

Badania identyfikacyjno-porównawcze żeli długopisowych na dokumencie

W celu ustalenia autentyczności dokumentów, można wykonać badania identyfikujące zarówno materiał kryjący (żel, tusz, itp.) jak i podłoże dokumentu.

Obecnie materiałami kryjącymi są atramenty, pasty długopisowe i tonery. Tego typu badania są badaniami porównawczymi. Aby określić przynależność grupową materiału kryjącego analizuje się jego barwę, rozpuszczalność, obraz chromatograficzny i spektralny (widma IR, UV oraz luminescencja).

Szczególnie szeroko stosowane są metody chromatografii cienkowarstwowej (TLC) i wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Techniki te wymagają wstępnej ekstrakcji badanego materiału kryjącego z papieru. Porównanie zestawu barwników w dwóch atramentach czy pastach metodą TLC można przeprowadzić dość szybko porównując liczbę, barwę i położenie plamek otrzymanych na płytce chromatograficznej.

Innym bardzo często stosowanym sposobem identyfikacji jest porównywanie obrazów spektroskopowych badanych próbek z wzorcami w celu określenia ich składu i ewentualnych różnic, które mogłyby wskazywać na fałszerstwo. Do identyfikacji podstawowych składników materiałów kryjących, tj. żywic, barwników lub rozpuszczalników stosuje się zwykle metodę spektrometrii w podczerwieni i Ramana, porównując uzyskane dla próbek widma z widmami substancji wzorcowych. Często stosowanymi w materiałach kryjących barwnikami są: nigrozyna (pierwszy czarny syntetyczny barwnik); fiolet krystaliczny; błękit metylenowy oraz czerwień Kongo. Przed przystąpieniem do analizy materiału kryjącego należy dokonać wstępnych oględzin dokumentu w świetle zwykłym padającym prostopadle i skośnie. Oględziny mają na celu stwierdzenie, czy występują różnice pomiędzy poszczególnymi fragmentami tekstu i pozwalają wybrać miejsca pobrania próbek.

Wykonanie ćwiczenia

Odczynniki:

- dimetyloformamid (C_3H_7NO), $d=0,946-0,95\text{ g/cm}^3$ (20°C) CHEMPUR
- chloroform ($CHCl_3$), $d=1,48\text{ g/cm}^3$ (20°C), POCh,
- aceton (C_3H_6O), cz.d.a. CHEMPUR
- octan etylu ($C_4H_8O_2$), 99,5% POL-AURA ODCZYNNIKI CHEMICZNE
- izopropanol (C_3H_8O), $d=0,78\text{ g/cm}^3$ (20°C) BAKER ANALYZED
- kwas octowy ($C_2H_4O_2$), 99,5%, POCh,
- nigrozyna ($C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$), wsk., CHEMAPOL Lachema,
- eozyna ($C_{20}H_8Br_4O_5$), wsk., POCh,
- fiolet krystaliczny ($C_{25}N_3H_{30}Cl$), wsk., POCh,
- błękit metylenowy ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), wsk., POCh,
- czerwień Kongo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$), wsk., POCh
- płytki aluminiowe pokryte żelazem krzemionkowym o wymiarach 5x10cm, firmy MERCK.

Roztwór do ekstrakcji: dwumetyloformamid:chloroform (9:1)

Układ rozwijający: octan etylu : izopropanol : woda : kwas octowy (30 : 25 : 10 : 1)

Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- spektrofotometr UV-VIS Jasco V-670, Japan,
- waga analityczna,

- szklane komory chromatograficzne w kształcie walca,
- mikrokapilary,
- podstawowy sprzęt laboratoryjny.
- płytki aluminiowe pokryte żelazem krzemionkowym o wymiarach 5x10cm, firmy MERCK,

Wykonanie:

Przygotować próbki pisma każdego badanego długopisu o wymiarach 2x21cm (fragmenty kartki muszą być bardzo gęsto zapisane). Wyciąć również próbki pisma każdego badanego dokumentu o wymiarach 2x21cm. Wycięte fragmenty pisma należy umieścić w oznaczonych próbkach, zalać 3 cm³ (odmierzyć cylindrem) roztworu do ekstrakcji i pozostawić w temperaturze pokojowej na 10 minut. Dodatkowo sporządzić próbki wzorcowe poprzez rozpuszczenie zawartości około 2 mm każdego wkładu w 2 cm³ roztworu do ekstrakcji.

Niewielkie ilości przygotowanych roztworów (przy użyciu kapilarki) nanieść na linię startową na płytce chromatograficznej. Po naniesieniu wszystkich próbek na linię startową wysuszyć płytkę TLC i umieścić ją w przygotowanej komorze chromatograficznej. Rozwijać chromatogram przez 45 min., następnie płytki wyjąć i po wysuszeniu na powietrzu, uzyskany obraz poddać analizie w świetle zwykłym.

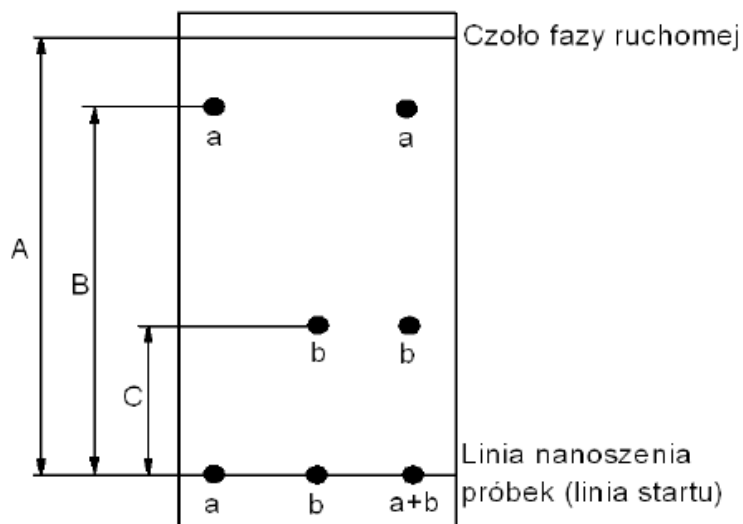
Równocześnie wykonać jakościowe widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS roztworów żeli rozpuszczonych w roztworze do ekstrakcji i barwników (nigrozyny, błękitu metylenowego. Czerwieni Kongo, fioletu krystalicznego, eozyny). Jako roztwór odniesienia zastosować roztwór do ekstrakcji.

Analiza wyników:

Porównać otrzymane obrazy chromatograficzne (liczba i barwa plamek oraz wartości R_f) w grupie materiałów wzorcowych i w grupie ekstraktów. Wyszukać obrazy podobne.

Porównać otrzymane widma UV-VIS. Wyciągnąć wnioski odnośnie do podobieństw (lub różnic) w składzie chemicznym badanych próbek.

Informacje uzupełniające



Rys. 1. Schematyczny chromatogram TLC

Podstawowym parametrem, który określa położenie substancji na chromatografii, jest współczynnik opóźnienia R_F (ang. *retardation factor*). R_F definiuje się jako stosunek drogi

migracji substancji chromatografowanej A (rys. 1) do drogi przebytej przez fazę ruchomą B, czyli:

$$R_F = \frac{A}{B} \quad (1)$$

Współczynnik R_F przyjmuje wartości od 0 do 1 i jest charakterystyczny dla danej substancji [4]. Substancja bardzo silnie adsorbująca się w danym układzie osiąga wartość $R_F = 0$ (zostaje na linii startu). Gdy adsorpcja analitu jest natomiast minimalna wędruje on z czołem fazy ruchomej i wówczas jego $R_F = 1$.

Literatura

- [1] B. Jasiewicz, I. Kowalczyk, J. Kurek, A. Sierakowska, R. Wawrzyniak „Chemia sądowa”, Skrypt Wydziału Chemii UAM, wydanie II, Poznań 2017.
- [2] K. Bielicka-Daszkiewicz, K. Milczewska, A. Voelkel „Zastosowanie metod chromatograficznych” Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
- [3] W. Szczepaniak „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, PWN, Warszawa 2012.