR**

V kriminalistické praxi se analýza či stanovování GSR využívá ke třem účelům, a to ke zjištění, zda konkrétní osoba či podezřelý stříleli nebo se pouze nacházeli v blízkosti střelby, dále k určení místa a vzdálenosti střelby a nakonec i k přiřazení GSR podle koncentrace prvků ke konkrétnímu náboji [17].

Bohužel identifikace GSR je částečně znemožněna kvůli zavedení tzv. „netoxických“, „zelených“ nebo také „čistých“ nábojů od některých předních výrobců střeliva. Toto střelivo bylo vyvinuto zejména ke zmírnění zdravotních rizik způsobených

vystavením instruktorů a sportovních střelců vysokým toxickým kovů. Mimo jiné je to také kvůli tomu, aby se zabránilo poškození životního prostředí [24].

S inovativním řešením přišla firma Sellier & Bellot, když započala výrobu nového typu střeliva, tzv. NONTOX. Povýstřelové zplodiny NONTOX nábojů neobsahují žádné těžké kovy (Pb, Ba, Sb, Hg). Zápalka typu NONTOX je kombinovaná s celoplášťovou střelou s uzavřeným jádrem neboli TFMJ (*total full metal jacket*). Olověné jádro odděluje měděný kroužek, který brání uvolnění GSR při výstřelu ze zbraně. Při srovnání střely TFMJ se střelou FMJ (*full metal jacket*), není vidět velký rozdíl ve vzhledu (Obr. 12). Obě střely jsou celoplášťové s olověným jádrem [18, 25].



Obrázek 12: Srovnání pistolových střel TFMJ a FMJ (ilustrace autora) [25]

### 2.3. Střelné zbraně a střelivo

Kriminalistická balistika dělí zbraně do několika kategorií. Podle konstrukce a technického provedení je lze rozdělit na palné (např. pistole, revolver, puška, samopal, kulomet, brokovnice, signální zbraň), plynové (např. vzduchovka, plynovka, větrovka) a mechanické (např. kuše, luk, prak) [23].

Zákon o střelných zbraních a střelivu č. 119/2002 Sb. rozděluje zbraně na více než 20 druhů. Střelnou zbraň definuje jako „zbraň, u které je funkce odvozena od okamžitého uvolnění energie při výstřelu, zkonstruovaná pro požadovaný účinek na definovanou vzdálenost“. Střelné zbraně se poté dělí na palné, plynové a mechanické [26].

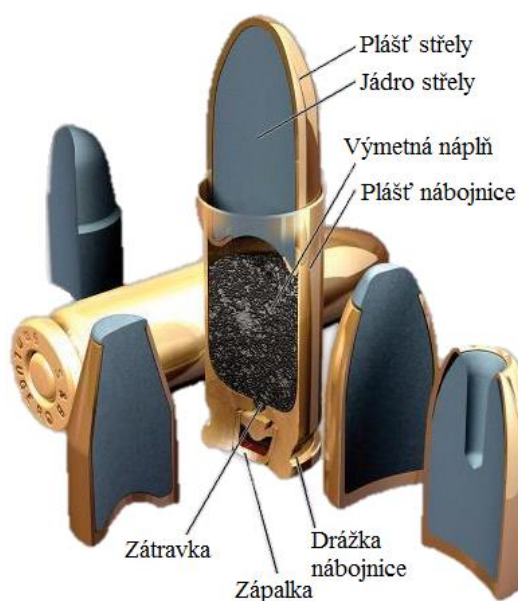
Palnou zbraň definuje zmíněný zákon jako „střelnou zbraň, u které je funkce odvozena od okamžitého uvolnění chemické energie“. Plynová zbraň je „střelná zbraň, u které je funkce odvozena od okamžitého uvolnění energie stlačeného vzduchu nebo jiného plynu“. Mechanická zbraň je „střelná zbraň, u které je funkce odvozena od okamžitého uvolnění nahromaděné mechanické energie“ [26].

Pistole má náboje umístěny ve schránkovém zásobníku v rukojeti, ze kterého jsou postupně podávány do nábojové komory. Vyhození vystřelené nábojnice a dopravení nového náboje do nábojové komory se provádí automaticky díky energii prachových plynů vzniklých při výstřelu ze zbraně [22].

### 2.3.1. Náboj a jeho složení

Náboje jsou po technické stránce charakterizovány řadou údajů, které dovolují přesně specifikovat a určit, pro který druh zbraně a pro jaký účel jsou použitelné. Základním technickým údajem nábojů je jejich ráže neboli průměr střely vyjádřený v milimetrech (např. 9 mm) nebo v setinách palce (.25). Pro ruční palné zbraně se ráže pohybuje v rozmezí cca 4 – 15,2 mm a analogicky ji lze vyjádřit v palcích. Dalšími důležitými parametry nábojů jsou délka nábojnice, její tvar, tvar dna nábojnice, způsob upevnění střely a další [1].

Náboj (Obr. 13) je celek určený k nabíjení palné zbraně. Pistole používá tzv. jednotný náboj tvořený čtyřmi základními prvky: střelou, výmetnou prachovou náplní, zápalkou a nábojnicí. Střela je definována jako předmět vystřelený ze střelné zbraně, který zaručí účinek v cíli. U výmetné prachové náplně jde zpravidla o střelný prach, který udělí střele potřebnou energii k pohybu. Zápalka po úderu zápalníku zažehne hnací slož. Nábojnice pak slouží pro spojení celého náboje a při výstřelu utěsňuje nábojovou komoru [22, 23, 27].



Obrázek 13: Schéma pistolového náboje 9 mm Luger [28]

### 2.3.1.1. *Střela*

Střela je nedílnou součástí náboje, a je buď jednotná, nebo hromadná. Výše citovaný zákon definuje jednotnou střelu jako „těleso, určené k zasažení cíle nebo vyvolání jiného efektu, které se po opuštění hlavně nerozdělí“. Hromadná střela je definována jako „těleso nebo látka ve skupenství tuhém, kapalném nebo plynném, určená k zasažení cíle nebo vyvolání jiného efektu, která se po opuštění hlavně rozdělí“ [26].

- jednotné střely
  - kompaktní- Jsou tvořeny pouze z jednoho druhu materiálu (nejčastěji Pb nebo Fe) jako jeden celek.
  - plášťové- Jsou tvořeny kombinací několika materiálů.
    - celoplášťové (FMJ, *full metal jacket*)- Jádro střely je vyrobeno z oceli, olova nebo jejich kombinace a je překryta plechovým pláštěm (bez zakrytého dna).
    - poloplášťové (JHP, *jacketed hollow points*; SP, *soft-point*)- Plechový plášť nepokrývá špičku, ale pouze část střely.
- hromadné střely- brokové střely [1]

### 2.3.1.2. *Zápalka*

Zápalka se skládá z kalíšku, kovadlinky, fólie a zážehové složky. Slouží k zažehnutí (zapálení) výmetných prachových náplní. Jejich iniciace se provádí nárazem úderníku či zápalníku na dno zápalky. Následně dochází ke stlačení zážehové složky mezi kovadlinkou a kalíškem [22].

Zápalky se dělí na dva hlavní druhy, a to mechanické a elektrické. U mechanických zápalů se rozlišují čtyři druhy zápalu podle umístění zápalkové složky: jehlový, perkusní, okrajový a středový. Elektrický druh zápalu se dále dělí na jiskrový a můstkový (odporový) [22].

Jehlový zápal je někdy také nazýván Lefauchaux. Tento druh zápalu je dnes již zastaralý a nepoužívá se. Stejně tak je tomu v případě perkusního zápalu. V současnosti se vyrábí zápalky se zápalem okrajovým a středovým. Náboj s okrajovým zápalem má zápalkovou složku umístěnou do okraje obvodu dna nábojnice nebo na celém jejím dně. Tento druh zápalu je určený pro malorážky (zpravidla ráže .22), některé sportovní zbraně, poplašné a různé průmyslové zbraně. Avšak nejběžnějším druhem zápalu je středový. Zápalková složka je zde umístěna v samotné části nábojnice zalisované do středu dna

nábojnice. Tento druh zápalu dominuje u většiny pistolových, puškových a revolverových nábojů. Používá dva typy zápalek, a to Berdan a Boxer [1, 22, 23].

Zápalka typu Berdan je tvarovaná do kalíšku, který je naplněný třaskavou složi. Využívají je nábojnice s kovadlinkou nacházející se uprostřed dna lůžka. Po stranách jsou dva průšlehoité otvory. Tento typ zápalky je oblíbenější, protože je levnější a jednodušší [23, 29].

Typ Boxer (Obr. 14) má také tvar kalíšku a náplň z třaskavé složi, ale obsahuje navíc malou kovovou část z tvrdšího plechu, který představuje kovadlinku s centrální zátravkou ve dnu nábojnice. Na rozdíl od předchozího typu zápalky má Boxer pouze jeden průšlehoité otvor. Ten se ale nachází uprostřed a je větší [23, 29].



**Obrázek 14: Zápalka typu Boxer se středovým zápalem [25]**

Kalíšek spojuje všechny části v jeden celek. Nejčastěji se vyrábí z mosazi, nicméně může se použít i měď či tombak (mosaz s vyšším obsahem mědi – tedy slitina Zn s více než 80 % Cu,  $w/w$ ). Kovadlinka vytváří při dopadu zápalníku zbraně na zápalku mechanický podnět k iniciaci zápalkové složi. K jejich výrobě se nejvíce využívá tvrdé mosazi. Fólie zajišťuje ochranu zážehové složi před působením vnějšího prostředí (např. vlhkost) a mechanických podnětů, které by mohly ovlivnit citlivost zápalky. Zápalková slož se skládá ze směsi třaskaviny a dalších pomocných materiálů. Mezi běžně vyráběné třaskaviny se řadí bílá a hnědá třaskavá rtuť, azid olovnatý a stříbrný, tetrazen, acetylid měďný, soli kyseliny pikrové, dinitroresorcinát a také dinol. Úkolem třaskaviny je vyvinout horký a dlouhotrvající plamen, který zažehne veškerou prachovou náplň [22].

### **2.3.1.3. Nábojnice**

Je to tenkostěnná nádoba válcovitého či lahvovitého tvaru se zesíleným dnem, ve které se vyskytuje lůžko pro zápalku. Slouží ke spojení zápalky, střely a prachové náplně v jeden celek. Jejím dalším úkolem je zachytit tlak plynů při výstřelu [22].

Nejčastější materiály pro výrobu nábojnic byly v minulosti měď a mosaz. Od roku 1902 se mosaz běžně používala jako konstrukční materiál nábojnic. Pro zjednodušení identifikace a zlepšení odolnosti se někdy pokrývala mědí nebo niklem, popř. se natírala barvou. Později se začala používat ocel, která se ještě navíc pokrývala mědí z důvodu zamezení vzniku koroze. V roce 1941 se začaly vyrábět hliníkové nábojnice jako náhrada za mosazné. V současnosti dominují náboje s mosaznou nábojnicí a střelou s olověným jádrem [22, 30].

Inovativní přístup pro výrobu nábojnic je vlastní výmetná náplň lisovaná do podoby nábojnice (tzv. beznábojnicové střelivo). Nicméně na výrobu nábojnic lze použít i další materiály, např. plast či titan. Plast byl velmi rozšířený při výrobě slepých nábojů nebo nábojů určených k použití na krátké vzdálenosti. Jeho obrovskou výhodou je dostupnost v různých barvách. V případě titanu šlo pouze o ojedinělé experimentální případy [22, 30].

### **2.3.2. Princip funkce náboje**

Dnešní náboje jsou založeny na podobném principu. Do zápalky s třaskavou zápalkovou složou naráží zápalník. Slož je citlivá na mechanické impulzy, a proto je iniciována prudkým nárazem zápalníku. Hoření zápalkové složy je příslušnými otvory přiváděno do prostoru s výmetnou náplní, která se poté vznítí. Při hoření výmetné náplně (střelného prachu) se rychle vytváří výstřelové plyny a prudce roste tlak, který tlačí jak na dno střely, tak na stěny i dno nábojnice [29].

Až je výtažná síla překonána silou plynů, střela se uvolní od nábojnice a začne postupovat vývrtem hlavně. Stěny nábojové komory vzdorují tlaku na stěny nábojnice, čímž zabraňují deformaci (v extrémním případě dokonce i destrukci) samotné nábojnice. Na čelo závěru se přenáší tlak působící na dno nábojnice. Pokud byl výkon náboje dostatečně velký, střela opustí hlaveň a závěr vyhodí prázdnou nábojnicí a místo ní nabije nový náboj [29].

## 2.4. CZ 75D Compact

Pro experimentální část práce byla použita palná zbraň s označením CZ 75D Compact vyráběná Českou zbrojovkou a.s. (Uherský Brod) zobrazená na Obr. 15. Podle způsobu ovládání se řadí do skupiny samonabíjecích krátkých ručních zbraní pro náboje ráže 9 x 19 mm. Jedná se o zbraň s drážkovaným vývrtem používající střelivo se středovým zápalem [1, 31].



Obrázek 15: Části krátké ruční zbraně (pistole) CZ 75D Compact [28]

CZ 75D Compact vychází z konstrukce pistole CZ 75. Její název je odvozen z bezpečnostního prvku – vypouštění kohoutu se zkratkou D (*decock*). Oproti jiným pistolím má řadu výhod: dobré výsledky při pudové střelbě (bez míření), snadná rozborka, nízká hmotnost či vysoká přesnost střelby [28, 31].

Zbraně řady CZ 75 se od sebe odlišují hlavně velikostí, spoušťovým mechanismem a bezpečnostním prvkem (pojistka a vypouštění kohoutu). Následující Tab. I srovnává některé parametry pistole CZ 75 a použité zbraně CZ 75D Compact, která z ní vychází. CZ 75D Compact je kratší a díky použití lehké slitiny na výrobu rámu namísto původní

oceli i lehčí. Kromě toho CZ 75D Compact má jako bezpečnostní prvek vypouštění kohoutu namísto manuální pojistky [31].

**Tabulka I: Srovnání výchozí konstrukce zbraně a použité zbraně [31]**

parametry	CZ 75	CZ 75D Compact
typ pistole	samonabíjecí	samonabíjecí
typ náboje	9 x 19 mm Luger	9 x 19 mm Luger
ráže	9 mm	9 mm
hmotnost	1 000 g	800 g
materiál rámu	ocel	lehká slitina
rozměry	206 x 138 x 35 mm	184 x 128 x 35 mm
princip střelby (spoušťový mechanismus)	SA/DA <sup>a</sup>	SA/DA
kapacita zásobníku	15	14 (16)
vypouštění kohoutu	ne	ano

<sup>a</sup> SA/DA je zkratka pro typ spoušťového mechanismu, pochází anglického *single action* (jednočinná střelba) a *double action* (dvojčinná střelba) [22]

#### 2.4.1. Ráže 9 x 19 mm Luger (Parabellum)

V označení ráže tohoto náboje (Obr. 16) se promítá jméno tvůrce a konstruktéra George Luger. Je označovaná buď jako Luger nebo Parabellum (staré označení). Tuto ráži využívá mnoho moderních pistolí a samopalů a díky tomuto faktu je nejrozšířenější v celé Evropě. Náboj této ráže má poměrně vysoký výkon a pistole jsou vybaveny zpravidla uzamčeným závěrem. Uzamčení zabezpečuje, aby v okamžiku vysokého tlaku v hlavni při výstřelu nemohlo dojít k předčasnému otevření závěru. Jsou zde dva hlavní důvody širokého rozšíření ráže 9 x 19 mm, a to jednoduchá ovladatelnost a poměrně široké využití [23, 32].



**Obrázek 16: Náboj ráže 9 x 19 mm [25]**



Tab. II detailně popisuje parametry použitých nábojů Luger v experimentální části práce. Jedná se o náboj s celoplášťovou střelou vyrobenou z mosazi (slitina mědi a zinku). Celý náboj pak měří 29,69 mm [25].

Tabulka II: Parametry náboje 9 x 19 mm Luger [25]

Náboj 9 x 19 mm Luger (Sellier & Bellot)		
úst'ová rychlost		390 m/s
rozměry nábojnice	průměr	9 mm
	délka	19 mm
střela	typ	celoplášťová (FMJ) <sup>a</sup>
	hmotnost	7,5 g
	materiál pláště	CuZn 30
náboj	hmotnost	12,15 g
	délka	29,69 mm

<sup>a</sup> FMJ (*full metal jacket*) - celoplášťová střela s olověným jádrem

#### 2.4.1.1. Typy střel

Ráže 9 x 19 mm Luger využívá 4 typy střel (Obr. 17):

- FMJ (*full metal jacket*)- Celoplášťová střela obsahující olověné jádro, které je pokryto kovovým pláštěm. Jedná se o nejrozšířenější provedení střely. Díky své tuhé konstrukci se při dopadu na cíl nedeformuje a hladce projde materiálem i tělem, aniž by poničila tkáň.
- JHP (*jacketed hollow points*)- Konstrukční schéma je podobné předchozímu typu střely – poloplášťová střela, která obsahuje dutinu ve špičce zasahující do olověného jádra pokrytého tombakovým pláštěm. Pro usměrnění deformace má plášť střely na okraji dutiny několik podélných rýh. Tyto střely se snadno deformují.
- LRN (*lead round nose*)- Je to homogenní ogivální (zaoblená) olověná střela se speciálně ošetřeným povrchem, který snižuje otěr olova v hlavni.
- SP (*soft point*)- Poloplášťová střela, složená z olověného jádra a kovového pláště, obsahuje v přední části obnažené olověné jádro deformující se při zásahu cíle do

hříbovitého tvaru. Díky deformaci střely je umožněno rychlé předání kinetické energie [22, 25].



Obrázek 17: Srovnání jednotlivých typů pistolových střel používaných u ráže 9 x 19 mm Luger (ilustrace autora) [25]

## 2.5. ICP-MS

Název hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem pochází z anglického spojení *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (zkráceně ICP-MS). Přestože tato multielementární technika byla poprvé komerčně použita teprve v roce 1983, velmi rychle se rozšířila do různých oblastí zahrnujících životní prostředí, farmaceutický i potravinářský průmysl, biomedicínský výzkum, geologii, archeologii, aj. Princip ICP-MS spočívá v zavádění vzorku přes zmlžovač s mlžnou komorou do indukčně vázaného plazmatu, kde dochází k ionizaci analytů a vzniku kladně nabitých iontů. Vzniklé ionty jsou následně vedeny přes rozhraní („*interface*“) a iontovou optiku do hmotnostního analyzátoru, kde dochází k separaci iontů podle poměru  $m/z$ . Rozseparované ionty dopadají na detektor převádějící proud iontů na měřitelný elektrický signál [33, 34].

Pomocí ICP-MS lze provádět velmi přesné stanovení izotopových poměrů i multielementární analýzu prakticky všech prvků periodické tabulky a jejich izotopů těžších než lithium (stanovení 20 – 30 prvků najednou během několika minut). Ostatní techniky atomové spektrometrie umožňují stanovení mnohem menšího počtu prvků (plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS) a optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) více než 60 prvků, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou ionizací (ETA-AAS) maximálně 30). Kromě toho se ICP-MS vyznačuje i širokým lineárním dynamickým rozsahem, a to i více než devět koncentračních řádů [34–36].

Neméně důležitým parametrem ICP-MS přístroje je LOD (mez detekce), které je rovněž lepší než u ostatních metod. LOD se u ICP-MS pohybuje v rozmezí řádů od ppt do ppm, díky čemuž je umožněno stanovení velmi nízkých koncentrací analytu. Zatímco

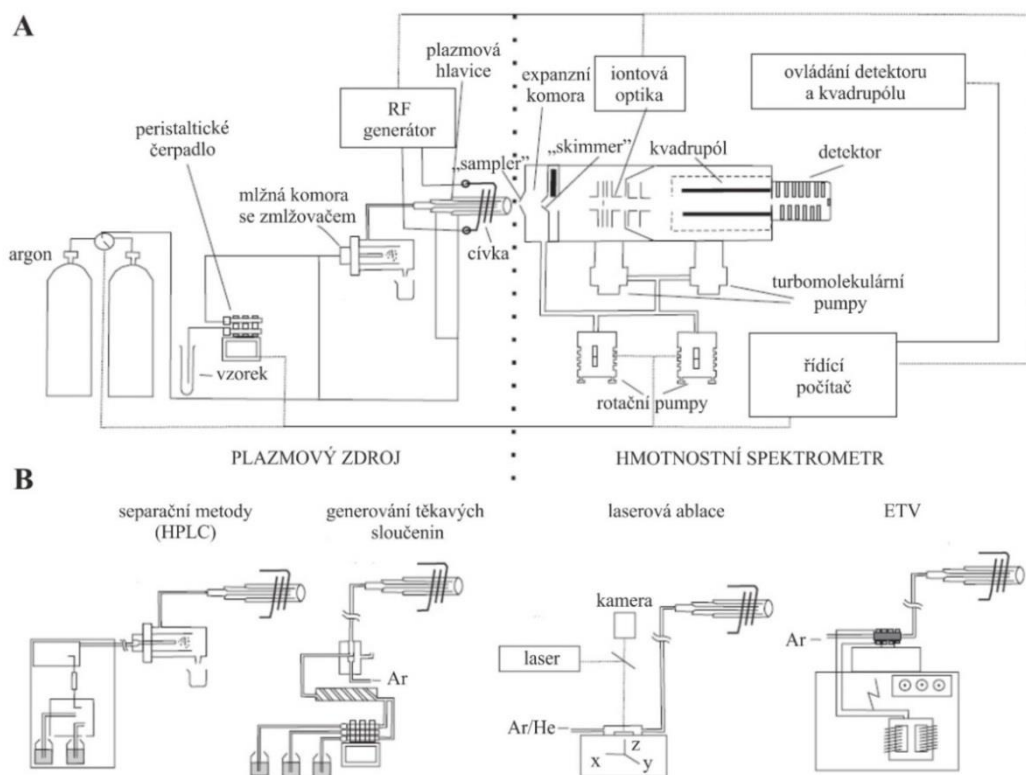
ostatní techniky atomové spektrometrie (GFAAS - elektrotermální atomová absorpční spektrometrie, FAAS, ICP-OES) poskytují horší LOD o více než dva řády [35].

Dalšími výhodami této metody jsou: jednoduchá příprava vzorku, rychlost a možnost spojení s HPLC (vysokoučinnou kapalinovou chromatografií), GC (plynovou chromatografií) či CE (kapilární elektroforézou) [33, 35].

Bohužel tato metoda má ve srovnání s jinými atomovými technikami velkou nevýhodu – vysoké pořizovací i provozní náklady, které vznikají značnou spotřebou argonu, energie pro chod přístroje a klimatizace laboratoře [33, 35, 37].

### **2.5.1. Základní princip**

Princip ICP-MS spočívá v zavádění, nejčastěji kapalného, vzorku přes zmlžovač s mlžnou komorou do indukčně vázaného plazmatu, kde dochází k ionizaci analyzovaných prvků a matrice za vzniku kladně nabitých iontů. Vzniklé ionty jsou poté vedeny přes rozhraní („*interface*“) a iontovou optiku do hmotnostního analyzátoru, ve kterém dochází k separaci iontů podle poměru  $m/z$ . Rozseparované ionty poté dopadají na detektor převádějící proud iontů na měřitelný elektrický signál [34, 35, 38]. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem je znázorněno na Obr. 18.



Obrázek 18: Schéma ICP-MS s kvadrupólovým analyzátozem (A), alternativní systémy vnášení vzorků a spojené techniky, které lze kombinovat s ICP-MS (B) ETV – elektrotermické vypařování, HPLC – vysokoučinná kapalinová chromatografie, převzato z cit. [37]

### 2.5.2. Instrumentace ICP-MS

V současné době je na trhu dostupná celá řada různých ICP-MS přístrojů, které mají společné konstrukční prvky, jako je zmlžovač, mlžná komora, plazmová hlavice, iontová optika, hmotnostní analyzátor a detektor [37]. V následujících kapitolách budou podrobněji diskutovány základní části ICP-MS s důrazem na uspořádání využívající kvadrupólový analyzátor a kolizně/reakční celu.

### 2.5.3. Zavádění vzorků

Ve většině aplikací je ICP-MS využíváno k analýze kapalných vzorků, které jsou vnášeny do ICP (indukčně vázané plazma) ve formě jemného aerosolu vytvářeného pomocí zmlžovače a mlžné komory. Méně často se ICP-MS používá pro přímou analýzu pevných vzorků, suspenzí a plyných vzorků, kdy lze pro zavedení vzorku do plazmatu využít elektrotermického vypařování, laserové ablace či generování těkavých hydridů [33, 35, 39]. Laserové ablaci bude dále věnována samostatná kapitola.

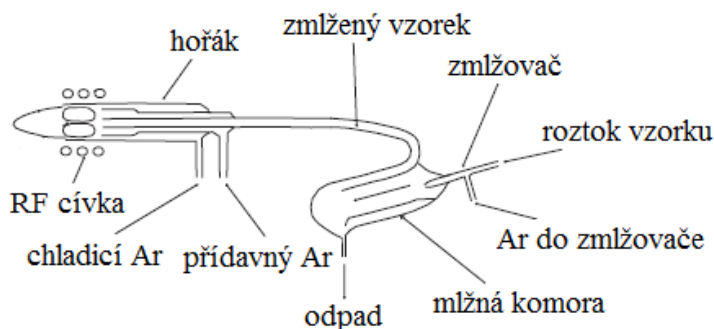
#### 2.5.3.1. Zmlžovače

Jsou významnou součástí ICP-MS a slouží k převedení kapalného vzorku na polydisperzní aerosol. Nejčastějším typem zmlžovačů jsou zmlžovače pneumatické, které

k tvorbě aerosolu využívají mechanické síly toku plynu. Pneumatické zmlžovače můžeme rozdělit na koncentrické, mikrokonzentrické a úhlové. Konstrukčním materiálem je křemen, borosilikátové sklo, polymerní materiály, např. PTFE (polytetrafluorethylen) či PVF (polyvinylfluorid) [37, 38].

#### 2.5.3.1.1. Koncentrický zmlžovač

Princip funkce je založen na přivádění kapalného vzorku tenkou kapilárou, kde na jejím konci je kapalina rozprašována na polydisperzní aerosol v důsledku působení mechanické síly nosného plynu (Venturiho efekt). Tento typ zmlžovače (Obr. 19) poskytuje vynikající citlivost a stabilitu zejména při analýze čistých nezasolených roztoků, zatímco v případě analýzy zasolených a komplexních vzorků může dojít k jeho ucpání [35].



Obrázek 19: Schéma mlžné komory s koncentrickým zmlžovačem a plazmovým hořákem, převzato z cit. [37]

#### 2.5.3.1.2. Mikrokonzentrický zmlžovač

Tento vysoce účinný typ zmlžovače je založený na principu koncentrického zmlžovače. Zmlžovač je určen pro zavádění kapalných vzorků mnohem nižší nasávací rychlostí (méně než 0,1 mL/min) přes kapiláru s velice malým průměrem se současnou aplikací vyššího průtoku nosného plynu. V důsledku zmenšení vnitřního průměru kapiláry a zvýšení průtoku nosného plynu dochází k tvorbě velmi jemného aerosolu, což vede ke zvýšení účinnosti zmlžování. Mikrokonzentrický zmlžovač je vhodný pro analýzy, kdy máme omezené množství vzorku nebo pro spojení se separačními technikami [35].

#### 2.5.3.1.3. Úhlový zmlžovač

U úhlových zmlžovačů je proud argonu přiváděn na konec kapiláry, přivádějící kapalný vzorek, pod úhlem 90°. Polydisperzní aerosol je rovněž vytvářen v důsledku kontaktu rychle proudícího nosného plynu se vzorkem. V porovnání s koncentrickými zmlžovači sice klesá účinnost tvorby jemného aerosolu, ale z důvodu jeho nižší

náchylnosti k ucpávání je v podstatě nejvhodnější volbou pro vzorky obsahující komplexnější matici nebo malé množství nerozpuštěné látky [35].

Méně používanými zmlžovači v ICP-MS jsou ultrazvukový zmlžovač a termosprej (termosprejový zmlžovač) generující velmi jemný aerosol s účinností více než 50 %, což vede až k desetinásobnému snížení mezí detekce pro jednotlivé prvky. Mezi nevýhody obou zmíněných zmlžovačů patří paměťové efekty, dlouhé doby promývání a omezené využití pro vzorky s vysokým obsahem rozpuštěných pevných částic. Na druhou stranu zmlžovače převzaté z ICP-OES, V-groove a Babingtonův zmlžovač, našly uplatnění zejména při prvkové analýze viskózních a suspenzních vzorků [35].

### **2.5.3.2. Mlžné komory**

Mlžné komory slouží nejen k odstranění větších kapek (průměr větší než 10  $\mu\text{m}$ ) z polydisperzního aerosolu, u kterých by nedošlo k úplnému vypaření v plazmatu, ale i k vyrovnání zmlžovacích pulzů (pulzace peristaltického čerpadla). Mlžné komory jsou často opatřeny externím chlazením (chlazení na teplotu 2 – 5  $^{\circ}\text{C}$ ) přinášejícím zajištění tepelné stability vzorku, zvýšení stability signálu, snížení zatížení plazmatu organickými rozpouštědly, atd. Účinnost zmlžování a následného transportu aerosolu do ICP značně závisí na typu použitého zmlžovače a mlžné komory. Mlžné komory jsou vyráběny ze skla, křemene nebo polymerních materiálů. Běžně se používají dva typy komor – Scottova a cyklonická mlžná komora [38, 40].

#### **2.5.3.2.1. Scottova mlžná komora**

Nejběžnějším typem je mlžná komora dle Scotta, kterou tvoří dvě soustředné trubice. Polydisperzní aerosol vzorku je veden do mlžné komory přes vnitřní trubici, na jejímž konci je aerosol nucen změnit dráhu o 180°. Tím se dostane do vnější trubice, která dále transportuje jemný aerosol plazmovou hlavicí do ICP. Jemný aerosol je tedy separován působením gravitační síly, vzájemnou koagulací kapek a jejich nárazem do stěn mlžné komory. Zkondenzované kapky jsou z mlžné komory odváděny peristaltickým čerpadlem do odpadu [35, 39, 41].

#### **2.5.3.2.2. Cyklonická mlžná komora**

Princip dělení aerosolu je založen na využití odstředivé síly. V prostoru mlžné komory jsou jednotlivé kapičky aerosolu separovány podle své velikosti pomocí tangenciálně přiváděného toku polydisperzního aerosolu vzorku a argonu, který následně vytváří vír uvnitř mlžné komory. Menší kapky jsou středem mlžné komory vedeny do ICP,

zatímco větší kapky naráží do stěn komory a následně jsou rovněž odvedeny peristaltickým čerpadlem do odpadu. Cyklonické mlžné komory se vyznačují nízkou mezí detekce a vyšší účinností pro čisté vzorky [35, 39].

#### **2.5.4. Plazma**

Jak už napovídá název ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s ionizací indukčně vázaným plazmatem), při analýze se používá plazma. Je to ionizovaný plyn, který obsahuje dostatečné množství kladně nabitých (ionty) i záporně nabitých (elektrony) částic. Plazma je navenek kvazineutrální a elektricky vodivé [34, 42].

Plazma lze vytvořit z jakéhokoliv plynu, a to dodáním dostatečné energie převyšující ionizační energii plazmového plynu. V praxi se využívají inertní, monoatomické plyny (He a Ar) s jednoduchými spektry. Helium s ionizační energií 24,6 eV se obtížně iniciuje a je velmi drahé. Oproti tomu argon, s ionizační energií 15,8 eV, je schopen ionizovat většinu prvků periodické tabulky do prvního stupně kromě He, Ne a F. Mimo to je levnější, má nižší tepelnou vodivost než helium nebo dusík a poskytuje jednoduché spektrum oproti jiným plamenům, kde vznikají molekulární spektra [33, 35].

Podle typu elektrického pole lze plazmata rozdělit na 3 typy: stejnosměrně vázané plazma (*Direct current plasma*, DCP), mikrovlnně indukované plazma (*Microwave induced plasma*, MIP) a indukčně vázané plazma (*Inductively coupled plasma*, ICP) [35].

##### **2.5.4.1. Stejnosměrně vázané plazma**

Stejnosměrně vázané plazma je vytvářené ionizací plazmového plynu (nejčastěji argonu) zaváděného mezi dvě anody (vyrobené z uhlíku) a katodu (z wolframu), mezi kterými protéká vysoký proud. Elektrody jsou uspořádány do obráceného písmena Y. Protože se vzorek ve formě aerosolu zavádí do zóny plazmatu s nižší teplotou, dochází k nestabilitě plazmatu a tvorbě nežádoucích interferencí. Výhodou stejnosměrného plazmatu je možnost analýzy pevných vzorků a jejich suspenzí, ale vzhledem ke značným nevýhodám se tento typ plazmatu v analytické praxi využívá jen zřídka [33, 35, 39].

##### **2.5.4.2. Mikrovlnně indukované plazma**

V tomto systému je mikrovlnná energie z magnetronu (frekvence 2,45 GHz, příkon 100 – 200 W) přiváděna do křemenné výbojové trubice, kde je generováno plazma ve formě prstence. Typické plazmové plyny pro MIP jsou argon a dusík, ale mnohem

využívanější je helium. MIP, pracující za atmosférického tlaku, se vyznačuje malou spotřebou energie a plazmového plynu. Nicméně, stejně jako DCP, se i u MIP mohou projevit vlivy matrice (nespektrální interference) a nestabilita až zhášení plazmatu. Mikrovlnně indukované plazma, využívající helium jako plazmový plyn, se uplatnilo jako prvkově specifický detektor (O, S, P, Cl, I, ...) ve spojení s plynovou chromatografií [33, 35, 39].

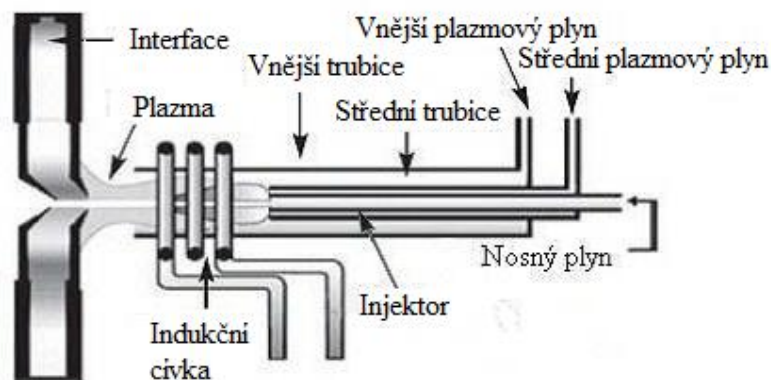
#### **2.5.4.3. Indukčně vázané plazma**

Od 80. let 20. století je indukčně vázané plazma s teplotou 5 000 – 10 000 K nejrozšířenějším ionizačním zdrojem pro ICP-MS a ICP-OES. Indukčně vázané plazma je generováno díky třem základním částím, a to plazmové hlavici, indukční cívce a vysokofrekvenčnímu generátoru [33, 43].

##### **2.5.4.3.1. Plazmové hlavice**

V ICP-MS je plazmová hlavice umístěna horizontálně ve vzdálenosti 10 – 20 mm od rozhraní a je obklopena indukční cívkou, která je uzemněna z důvodu zamezení vzniku sekundárních výbojů. Plazmová hlavice plní tři základní úkoly: izoluje plazmový výboj od uzemněné indukční cívky, usměrňuje tok plynů a umožňuje zavádění aerosolu vzorku do ICP. Plazmová hlavice (kompaktní i kombinovaná) se skládá ze tří soustředných trubic (Obr. 20), které jsou nejčastěji vyrobené z křemene. Každou z těchto trubic proudí plyn (nejčastěji argon) o různých rychlostech. V případě potřeby analýzy korozivních vzorků mohou být injektory vyrobeny z platiny, safíru či oxidu hlinitého. Plazmový plyn proudící vnější trubicí je nositelem plazmového výboje (průtok ~ 12 – 17 L/min). Střední trubicí prochází pomocný plazmový plyn s průtokem ~ 1 L/min, který odděluje plazma od trubice a stabilizuje výboj. Třetí a poslední plyn, nosný plyn, proudící injektorem s průtokem ~ 1 L/min transportuje aerosol vzorku a zároveň vytváří uprostřed plazmového výboje tzv. analytický kanál [35, 38].



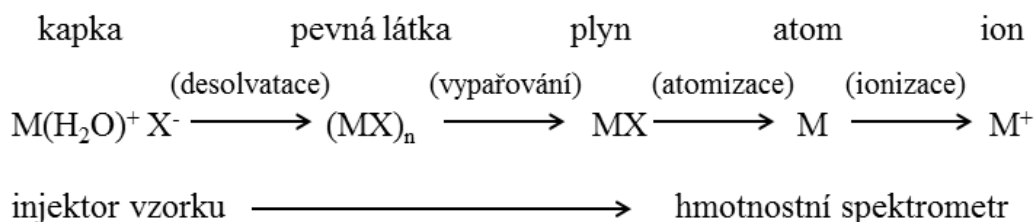


Obrázek 20: Schéma plazmové hlavice [35]

#### 2.5.4.3.2. Plazmový výboj a ionizace vzorku

Jakmile začne plazmovou hlavici procházet tangenciálně zaváděný vnější plazmový plyn (argon), na indukční cívku je aplikována radiofrekvenční energie (750 – 1 700 W), čímž dochází k oscilaci vzniklého střídavého proudu vedoucího k vytvoření silného elektromagnetického pole v horní části plazmové hlavice. Následně je samotný plazmový výboj iniciován pomocí vysokonapěťového pulzu z Teslova generátoru. Napěťový pulz vede k odtržení elektronů z části atomů argonu, které jsou zachyceny a urychleny v elektromagnetickém poli. Elektrony předávají svou kinetickou energii v podobě srážek s dalšími atomy argonu, ze kterých tak vyrážejí nové elektrony (tzv. kolizí indukovaná ionizace). Tento proces nadále probíhá řetězovou reakcí za vzniku indukčně vázaného plazmatu (sekundární vinutí cívky) složeného jak z neutrálních atomů, tak kladně nabitých iontů argonu a elektronů, které je udržováno po dobu vkládání radiofrekvenční energie na indukční cívku [35, 41].

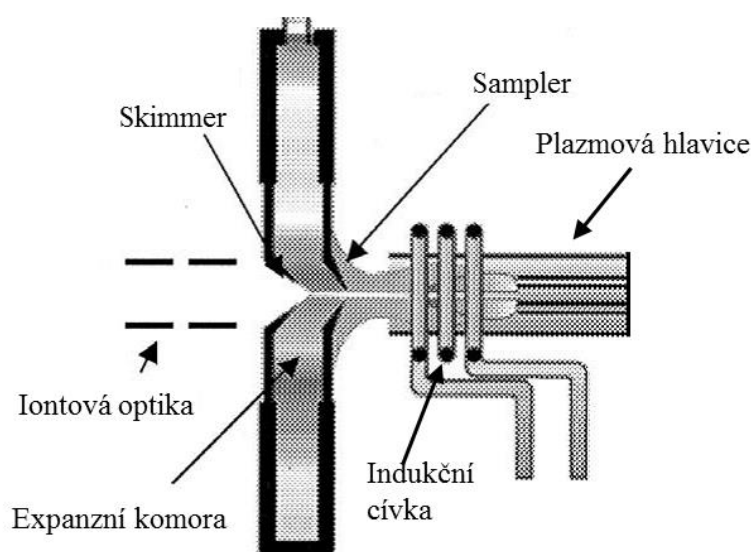
Jemný aerosol vzorku, obsahující analyzované prvky a matrici, prochází jednotlivými částmi plazmového výboje, kde dochází k jeho desolvataci, odpaření, atomizaci a v neposlední řadě k ionizaci analyzovaných prvků a matrice za vzniku kladně nabitých iontů (Obr. 21). Argonové plazma, mající hodnotu prvního ionizačního potenciálu 15,8 eV, je vhodné pro ionizaci většiny prvků periodické tabulky prvků do prvního stupně, s výjimkou helia, neonu a fluoru [35, 41].



Obrázek 21: Mechanismus ionizace kapky analytu na pozitivní ion (ilustrace autora) [38]

### 2.5.5. Rozhraní

Rozhraní (*interface*) transportuje ionty z plazmatu, s vysokou teplotou a atmosférickým tlakem, do hmotnostního analyzátoru pracujícího při pokojové teplotě a za vysokého vakua ( $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa). Rozhraní (Obr. 22) tvoří nejčastěji dva až tři kovové kónusy s velmi malými otvory ve svých vrcholech, které jsou udržovány ve vakuu pomocí mechanické rotační vakuové pumpy. Kladně nabitě ionty analytů a matrice jsou z ICP transportovány prvním kónusem, vzorkovacím kónusem (*sampler*), s otvorem o průměru 0,8 – 1,2 mm do expanzní komory (vakuum 2 – 5 mbar). Odtud ionty putují přes menší kónus, *skimmer*, jehož průměr otvoru se pohybuje v rozmezí 0,4 – 0,8 mm, a iontovou optiku do hmotnostního analyzátoru. Oba kónusy rozhraní se obvykle vyrábí z niklu a mědi, ale mohou být vyrobeny i z platiny, která je mnohem odolnější vůči korozivním vzorkům. Pro ochranu před jejich roztavením (vysoké teploty generovaného plazmatu), jsou kónusy zašroubované do bloku chlazeného vodou. Problémem při analýze vzorků s vysokým obsahem solí ( $> 2$  g/L) a rozpuštěných pevných částic je ucpávání malých otvorů v kónusech [34, 35, 38, 41].

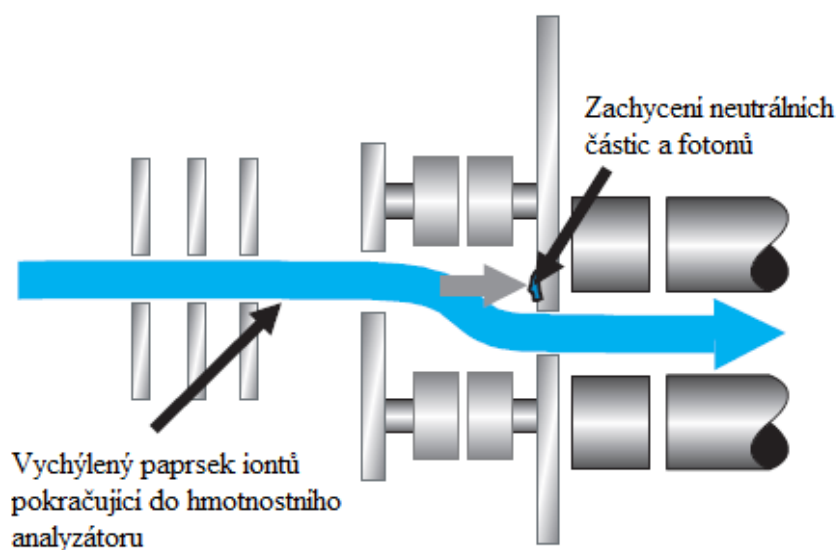


Obrázek 22: Schéma interface s kónusy (ilustrace autora) [35]

### 2.5.6. Iontová optika

Hlavní role iontové optiky je fokusace iontového paprsku a transport co největšího počtu iontů z indukčně vázaného plazmatu do hmotnostního analyzátoru. Dalším úkolem optiky je záchyt neutrálních částic a fotonů, které by při dopadu na detektor zvyšovaly signál pozadí a nestabilitu detektoru. Optika se skládá z řady kovových desek nebo válců, na kterých je vkládáno napětí. Princip konstrukce a funkce iontové optiky je založena na předpokladu, že trajektorie neutrálních atomů, molekul a fotonů nejsou ovlivňovány elektrostatickým polem iontové optiky [34, 38].

Existují tři možnosti, jak zachytit (eliminovat) neutrální částice a fotony. První metodou je umístění uzemněné „*photon stop*“ bariéry do dráhy svazku iontů a neutrálních částic vznikajících v ICP. Výsledkem je vychýlení a opětovné zaostření proudu iontů elektromagnetickým polem iontové optiky tak, aby se vyhnuly bariéře, přičemž neutrální částice a fotony jsou na této bariéře zachyceny. Další možností je uspořádání iontové optiky „*off-axis*“ (Obr. 23). To znamená, že se hmotnostní analyzátor umístí přibližně o  $45^\circ$  mimo osu rozhraní. Fotony společně s neutrálními částicemi se opět zachytí na kovové bariéře a ionty analytů a matrice jsou vychýleny pomocí elektromagnetického pole iontové optiky do hmotnostního analyzátoru. Také lze využít upořádání tzv. „*90° ion optics design*“, kdy rozhraní svírá s hmotnostním analyzátozem pravý úhel, a ionty jsou vychýleny pomocí „dutého iontového zrcadla“. V současné době bývají iontové optiky doplněny o tzv. extrakční čočky podporující extrakci a fokusaci lehkých iontů, které jsou vytlačovány ze svazku iontů vlivem efektu „*prostorového náboje*“ [35, 41].



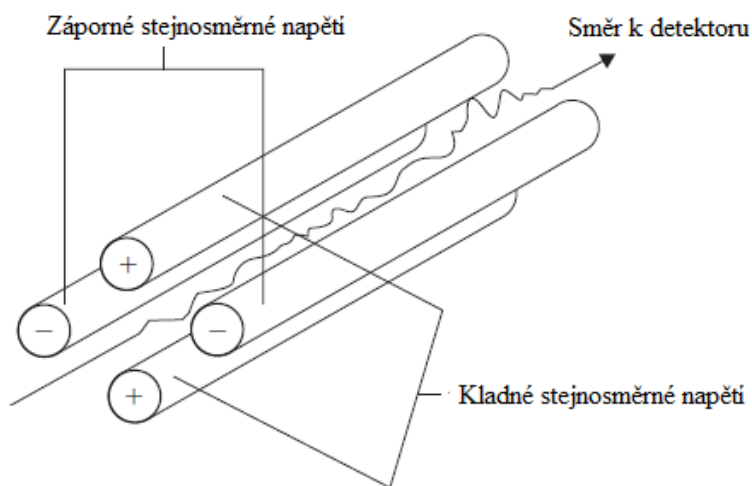
Obrázek 23: Princip iontové optiky typu „*off-axis*“ (ilustrace autora) [44]

### 2.5.7. Hmotnostní analyzátoři

Analyzátoři separují ionty vytvořené v plazmatu podle poměru hmotnosti ku náboji ( $m/z$ ). Bývá umístěn mezi iontovou optikou a detektorem. U ICP-MS se nejčastěji využívají tyto tři typy: kvadrupól (Q), analyzátoři doby letu (TOF) a sektorový magnetický analyzátoři [35, 38, 45].

#### 2.5.7.1. Kvadrupólový analyzátoři

Kvadrupólový analyzátoři patří v současnosti k nejrozšířenějším hmotnostním analyzátořům v ICP-MS. Kvadrupól tvoří čtyři kovové tyče kruhového či hyperbolického průřezu s délkou 15 – 25 cm vyrobené z nerezové oceli či molybdenu. Tyče ležící naproti sobě jsou vodivě spojeny tak, že na jednu dvojici je vloženo kladné stejnosměrné napětí (+U) a na druhou záporné napětí (-U). Současně je na obě dvojice vkládáno i fázově posunutá střídavá vysokofrekvenční napětí (Obr. 24). Po nastavení definované hodnoty napětí U a amplitudy střídavého vysokofrekvenčního napětí V bude v elektromagnetickém poli kvadrupólu stabilní trajektorie pouze pro ionty s vybraným poměrem  $m/z$ , které následně prochází přes kvadrupól až k detektoru. Plynulá změna hodnot U a V na tyčích kvadrupólu zprostředkovává stabilní průchod iontů v závislosti na jejich poměru  $m/z$ . Ionty, které neprošly kvadrupólem, se na jedné z tyčí vybijí a poté jsou odstraněny vakuovými rotačními pumpami [34, 35, 37, 45].



Obrázek 24: Schéma kvadrupólového analyzátoři, který znázorňuje stabilní trajektorii jednoho typu iontu (se stejnou hodnotou  $m/z$ ), který projde až k detektoru (ilustrace autora) [41]

Díky vysoké skenovací rychlosti (2 500 Da/s) se využívá nejen pro rychlé rutinní analýzy, ale i ve spojení s elektrotermickým vypařováním, laserovou ablací či se separačními technikami (přechodové signály). Jeho hlavní výhodou je velká rychlost, poměrně nízké pořizovací náklady a menší nároky na vakuum. Bohužel ale nemá dostatečně vysokou rozlišovací schopnost ( $R=300$ ) pro eliminaci spektrálních interferencí, proto jsou kvadrupólové analyzátoři nejčastěji vybaveny kolizně/reakční celou [34].

#### **2.5.7.2. Analyzátor doby letu**

Název je odvozen z anglického názvu *Time of flight* (zkráceně TOF). Princip průletového analyzátoru vychází z předpokladu, že pokud iontům s různým poměrem  $m/z$  dodáme stejnou kinetickou energii, budou se pohybovat různou rychlostí v závislosti na jejich hmotnosti. V případě TOFu je svazek zafokusovaných iontů vypuzen do evakuované letové trubice pomocí napěťového pulzu (1 keV), kde dochází k separaci iontů dle jejich hmotnosti a jejich dopadu v různém čase na detektor (na detektor dopadají lehčí ionty dříve než ty těžší). Tedy postupným měřením intenzity a doby letu iontů dopadajících na detektor vzniká kompletní hmotnostní spektrum. Letová trubice může být konstruována jak v lineárním uspořádání, tak v ortogonálním, kdy trubice svírá pravý úhel vůči iontové optice [35, 40, 45].

Rozlišovací schopnost analyzátoru doby letu se pohybuje v rozmezí  $R=500 - 2\,000$ . Při použití letové trubice s délkou 1 m lze za 1 sekundu teoreticky zaznamenat až 20 000 spekter v celém rozsahu  ${}^6\text{Li} - {}^{238}\text{U}$  (doba letu 50  $\mu\text{s}$ ) [45].

#### **2.5.7.3. Sektorový magnetický analyzátor**

Sektorové analyzátoři lze rozdělit na analyzátoři s jednoduchým magnetickým sektorem a na analyzátoři s dvojitou fokusací (kombinace elektrostatického a magnetického sektoru) dosahujících velmi vysoké rozlišovací schopnosti ( $R=10\,000$ ). Díky poskytovanému rozlišení a nízkým limitům detekce našly sektorové analyzátoři s dvojitou fokusací široké uplatnění pro účely multielementární ultra-stopové analýzy prvků zatížených spektrálními interferencemi. Mezi další aplikaci sektorových analyzátorů s Nier-Johnsonovou geometrií, multikolektorů (elektrostatický a magnetický sektor,  $R=400$ ) vybavených detektorem složeným ze soustavy Faradayových klecí a elektronásobičů se řadí velmi přesná analýza izotopových poměrů [40].

### 2.5.8. Detektory

Detekce iontů je poslední krok ICP-MS analýzy. Dopadající svazek kladně nabitých iontů je detektorem přeměňován na elektrický signál. Vhodný detektor pro ICP-MS musí splňovat základní požadavky pro potřeby ultra-stopové analýzy prvků, a to nízký šum a široký dynamický rozsah. Dnes se nejběžněji využívá elektronový násobič s oddělenými dynodami, přičemž mezi dříve používané detektory patřil *channeltron* a Faradayova klec [37, 38].

#### 2.5.8.1. Násobič částic s diskretním dynodovým polem

Pracuje na podobném principu jako *channeltron*, ale k násobení elektronů slouží sestava oddělených dynod. Detektor je umístěn v poloze „*off-axis*“ kvůli minimalizaci šumu pocházející z rozptýleného záření a neutrálních částic z iontového zdroje. Když se ion dostane z kvadrupólu, je veden zakřivenou dráhou na první dynodu. Na této dynodě dochází díky dopadu iontů ke vzniku a emisi sekundárních elektronů. Tyto elektrony jsou vedeny ke druhé dynodě, kde po jejich dopadu vznikají další sekundární elektrony. Tento děj se opakuje na každé dynodě, čímž vzniká zesílený elektronový pulz, který je poté zachycen na anodě. Násobič tvoří 15 – 20 oddělených dynod pokrytých vrstvičkou oxidu sloučeniny se schopností emitovat sekundární elektrony, proto je ve srovnání s *channeltronem* o 50 – 100 % citlivější [35, 46].

Použitím jednoho ze dvou měřicích módů (pulzního a analogového) lze dosáhnout zvýšení lineárního dynamického rozsahu detektoru. Moderní ICP-MS přístroje jsou vybaveny detektory pracujícími na základě dvoustupňového elektronového násobiče, který umožňuje stanovit koncentrace analyzovaných prvků v širokém koncentračním rozsahu. Princip tohoto detektoru spočívá v detekci částečně zesíleného elektrického signálu na prostřední dynodě v analogovém módu s následným porovnáním získaného signálu s prahovou hodnotou. Pokud je signál vyšší, je zpracován pomocí analogového obvodu. Při signálu nižším, než je prahová hodnota, dojde k zesílení signálu na zbývajících dynodách. Zesílený signál je následně zpracován klasickým způsobem přes pulzní obvod detektoru [35, 38, 46].

#### 2.5.8.2. Elektronový násobič (*channeltron*)

Tvoří ho trubice kuželovitého tvaru potažená polovodičovým materiálem. Na trubici se vkládá vysoké záporné napětí, které přitahuje kladně nabitě ionty vystupující z analyzátoru, přičemž konec kužele je uzemněn. Při dopadu iontů na stěnu trubice vznikají sekundární elektrony, které naráží do další části stěny trubice. Díky vzniku a

dopadu sekundárních elektronů je možno zesílit vytvořený signál. Elektronový násobič se vyznačuje vyšší citlivostí a rychlostí analýzy, ale také potřebou vyššího stupně vakua [34, 35].

### **2.5.8.3. Faradayova klec**

Skládá se ze sběrné elektrody, která je obklopená klecí. Na sběrnou elektrodu dopadají ionty a na kleci se zachycují konvertované elektrony (detekce vybíjecího proudu). Není příliš citlivá, proto je vhodná pro analýzu, kde není vyžadována nízká mez detekce. Nicméně, dnes se běžně využívá jako detektor ve spojení s multikolektory pro velmi přesné stanovení izotopových poměrů [33, 35, 40, 44].

## **2.5.9. Interference**

Interference se dělí na dva druhy: spektrální (vznikající z důvodu izobarického překryvu iontů v hmotnostním spektru) a nespektrální (vyvolané především složením matrice). Každý typ může způsobovat problémy, avšak v případě využití moderní instrumentace v kombinaci s optimalizací (validací) ICP-MS metody můžeme minimalizovat jejich negativní dopad na kvantitativní stanovení stopových až ultrastopových koncentrací prvků [35, 37].

### **2.5.9.1. Spektrální**

Spektrální interference jsou pravděpodobně nejzávažnějším typem interferencí v ICP-MS. Lze je rozdělit na polyatomické a izobarické. Spektrální interference ovlivňují kvantitativní stanovení prvků pomocí ICP-MS vybavených hmotnostními analyzátory s nízkou rozlišovací schopností [37].

#### **2.5.9.1.1. Polyatomické**

Je to nejběžnější typ spektrálních interferencí známý také jako molekulární interference. Polyatomické interference vznikají spojením dvou a více atomů, jejichž výsledná hodnota  $m/z$  je téměř identická s hodnotou  $m/z$  izotopu analyzovaného prvku. Způsobují je různé faktory, ale obvykle vznikají kombinací iontů plazmového plynu s matricí analyzovaného vzorku, ostatními prvky ve vzorku a kyslíkem či dusíkem z okolního vzduchu. Např. v argonovém plazmatu jsou interference způsobeny kombinacemi iontů argonu s dalšími atomy analyzovaných prvků či matricí (např. polyatomický ion  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  interferuje stanovení  $^{56}\text{Fe}^+$  a ion  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  interferuje stanovení  $^{75}\text{As}^+$ ) [35, 37].

#### 2.5.9.1.2. Izobarické

V přírodě se nachází přibližně 70 % prvků jako směs několika izotopů s různým přirozeným zastoupením. Může tedy nastat případ, kdy jsou v analyzovaném vzorku přítomny dva izotopy odlišných prvků (např. prvek matrice a analytu), které mají velice podobné hodnoty  $m/z$ . Příkladem mohou být izotopy niklu s atomovou hmotností 58 a 60. Izotop  $^{58}\text{Ni}$ , s relativním zastoupením téměř 68 %, interferuje s izotopem železa  $^{58}\text{Fe}$  s relativním zastoupením přes 0,3 %. Z tohoto důvodu je vhodnější pro analýzu Ni v přítomnosti Fe zvolit izotop  $^{60}\text{Ni}$  (relativní zastoupení 26,2 %), který není zatížen interferencemi od izotopů železa. Pro eliminaci interferencí lze také aplikovat matematické korekční rovnice, které do výpočtu zahrnují přirozené zastoupení izotopů analytu a interferujícího prvku [35].

Dalším typem spektrálních interferencí v ICP-MS je vznik dvojnásobně nabitých iontů, které následně vytvářejí izobarický překryv v hmotnostním spektru v oblasti jejich poloviční hmotnosti. Např.  $^{136}\text{Ba}^{2+}$  zatěžuje stanovení  $^{68}\text{Zn}^+$  [39].

#### 2.5.9.2. Nespektrální

Nejčastěji bývají způsobeny vyššími koncentracemi rozpuštěných pevných látek, snadno ionizovatelných prvků nebo přítomností organické matrice v analyzovaných vzorcích. Výsledkem nespektrálních interferencí může být potlačení analytického signálu. V podstatě existují tři typy těchto interferencí. Zaprvé to jsou interference ovlivňující transport vzorku a jeho zmlžování. Druhý typ představují interference, které ovlivňují ionizaci vzorku. A posledním typem jsou interference způsobené zanesením či ucpáním vstupních otvorů v kónusech rozhraní z důvodu postupného usazování solí na povrchu kónusů. Proto se tato metoda používá jen pro málo zasolené prvky (0,2 – 1 %). Při analýze zasolenějších vzorků by totiž mohlo dojít ke změně geometrie či dokonce ucpání otvorů [34, 35].

#### 2.5.9.3. Eliminace interferencí

Spektrální interference lze eliminovat několika způsoby. Můžeme např. zvolit vhodnější izotop nebo desolvatací aerosolu odstranit rozpouštědlo z aerosolu vzorku. Tímto způsobem dokážeme snížit pravděpodobnost vzniku polyatomických interferencí, které jsou odvozeny od kombinace iontů plazmového plynu s rozpouštědlem [35].



Další možností eliminace polyatomických interferencí může být použití „studeného plazmatu“ (*cool/cold plasma*). Toho se dosáhne snížením výkonu radiofrekvenčního generátoru z 1 000 – 1 400 W na 500 – 700 W a zvýšením průtoku nosného plynu z 0,8 – 1,0 L/min na 1,0 – 1,8 L/min. Díky těmto podmínkám se mimo jiné vytváří plazma o nižší teplotě a tím je tedy potlačen vznik polyatomických interferencí odvozených od argonu (např.  $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ). Metoda *cool/cold plasma* není příliš vhodná pro multielementární analýzu kvůli nízké energii plazmatu, která ovlivňuje ionizaci prvků s vysokou hodnotou ionizačního potenciálu [35].

V případě ICP-MS vybavených kvadrupólovým analyzátozem se pro eliminaci spektrálních polyatomických interferencí nejčastěji využívá kolizně/reakčních cel. Tyto cely se umísťují mezi iontovou optiku a kvadrupólový analyzátor. K efektivnímu odstranění polyatomických interferencí využívají celé řady ion-molekulových kolizí a reakcí polyatomických interferencí s kolizním/reakčním plynem.

Kolizně/reakční plyn ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  či  $\text{NH}_3$ ) je kontinuálně zaváděn do kolizně/reakční cely, která se skládá z multipólu (kvadrupól, hexapól či oktapól), na který je vkládáno radiofrekvenční napětí. Vzniklé radiofrekvenční pole neseperuje ionty obvyklým způsobem jako např. kvadrupól, ale pouze je transportuje a fokusuje během průchodu kolizně/reakční celou. V cele dochází k celé řadě ion-molekulových kolizí a reakcí polyatomických iontů s molekulami kolizně/reakčního plynu [35, 47].

Cely se rozdělují podle typu kolizně/reakčního plynu, mechanismu eliminace interferencí a druhu použitého multipólu na cely kolizní a reakční. V kolizní cele (hexapólu či oktapólu) dochází k mnohonásobným srážkám kolizního inertního plynu ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  či  $\text{Xe}$ ) s ionty analytu a interferujícími polyatomickými ionty za současného snižování jejich kinetické energie (mechanismus diskriminace kinetické energie, KDE – *kinetic energy discrimination*). Vzhledem k tomu, že polyatomické interferující ionty mají vyšší srážkový průřez, dochází u nich k většímu počtu srážek (kolizí), což má za následek výraznější snížení jejich kinetické energie. Díky tomu ionty analytu tolik neztrácí svou kinetickou energii, čímž mohou překonat potenciálovou bariéru a dostat se do hmotnostního analyzátoru [41, 44, 47].

Naproti tomu v reakční cele (kvadrupólu) naplněné a promývané velmi reaktivním plynem ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  či  $\text{NH}_3$ ) dochází k eliminaci polyatomických reakcí s reakčním plynem. Ionty polyatomické interference reagují s reakčním plynem za vzniku neinterferujících

iontů s odlišnou hodnotou  $m/z$  či neutrálních částic. Díky přítomnosti kvadrupólu s funkcí hmotnostního filtru prochází ionty analyzovaného vzorku (již bez interferujících částic) přes reakční celu do hmotnostního analyzátoru. Interferující částice (odlišná hodnota  $m/z$ ) se vybíjí nárazem o stěny a tyče reakční cely, čímž z nich nemohou dále vznikat nové interferující ionty [44, 47].

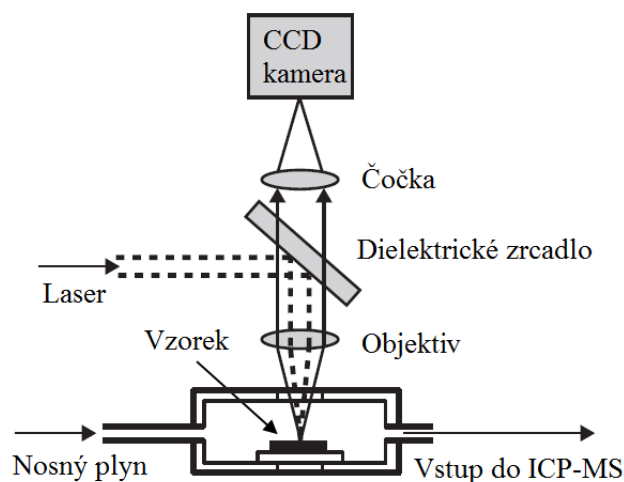
Mezi další způsoby eliminace spektrálních interferencí patří matematické korekční rovnice eliminující zejména izobarické interference, ale lze je použít i pro méně závažné polyatomické interference. Využití ICP-MS přístrojů vybavených analyzátozem s vysokou rozlišovací schopností je pravděpodobně nejefektivnějším způsobem pro odstranění spektrálních interferencí. Nicméně vysoká rozlišovací schopnost analyzátoru přináší i nevýhodu, která se skrývá ve snížené citlivosti (zvýšení meze detekce) pro analyzované prvky oproti výše uvedeným metodám korekce spektrálních interferencí [35].

Pokud potřebujeme eliminovat nespektrální interferující vlivy, můžeme je potlačit různými způsoby, a to pomocí přidavku interního standardu či metody izotopického zředování. Metoda přidavku interního standardu spočívá ve využití vhodného interního standardu či jejich směsi, která je v nízké koncentraci (10 – 100  $\mu\text{g/L}$ ) k roztokům kalibračních standardů, slepých vzorků a reálných vzorků. Ke kvantitativní analýze jsou poté použity hodnoty poměru signálu analytu a interního standardu, které eliminují výchyly koncentrace analytu vzniklé rozdílnou účinností ionizace v ICP, nestabilitou přístroje či rozdílnou hustotou analyzovaných vzorků. Základními požadavky na vhodný interní standard jsou podobný ionizační potenciál a chování v ICP jako analyzovaný prvek, podobná hodnota  $m/z$  a v neposlední řadě by inertní standard neměl být přítomen v analyzovaných vzorcích. Proto se nejčastěji volí směs interních standardů zahrnujících různou kombinaci izotopů  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$  a  $^{209}\text{Bi}$  [34, 37].

## **2.5.10. Laserová ablace**

### **2.5.10.1. Princip laserové ablace**

Laserová ablace (LA) patří mezi nejčastěji využívané techniky zavádění pevných vzorků do ICP-MS pro účely přímé kvantitativní analýzy prvků, hloubkového profilování a hmotnostně spektrometrického zobrazování prostorové distribuce prvků na povrchu těchto pevných vzorků. Systém laserové ablace je složen ze čtyř základních částí, kterými jsou laser, ablační komora, CCD (*charge-coupled device*) kamera a systém transportu suchého aerosolu do ICP (Obr. 25) [40].

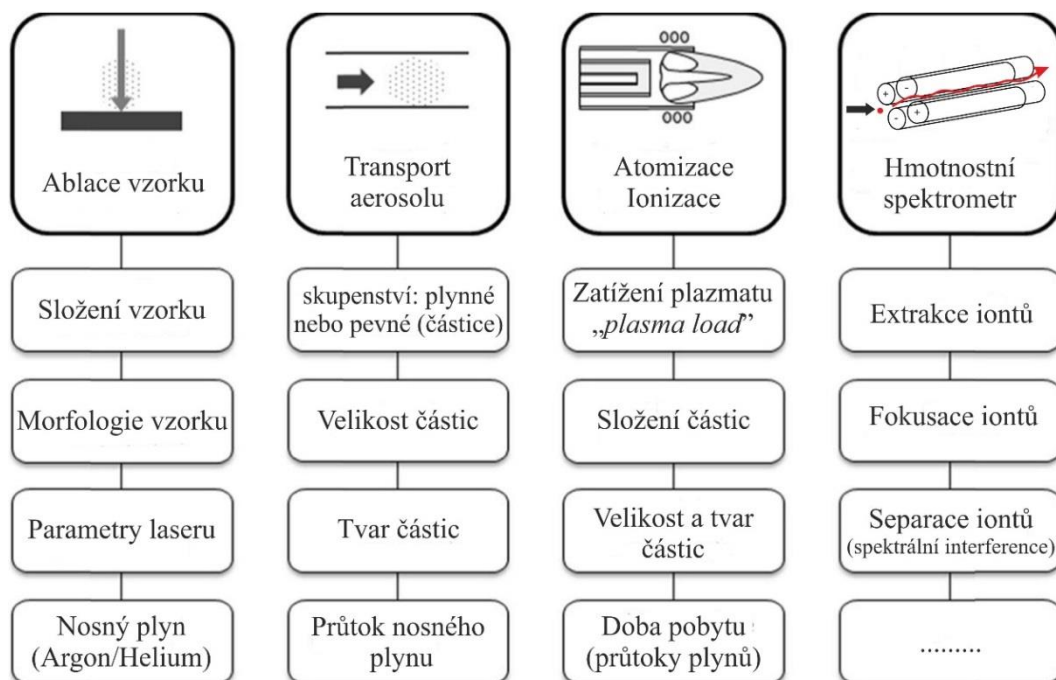


Obrázek 25: Schéma laserové ablace (ilustrace autora) [40]

K ablaci vzorku, který je umístěn v ablační komoře vyplněné a promývané nosným plynem (Ar, He, aj.), dochází během interakce laserového paprsku s povrchem analyzovaného vzorku. Fotony paprsku z pulzního výkonného laseru (*short-pulsed high power laser*) jsou fokusovány na povrch vzorku v ablační komoře. Po jejich dopadu na povrch vzorku dojde k převedení energie fotonů na teplo, čímž dojde k rychlému zahřátí vzorku vedoucímu k roztavení a odpaření (ablaci) určitého množství pevného vzorku ve formě elektronů, atomů, iontů a částec ablatovaného vzorku. Ty jsou poté transportovány teflonovou trubicí pomocí nosného plynu do indukčně vázaného plazmatu. Orientaci v ablační komoře usnadňuje CCD kamera, která sleduje povrch vzorku, čímž lze velmi snadno zaměřit laser na požadované místo vzorku a následně provést jeho vzorkování [40, 48, 49].

Podle velikosti hustoty zářivého toku a doby působení laserového pulzu nastávají dva mechanismy, a to odpařování (termický proces, hustota zářivého toku  $< 10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , délka laserového pulzu několik  $\mu\text{s}$ ) nebo ablace (netermický proces, hustota zářivého toku  $> 10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , délka laserového pulzu několik fs). V případě laserů s hustotou zářivého toku  $10^6 - 10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  dochází v průběhu interakce laserového svazku s povrchem vzorku současně k odpařování i k ablaci. Vlivem termických procesů může během laserové ablace docházet k elementární či izotopické frakcionaci (nestechiometrické vlivy v přechodových signálech) projevující se odlišným prvkovým/izotopovým složením ablatovaného aerosolu od průměrného složení analyzovaného vzorku. Pro účely minimalizace frakcionace lze využít laserů produkujících UV záření (homogennější distribuce velikosti ablatovaných částic), kratšího ablačního času, vyšší energie laseru, vhodného výběru nosného plynu či

např. použití kalibračních standardů s vhodně přizpůsobenou maticí (Obr. 26) [35, 43, 48–53].



Obrázek 26: Zdroje chyb vyskytující se během LA-ICP-MS analýzy [54]

Společně s přímým zaváděním pevného vzorku (*direct solid-sample*) vyžadují tyto metody minimální přípravu vzorku, čímž je minimalizována možnost jejich kontaminace. Spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem však představuje téměř nedestruktivní metodu pro kvalitativní a kvantitativní stanovení (meze detekce v rozmezí ng/g – µg/g) prvkového složení rozličných pevných vzorků (vodivých i nevodivých, neprůhledných i transparentních). Největším omezením LA-ICP-MS je pravděpodobně omezený počet vhodných maticích certifikovaných referenčních materiálů (CRM) pro kvantitativní analýzu. V současnosti jsou dostupné CRM kovů, polymerů, skel, keramiky a některých biologických či rostlinných materiálů, u kterých jsou certifikovány jen vybrané prvky a navíc CRM jsou dostupné jen v omezeném koncentračním rozsahu [38, 39, 44].

### 2.5.10.2. Příprava vzorků pro LA

Jak již bylo zmíněno, pevné a práškové vzorky pro analýzu pomocí LA-ICP-MS nevyžadují příliš velkou přípravu. Nicméně před začátkem analýzy je vhodné vyleštit povrch pevných vzorků (oceli, kovy, horniny, aj.). K práškům či rozmělněným pevným vzorkům můžeme přidat různá aditiva a pojiva, např. pryskyřice či nejrůznější alkoholy a

následně tyto vzorky vylisovat do podoby tablety. Příprava vzorku lisováním je výhodná pro analýzu hornin společně s dalšími geologickými a biologickými vzorky. Dalším způsobem přípravy zvyšující homogenitu vzorku je jeho tavení, které lze usnadnit přidáním tavidla (borax, aj.). Křehké biologické, geologické a rostlinné vzorky mohou být zality do epoxidové pryskyřice, parafinu či polymeru, čímž dojde k zachování 3D struktury vzorku. Dalším způsobem přípravy kryofixovaných biologických tkání (kryofixace v kapalném dusíku či isopropanolu a následné uchování vzorku při  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je jejich krájení v kryotomu na velmi tenké řezy s tloušťkou  $10 - 30\text{ }\mu\text{m}$  při teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , které jsou následně přenášeny a fixovány na mikroskopickém sklíčku [40].

### **2.5.10.3. Kvantitativní analýza**

Pro kvantitativní analýzu je důležitý výběr vhodného kalibračního postupu, který co nejvíce potlačí odchylky způsobené především rozdílnou interakcí laserového svazku s povrchem vzorku, tvorbou reprezentativního jemného aerosolu, transportem částic aerosolu do ICP a následným odpařením, atomizací, ionizací prvků v ICP (Obr. 21). Nejrozšířenějším postupem kalibrace v LA-ICP-MS je použití (CRM), laboratorně připravených kalibračních standardů s přizpůsobenou maticí zahrnujících i želatinové, agarové či sol-gel standardy. Mezi další kalibrační postupy patří vnitřní standard, izotopové zředování a přimíchávání aerosolu kapalného standardu. Výhody a nevýhody jednotlivých kalibračních postupů jsou shrnuty v Tab. III [48, 55, 56].

Tabulka III: Přehled výhod a nevýhod u jednotlivých metod kalibrace [56]

Metoda kalibrace	Výhody	Nevýhody
Certifikované referenční materiály	homogenita, flexibilita a rychlost, materiál s odpovídající maticí	omezená dostupnost a výběr koncentračního rozsahu, jednobodová kalibrace, rozdílný obsah vody
Laboratorně připravené standardy s přizpůsobenou maticí	přesnost, široký lineární dynamický rozsah	vysoká selektivita, zdlouhavá příprava, pro přípravu nutnost odborné znalosti
Přimíchávání aerosolu kapalného standardu	snadné provedení, vyšší počet analytů, využití standardních vodných kalibračních roztoků	nelze potlačit vliv frakcionace
Izotopové ředění	vhodné pro stopové analýzy, potlačení vlivů matrice	nutnost homogenního přimíchávání obohaceného standardu (obtížnost provedení), náročná příprava, nevhodné pro monoizotopické prvky
Vnitřní standard	korekce rozdílů během ablace a transportu aerosolu analyzovaného vzorku	nutnost homogenního rozdělení po povrchu

#### 2.5.10.4. Lasery

Laser je zkratka z anglického výrazu *Light Amplifier by Stimulated Emission of Radiation* (zesilování světla využitím stimulované emise). Název laser se používá pro optické zařízení, které vytváří monochromatické světelné záření, které je zaměřeno do velmi malého bodu. Vyprodukované záření má velmi vysokou intenzitu, je koherentní a také trvá krátkou dobu. Laser se skládá ze zdroje buzení, optického rezonátoru, a aktivního prostředí [40, 41, 43]. Dále budou popsány typy laserů, princip laserové ablace a interakce se vzorkem.

Optický rezonátor je složen ze soustavy dvou zrcadel (polopropustného a reflexního). Prostor mezi nimi vyplňuje aktivní prostředí. Aby mohly elektrony aktivního prostředí přejít do excitovaného stavu (na tzv. metastabilní hladinu), potřebují mít dostatečnou energii a tu jim dodá budící zdroj. Tím nastává jev zvaný inverze populace, kdy dojde ke zvýšení počtu elektronů na metastabilní hladině oproti základní energetické

hladině. Poté nastane stimulovaná emise, kdy foton, který byl vyzářený pomocí spontánní emise elektronu z metastabilní hladiny na energetickou, dopadne na excitovaný elektron. Dochází tak ke stimulaci elektronu spojenou s emisí dalšího fotonu se stejnou vlnovou délkou. Opakováním tohoto procesu vzniká tzv. lavinový efekt emise fotonů. Stimulovaná emise je navíc podporována odrazy fotonů od stěn optického rezonátoru a průchody záření přes aktivní prostředí. Světelné záření nakonec prochází polopropustným zrcadlem směrem ven z laseru [41, 57].

Podle materiálu aktivního prostředí existují dva základní typy laserů, které se používají v laserové ablaci s ICP-MS, pevnolátkové dielektrické a plynové. Z pevnolátkových dielektrických laserů převažují lasery rubínový a neodymový (např. Nd:YAG, Nd:sklo). U plynových laserů jsou nejznámější lasery He-Ne a ArF [33].

*Pevnolátkové dielektrické lasery* - Aktivní prostředí tvoří krystalické či amorfni látky s příměsí vhodných iontů. Nosný skelet aktivního prostředí je tvořen pevnou fází. Elektrické pole ve skle či krystalu způsobuje štěpení energetických hladin příměsových iontů, případně rozšíření jejich energetických hladin. Na elektronových přechodech iontů příměsí dochází k optickému zesilování. Sklo je na rozdíl od krystalu izotropní, má menší tepelnou vodivost, menší mechanickou stabilitu a také tendenci k odesklení (krystalizaci) [33].

Nd:YAG (yttrium-aluminiový granát dopovaný neodymem) laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) je dnes nejvíce používaný typ pevnolátkového laseru. Jako nosné prostředí využívá izotropní monokrystal Yttrium Aluminium granátu ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) s aktivními ionty  $\text{Nd}^{3+}$  začleněnými do krystalické mřížky. Krystaly jsou tepelně stálé a mechanicky pevné [33, 57].

Účinnost těchto laserů se pohybuje pod 1 %. Tak nízká hodnota je důvodem úzkých absorpčních pásů aktivního prostředí při optickém buzení. Na účinnosti závisí i kvalita krystalu a jeho opracování, homogenita aktivních příměsí v krystalu a optický systém. V LA-ICP-MS se nejčastěji využívá UV Nd:YAG laser produkující při 4. harmonické frekvenci záření s vlnovou délkou 266 nm a při 5. harmonické frekvenci záření s vlnovou délkou 213 nm [33, 40, 43].

*Plynové lasery* - Jako aktivní látku používají inertní plyn nebo směs inertních plynů. Jsou schopny generovat záření v širokém spektrálním rozsahu od měkkého RTG až po vzdálenou IR oblast. Podle typu energetických přechodů můžeme lasery rozdělit na:

- atomové (He-Ne, Ar, Kr, ...)
- iontové ( $\text{Ar}^*$ ,  $\text{Kr}^*$ , He-Cd, He-Se, ...)
- molekulové ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , HCN, HF, DF, ...)
- s parami kovů a jiných prvků (Cu, Au, Mn, Pb, S, ...)
- rekombinační ( $\text{Sr}^*$ ,  $\text{Ca}^*$ , Eu, ...)
- excimerové (*excitované dimery*  $\text{Ar}_2^*$ ,  $\text{Kr}_2^*$ ,  $\text{Xe}_2^*$ , ...)
- exciplexové (*excitované komplexy*  $\text{ArF}^*$ ,  $\text{KrCl}^*$ ,  $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{XeF}^*$ ,  $\text{KrF}^*$ , ...) [33]

Excimerový laser využívá směsi reaktivního ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) a inertního plynu (Ar, Kr, Xe). Je odvozen od názvu pro nestabilní molekulu, která vzniká na přechodnou dobu v důsledku vzájemného působení vzrušeného atomu či molekuly s atomem či molekulou v základním stavu. Tento laser funguje na základě přenosu elektronů v dimerech halogenidů a vzácných plynů. Za běžných podmínek se ze vzácných plynů nevytváří chemické sloučeniny, proto se mohou pomocí výboje či toku elektronů v optickém rezonátoru ionizovat a následnými srážkami s halogenidy vytvářet excitované molekuly, např.  $\text{ArF}^*$  či  $\text{KrCl}^*$ . Kvůli nestabilitě právě vzniklé molekuly dochází během několika nanosekund k jejímu rozpadu, čímž dojde k vyzáření velkého množství energie, která byla předtím dodána pro tvorbu excitované molekuly vzácného plynu [57, 58].

Na základě různých aktivních prostředí excimerových laserů jsou využívány různé vlnové délky vysílaného záření. Mezi nejvýznamnější excimery můžeme zařadit např. F-F (pracující na vlnové délce 157 nm), Kr-F ( $\lambda = 248$  nm), Xe-Cl ( $\lambda = 308$  nm) či Xe-F ( $\lambda = 351$  nm). Nicméně nejčastěji využívaným excimerem v LA-ICP-MS je ArF vysílá záření o vlnové délce 193,3 nm s šířkou spektrální čáry 1,5 nm a délkou laserového pulzu 4 – 20 ns [57].

## 2.6. Využití LA-ICP-MS ve forenzní analýze

V současnosti dominují techniky ICP-MS a LA-ICP-MS zejména v oblasti stopových a ultrastopových analýz. Nejdříve bylo využíváno v jaderné energetice a geologii (analýza stop zemin a vzácných platinových kovů, charakterizace hornin a materiálů a pro datování prvků – zirkonů). Pomocí této techniky se mimo jiné analyzují



velmi čisté chemikálie a materiály v elektronice, zbrojní i kosmické technologii. Dnes je hojně využíváno nejen v potravinářství a zemědělství (monitoring cizorodých látek, určení původu potravin), ale i ve farmaceutickém průmyslu [34, 37, 59–62].

Dnes se ICP-MS ve spojení s laserovou ablací běžně používá ve forenzních vědách k analýze široké škály vzorků, kterými jsou např. skleněné střepy [63, 64], kovové úlomky, barvy a automobilové laky [65], plasty, lepidla, půda, keramika, papírové dokumenty a inkousty [66, 67], textilní a syntetická vlákna [68], drogy, výbušniny, zbraně, náboje a samozřejmě také GSR, jejichž analýze bude věnována samostatná kapitola [69, 70], atd. V poslední době se klade důraz na možnost měření izotopových poměrů prvků, které mohou být užitečné při určování původu malých fragmentů (např. střep, chlup či vlákno, kapka krve) nalezených u podezřelého [43].

## **2.7. Analýza povýstřelových zplodin pomocí technik atomové spektroskopie**

Techniky pro detekci GSR se nejvíce vyvíjí v několika posledních desetiletích. Jejich odběr je velmi jednoduchý a může se provést např. pomocí olepení rukou či tváře pomocí uhlíkových terčíků, stěru navlhčenými vatovými tampony či tyčinkami nebo speciálního vysavače. Dřívější techniky založené na testech s dusičnany byly nahrazeny modernějšími metodami. V minulosti se pro detekci používaly dva testy, a to test podle Harrisona a Gilroye a test pomocí rhodizonátu sodného. Oba testy jsou založené na barevné reakci vatového tamponu se stěry z rukou pachatele navlhčeného kyselinou chlorovodíkovou. Sušením vatového tamponu a postupným přidáváním činidel v závislosti na testu (roztok jodidu trifenylmethylarsonia, roztok rhodizonátu sodného, zředěná HCl a alkalické prostředí) se mění barva skvrn [11, 17, 71].

V současné době jsou GSR detekovány a klasifikovány pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (GFAAS) [72], optické emisní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES) [73], hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [10, 13, 20], laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) [9, 24], neutronové aktivační analýzy (NAA) [13, 18], mikro-rentgenové fluorescenční spektrometrie ( $\mu$ -XRF) [12], skenovací elektronové mikroskopie ve spojení s energiově-disperzním spektrometrem (SEM/EDS) [32], rentgenové fluorescence buzené nabitými částicemi (PIXE) [74] a hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) [75]. GSR částice ovšem lze analyzovat, identifikovat či porovnávat i dalšími metodami, např.

označování fluorescenčním markerem tzv. MOF (*Metal-organic framework*), což je typ koordinačního polymeru [76].

Dnes v analýze GSR dominuje použití SEM a její modifikace (např. SEM/EDS), které hrají doposud nezastupitelnou roli ve forenzní identifikaci částic vzniklých při výstřelu ze střelné zbraně [17, 77]. Poskytuje informace jak morfologické, tak i chemické a její rozšíření je podloženo rovněž tím, že tato metoda je nedestruktivní a navíc mohou být analyzované vzorky v případě potřeby podrobeny analýze jinou technikou. Ostatní techniky mají ve forenzní praxi zatím jen marginální význam a jedná se spíše o metody výzkumného charakteru používané na specializovaných pracovištích [16].

Do popředí metod, které umožňují získat nejen morfologické a chemické informace, ale rovněž rekonstruovat zkoumaný vzorek se dostávají techniky založené na laserové ablacii ve spojení s ICP-MS. V roce 2012 publikoval Abrego a kol. [9] metodu využití LA-ICP-MS zaměřenou na charakterizaci GSR přenesených z rukou střelce na uhlíkové terčíky. Práce popisuje postup detekce kovových částic GSR a jejich následnou klasifikaci do 9 základních tříd, ale nezaměřuje se na rekonstrukci získaných otisků prstů. Tentýž kolektiv autorů publikoval v roce 2014 další přístup pro detekci a charakterizaci anorganických i organických GSR při použití bezolovnatého střeliva. Analytický přístup zahrnoval přenesení částic GSR z rukou střelce na uhlíkové terčíky a jejich následnou analýzu pomocí LA-ICP-MS (detekce a charakterizace GSR anorganického původu) a Ramanovy mikroskopie sloužící k detekci a charakterizaci čistě organických GSR [24].

Předložená diplomová práce navazuje na výzkum Dr. Pluháčka a kol., kteří se zabývali možnostmi využití LA-ICP-MS zobrazování nejen k detekci a klasifikaci jednotlivých tříd GSR ulpělých na latentních otiscích prstů, ale rovněž k rekonstrukci otisků prstů s cílem identifikace podezřelé osoby (střelce) [78]. Předkládaná diplomová práce bude tedy zaměřena na LA-ICP-MS zobrazování prostorové distribuce GSR na otiscích prstů zviditelněných s využitím sady základních daktyloskopických prášků. Součástí práce bude i klasifikace částic GSR do jednotlivých tříd, studium vlivu daktyloskopického zviditelnění na kvalitu 2D map prostorové distribuce prvků a na úspěšnost detekce a následné klasifikace GSR.

# 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 3.1. Chemikálie, pomůcky a přístroje

### 3.1.1. Chemikálie

- kyselina dusičná 65%, Analpure® (Analytika, spol. s.r.o., Praha, Česká republika)
- ultračistá voda o měrném odporu 18,2 MΩ·cm, připravená pomocí Milli-Q water systému (Millipore, Molsheim Francie)
- standardní referenční materiál NIST SRM 612 (National Institute of Standards and Technology, Washington, USA)
- 17 daktyloskopických prášků (Sirchie, Youngsville, NC, USA a ARRO Supranano Ltd. Newcastle upon Tyne, Velká Británie):

- velvet black
- červený hi-fi magnetický
- stříbrnočerný duální
- indestructible white hi-fi
- fluorescenční magnetický červený
- bílý magnetický
- šedý magnetický
- bronz
- argentorát
- galvanický
- karbonylové železo
- supranano bílý
- supranano černý
- supranano fluorescenční žlutý magnetický
- supranano fluorescenční červený magnetický
- supranano fluorescenční zelený magnetický
- supranano černý magnetický

### 3.1.2. Pomůcky

- mikroskopická sklička o rozměrech 76 x 26 x 1 mm (Sirchie, Youngsville, NC, USA)
- daktyloskopické fólie, bílé, o rozměrech 3,8 x 5,2 cm (Sirchie, Youngsville, NC, USA)
- daktyloskopická páska, transparentní, o šířce 3,8 cm (Sirchie, Youngsville, NC, USA)
- daktyloskopický štětec, materiál veverka (Sirchie, Youngsville, NC, USA)

- samonabíjecí pistole CZ 75D Compact P-01 ráže 9 mm s délkou hlavně 150 mm (Česká zbrojovka, a.s., Uherský brod, Česká republika)
- náboje ráže 9 x 19 mm Luger s celoplášťovou střelou o hmotnosti 7,5 g (Sellier & Bellot, Vlašim, Česká republika)
- zobrazovací program Image Lab™, verze 2.48 (Viedeň, Rakousko)

### 3.1.3. Přístroje

- ORS-ICP-MS spektrometr Agilent 7700x, (Agilent Technologies, Japonsko)
- laserová ablace Analyte G2 (Photon Machines, Inc., USA)
- PC skener s vysokým rozlišením Epson Perfection Photo V370, s rozlišením 1200 dpi (CA, USA)

## 3.2. Použité instrumentální techniky

### 3.2.1. Použitá zbraň a střelivo

Samonabíjecí pistole CZ 75D Compact P-01 s rámem z lehké slitiny hliníku byla použita k opakované střelbě, a tedy získání reálných otisků prstů obsahujících částice GSR. Ke střelbě byly využity náboje ráže 9 x 19 mm Luger složené z celoplášťové střely (FMJ) o hmotnosti 7,5 g. Materiál pláště je vyroben z mosazi (70 % Cu a 30 % Zn, *w/w*). Náboj váží 12,5 g a měří 29,69 mm. FMJ střela opouští ústí zbraně rychlostí ( $V_0$ ) 390 m/s s ústřovou energií ( $E_0$ ) 570 J.

### 3.2.2. LA-ICP-MS analýza

Pro veškeré LA-ICP-MS experimenty byl použit ablační systém Analyte G2 vybavený argonfluoridovým (ArF) excimerovým laserem ( $\lambda = 193$  nm) s délkou pulzu  $< 4$  ns, a dvou objemovou ablační komorou HelEx II s efektivní plochou  $100$  cm<sup>2</sup> a malou pohyblivou vnitřní celou. Povrch ablatovaného vzorku byl snímán barevnou CCD kamerou v HD rozlišení. Transport částic aerosolu byl zajištěn kontinuálním proudem helia, do kterého byl před vstupem do ICP přimícháván argon. Ablací celou laserové ablace byla spojena pomocí Tygon<sup>®</sup> hadičky (4 mm  $\times$  1,2 m) s ORS-ICP-MS Agilent 7700x (Agilent Technologies, Japonsko) vybaveným oktapólovou kolizně/reakční celou pracující v heliovém módu pro eliminaci spektrálních interferencí zatěžujících zejména stanovení železa, mědi a zinku.

LA-ICP-MS data (pozadí daktyloskopických prášků) byla zpracovávána v programu MS excel. LA-ICP-MSI data byla zpracovávána a vizualizována programem ImageLab za vzniku 2D map prostorové distribuce Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb.

Optimalizace parametrů LA-ICP-MS (energie laseru, frekvence, průtoky nosného plynu) byla založena na LA-ICP-MS analýze standardním referenčním materiálem NIST SRM 612 s ohledem na zvýšení intenzity signálů pro analyzované izotopy ( $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  a  $^{208}\text{Pb}$ ) a minimalizaci frakcionace a tvorby oxidů (sledování poměrů signálů pro  $^{238}\text{U}^+/^{232}\text{Th}^+ < 1,1$  a  $^{248}\text{ThO}^+/^{232}\text{Th}^+ < 0,2$  %). V následující Tab. IV jsou shrnuty optimalizované parametry spojení LA-ICP-MS.

**Tabulka IV: Použité nastavení parametrů pro měření pomocí laserové ablace a ICP-MS**

Parametr	Hodnota
hustota zářivé energie ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	2,12 = 20 % výkonu
režim ablace	liniový sken
frekvence (Hz)	20
průměr laserového paprsku ( $\mu\text{m}$ )	110
rychlost pohybu vzorku ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	110
vzdálenost mezi liniemi ( $\mu\text{m}$ )	10
nosný plyn He ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,65
příkon generátoru (W)	1 200
vnější plazmový plyn Ar ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	15,0
střední plazmový plyn Ar ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,9
pomocný/nosný plyn Ar ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,75
integrační čas signálu (ms)	80
průtok helia kolizní celou ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	2,0
monitorované izotopy	$^{56}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{121}\text{Sb}$ , $^{137}\text{Ba}$ , $^{202}\text{Hg}$ a $^{208}\text{Pb}$

### 3.3. Pracovní postupy

#### 3.3.1. Střelba z pistole

Střelba ze samonabíjecí pistole CZ 75D Compact probíhala na venkovní střelnici (LAZECKÁ STŘELNICE, spol. s.r.o.). Pro odstranění možných zbytkových kontaminantů (nejrůznějších kovových nečistot) byla zbraň důkladně vyčištěna dle pokynů výrobce a následně očištěna 1% kyselinou dusičnou (v/v). Mimo to si střelec před každým

experimentem omyl ruce 1% kyselinou dusičnou tak, aby byly důkladně odstraněny kovové nečistoty a částice GSR z předchozí střelby.

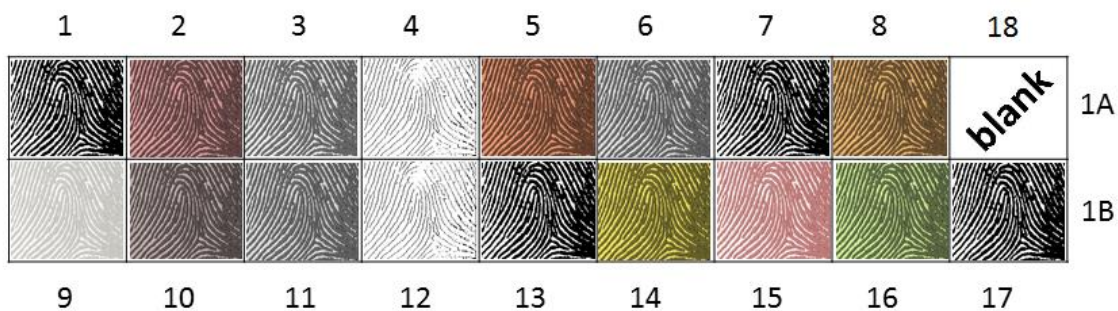
Pro účely detailního studia GSR pomocí LA-ICP-MS zobrazování byly odebírány otisky prstu (palce pravé ruky) po třech výstřelech, které byly poté otisknuty na předem označená mikroskopická sklíčka. Otisky s částicemi GSR byly odebírány od dvou střelců ve třech nezávislých opakováních (n= 6). Kromě reálných vzorků byly mezi každým experimentem odebírány slepé vzorky otisků prstu obou střelců. Takto odebrané reálné vzorky byly uchovány v boxu na mikroskopická a převezeny do laboratoře ICP-MS.

### **3.3.2. Zviditelnění otisků prstu**

V laboratoři byly střelcům odebrány otisky pravého palce na mikroskopická sklíčka, které sloužily jako referenční (kontrolní) otisky. Tyto otisky byly zviditelněny pomocí bronzového daktyloskopického prášku, přeneseny na daktyloskopickou fólii a naskenovány skenerem Epson Perfection Photo V370 s rozlišením 1 200 dpi. Reálné vzorky otisků prstu s povýstřelovými zplodinami (n= 6) byly zviditelněny pomocí argentorátu, supranano černého magnetického, stříbrnočerného duálního, velvet black, bílého magnetického, bronzového daktyloskopického prášku a následně přeneseny na daktyloskopickou fólii. Tyto „primárně přenesené“ otisky byly použity pro hmotnostně spektrometrické zobrazování pomocí LA-ICP-MS s cílem získat informace o vlivu daktyloskopické vizualizace otisku prstů na kvalitu získaných 2D map prostorové distribuce částic GSR a papilárních linií.

### **3.3.3. Příprava vzorků pro měření pozadí**

Dále bylo nutné získat informace o pozadí prvků charakteristických pro povýstřelové zplodiny (Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb) v blanku a ve všech 17 studovaných daktyloskopických prášcích. Daktyloskopické prášky byly postupně nanášeny na předem označenou daktyloskopickou pásku, která byla následně pomocí oboustranné lepicí pásky ukotvena na mikroskopické sklíčko (Obr. 27).



**Obrázek 27:** Schéma rozložení daktyloskopických prášků na nosiči při měření jejich pozadí

Takto připravené vzorky daktyloskopických prášků a pozadí daktyloskopické pásky (blank) byly podrobeny LA-ICP-MS analýze. Měření pozadí daktyloskopických prášků probíhalo pomocí stejného ablačního módu jako při zobrazovacích experimentech, a to tzv. liniovým skenem založeným na nepřerušované ablaci vzorku s vhodnou opakovací frekvencí laserových pulzů při současném kontinuálním lineárním posunu vzorku.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

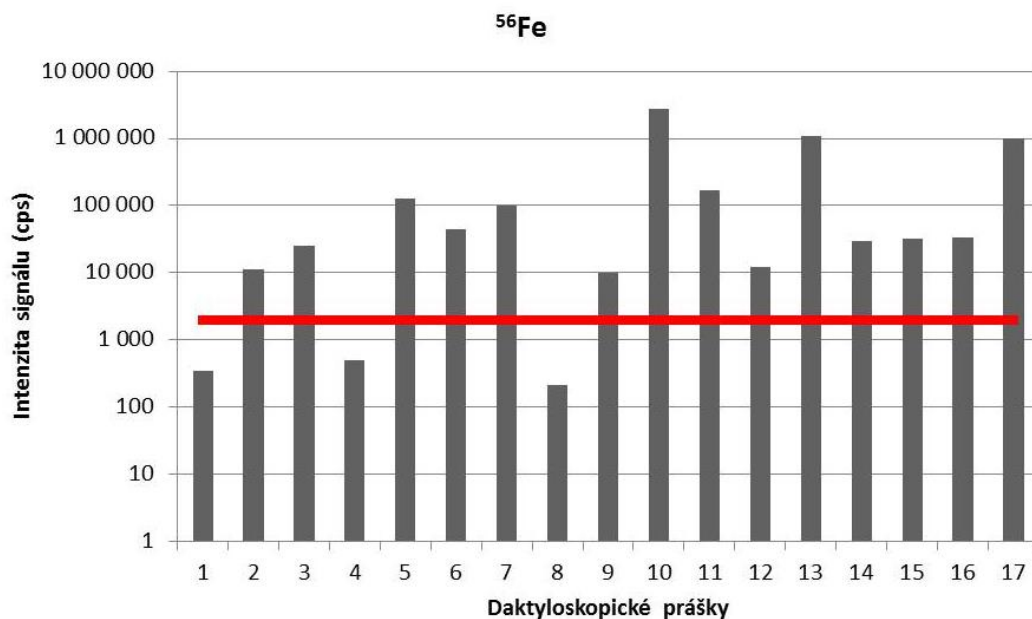
### 4.1. Pozadí daktyloskopických prášků

Důvodem pro měření pozadí daktyloskopické pásky a vybraných daktyloskopických prášků byla skutečnost, že zejména daktyloskopické prášky se liší svou barvou, chemickým složením, a tudíž se liší i intenzitou signálu prvků charakteristických pro GSR. Tedy v případě zvýšeného pozadí pro prvky charakteristické pro GSR (zejména Sb, Ba, Pb) či jejich libovolné kombinace může být negativně ovlivněna úspěšnost detekce a následná klasifikace jednotlivých částic GSR především těch nejmenších, které poskytují velmi nízký analytický signál.

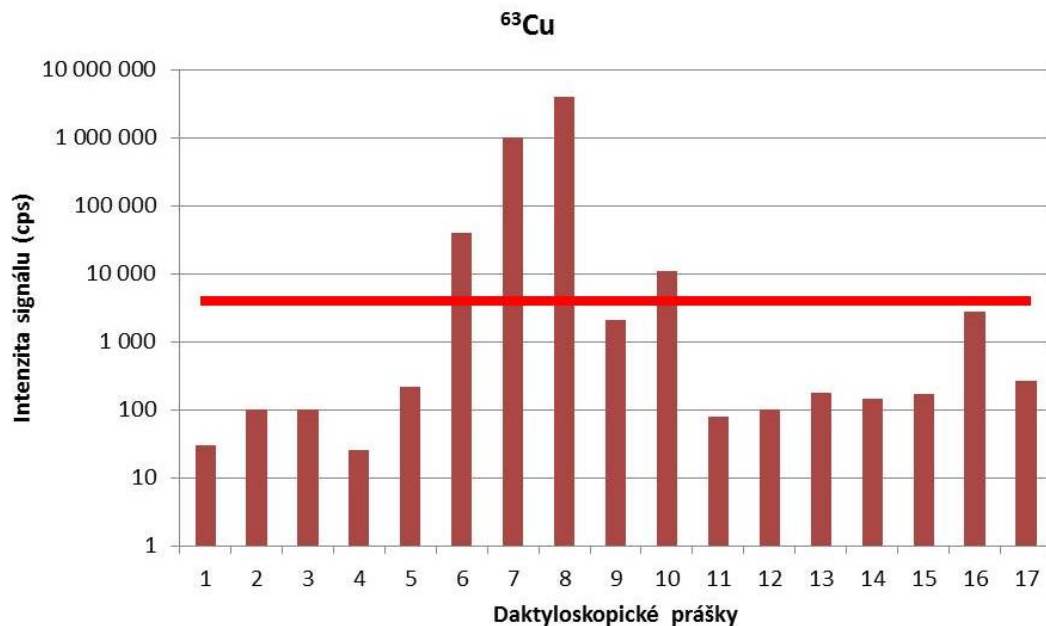
Dle ENFSI („*European Network of Forensic Science Institutes*“) jsou povýstřelové zplodiny děleny do 9 základních tříd: třída 1: Pb–Sb–Ba (společně s různou kombinací: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn, Ni); třída 2: Ba–Ca–Si; třída 3: Sb–Ba; třída 4: Pb–Sb; třída 5: Ba–Al; třída 6: Pb–Ba; třída 7: Pb, třída 8: Ba a třída 9: Sb [79].

V následujících grafech (Obr. 28 – 35) jsou porovnávány naměřené intenzity pozadí osmi analyzovaných kovů (Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg, Pb) v 17 daktyloskopických prášcích. Ve všech prášcích bylo naměřené vysoké pozadí pro Fe, což lze vysvětlit jeho hojným přirozeným zastoupením a navíc bývá součástí většiny daktyloskopických prášků. V porovnání s pozadím daktyloskopické pásky (200 cps pro Fe, 400 pro Cu, 0 pro Zn, 10 pro Sn a Sb, 0 pro Ba, 1 000 pro Hg, 10 pro Pb), bylo naměřeno vysoké pozadí (více než 100x vyšší) pro Cu (bílý magnetický, šedý magnetický, bronz a galvanic), Zn (červený hi-fi magnetický, indestructible white hi-fi, bronz), Sn (indestructible white hi-fi, bronz), Ba (červený hi-fi magnetický, stříbrnočerný duální, galvanic), Hg (červený hi-fi magnetický, indestructible white hi-fi, bronz) a Pb (stříbrnočerný duální, šedý magnetický, bronz, argentorát, galvanic).

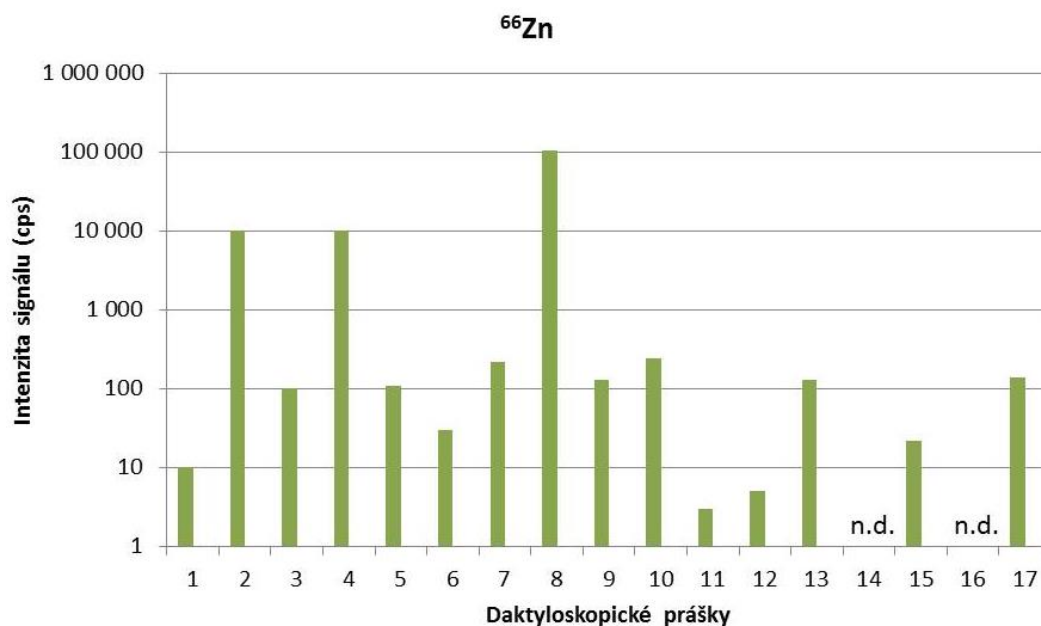




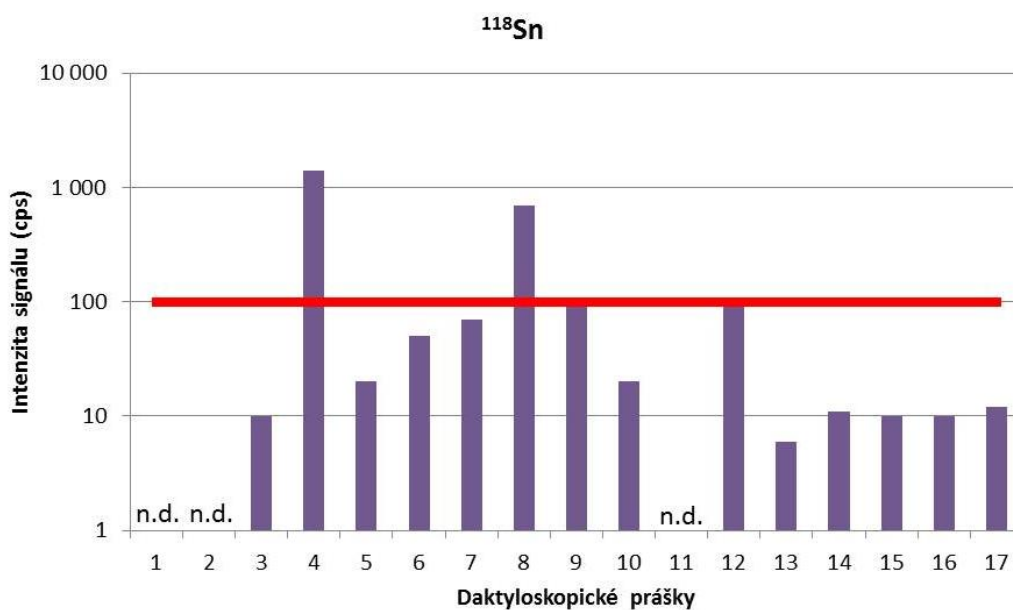
Obrázek 28: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí <sup>56</sup>Fe na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



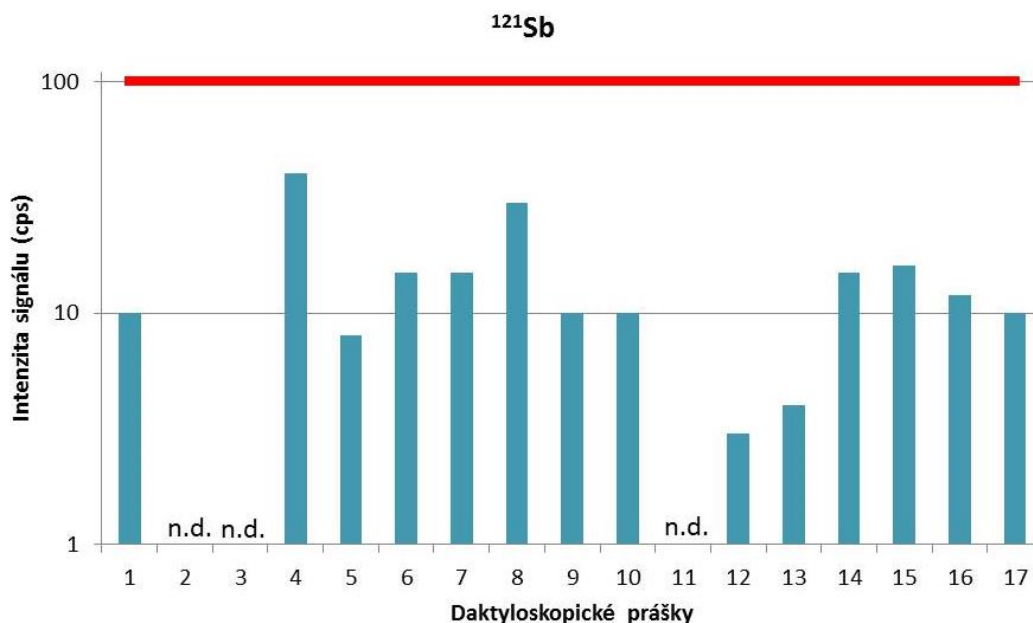
Obrázek 29: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí <sup>63</sup>Cu na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná přímka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



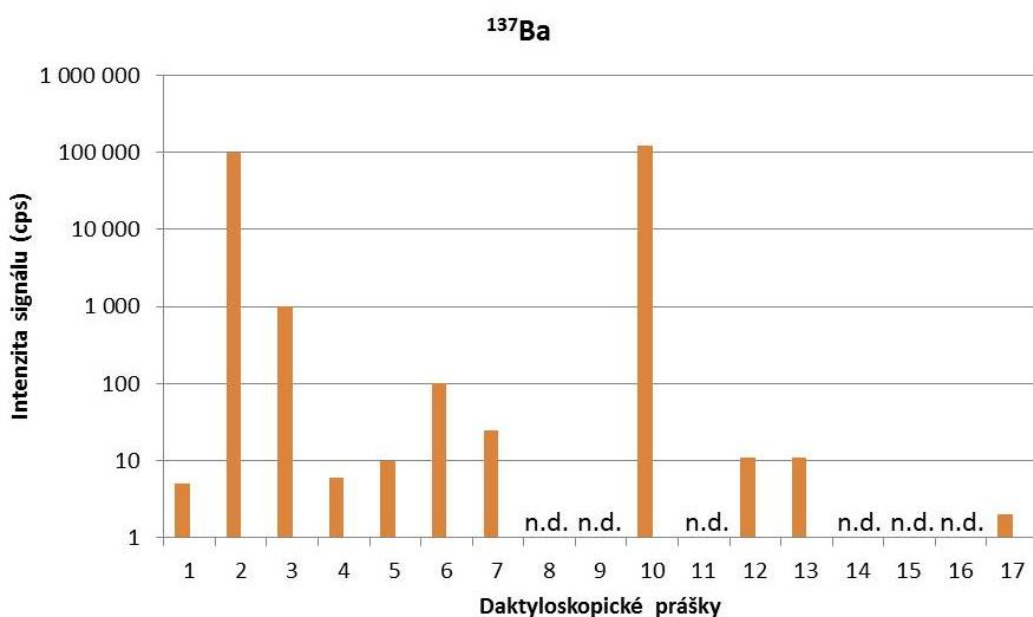
Obrázek 30: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí <sup>66</sup>Zn na druhu daktyloskopického prášku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



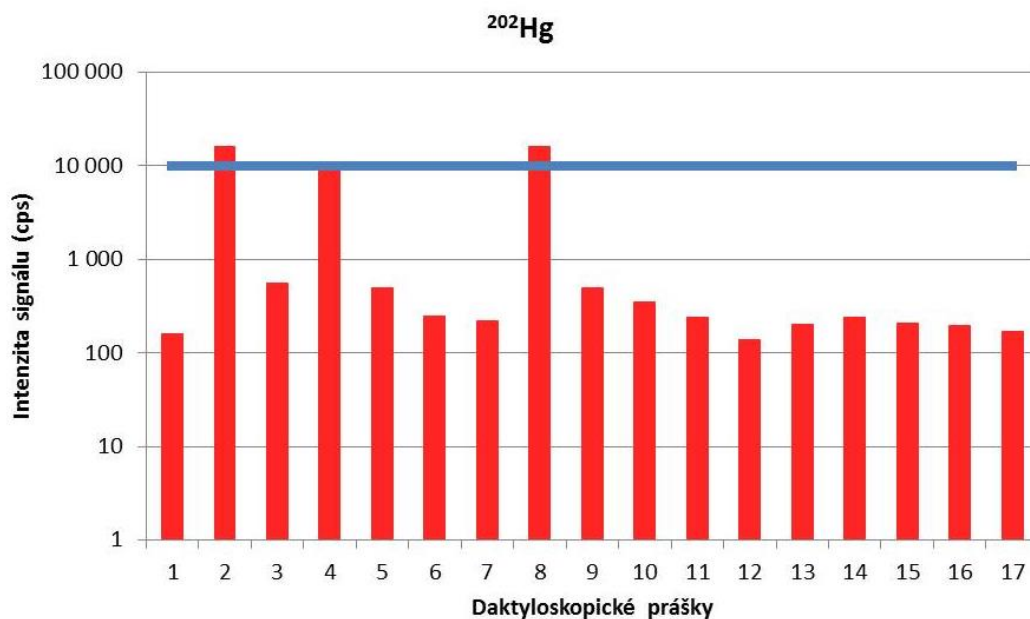
Obrázek 31: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí <sup>118</sup>Sn na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná příčka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



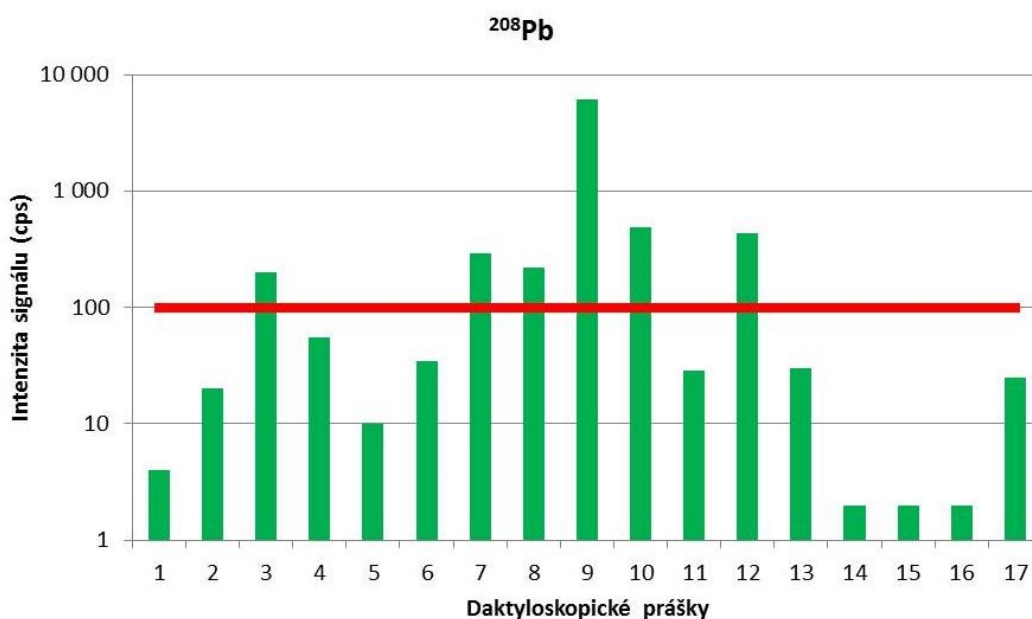
Obrázek 32: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{121}\text{Sb}$  na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná příčka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



Obrázek 33: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{137}\text{Ba}$  na druhu daktyloskopického prášku; n.d. je zkratka pro „nedetekováno“; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argenterát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



Obrázek 34: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí  $^{202}\text{Hg}$  na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná příčka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argentorát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)



Obrázek 35: Graf závislosti intenzity signálu (v logaritmickém měřítku) pozadí na druhu daktyloskopického prášku; vodorovná příčka znázorňuje stonásobek intenzity pozadí blanku; (pořadí daktyloskopických prášků: 1. velvet black, 2. červený hi-fi magnetický, 3. stříbrnočerný duální, 4. indestructible white hi-fi, 5. fluorescenční magnetický červený, 6. bílý magnetický, 7. šedý magnetický, 8. bronz, 9. argentorát, 10. galvanic, 11. železo karbonylové, 12. supranano bílý, 13. supranano černý, 14. supranano fluorescenční žlutý magnetický, 15. supranano fluorescenční červený magnetický, 16. supranano fluorescenční zelený magnetický, 17. supranano černý magnetický)

Nicméně ve většině případů nedošlo k výraznému zhoršení detekce ani klasifikace částic GSR, neboť tyto částice, pocházející z jednotlivých tříd, poskytují dostatečně intenzivní analytický signál odpovídající jejich prvkovému profilu. V porovnání latentními otisky [80] nebyly u většiny zviditelněných otisků prstu identifikovány ani klasifikovány povýstřelové zplodiny obsahující Hg (vyšší pozadí).

Na druhou stranu, prvkového profilu pozadí daktyloskopických prášků by bylo možné využít pro rekonstrukci rozmístění charakteristických daktyloskopických markantů na povrchu zviditelněného a přeneseného otisku prstu. Pro rekonstrukci otisku prstu je nutné, aby byl signál analyzovaného prvku v daktyloskopickém prášku nejméně 100x vyšší než pozadí daktyloskopické pásky. Intenzita signálu pro Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg, a Pb odpovídající sto násobku intenzity pozadí daktyloskopické pásky je na Obr. 28 – 35 znázorněna červenými čarami.

#### **4.2. LA-ICP-MS zobrazování prostorové distribuce povýstřelových zplodin**

Hlavní část experimentální práce byla zaměřena na hmotnostně spektrometrické zobrazování prostorové distribuce Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb na povrchu zviditelněných otisků prstů s cílem získat detailní informace o prostorové distribuci částic GSR a charakteristických daktyloskopických markantů. LA-ICP-MS zobrazování umožnilo získat přímou souvislost mezi biometrickými informacemi (rekonstrukce otisku prstu) a předmětem doličným, *corpus delicti*, reprezentovaným částicemi GSR.

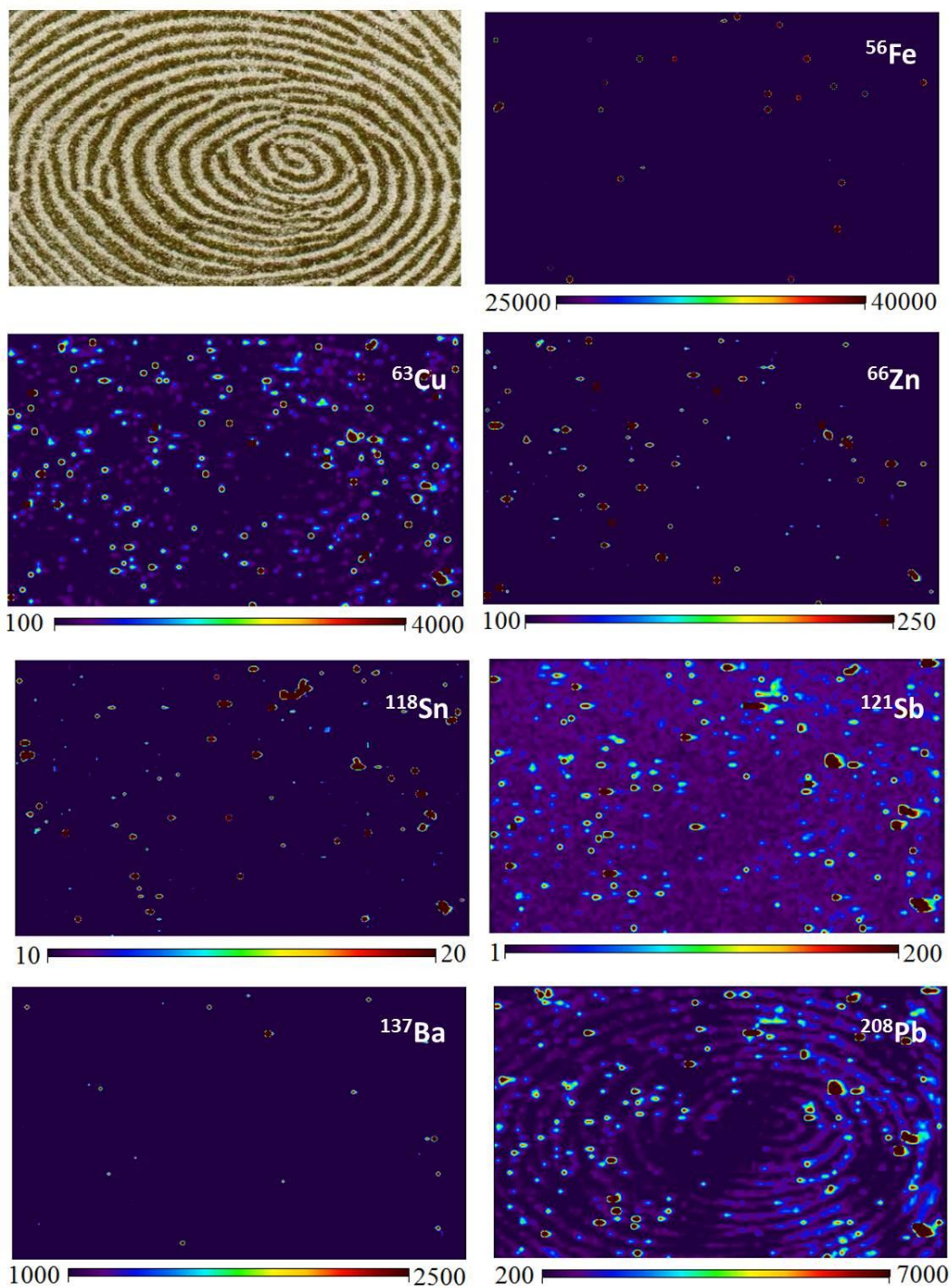
Mapovány byly otisky po třech výstřelech zviditelněné daktyloskopickými prášky (argenterát, supranano černý magnetický, stříbrnočerný duální, velvet black, bílý magnetický, bronz), které byly následně přeneseny na daktyloskopickou pásku. LA-ICP-MS zobrazování Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb bylo provedeno jen v definované oblasti ( $\sim 1,0 \times 1,5$  cm) zviditelněných otisků prstu umístěné symetricky okolo vrcholu otisku prstu. Jak lze vidět z 2D map pro daktyloskopické prášky stříbrnočerný duální (Obr. 36), bílý magnetický (Obr. 37) a argenterát (Obr. 38), LA-ICP-MS zobrazování poskytlo detailní informace nejen o distribuci částic GSR, ale i dalších kovových nečistot na povrchu otisků prstu.

Před rekonstrukcí 2D map prostorové distribuce Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb bylo v programu ImageLab odečteno pozadí daktyloskopického prášku pro jednotlivé prvky. Z tohoto důvodu nebylo u většiny daktyloskopických prášků možné rekonstruovat 2D mapu pro rtuť. GSR byly identifikovány na základě přítomnosti kulovitých částic a

jejich shluků majících shodnou prostorovou distribuci pro prvky (Sb, Ba, Pb, ale i Sn, Cu a Zn), které jsou charakteristické pro prvkové složení tříd povýstřelových zplodin.

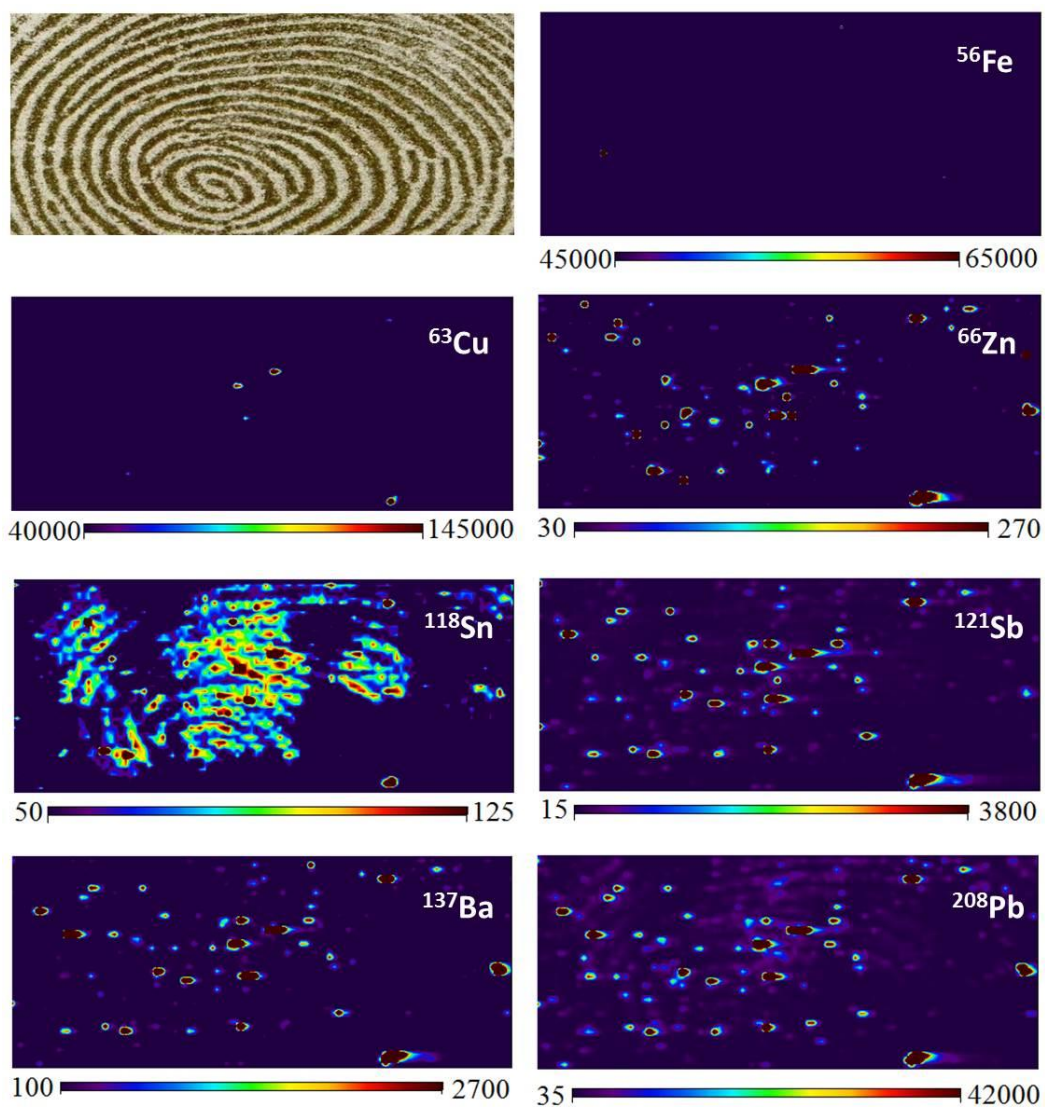
Na všech analyzovaných otiscích prstu byly identifikovány částice povýstřelových zplodin se složením Sb-Ba-Pb, Sn-Sb-Ba-Pb, Fe-Zn-Sn-Sb-Ba-Pb, Fe-Sb-Ba-Pb, Sb-Ba, Sb-Pb, Ba-Pb i samotné prvky (Sb, Ba, Pb). Taktéž bylo identifikováno velké množství částíček kovových nečistot se složením Cu-Zn, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Fe, Cu-Fe a rovněž samotné prvky (Fe, Cu, Zn, Sn). Tyto kovové nečistoty pocházejí zejména z nábojnice či přímo ze střelné zbraně.

V případě otisku zviditelněného bílým magnetickým práškem (Obr. 37) byl pro LA-ICP-MS analýzu odebrán jen jeho fragment (reprezentující nekvalitní otisk) a i přesto LA-ICP-MS poskytla cenné informace o přítomnosti částic GSR. Kromě toho u otisku zviditelněného argenterátem (Obr. 38) došlo z důvodu nekvalitní série daktyloskopických pásek i k současnému přenosu fragmentu textu na daktyloskopické pásce („PELL & DISCARD THIS SHEET a SIRCHIE“), kdy jeho signál následně negativně ovlivnil zejména kvalitu 2D mapy prostorové distribuce cínu.



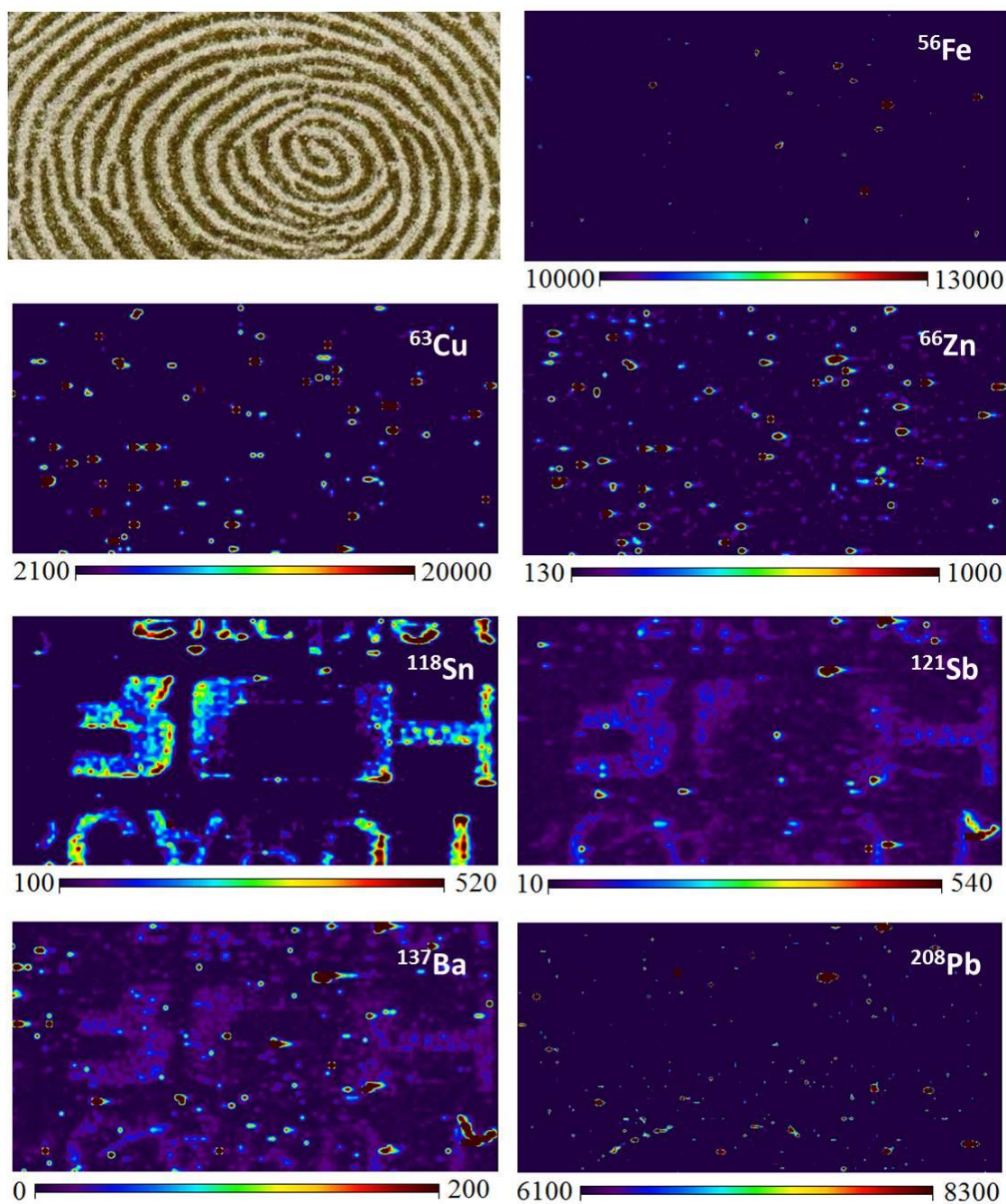
Obrázek 36: Prostorová distribuce vybraných izotopů prvků ( $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  a  $^{208}\text{Pb}$ ) na otisku prstu zviditelněném stříbrnočerným duálním daktyloskopickým práškem





Obrázek 37: Prostorová distribuce vybraných izotopů prvků ( $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  a  $^{208}\text{Pb}$ ) na otisku prstu zviditelněném bílým magnetickým daktyloskopickým práškem





Obrázek 38: Prostorová distribuce vybraných izotopů prvků ( $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  a  $^{208}\text{Pb}$ ) na otisku prstu zviditelněném argendorátem

Pokud bude na odebraných zviditelněných otiscích přítomna nízká koncentrace GSR, může to znamenat, že daná osoba nestřílela, ale pouze byla v blízkosti střelby a GSR na ní ulpěly. Což není až tak pravděpodobné, protože s rostoucí vzdáleností dramaticky klesá množství GSR z důvodu kuželovitého šíření. Navíc ve vzdálenosti větší než půl metru jsou prakticky nedetekovatelné. Také to ale může znamenat, že od střelby uběhla již nějaká doba a daná osoba si částečně smyla ulpělé povýstřelové zplodiny.

Zda osoba střelila či ne, lze také dokázat složením GSR, pro které jsou typické tři prvky (Sb, Ba a Pb). V případě použití tzv. NONTOX střeliva by tyto tři prvky neměly být detekované (společně s Hg), protože je toto střelivo neobsahuje. Zato by v GSR, pocházejících ze střeliva NONTOX, měl být přítomný draslík s dusíkem (pocházející z  $\text{KNO}_3$  fungujícího jako oxidant) a bór (jako hořlavina). Nicméně také by měly být detekovány prvky materiálu pláště nábojnice (zinek a měď), které jsou přítomné i v běžném střelivu [81].

Výskytem určitého typu GSR lze také dokázat použití daného typu střeliva. Díky přítomnosti mědi, cínu či zinku lze usuzovat na střelbu s celoplášťovými střelami. Zatímco střelba s bezplášťovými či poloplášťovými poskytuje povýstřelové zplodiny s olovem, případně s antimonem.

### **4.3. Identifikace GSR v otisku zviditelněném argentorátem**

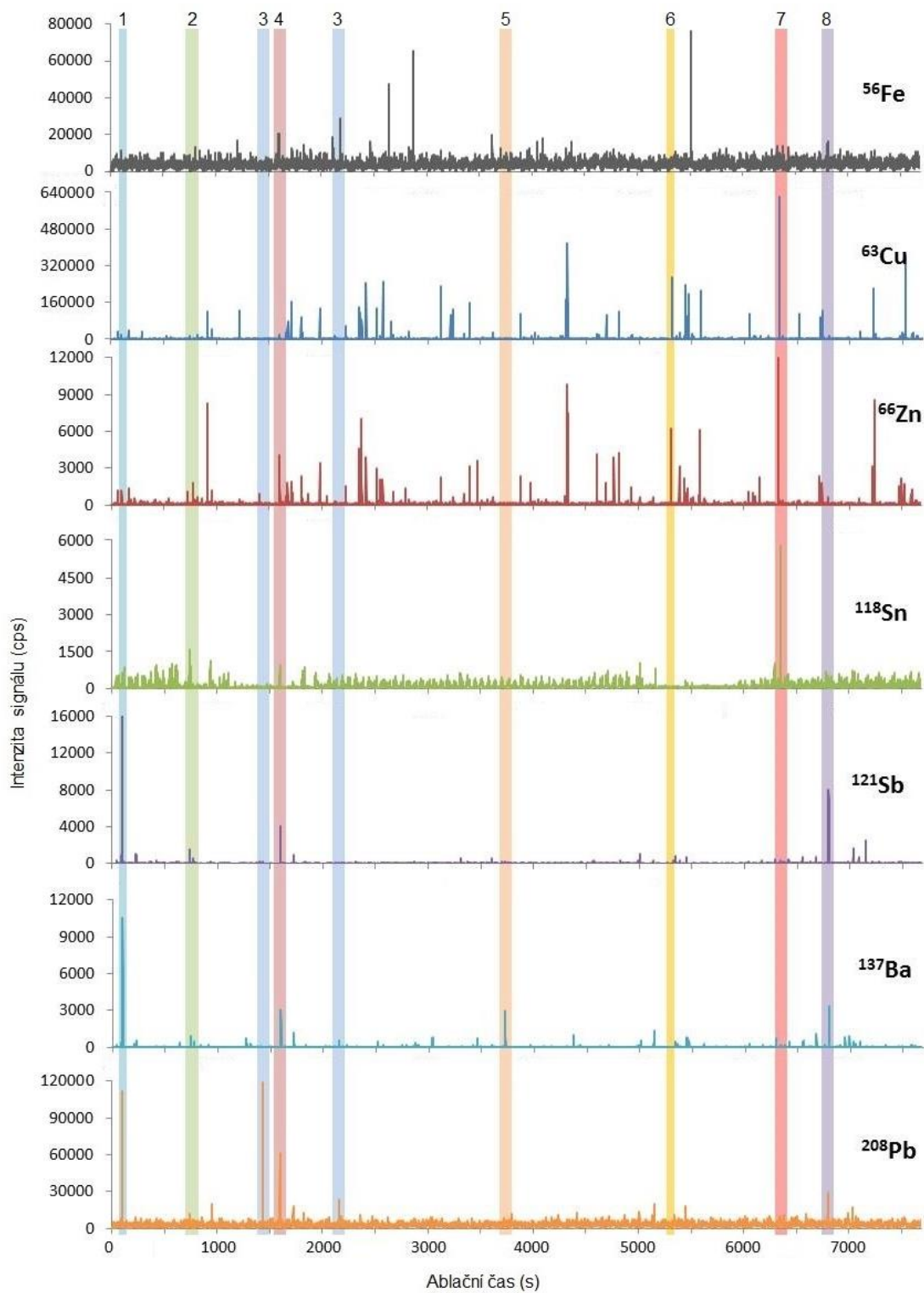
GSR lze identifikovat na základě přítomnosti typických prvků (Sb, Ba a Pb) či doprovázejících prvků (např. Fe, Cu, Zn, Sn či Hg). Pro identifikaci jednotlivých tříd povýstřelových zplodin na povrchu otisku prstu zviditelněného argentorátem bylo analyzováno následujících osm izotopů:  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  a  $^{208}\text{Pb}$ . Avšak z důvodu vysokého pozadí Hg v argentorátu nebyl její signál využit pro detekci a následnou klasifikaci.

Částice GSR byly detekovány a klasifikovány na základě simultánního záznamu signálu pro izotopy Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba a Pb, které představují charakteristický prvkový profil devíti tříd GSR. Tedy v případě současné detekce (identický ablační čas) signálu pro libovolnou kombinaci izotopů Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba a Pb lze tento simultánní signál považovat za charakteristický pro jednotlivé typy částic GSR (Obr. 39). Minimální intenzita signálu odpovídající nejmenší detekovatelné částici GSR byla stanovena jako desetinásobek průměru signálu pozadí pro daný daktyloskopický prášek použitý k zviditelnění latentního otisku prstu.

Na Obr. 39 je zobrazena ukázka identifikace různých typů GSR pomocí liniového skenu, přičemž byl použit celý záznam tohoto skenu s dobou trvání přes dvě hodiny (přesněji 122 min). Byla prokázána nejen přítomnost tzv. jedinečného typu GSR (Sb-Ba-Pb), ale i tzv. charakteristických typů GSR (např. Pb-Sb, Sb-Ba, Pb-Ba, Sb, Ba), které ale měly příliš malou intenzitu.

V celém záznamu liniového skenu se tzv. jedinečný typ GSR (Sb-Ba-Pb) vyskytoval pouze 4x, přičemž všechny skoro všechny signály měly velmi nízkou intenzitu. Kombinace jedinečného typu GSR se železem (Fe-Sb-Ba-Pb) se vyskytovala 2x. Typ Sn-Sb-Ba-Pb byl v celém záznamu přítomen 4x. V celém záznamu liniového skenu se ani jednou nevyskytla kombinace Cu-Sb-Ba-Pb ani Zn-Sb-Ba-Pb. Zato ale byly nalezeny dva signály pro typ Cu-Zn-Sb-Ba-Pb a jeden signál pro typ Fe-Zn-Sn-Sb-Ba-Pb. Typ GSR s kombinací prvků Fe-Cu-Sb-Ba-Pb se nevyskytoval žádný. Taktéž nebyl nalezen typ GSR, kde by se vyskytovaly všechny prvky najednou. Typ Cu-Zn-Sn typ byl přítomen 2x. Pro kombinaci Cu-Zn (pocházející ze zápalky a povrchu nábojnice) bylo v liniovém skenu nalezeno dokonce 12 signálů, což je mnohem více signálů než pro jedinečný typ GSR (Sb-Ba-Pb).

Prvky typické pro GSR se vyskytovaly jak v kombinaci s jinými prvky, tak i samotné. Kvůli jejich nízkému signálu nebylo možné spočítat přesný jejich počet. Samotné Sb se ale vyskytovalo nejméně 4x, Ba 8x a Pb alespoň 9x.



**Obrázek 39:** Ukázka charakterizace vybraných typů GSR na základě barevných svislých pruhů, které představují různé typy GSR v jednotném ablačním čase na otisku prstu zviditelněném argenterátem (typ 1: Sb-Ba-Pb, typ 2: Sn-Sb-Ba-Pb, typ 3: Pb, typ 4: Fe-Zn-Sn-Sb-Ba-Pb, typ 5: Ba, typ 6: Cu-Zn, typ 7: Cu-Zn-Sn, typ 8: Fe-Sb-Ba-Pb)

#### 4.4. Daktyloskopická identifikace

Dalším cílem diplomové práce byla rekonstrukce charakteristického průběhu papilárních linií s využitím 2D map prostorové distribuce prvků charakteristických pro GSR a zároveň rekonstrukce prvkového složení jednotlivých daktyloskopických prášků. Daktyloskopická identifikace, založená na srovnávání prostorového rozložení daktyloskopických markantů s referenčním otiskem, je brána jako metoda přímé identifikace osob.

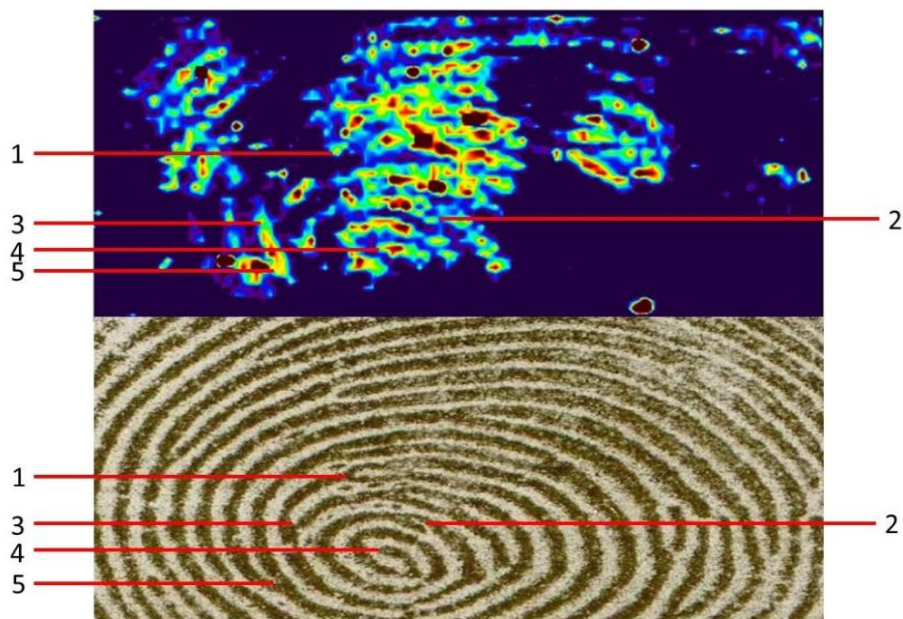
Minimální počet daktyloskopických markantů nutný pro prokázání shody daktyloskopických stop s referenčním otiskem je značně závislý na specifických požadavcích každého státu. Minimální počet markantů pro různé státy je následující: 7 (Rusko), 8 – 12 (Německo a Švýcarsko), 10 – 12 (Nizozemsko), 10 (Česká republika a Slovensko), 12 (Belgie, Portugalsko, Francie, Izrael, Slovinsko, Španělsko, Turecko, státy Jižní Ameriky), 16 – 17 (Itálie). V případě USA a Anglie závisí minimální počet shodných markantů na vyjádření experta [82].

Pro daktyloskopickou identifikaci byl použit otisk prstu zviditelněný argentorátem, stříbrnočerným duálním a bílým magnetickým daktyloskopickým práškem. Jak již bylo zmíněno dříve, v případě otisku zviditelněného bílým magnetickým práškem byl pro LA-ICP-MS analýzu odebrán jen jeho fragment (Obr. 40). Pro zobrazení distribuce daktyloskopických markantů bylo využito pouze signálu pro izotop cínu ( $^{118}\text{Sn}$ ), kdy bylo možné identifikovat jen pět daktyloskopických markantů (Obr. 41).



Obrázek 40: Fragment otisku prstu zviditelněného bílým magnetickým práškem použitý pro následnou daktyloskopickou identifikaci

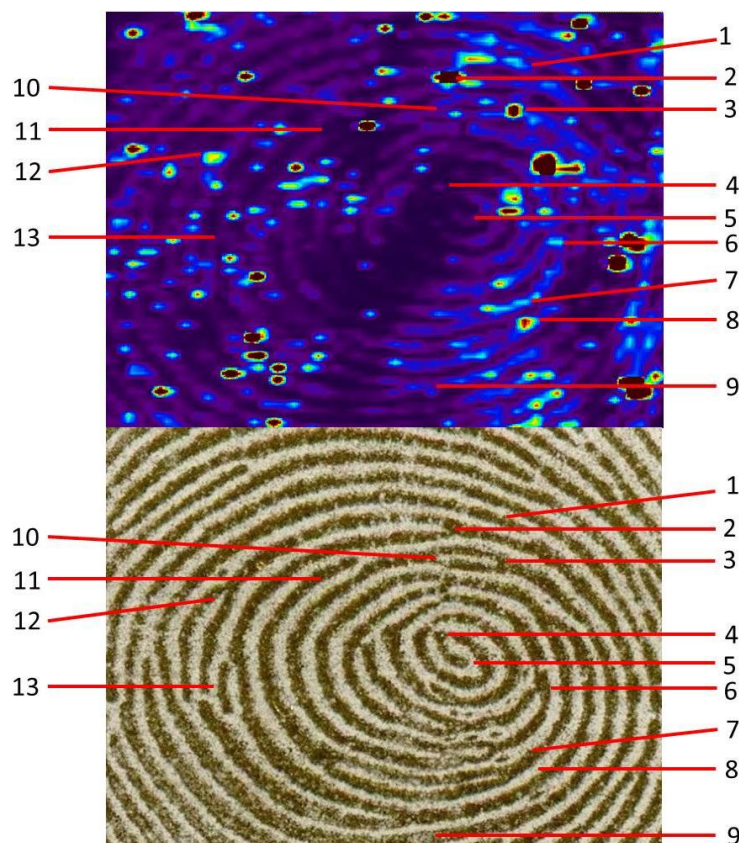




**Obrázek 41: Otisk prstu zviditelněný bílým magnetickým práškem identifikovaný na základě vizuálního srovnání shodného rozmístění markantů (čísla 1 – 5)**

Obdobná situace byla pozorována pro bronzový a stříbrnočerný duální daktyloskopický prášek, kdy pro rekonstrukci otisku prstu bylo využito signálu pro  $^{208}\text{Pb}$  (stříbrnočerný duální) a  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  a  $^{208}\text{Pb}$  (bronz). Porovnání daktyloskopických markantů na 2D mapách s referenčním otiskem bylo identifikováno 13 daktyloskopických markantů (stříbrnočerný duální) a 13 – 15 (bronz, v závislosti na použité 2D mapě pro  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  a  $^{208}\text{Pb}$ ) daktyloskopických markantů, což by stačilo pro prokázání shody v Rusku, Německu, Švýcarsku, Nizozemsku, České republice, Slovensku, Belgii, Portugalsku, Francii, Izraeli, Slovinsku, Španělsku, Turecku a státech Jižní Ameriky.

Příklad daktyloskopické identifikace podezřelé osoby na základě vizuálního porovnání 2D mapy prostorové distribuce olova (stříbrnočerný duální) s referenčním otiskem střelce je znázorněn na Obr. 42. Pro daktyloskopickou identifikaci osob bylo využito spolupráce s daktyloskopickým znalcem z Odboru kriminalistické techniky a expertíz Krajského ředitelství policie Moravskoslezského kraje.



Obrázek 42: Ukázka identifikace otisku prstu zviditelněného stříbrnočerným duálním práškem na základě vizuálního srovnání shodného rozmístění markantů (čísla 1 – 13)

Odebírání otisků prstů se provádí valivým způsobem, zatímco na různých místech činu jsou otisky zanechány náhodně, tudíž nejsou rovnoměrně nanesené. Poté následuje jejich zviditelnění daktyloskopickým práškem. Přestože je prášek velmi pečlivě nanesen na celý otisk prstu, není vždy zárukou, že bude rozprostřen zcela rovnoměrně po celé stopě. Homogenost nanesení prášku lze ale ovlivnit např. použitím magnetického daktyloskopického prášku s magnetickým štětcem, který dokáže odstranit nadbytečné množství naneseného prášku.

Před analýzou je tedy třeba dbát na pečlivé zviditelnění otisku prstu a stejně tak na jeho pečlivé odebrání. Špatně zviditelněný a odebraný otisk nezachrání ani LA-ICP-MS analýza. Na druhou stranu, nedostaneme sice celistvé informace o všech přítomných typech GSR, ale přinejmenším můžeme prokázat jejich přítomnost na základě signálů typických prvků s nejvyšší intenzitou, jako tomu bylo u analyzovaného fragmentu otisku prstu zviditelněného bílým magnetickým práškem (Obr. 37). Identifikaci GSR nemusí zabránit ani přenesený text z daktyloskopické pásky (Obr. 38). Nebude sice možná daktyloskopická identifikace podle shodných markantů, zato ale je možné identifikovat GSR ze simultánního záznamu liniového skenu (Obr. 39).

## 5. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo analyzovat GSR pomocí laserové ablace ve spojení s ICP-MS. Nejdříve bylo změřeno pozadí prvků (Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb) přítomných v blanku a ve vybraných 17 daktyloskopických prášcích pomocí liniového skenu. Toto měření ukázalo, že pozadí železa je vysoké, protože je velmi často součástí složení daktyloskopických prášků. Z pohledu daktyloskopických prášků bylo naměřeno vysoké pozadí prvků pro červený hi-fi magnetický (Zn, Ba a Hg) a bronzový daktyloskopický prášek (Cu, Zn, Sn, Hg a Pb). U většiny zviditelněných otisků nebylo možné identifikovat rtuť, a to z důvodu příliš vysokého pozadí signálu, který zakryl rtuť přítomnou v samotných povýstřelových zplodinách. Dále bylo zjištěno, že pro detekci izotopů  $^{66}\text{Zn}$  a  $^{137}\text{Ba}$  lze použít jakýkoliv daktyloskopický prášek.

Pro interpretaci naměřených dat byly vybrány tři různé způsoby, které zahrnovaly srovnání prostorové distribuce částic povýstřelových zplodin, identifikaci povýstřelových zplodin ze simultánního záznamu signálu a také daktyloskopickou identifikaci přímým srovnáváním daktyloskopických markantů na otisku prstu.

Významnou částí této diplomové práce bylo hmotnostně spektrometrické zobrazení prostorové distribuce prvků typických pro povýstřelové zplodiny (Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb). Pro tuto část práce byly otisky prstů zviditelněné vybranými daktyloskopickými prášky (stříbrnočerný duální, bílý magnetický a argentorát) a poté byly zrekonstruovány 2D mapy prostorové distribuce zmíněných kovů. Bylo zjištěno, že odečtením pozadí u většiny daktyloskopických prášků nebylo dále možno pracovat s prostorovou distribucí rtuti a tudíž nebylo možno zrekonstruovat 2D mapu pro tento prvek.

Přestože pro rekonstrukci 2D mapy prostorové distribuce prvků byl použit pouhý fragment otisku zviditelněný bílým magnetickým práškem, nic nezabránilo v úspěšném získání potřebných informací o přítomnosti povýstřelových zplodin. Na druhou stranu použití daktyloskopické pásky pocházející z nekvalitní série znemožnilo získání potřebných informací o prostorové distribuci na otisku prstu zviditelněného argentorátem kvůli přenosu části textu z pásky. Což bylo patrné především na 2D mapě cínu, ale také částečně i u antimonu a barya.



Následně byla provedena identifikace povýstřelových zplodin na základě simultánního záznamu signálu pro osm vybraných izotopů prvků, kterými byly Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Hg a Pb. Přestože rtuť (obsažena v třaskavé složce v zápalce) také patří k prvkům typickým pro povýstřelové zplodiny, nebyla použita pro identifikaci z důvodu jejího vysokého pozadí. Byla ale prokázána přítomnost mnoha různých typů povýstřelových zplodin, např. Sb-Ba-Pb, Sn-Sb-Ba-Pb, Pb, Fe-Zn-Sn-Sb-Ba-Pb, Ba, Cu-Zn, Cu-Zn-Sn či Fe-Sb-Ba-Pb.

Pro daktyloskopickou identifikaci založenou na srovnávání daktyloskopických markantů v našem případě nelze použít otisk prstu zviditelněný argentorátem, a to z důvodu přeneseného nápisu z daktyloskopické pásky. V našem případě došlo k použití vadné pásky, proto ani jiný prášek by neovlivnil výsledek analýzy. Pokud bychom chtěli naše otisky použít pro identifikaci pachatele, bylo by nejdříve nutno zjistit potřebný minimální počet shodných markantů pro důvěryhodné prokázání shody s referenčním otiskem v daném státě. Pro Českou republiku je minimální počet shodných markantů stanoven číslem 10, z čehož vyplývá, že porovnávané otisky (zviditelněné stříbrnočerným duálním a bronzovým práškem) by teoreticky obstály jako důkazní materiál.

## 6. LITERATURA

- [1] MUSIL, Jan, Zdeněk KONRÁD a Jaroslav SUCHÁNEK. *Kriminalistika*. 2. přeprac. Praha: Praha: C. H. Beck, 2004. ISBN 80-7179-878-9.
- [2] ŠIMOVČEK, Ivan a KOLEKTIV. *Kriminalistika*. Plzeň: Aleš Čeněk s.r.o., 2011. ISBN 978-80-7380-343-8.
- [3] HOOVER, John Edgar a FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION. *The science of fingerprints- Classification and Uses* [online]. 2006. [vid. 2017-12-18] Dostupné z: [www.gutenberg.org](http://www.gutenberg.org)
- [4] KONRÁD, Zdeněk, Viktor PORADA, Jiří ŠTRAUS a Jaroslav SUCHÁNEK. *Kriminalistika: Teorie, metodologie a metody kriminalistické techniky*. Plzeň: Aleš Čeněk, s.r.o., 2014. ISBN 978-80-7380-535-7.
- [5] RAK, Roman, Václav MATYÁŠ a Zdeněk ŘÍHA. *Biometrie a identita člověka: ve forenzních a komerčních aplikacích*. 1. vyd. B.m.: Grada Publishing, a.s., 2008. ISBN 978-80-247-2365-5.
- [6] TROZZI, Timothy A., Rebecca L. SCHWARTZ a Mitchell L. HOLLARS. *Processing Guide for Developing Latent Prints*. 2000.
- [7] *ELAS Brno, v.o.s.* [online]. 2016 [vid. 2016-11-07]. Dostupné z: <http://elasbrno.cz/>
- [8] *Sirchie* [online]. [vid. 2018-03-31]. Dostupné z: <http://www.sirchie.com/>
- [9] ABREGO, Zuriñe, Ana UGARTE a Nora UNCETA. Unambiguous Characterization of Gunshot Residue Particles Using Scanning Laser Ablation and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical chemistry*. 2012, **84** (5), 2402 – 2049. ISSN 1520-6882. Dostupné z: [doi:10.1021/ac203155r](https://doi.org/10.1021/ac203155r)
- [10] DIAZ, Ernesto, Jorge E. SOUZA SARKIS, Sônia VIEBIG a Paulo SALDIVA. Measurement of airborne gunshot particles in a ballistics laboratory by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Forensic Science International*. 2012, **214** (1-3), 44 – 47. ISSN 03790738. Dostupné z: [doi:10.1016/j.forsciint.2011.07.016](https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.07.016)
- [11] HEARD, Brian J. *Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpreting Forensic Evidence*. 2. vyd. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd., 2008. ISBN 978-0-470-69460-2.
- [12] FLYNN, Joanne, Milutin STOILOVIC, Chris LENNARD, Ian PRIOR a Hilton KOBUS. Evaluation of X-ray microfluorescence spectrometry for the elemental analysis of firearm discharge residues. *Forensic Science International*. 1998, **97** (1), 21 – 36. ISSN 03790738. Dostupné z: [doi:10.1016/S0379-0738\(98\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(98)00127-3)
- [13] SCHWOEBLE, A.J. a David L. EXLINE. *Current Methods in Gunshot residue analysis*. United States of America: CRC Press LLC, 2000. ISBN 0-8493-0029-0.

- [14] SARKIS, Jorge E. Souza, Osvaldo N. NETO, Sônia VIEBIG a Steven F. DURRANT. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry: Further studies with pistols. *Forensic Science International*. 2007, **172** (1), 63 – 66. ISSN 03790738. Dostupné z: doi:10.1016/j.forsciint.2006.12.007
- [15] SANTOS, Agostinho, Patrícia RAMOS, Luís FERNANDES, Teresa MAGALHÃES, Agostinho ALMEIDA a António SOUSA. Firing distance estimation based on the analysis of GSR distribution on the target surface using ICP-MS – an experimental study with a 7.65 mm × 17 mm Browning pistol (.32 ACP). *Forensic science international*. 2015, **247**, 62 – 68. ISSN 1872-6283. Dostupné z: doi:10.1016/j.forsciint.2014.12.006
- [16] BELL, Suzanne. *Forensic chemistry*. 2. vyd. Edinburgh: Pearson Education Limited, 2013. ISBN 978-1-29202-044-0.
- [17] SAVERIO ROMOLO, Francesco a Pierre MARGOT. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Science International*. 2001, **119** (2), 195 – 211. ISSN 03790738. Dostupné z: doi:10.1016/S0379-0738(00)00428-X
- [18] DALBY, Oliver, David BUTLER a Jason W. BIRKETT. Analysis of gunshot residue and associated materials - A review. *Journal of Forensic Sciences*. 2010, **55** (4), 924 – 943. ISSN 00221198. Dostupné z: doi:10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x
- [19] TRIMPE, Michael. The Current Status of GSR Examinations. *FBI Law Enforcement Bulletin*. 2011, **80**, 24 – 32.
- [20] UDEY, Ruth N., Brian C. HUNTER a Ruth Waddell SMITH. Differentiation of Bullet Type Based on the Analysis of Gunshot Residue Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*. 2011, **56** (5), 1268 – 1276. ISSN 00221198. Dostupné z: doi:10.1111/j.1556-4029.2011.01836.x
- [21] SUZUKI, Yasuhiro a Yoshiteru MARUMO. Determination of Trace Impurities in Lead Shotgun Pellets by ICP-MS. *Analytical Sciences*. 1996, **12** (1), 129 – 132. ISSN 0717-6163. Dostupné z: doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- [22] KOVÁRNÍK, Libor a Miroslav ROUČ. *Zbraně a střelivo*. Plzeň: Aleš Čeněk s.r.o., 2007. ISBN 978-80-7380-030-7.
- [23] PLANKA, Bohumil a KOLEKTIV. *Kriminalistická balistika*. Plzeň: Aleš Čeněk s.r.o., 2009. ISBN 978-80-7380-036-9.
- [24] ABREGO, Zuriñe, Nagore GRIJALBA, Nora UNCETA, Maite MAGUREGUI, Alicia SANCHEZ, Alberto FERNÁNDEZ-ISLA, M. Aranzazu GOICOLEA a Ramón J. BARRIO. A novel method for the identification of inorganic and organic gunshot residue particles of lead-free ammunitions from the hands of shooters using scanning laser ablation-ICPMS and Raman microspectroscopy. *The Analyst*. 2014, **139** (23), 6232 – 6241. ISSN 0003-2654. Dostupné z: doi:10.1039/C4AN01051E
- [25] *Sellier & Bellot a.s.* [online]. [vid. 2016-11-14]. Dostupné z: <http://www.sellier-bellot.cz/>
- [26] Zákon č. 119/2002 Sb. o střelných zbraních a střelivu. 2002.

- [27] TUREČEK, Jaroslav a KOLEKTIV. *Policejní pyrotechnika*. Plzeň: Aleš Čeněk, s.r.o., 2014. ISBN 978-80-7380-510-4.
- [28] *Zbraně kvalitně* [online]. [vid. 2016-11-08]. Dostupné z: <http://zbranekvalitne.cz/clanky>
- [29] LUGS, Jaroslav. *Ruční palné zbraně: Soustavný přehled ručních palných zbraní a dějin jejich výroby (1. a 2. díl)*. 1. vyd. Praha: Svojtka & Co., 1956. ISBN 80-7237-664-0.
- [30] CURTIS, Lewis. Introduction to collecting the 9 mm Parabellum (Luger) cartridge [online]. [vid. 2016-11-16].  
Dostupné z: <http://cartridgecollectors.org/documents/Introduction-to-9mm-Luger-Cartridges.pdf>
- [31] *Česká zbrojovka a.s.* [online]. [vid. 2016-11-08]. Dostupné z: <http://www.czub.cz/>
- [32] POLOVKOVÁ, Júlia, Miroslav ŠIMONIČ a Igor SZEGÉNYI. Study of gunshot residues from Sintox ammunition containing marking substances. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. 2015, **5** (4), 174 – 179. ISSN 20905939. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejfs.2014.09.003
- [33] OTRUBA, Vítězslav a Viktor KANICKÝ. *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Praha: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 1997.
- [34] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.
- [35] THOMAS, Robert. *Practical Guide to ICP-MS*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. ISBN 0-8247-5319-4.
- [36] AMMANN, Adrian. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of mass spectrometry*. 2007, **42** (4), 419 – 427. Dostupné z: doi:10.1002/jms.1206
- [37] MIHALJEVIČ, Martin, Ladislav STRNAD a Ondřej ŠEBEK. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem. Listy*. 2004, **98** (3), 123 – 130.
- [38] THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy*. 2001, **16-17** (4-11, 1-7). ISSN 08876703. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-93837-0
- [39] DEAN, John R. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. Newcastle: John Wiley & Sons, Ltd., 2005. ISBN 978-0-470-09348-1.
- [40] HILL, Steve J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Plymouth: Blackwell Publishing Ltd., 2007. ISBN 1-4051-3594-8. Dostupné z: doi:10.1002/9780470988794
- [41] NELMS, Simon M. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Cheshire: Blackwell Publishing Ltd., 2005. ISBN 978-1-405-10916-1.
- [42] STEFAN, Silbernagl a Despopoulos AGAMEMNON. *Atlas fyziologie člověka*. 4. vyd. Praha: Grada Publishing, a.s., 2016. ISBN 978-80-247-4271-7.

- [43] BECKER, Johanna Sabine. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2007. ISBN 978-0-470-0120-00.
- [44] AGILENT TECHNOLOGIES, Inc. ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (A Primer). 2005, 84.
- [45] JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů*. 2. vyd. 2006. ISBN 80-7194-906-X.
- [46] DE HOFFMANN, Edmond a Vincent STROOBANT. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3. vyd. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2007. ISBN 978-0-470-03311-1.
- [47] PLUHÁČEK, Tomáš. *Možnosti analýzy klinických materiálů pomocí ICP-MS*. Diplomová práce. Olomouc. 2013. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [48] RUSSO, Richard E., Xianglei MAO, Haichen LIU, Jhanis J. GONZALEZ a Samuel S. MAO. Laser ablation in analytical chemistry- a review. *Talanta*. 2002, **57**, 425 – 451. ISSN 00032700. Dostupné z: doi:10.1021/ac4005327
- [49] DURRANT, Steven F. Laser Ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999, **14**, 1385 – 1403. Dostupné z: doi:10.1002/9783527654703.ch17
- [50] OUTRIDGE, P. M., W. DOHERTY a D. C. GREGOIRE. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 1997, **52** (14), 2093 – 2102. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(97)00112-2
- [51] WOHLGEMUTH-UEBERWASSER, Cora C. a Klaus Peter JOCHUM. Capability of fs-LA-ICP-MS for sulfide analysis in comparison to ns-LA-ICP-MS: reduction of laser induced matrix effects? *J. Anal. At. Spectrom.* 2015, **30** (12), 2469 – 2480. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/C5JA00251F
- [52] KOCH, J., a VON BOHLEN, R. HERGENRÖDER a K. NIEMAX. Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *J. Anal. At. Spectrom.* 2004, **19** (2), 267 – 272. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/B310512A
- [53] BORISOV, Oleg V., Xianglei MAO a Richard E. RUSSO. Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2000, **55**, 1693 – 1704. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(00)00272-X
- [54] LIMBECK, Andreas, Patrick GALLER, Maximilian BONTA, Gerald BAUER, Winfried NISCHKAUER a Frank VANHAECKE. Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2015, **407** (22), 6593 – 6617. ISSN 16182650. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-015-8858-0

- [55] GÜNTHER, Detlef, Simon E. JACKSON a Henry P. LONGERICH. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy*. 1999, **54** (3), 381 – 409. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(99)00011-7
- [56] POZEBON, Dirce, Guilherme L. SCHEFFLER, Valderi L. DRESSLER a Matheus A. G. NUNES. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 2014, **29** (12), 2204 – 2228. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/C4JA00250D
- [57] VRBOVÁ, M., H. JELÍNKOVÁ a P. GAVRILOV. *Úvod do laserové techniky*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1998. ISBN 80-01-01108-9.
- [58] SYLVESTER, Paul J. a Majid GHADERI. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard. *Chemical Geology*. 1997, **141** (1-2), 49 – 65. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2541(97)00057-0
- [59] KOŠLER, Jan, Hege FONNELAND, Paul SYLVESTER, Mike TUBRETT a Rolf-Birger PEDERSEN. U–Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies – a comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques. *Chemical Geology*. 2002, **182** (2), 605 – 618. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2541(01)00341-2
- [60] ECKHOFF, Karen M. a Amund MAAGE. Iodine Content in Fish and Other Food Products from East Africa Analyzed by ICP-MS. *Journal of food and analysis*. 1997, **10** (3), 270 – 282.
- [61] ZHANG, Zuo-Wen, Shinichiro SHIMBO, Noriko OCHI, Masumi EGUCHI, Takao WATANABE, Chan-Seok MOON a Masayuki IKED. Determination of lead and cadmium in food and blood by inductively coupled plasma mass spectrometry: a comparison with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *The Science of the Total Environment*. 1997, **205** (2), 179 – 187.
- [62] NARDI, Elene P., Fábio S. EVANGELISTA, Luciano TORMEN, Tatiana D. SAINTPIERRE, Adilson J. CURTIUS, Samuel S. DE SOUZA a Fernando BARBOSA. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Food chemistry*. 2009, **112** (3), 727 – 732. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2008.06.010
- [63] TREJOS, Tatiana a José R. ALMIRALL. Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS: Part I. Micro-homogeneity study of glass and its application to the interpretation of forensic evidence. *Talanta*. 2005, **67** (2), 388 – 395. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2005.01.042
- [64] BERENDS-MONTERO, Shirly, Wim WIARDA, Peter DE JOODE a Gerard VAN DER PEIJL. Forensic analysis of float glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): validation of a method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006, **21** (11), 1185 – 1193. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/b606109e

- [65] DECONINCK, Isolde, Christopher LATKOCZY, Detlef GÜNTHER, Filip GOVAERT a Frank VANHAECKE. Capabilities of laser ablation—inductively coupled plasma mass spectrometry for (trace) element analysis of car paints for forensic purposes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006, **21** (3), 279 – 287. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/b514007b
- [66] ORELLANA, Francisco Alamilla, César González GÁLVEZ, Mercedes Torre ROLDÁN a Carmen GARCÍA-RUIZ. Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence. *Trends in Analytical Chemistry*. 2013, **42**, 1 – 34. ISSN 18793142. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2012.09.015
- [67] TREJOS, Tatiana, Alejandra FLORES a José R. ALMIRALL. Micro-spectrochemical analysis of document paper and gel inks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2010, **65** (11), 884 – 895. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2010.08.004
- [68] GALLO, Jenny M. a José R. ALMIRALL. Elemental analysis of white cotton fiber evidence using solution ICP-MS and laser ablation ICP-MS (LA-ICP-MS). *Forensic Science International*. 2009, **190** (1-3), 52 – 57. ISSN 03790738. Dostupné z: doi:10.1016/j.forsciint.2009.05.011
- [69] ULRICH, Andrea, Christoph MOOR, Heinz VONMONT, Hans-Rudolf JORDI a Martin LORY. ICP-MS trace-element analysis as a forensic tool. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2004, **378** (4), 1059 – 1068. ISSN 16182642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-003-2434-8
- [70] BUTTIGIEG, Gavin A., Mark E. BAKER, Joaquin RUIZ a M. BONNER DENTON. Lead isotope ratio determination for the forensic analysis of military small arms projectiles. *Analytical Chemistry*. 2003, **75** (19), 5022 – 5029. ISSN 00032700. Dostupné z: doi:10.1021/ac0301346
- [71] WALLACE, Smyth James. *Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot residue*. B.m.: Taylor & Francis Group, 2008. ISBN 978-1-4200-6966-2.
- [72] ALISTE, Marina a Luis Guillermo CHÁVEZ. Analysis of gunshot residues as trace in nasal mucus by GFAAS. *Forensic Science International*. 2016, **261**, 14 – 18. ISSN 18726283. Dostupné z: doi:10.1016/j.forsciint.2016.01.034
- [73] VANINI, Gabriela, Caline A. DESTEFANI, Bianca B. MERLO, Maria Tereza W. D. CARNEIRO, Paulo R. FILGUEIRAS, Ronei J. POPPI a Wanderson ROMÃO. Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. *Microchemical Journal*. 2015, **118**, 19 – 25. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2014.07.016
- [74] BAILEY, M. J., K. J. KIRKBY a C. JEYNES. Trace element profiling of gunshot residues by PIXE and SEM-EDS: a feasibility study. *X-Ray Spectrometry*. 2009, **38** (3), 190 – 194. ISSN 00498246. Dostupné z: doi:10.1002/xrs.1142

- [75] COUMBAROS, John, K. Paul KIRKBRIDE, Gunter KLASS a William SKINNER. Characterisation of 0.22 caliber rimfire gunshot residues by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): a preliminary study. *Forensic Science International*. 2001, **119** (1), 72 – 81. ISSN 03790738. Dostupné z: doi:10.1016/S0379-0738(00)00421-7
- [76] LUCENA, Marcella A.M., Marina F.L. OLIVEIRA, Aline M. AROUCA, Márcio TALHAVINI, Eduardo A. FERREIRA, Severino ALVES, Fabiane H. VEIGA-SOUZA a Ingrid T. WEBER. Application of the Metal-Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017, **9**(5), 4684–4691. ISSN 19448252. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b13474
- [77] BROŽEK-MUCHA, Zuzanna. Comparison of cartridge case and airborne GSR – a study of the elemental composition and morphology by means of SEM-EDX. *X-Ray Spectrometry*. 2007, **36** (6), 398 – 407. ISSN 00498246. Dostupné z: doi:10.1002/xrs
- [78] PLUHÁČEK, Tomáš, Martin ŠVIDRNOCH, Vítězslav MAIER, Vladimír HAVLÍČEK a Karel LEMR. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry imaging: A personal identification based on a gunshot residue analysis on latent fingerprints. *Analytica Chimica Acta*. v rec. řízení.
- [79] *ENFSI* [online]. 1995 [vid. 2018-04-10]. Dostupné z: <http://enfsi.eu/>
- [80] PLUHÁČEK, Tomáš. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v metabolomice a forenzní analýze*. Disertační práce. Olomouc. 2017. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [81] KMJEČ, Tomáš a Lubor FOJTÁŠEK. *NONTOX® - call appeal for GSR analysis*. 2007. Dostupné z: doi:10.13140/2.1.1420.5762
- [82] MALTONI, Davide, Dario MAIO, Anil K. JAIN a Salil PRABHAKAR. *Handbook of Fingerprint Recognition*. 2. vyd. London: Springer Science & Business Media, 2009. ISBN 9781848822542.