



Instrukcja do ćwiczeń

Badania identyfikacyjno - porównawcze materiałów kryjących na dokumencie

I. Cel ćwiczenia

Zapoznanie studentów z możliwością zastosowania spektrometrii IR, spektrofotometrii UV-Vis oraz spektrofluorymetrii do analizy jakościowej tuszy długopisowych użytych do napisania przykładowego dokumentu.

II. Wstęp teoretyczny

Fizykochemiczna ekspertyza dokumentów pod kątem ewentualnego fałszerstwa obejmuje badania zarówno materiału kryjącego (atramentu, pasty długopisowej, toneru), jak i podłoża dokumentu. Są to badania porównawcze, w związku z czym wymagają zastosowania wzorców odniesienia. Zwykle też wymagane jest połączenie kilku metod pomiarowych - w przypadku identyfikacji materiału kryjącego analizuje się jego barwę, rozpuszczalność, obraz chromatograficzny i spektralny (widma IR, UV-Vis oraz luminescencja). W badaniach spektroskopowych wykorzystuje się porównywanie widm badanych próbek i wzorców, co umożliwia określenie ich składu i ewentualnych różnic, wskazujących na fałszerstwo.

III. Wykonanie ćwiczenia

ĆWICZENIE 1. Zapoznanie z budową i działaniem spektrofotometru UV-Vis Evolution 220 oraz metodyką pomiaru widm elektronowych absorpcyjnych.



Rys. 1. Spektrofotometr absorpcyjny UV-Vis Thermo Scientific Evolution 220

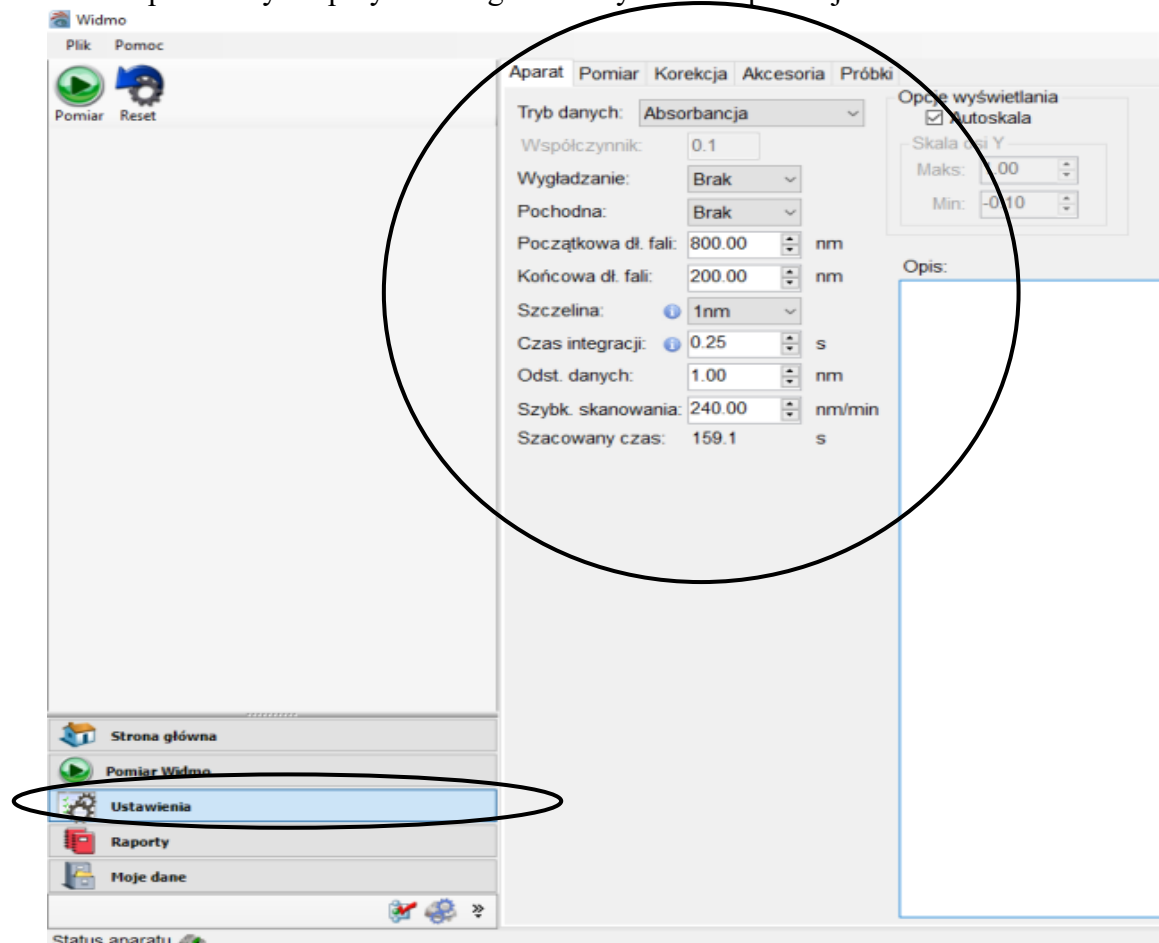
Rejestracja linii bazowej

- 1) Przygotuj spektrofotometr absorpcyjny do pomiarów próbek ciekłych, jak przedstawiono na rysunku poniżej:



Rys. 2. Komora próbek w spektrofotometrze Thermo Scientific Evolution 220

- 2) Uruchom program Thermo Insight, wybierz *Widmo* i przejdź do zakładki *Ustawienia*. Dobierz parametry eksperymentu zgodnie z rysunkiem poniżej:



Rys. 3. Okno dialogowe w programie Thermo Insight

- 3) Przejdź do zakładki *Pomiar Widmo*.
- 4) Obydwie kuwety napełnij metanolem i wykonaj pomiar linii bazowej. Przejdź do następnego ćwiczenia nie zmieniając ustawień aparatu.

ĆWICZENIE 2. Rejestracja absorpcyjnych widm elektronowych wzorców pasty długopisowej

Odczynniki	Sprzęt
Wzorce długopisów	Zlewki
Metanol	Pipety
	Gruszki
	Kuwety absorpcyjne

Przebieg ćwiczenia

- 1) Przygotuj metanolowe roztwory past długopisowych z wzorców i umieść w kuwecie pomiarowej.
- 2) Zarejestruj widmo. W przypadku, gdy zmierzona absorbancja jest wyższa niż 1, roztwór należy rozcieńczyć i zmierzyć ponownie widmo ($A < 1$).
- 3) Zapisać widmo jako plik z rozszerzeniem csv.
- 4) Wzorcowe roztwory pozostawić do dalszych ćwiczeń.

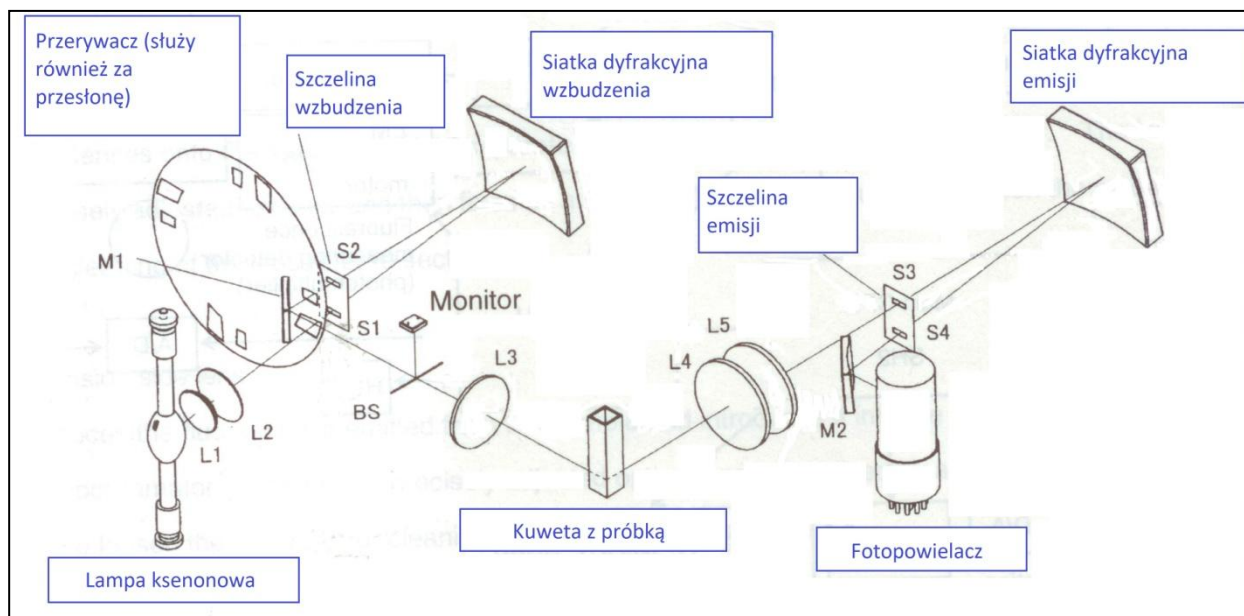
ĆWICZENIE 3. Analiza jakościowa tuszu długopisowego użytego do sporządzenia dokumentu w zakresie UV-Vis

Odczynniki	Sprzęt, aparatura pomiarowa
Próbki tekstu na dokumencie	Zlewki
Metanol	Pipety
	Gruszki
	Nożyczki
	Kuwety absorpcyjne

Przebieg ćwiczenia

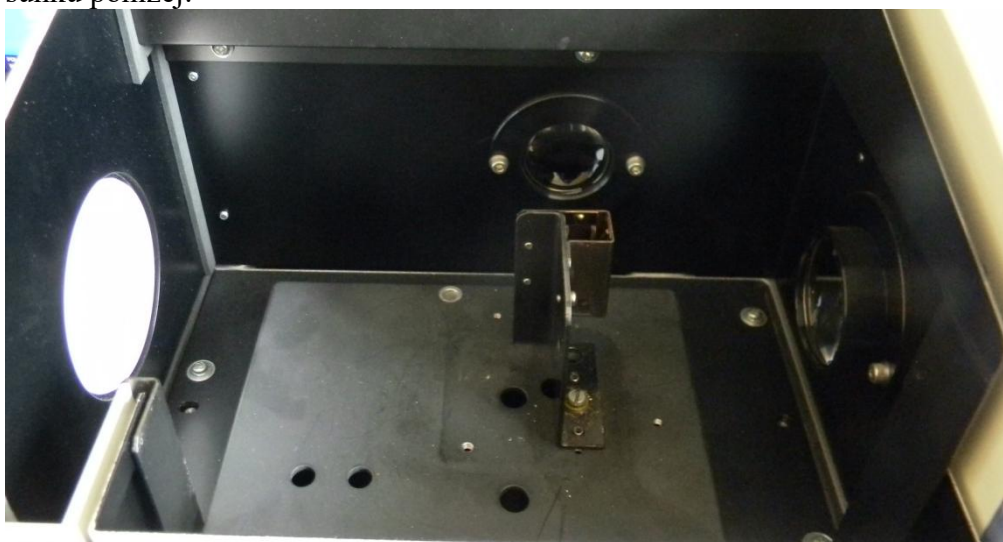
- 1) Przygotować metanolowe ekstrakty fragmentów dokumentów. W tym celu próbkę dokumentu pociąć na małe kawałki i umieścić w zlewce a następnie ekstrahować barwniki za pomocą metanolu.
- 2) Każdy z ekstraktów umieścić kolejno w kuwecie pomiarowej i za pomocą spektrofotometru UV-Vis zmierzyć widmo absorpcyjne (jeżeli $A > 1$ próbkę należy rozcieńczyć).
- 3) Przygotowane ekstrakty pozostawić do dalszych ćwiczeń.

ĆWICZENIE 4. Zapoznanie z budową i działaniem spektrofluorymetru Hitachi F-7000 oraz metodyką pomiaru widm elektronowych emisyjnych. Rejestracja pasm Ramana rozpuszczalnika.



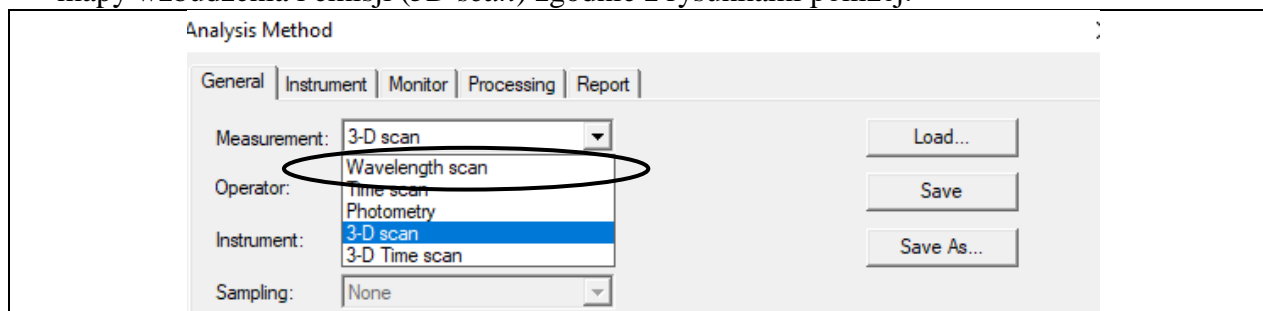
Rys. 4. Schemat budowy optyki spektrofluorometru Hitachi F-7000

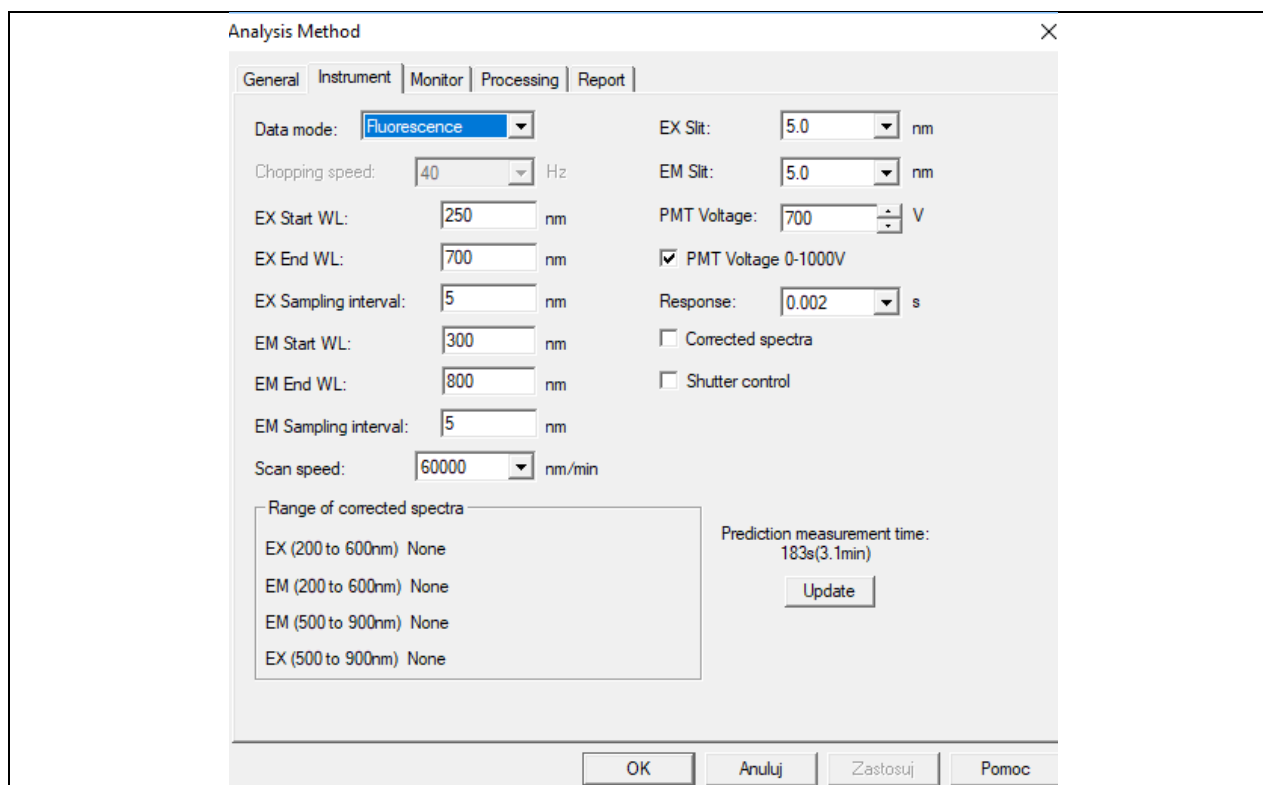
- 1) Przygotuj spektrofluorometr do pomiarów próbek ciekłych, jak przedstawiono na rysunku poniżej:



Rys. 5. Komora próbek w spektrofluorometrze Hitachi F-7000 w konfiguracji pomiarów transmisyjnych w temperaturze pokojowej

- 2) Uruchom program FL Solutions 4.0 i w zakładce *Method* ustaw pomiar trójwymiarowej mapy wzbudzenia i emisji (*3D scan*) zgodnie z rysunkami poniżej.





Rys. 6. Okna dialogowe w programie FL Solutions 4.0.

- 3) Wykonaj pomiar mapy dla widma rozpraszania Ramana rozpuszczalnika.
- 4) Czynności 2 i 3 powtórz wykonując widmo emisji (*Wavelength scan* → *Emission*)

ĆWICZENIE 5. Rejestracja widm elektronowych emisyjnych wzorców pasty długopisowej

Odczynniki	Sprzęt
Roztwory z ćwiczenia 2 ($A < 1$)	Pipety pomiarowe
	Gruszki
	Kuwety fluorymetryczne

Przebieg ćwiczenia

- 1) Kuwety fluorymetryczne napełnij roztworami wzorców pasty długopisowej pozostawionymi z ćwiczenia 2.
- 2) Zarejestruj mapy 3D oraz widma emisji dla poszczególnych wzorców w tym celu postępuj zgodnie z procedurą opisaną w ćwiczeniu 4 pkt. 2 – 4.
- 3) Roztwory pozostaw do dalszych ćwiczeń.

ĆWICZENIE 6. Analiza spektrofluorymetryczna tuszu długopisowego użytego do sporządzenia dokumentu

Odczynniki	Sprzęt, aparatura pomiarowa
Roztwory z ćwiczenia 3 ($A < 1$)	Pipety
	Gruszki
	Kuwety fluorymetryczne

Przebieg ćwiczenia

- 1) Kuvety fluorymetryczne napełnij ekstraktami metanolowymi pozostawionymi z ćwiczenia 3.
- 2) Zarejestruj mapy 3D oraz widma emisji dla poszczególnych ekstraktów w tym celu postępuj zgodnie z procedurą opisaną w ćwiczeniu 4 pkt. 2 – 4.
- 3) Roztwory pozostaw do dalszych ćwiczeń.

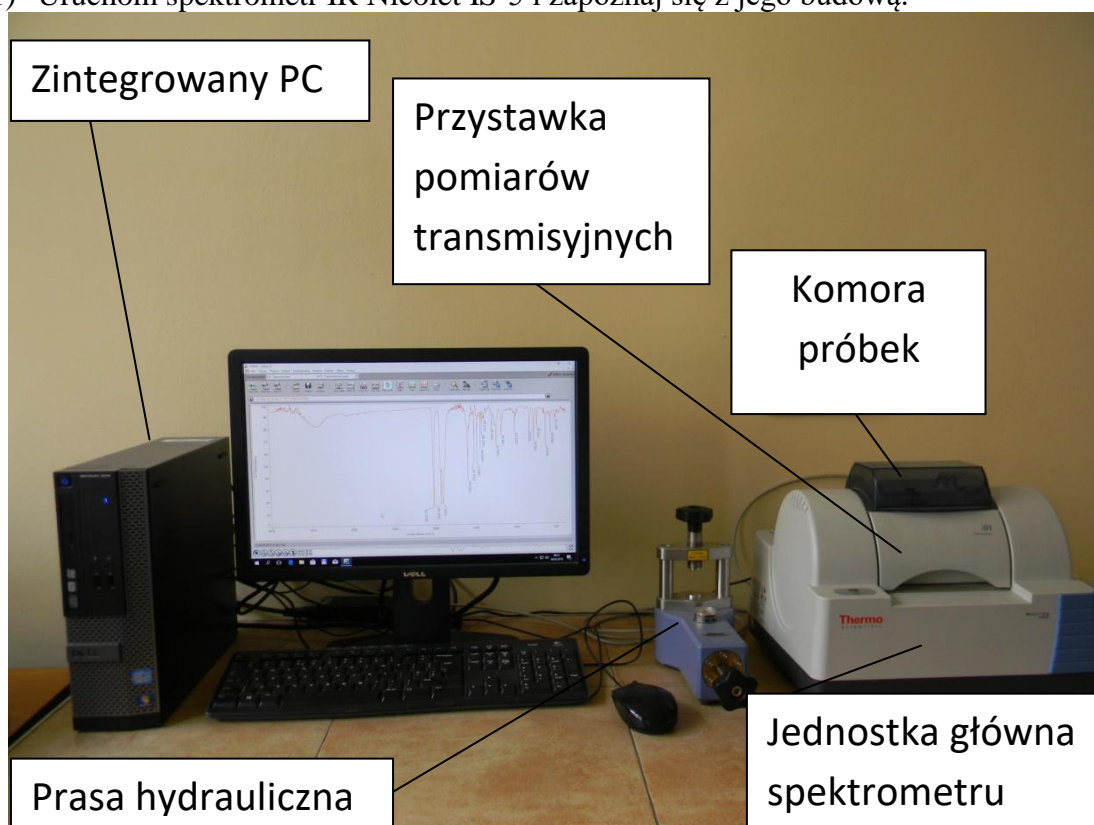
ĆWICZENIE 7. Opracowanie wyników pomiarów widm elektronowych dla metanolowych roztworów wzorców i ekstraktów pasty długopisowej

Wzorzec	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
Próbka	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)

Na podstawie tabeli przyporządkuj próbkę do wzorca.

ĆWICZENIE 8. Zapoznanie się z budową spektrometru IR IS-5 oraz metodyką pomiaru widm oscylacyjnych. Rejestracja widma tła.

- 1) Uruchom spektrometr IR Nicolet IS-5 i zapoznaj się z jego budową.



Rys. 7. Stanowisko do pracy ze spektrometrem IR Nicolet IS-5

- 2) Wykonaj widmo tła, w tym celu uruchom program Omnic i po inicjalizacji oprogramowania włącz pomiar *Widmo tła*.
- 3) Pozostaw uruchomiony spektrometr IR i program Omnic.

ĆWICZENIE 9. Rejestracja widm w zakresie IR wzorców pasty długopisowej oraz tuszu długopisowego użytego do sporządzenia dokumentu techniką pastylek KBr.

Odczynniki	Sprzęt
Roztwory z ćwiczenia 2	Parownicza
Ekstrakty metanolowe z ćwiczenia 3	Zlewki
Bromek potasu	Pipety
	Gruszki
	Moździerze agatowe z pistlem
	Prasa hydrauliczna z zestawem matryc

Przebieg ćwiczenia

- 1) Roztwory pozostałe po ćwiczeniu 2 wysuszyć w parownicze.
- 2) Suche ekstrakty zmieszać w moździerzu agatowym z bromkiem potasu w stosunku wagowym 1:100.
- 3) Mieszaninę umieścić w matrycy i przenieść do prasy hydraulicznej. Sporządzić pastylkę zadając nacisk około 1 tony.
- 4) Przygotowaną pastylkę przenieść do komory pomiarowej i w programie Omnic wybrać w zakładce *Okno* opcję *Nowe Okno* i następnie uruchomić pomiar *Widmo próbki*.
- 5) W zakładce *Przetwarzanie* dokonać konwersji widma transmitancji na widmo absorbancji (wybrać opcję *Absorbancja*), następnie w zakładce *Przetwarzanie* uruchomić *Automatyczną korekcję linii bazowej*.
- 6) Usunąć z okna pomiarowego widmo przed korekcją i w zakładce *Analiza* wybrać opcję *Znajdź piki*.
- 7) Pomiary zapisać jako pliki z rozszerzeniem spa, csv i tiff.

ĆWICZENIE 11. Opracowanie wyników pomiarów widm oscylacyjnych suchych ekstraktów wzorców i próbek pasty długopisowej

Wzorzec	Częstość falowa drgań (cm ⁻¹)
Próbka	Częstość falowa drgań (cm ⁻¹)

Na podstawie tabeli przyporządkuj próbkę do wzorca.

IV. Literatura:

- 1) B. Jasiewicz, I. Kowalczyk, J. Kurek. *Chemia sądowa. Skrypt Uniwersytetu im. A. Mickiewicza*. Poznań, 2012
- 2) A. Cygański. *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. Warszawa : Wydawnictwo WNT, 2012
- 3) G. Zadora, A. Martyna, D. Ramos, C. Aitken. *Statistical analysis in forensic science : evidential value of multivariate physicochemical data*. Chichester : John Wiley & Sons. 2014
- 4) R. Saferstein. *Criminalistics : an introduction to forensic science*. Upper Saddle River : Pearson/Prentice Hall. 2011
- 5) L. Smart Red. *Separation, purification and identification*. Cambridge : Royal Society of Chemistry. 2002.