

# Heiße Zeiten für Betrüger

Wenngleich die Pyrolyse-GC/MS in vielen Bereichen der Kriminaltechnik als Mittel der Wahl zum Einsatz kommt: Um Urkundenfälschern auf die Spur zu kommen, bedient sich Bayerische Landeskriminalamt in München oder auch das Urkundenlabor der Kantonspolizei Zürich erfolgreich der Gaschromatographie in Verbindung mit der Thermodesorption.

Einen erheblichen Beitrag bei der Ahndung von Urkundenfälschung leistet die forensische Wissenschaft: „Dank neuester Entwicklungen auf dem Gebiet der chemischen Urkundenuntersuchung ist man in der Lage zu klären“, sagt Dr. Andreas Rippert von der Kriminaltechnischen Abteilung der Kantonspolizei Zürich, „ob handgeschriebene Eintragungen in Dokumenten echt oder manipuliert sind, ob ein Dokument nachträglich geändert oder ob es als Ganzes gefälscht worden ist.“ Darüber hinaus sei es möglich Auskunft zu geben, erklärt der forensische Chemiker weiter, in welchem Zeitraum ein Dokument erstellt wurde, was zur Aufklärung bisher ungelöster Fälle beitragen könne.

## Pyrolyse-GC/MS nur eingeschränkt einsetzbar

Eine gängige Technik zur Untersuchung von Papier und Schriftstücken ist die Pyrolyse-GC/MS, bei der die Probe unter Ausschluss von Luftsauerstoff zersetzt wird. Die Sache hat allerdings einen Haken. Damit gelinge es zwar, relevante molekulare Bestandteile von Tinte und Papier in die Gasphase zu überführen, schildert Dr. Jürgen Bügler vom Bayerischen Landeskriminalamt in München. „Verwertbare Aussagen lassen sich nur begrenzt treffen. Versuche, Schriftstücken das Geheimnis ihrer materiellen Zusammensetzung mittels Pyrolyse-GC/MS zu entlocken, haben zunächst zu

zahlreichen Peaks geführt, die überwiegend aus dem untersuchten Papier und nur zu einem geringen Teil aus dem darauf befindlichen Schreibmittel resultierten; die hohe Pyrolysetemperatur lässt sehr viele niedermolekulare Zerfallsprodukte entstehen, die eine Interpretation der Ergebnisse erschweren oder unmöglich machen.“

## ThermalDesorptionSystem (TDS) als Mittel der Wahl

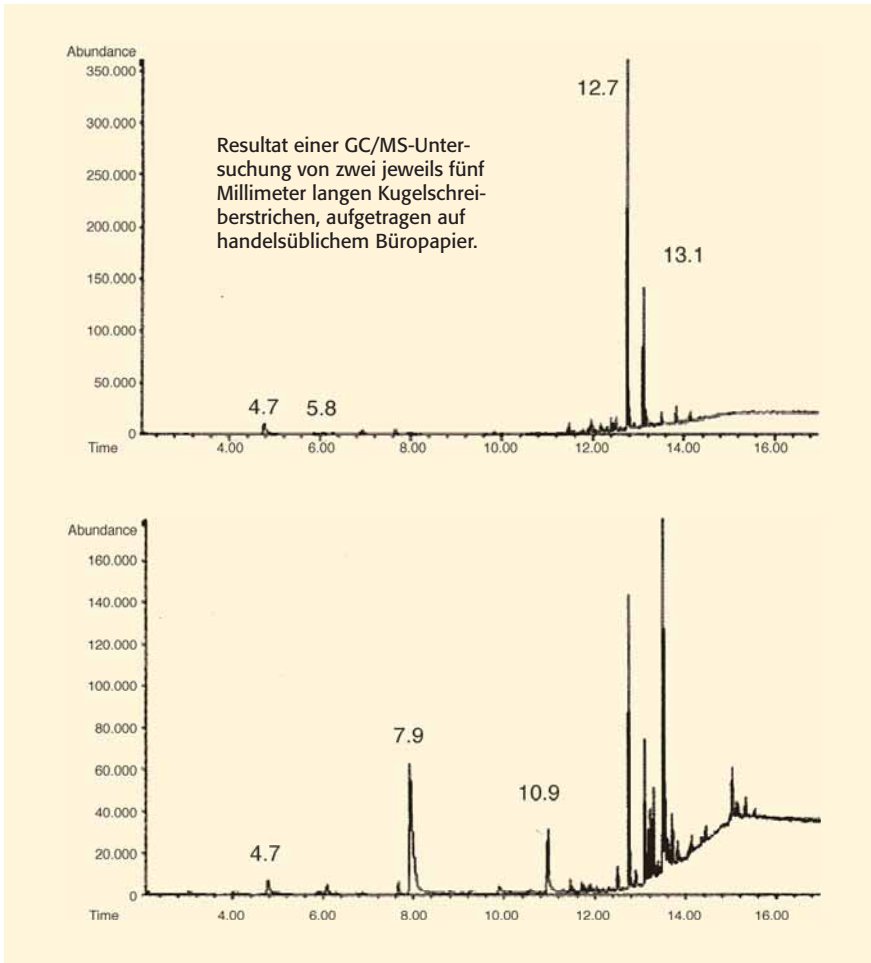
Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, bedurfte es einer GC-Aufgabetechnik, bei der sich die Desorptionstemperatur der Probe den Erfordernissen entsprechend variieren ließ, um die ausdampfenden Gase in mehreren Schritten, also bei unterschiedlichen Temperaturen zu erfassen. Die grundlegende Idee bei der Entwicklung der Methode war, erinnert sich Dr. Bügler, die analytisch interessanten Bestandteile des Schreibmittels in die Gasphase zu überführen und gleichzeitig eine Zersetzung des Trägermaterials Papier zu verhindern.

Probieren geht über studieren: Die Lösung fand der Chemiker in der Thermodesorption unter Einsatz des GERSTEL-ThermalDesorptionSystems TDS. „Indem wir das Trägergas bei unterschiedlichen Temperaturen, die wiederum unterhalb der Zersetzungstemperatur des Papiermaterials liegen, über die Papierprobe streichen lassen, desorbieren wir nacheinander alle relevanten leicht- und schwerflüchtigen Analyten, die wir vor Aufgabe auf die Trennsäule im Kalt-Aufgabesystem KAS cryofokussieren“, sagt Dr. Jürgen Bügler. Eine Zersetzung der Matrix wird verhindert, so dass der Nachweis der in Spuren vorhandenen Analyten leicht gelingt.

Und so geht der Wissenschaftler vor: Das TDS wird für 10 Minuten bei 280 °C ausgeheizt. Nach einer kurzen Abkühlungsphase wird die Probe – es genügen wenige Millimeter beschriebenen Papiers – in das Desorptionsröhrchen gegeben und im TDS bei 40 °C mit Trägergas gespült, um adsorbierte flüchtige Stoffe aus der Umgebung zu entfernen. Nach Abschluss der Equilibrierungsphase beginnt die eigentliche Untersuchung: Bei Temperaturen unter 100 Grad erwischen wir vor allem leichtflüchtige Verbindungen, etwa Phenol- und Benzolderivate sowie Kohlenwasserstoffe bis Heptadecan. Bei Temperaturen ab 100 °C können zusätzlich schwerer flüchtige Substanzen wie langkettige Karbonsäuren, Phthalate und höher siedende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Wurde der verdächtige Schriftzug relativ frisch zu Papier gebracht, verdampft der größte Teil der im Schreibmittel enthaltenen Lösemittel bereits bei niedriger Desorptionstemperatur. Bei 200 °C desorbieren die letzten Rückstände flüch-





tiger Substanzen auch aus älteren Tintenproben. Während sich die Gesamtheit der detektierten Substanzen zur beweisfesten Differenzierung von Schreibmitteln eignet, steht die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ausgasung von Phenoxethanol zur Altersbestimmung im Vordergrund. In aufwendigen Vergleichsstudien wurde das neu entwickelte Verfahren an einer Vielzahl der auf dem Markt befindlichen Schreibmittel getestet. In diesem Zusammenhang sei es ein entscheidender Vorteil gewesen, dass im Urkundenlabor des bayerischen Landeskriminalamts seit Jahrzehnten eine umfassende

Schreibmittelsammlung mit Mustern von vor 1970 bis dato unterhalten wird, auf deren Basis neue Methoden und Verfahren intensiv entwickelt und in der Praxis getestet werden können, sagt Dr. Bügler.

**Fazit**

Inzwischen arbeiten das Urkundenlabor des bayerischen Landeskriminalamtes, das Labor der Kantonspolizei Zürich und noch einige weitere kriminaltechnische Labors weltweit mit einem ThermalDesorptionSystem TDS, das mit einem Kalt-AufgabeSystem (KAS) von GERSTEL

GC/MS-System von Agilent Technologies mit ThermalDesorption-System TDS und TDS-Autosampler von GERSTEL



kombiniert und an einen GC von Agilent Technologies angeschlossen ist. Mit diesem System lassen sich die flüchtigen Inhaltsstoffe von Schreibmitteln untersuchen, ohne dass die Matrix Papier dabei stören würde. Die Methode wird angewendet, um beispielsweise Kugelschreiberpasten von verschiedenen Herstellern zu unterscheiden, oder auch um das Alter von handschriftlichen Eintragungen in Dokumenten zu untersuchen. Für derartige Analysen sind Proben mit Abmessungen von 5 mm x 1 mm ausreichend, um komplizierte und bislang ungelöste Fälle aufzuklären.



ThermalDesorptionSystem (TDS)

**GERSTEL-TDS-Lösung für die Online-Derivatisierung**

Um schwer verdampf- oder leicht zersetzbare Substanzen gaschromatographisch fass- und detektierbar zu machen, werden sie in aller Regel derivatisiert. Obgleich im GC-Tagesgeschäft gang und gäbe, ist der Schritt der Derivatisierung alles andere als trivial. Je nach Aufgabe und Zielsetzung kann sich diese Art der Probenvorbereitung, die in aller Regel über einen Zwischenschritt in Lösung erfolgt, als überaus aufwändig erweisen. Dass es auch anders, nämlich in situ in der Gasphase und damit deutlich schneller und überaus wirksam geht, machen die Experten von GERSTEL vor. Angeregt von Dr. Jürgen Bügler vom Bayerischen Landeskriminalamt in München haben sie ein Modul entwickelt, das die Online-Derivatisierung nach Thermodesorption mit dem ThermalDesorption-System (TDS) in der Gasphase möglich und damit den bisherigen Einsatz teils kniffliger Konstruktionen im Liner vollständig überflüssig macht. Das System hat die Testphase mit Erfolg durchlaufen und erweist sich bereits in der kriminaltechnologischen Praxis beim Nachweis von Urkundenfälschungen als wirksam und effizient.