

Badanie podłoża dokumentu (papier, tworzywo sztuczne itp.) ćwiczenie 4

Wprowadzenie: Zabezpieczono różne dokumenty, podejrzewa się, że zostały sfalszowane.

Zadanie: Porównać fragmenty materiałów, oznaczyć rodzaj podłoża, dokonać jego klasyfikacji.

Opis próbki: Do analizy dostałem dwa wycinki z gazety spięte spinaczem. Wycinek drugi jest znacznie bardziej pożółknięty niż pierwszy.

Założenie i plan rozwiązania problemu:

Badanie podłoża dokumentu polega na przeprowadzeniu analizy jakościowej papieru oraz określeniu struktury morfologicznej włókien papieru pod mikroskopem. Tego typu badanie jest jednym z etapów określenia autentyczności danego dokumentu lub stwierdzenia, czy posiadana próbka odpowiada danemu wzorcowi.

Zasada oznaczania polega na wykonaniu pod mikroskopem analizy składu włóknistego małej liczby wybarwionych włókien, reprezentujących badaną próbkę:

- ❖ analiza jakościowa polega na przeprowadzeniu reakcji barwnych i określeniu morfologicznej charakterystyki włókien,
- ❖ analiza ilościowa polega na policzeniu liczby skrzyżowań różnych rodzajów włókien z liniami poziomymi okularu i przeliczeniu ich na udziały wyrażone w procentach wagowych z zastosowaniem współczynników przeliczeniowych masy.

Do oznaczeń stosowanych w laboratoriach kryminalistycznych należy używać wyłącznie odczynników czystych do analiz i wodę destylowaną lub wodę o równoważnej czystości. Do najczęściej stosowanych odczynników należą:

- ❖ **wodorotlenek sodu** – roztwór o stężeniu około 1%
- ❖ **kwas solny** – roztwór o stężeniu około 0.2%
- ❖ **kwas ortofosforowy(V)** – roztwór o stężeniu około 5%

- ❖ **siarczan(VI) glinu** – roztwór o stężeniu około 5%
- ❖ **nadmanganian potasu** – roztwór o stężeniu 6.5%
- ❖ **kwaz szczawiowy** – roztwór o stężeniu około 5%
- ❖ **rozpuszczalniki organiczne** – etanol, eter dietylowy, octan etylu, aceton, ksylen, toluen, chloroform, tetrachlorek etylenu i trichloroetan

Przy kryminalistycznych badaniach podłoża dokumentów wykorzystuje się typowe wyposażenie laboratoryjne oraz:

- ❖ **Mikroskop** wyposażony w mechanicznie podnoszony stół i okulary ze skrzyżowanymi liniami, z punktem centralnym lub linią poziomą. Oświetlenie: lampa emitująca światło dzienne lub normalna lampa próżniowa z filtrem zapewniającym światło dzienne. Do zidentyfikowania i policzenia włókien zaleca się stosować powiększenie od $\times 40$ do $\times 120$, a do zbadania szczegółów struktury od $\times 200$ do $\times 500$.
- ❖ **Rozwłókniacze** – jeden dla próbek łatworozwłóknialnych (mieszadło wolnobieżne itp.) i drugi dla próbek bardziej odpornych (rozwłókniacz ultrasonograficzny, szybkobieżny itp.).
- ❖ **Promiennik podczerwieni lub płytka grzejna** umożliwiająca utrzymywanie temperatury $50 \div 60^\circ\text{C}$
- ❖ **Mikroskopowe szkiełka przedmiotowe** o zalecanych wymiarach 25×75 mm
- ❖ **Prostokątne mikroskopowe szkiełko nakrywkowe** o zalecanych wymiarach 22×32 mm

Przygotowanie próbek do badań

Przygotowanie próbek do badań jest bardzo ważną czynnością. Z różnych miejsc posiadanego materiału należy wydrzeć małe kawałki i wykonać próbki do badań. Z próbek wielowarstwowych należy pobrać fragment do badań zgodnie z procedurą postępowania wobec próbek wielowarstwowych.

- ❖ **Gotowanie w wodzie.** Umieścić badaną rozdrobnioną próbkę w probówce lub małej zlewce i gotować w wodzie przez kilka minut, mieszając od czasu do czasu, a następnie rozwłóknić w rozwłókniaczu.
- ❖ **Gotowanie w roztworze wodorotlenku sodowego.** Jeżeli kawałki próbki nie dają się całkowicie rozwłóknić przez gotowanie w wodzie, należy je przesączyć przez filtr szklany (!) i przenieść do probówki lub zlewki. Następnie kawałki próbki gotować w roztworze NaOH przez kilka minut mieszając od czasu do czasu¹. Próbkę należy przesączyć następnie przez filtr ze spiekanej szkła, przemyć dwukrotnie wodą i zobojętnić kwasem solnym przez kilka minut. Następnie przepłukać kilkakrotnie wodą i rozwłóknić w rozwłókniaczu.

¹ Próbek zawierających włókna z wełny lub naturalnego jedwabiu nie należy traktować wodorotlenkiem sodu, ponieważ wełna i jedwab są rozpuszczalne w alkaliach. Gotowanie w wodorotlenku sodu może spowodować również powstanie pewnych wybarwień.

1. Wybarwienie i przygotowanie preparatów włókien na mikroskopowych szkiełkach przedmiotowych

Metoda wybarwiania i przygotowania preparatów na szkiełkach przedmiotowych zależy od zastosowanego barwnika. Należy wybrać odpowiedni barwnik z przewodnika wybarwienia (załącznik na końcu sprawozdania) i wykonać barwienie włókien na szkiełku przedmiotowym lub w próbówce².

- ❖ **Barwienie na szkiełku przedmiotowym.** Włókna do barwienia na szkiełku przedmiotowym można przygotowywać z rozcieńczonej zawiesiny włókien albo z warstwy włókien odsączonych.

Rozcieńczyć w zlewce około połowy rozwłóknionej zawiesiny włókien do stężenia około 0.05%. Za pomocą wkraplacza przenieść około 0.5 ml zawiesiny na czyste odtuszczone mikroskopowe szkiełko przedmiotowe i porozdzielać równomiernie za pomocą igły preparacyjnej lub przez lekkie uderzenie w szkiełko przedmiotowe. Osuszyć włókna na szkiełku przedmiotowym przez ogrzewanie nad płytką grzejną lub za pomocą promiennika podczerwieni, a następnie ostudzić.

Zastosować barwnik, zgodnie z odpowiednią metodą i nałożyć szkiełko nakrywkowe tak, aby nie powstały pęcherzyki powietrza. Pozostawić preparat na 1 ÷ 2 min i ususzyć nadmiar barwnika, najlepiej przez nachylenie szkiełka przedmiotowego i zetknięcie z bibułą jego dłuższej krawędzi.

Ponieważ barwy wywołane przez niektóre barwniki są nietrwałe, analiza powinna być wykonana zaraz po wykonaniu preparatu.

2. Normy stosowane przy badaniu podłoża dokumentu

Niniejsza część normy ISO 9184 stanowi przewodnik przy wyborze odpowiedniej próby wybarwienia, stosowanej do oznaczania składu włóknistego papieru, tektury i mas włóknistych.

Członkowie IEC i ISO prowadzą na bieżąco rejestr aktualnych norm międzynarodowy:

- ❖ ISO 9184-1:1990 Papier, tektura i masy włókniste. Oznaczanie składu włóknistego. Część 1. Postanowienia ogólne.
- ❖ ISO 9184-3:1990 Papier, tektura i masy włókniste. Oznaczanie składu włóknistego. Część 3. Próba wybarwienia odczynnikami Herzberga.
- ❖ ISO 9184-4. Papier, tektura i masy włókniste. Oznaczanie składu włóknistego. Część 4. Próba wybarwienia odczynnikami Graff „C”.

Przykładowe próby wybarwień stosowane do identyfikacji różnych rodzajów włókien papierniczych podano w poniższej tabelicy.

² Pomimo, że sposoby wybarwień zalecane w normach okazały się skuteczne do wyraźnego rozróżniania różnych typów włókien, jest jeszcze pewna liczba innych barwników, które mogą być użyteczne w niektórych przypadkach. Takie barwniki zostały opisane w wielu publikacjach, część z nich zostały wymienione w załączniku na końcu sprawozdania.

RODZAJE WŁÓKIEN	PRÓBY WYBARWIENIA	ODPOWIEDNIA CZĘŚĆ NORMY ISO 9184
Masa celulozowa Masa włóknista mechaniczna Masa włóknista szmaciana	Odczynnik Herzberga	3
Masa celulozowa Masa włóknista mechaniczna	Odczynnik Herzberga Odczynnik Graff „C”	3 4
Masa celulozowa niebielona siarczanowa(VI) twarda z drewna liściastego Masa celulozowa niebielona siarczanowa(IV) z drewna liściastego	Odczynnik Graff „C”	4
Masa celulozowa bielona siarczanowa(VI) twarda Masa celulozowa bielona siarczanowa(IV)	Odczynnik Graff „C” Odczynnik Graff „C”	4 4
Masa celulozowa z drewna iglastego Masa celulozowa z drewna liściastego	Odczynnik Graff „C”	4
Masa włóknista mechaniczna z drewna liściastego Masa włóknista mechaniczna z drewna iglastego	Odczynnik Graff „C”	4

Odczynnik Herzberga – przygotowanie odczynnika:

- ❖ Chlorek cynku – roztwór nasycony w temperaturze pokojowej. Do około 100 ml ciepłej wody dodawać taką ilość $ZnCl_2$, aby otrzymać roztwór nasycony. Roztwór ostudzić do temperatury pokojowej, sprawdzić występowanie wykrystalizowanych cząsteczek chlorku cynku i przelać roztwór do brązowej butelki. Roztwór jest trwały.
- ❖ Roztwór jodu. Zmieszać 2.1g jodku potasu z 0.1g jodu. Do mieszaniny dodać pipetą kroplami 5 ml wody stale mieszając.
- ❖ Odczynnik Herzberga. Zmieszać 15 ml roztworu chlorku cynku z 1 ml wody i z całkowicie rozpuszczonym roztworem jodu. Pozostawić co najmniej 6 h w celu umożliwienia opadnięcia osadu. Klarowny roztwór zdekantować do kroplomierza z ciemnego szkła.

Poniższa tabela przedstawia barwę włókien wywołaną odczynnikami Herzberga:

RODZAJ MASY WŁÓKNISTEJ	BARWA
Masa celulozowa (drewno, słoma, esparto itp.)	Niebieska, niebieskofioletowa
Masa włóknista mechaniczna (drewno, słoma itp.)	Żółta
Masa szmaciana (bawełna, len, konopie itp.)	Winoczerwona
Masa półchemiczna i chemomechaniczna	Zgaszona niebieska i żółta, cętkowana niebieska i żółta
Włókna celulozy regenerowanej (wiskoza itp.)	Ciemnoniebieskofioletowa
Włókna octanu celulozy	Żółta
Włókna syntetyczne	Bezbarwne do brązowożółtej

Odczynnik Graff „C” – przygotowanie odczynnika:

- ❖ Chlorek glinu – rozpuścić 40g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody ($d = 1.16 \text{ g/ml}$ w 20°C)
- ❖ Chlorek wapnia – rozpuścić 100 g CaCl_2 w 150 ml wody ($d = 1.37 \text{ g/ml}$)
- ❖ Chlorek cynku – w 50 ml ciepłej wody rozpuścić 100 g ZnCl_2 (roztwór nasycony, roztwór ostudzić, $d = 1.82 \text{ g/ml}$)
- ❖ Roztwór jodu – zmieszać 0.9 g KI z 0.65 g I_2 i 50 ml wody
- ❖ Odczynnik Graff „C” – zmieszać: 20 ml roztworu chlorku glinu, 10 ml chlorku wapnia, 10 ml roztworu chlorku cynku i 12.5 ml roztwór jodu

Do cylindra miarowego odmierzyć pipetą podane objętości roztworów wymieszać, dodać roztwór jodu, ponownie wymieszać i umieścić w ciemnym miejscu. Po upływie 12 do 24 h i opadnięciu na dno osadu, klarowny roztwór zdekantować do kropłomierza z ciemnego szkła i dodać kryształek jodu.

Poniższa tabela przedstawia barwę włókien wywołaną odczynnikiem Graff „C”:

-	RODZAJ MASY WŁÓKNISTEJ	BARWA
MASA CELULOZOWA Z DREWNA IGLASTEGO	Niebielona siarczanowa(VI) twarda	Odcień żółty do brązowego
	Bielona siarczanowa(VI) twarda	Jasnoniebieskawoszara lub szara
	Siarczanowa(VI) wiskozowa	Brązowopurpurowa
	Niebielona siarczanowa(IV)	Odcień żółty
	Bielona siarczanowa(IV)	Jasnobrązowa
	Siarczanowa(IV) wiskozowa	Jasnobrązowa lub purpurowa
MASA CELULOZOWA Z DREWNA LIŚCIASTEGO	Niebielona siarczanowa(VI) twarda	Niebieskawozielona – ciemnoniebieska
	Bielona siarczanowa(VI) twarda	Intensywnie niebieska
	Siarczanowa(VI) wiskozowa	Niebieskopurpurowa
	Niebielona siarczanowa(IV)	Żółtawoszara
	Bielona siarczanowa(IV)	Jasnoniebieska lub niebieskawoszara
	Siarczanowa(IV) wiskozowa	Jasnobrązowa
Masa półchemiczna	Z drewna iglastego	Żółta
	Niebielona z drewna liściastego	Zielonkawa (różne odcienie)
	Bielona z drewna liściastego	Intensywnie niebieska
-	Masa włóknista mechaniczna	Żółta
-	Masa włóknista szmaciana (bawełna, len, konopie, itp.)	Winna lub brązowoczerwona
-	Masa włóknista słomowa lub z esparto (rodzaj trawy) - niebielona	Zielononiebieska – wiele barw
-	Masa włóknista słomowa lub z esparto (rodzaj trawy) - bielona	Fioletoniebieska, intensywnie niebieska

3. Klasyfikacja papieru na podstawie danych z powyższych analiz

Odmiany wytworów papierniczych – ze względu na skład surowcowy, przedstawia poniższa tabela:

ODMIANA		SKŁAD SUROWCOWY
SYMBOL	NAZWA	
BD	Bezdrzewna	Masa celulozowa lub/i masa długowłóknista
PD	Półdrzewna	Masa celulozowa z dodatkiem ścieru lub/i masy półchemicznej
D	Drzewna	Ścier i makulatura z dodatkiem masy celulozowej
M	Mieszana	Włókna różne

Opis wykonania:

Po obejrzeniu kawałków gazety wyciąłem po małym fragmencie z każdego z nich i umieściłem w dwóch probówkach. Następnie przystąpiłem do próby rozwłóknienia przez kilkuminutowe gotowanie w wodzie. Proces rozwłóknienia przeprowadziłem za pomocą ogrzewania nad palnikiem gazowym. Niestety po kilku minutach gotowania próbka nie uległa rozwłóknieniu, dlatego zdecydowałem się przeprowadzić rozwłóknianie badanych próbek w łaźni ultradźwiękowej. Po umieszczeniu próbek wewnątrz łaźni badane materiały uległy rozwłóknieniu po około 30 minutach dla próbki pierwszej i po 45 minutach dla próbki drugiej.

Następnie przeprowadziłem próby odbarwienia włókien za pomocą odczynnika Herzberga i Graffa „C”. W tym celu na jednym szkiełku podstawowym umieściłem dwie próbki rozwłóknionego podłoża z próbki pierwszej, a na drugim materiał z próbki drugiej. W celu osuszenia włókien szkiełka umieściłem pod specjalną żarówką.

Kolejnym krokiem było zadanie próbek odpowiednimi odczynnikami barwiącymi, tj. odczynnikiem Herzberga i Graffa „C”. Odbarwione fragmenty przykryłem szkiełkami nakrywkowymi – tak, aby nie zostały między dwoma warstwami szkła pęcherzyki powietrza.

Otrzymałem następujące wyniki:

	barwa	
	odczynnik Herzberga	odczynnik Graffa „C”
fragment pierwszy	granatowo-fioletowa niebiesko-fioletowa	żółty wpadający w odcienie brązu
fragment drugi	granatowo-fioletowa niebiesko-fioletowa	żółty wpadający w odcienie brązu

Wnioski

Wynik przeprowadzonej analizy, przedstawiony w powyższej tabeli, wskazuje na identyczność obu dostarczonych do analizy fragmentów gazety.

Obie próby (z odczynnikiem Herzberga i Graffa „C”) dały taki sam wynik – kolory pod mikroskopem były bardzo zbliżone. W przypadku odczynnika Herzberga i jednego z fragmentów kolor był tylko w niektórych częściach widoczny i to tylko pod mikroskopem. Jednakże był identyczny.

Również czasy rozwarstwiania próbek w łaźni ultradźwiękowej nieco się różniły. Dla jednej 30 dla drugiej 45 minut. Mogło to być jednak spowodowane inną ilością i rozmiarem papieru w próbkach.

Na podstawie analizy stwierdzam, że obie kartki papieru są wykonane z masy celulozowej z drewna iglastego (bielonej bądź niebielonej siarczanowej twardej).

Literatura:

1. K. Modrzejewski, J. Olszewski, J. Rutkowski, Metody badań w przemyśle celulozowo – papierniczym. Politechnika Łódzka. Łódź 1977.
2. Polskie normy – Papier, tektura i masy włókniste. Oznaczanie składu włóknistego. PN-92/P-50116/01 do 07 lub odpowiednie normy ISO: 9184 – 1:1990 do 9184 – 5:1990.
3. Polskie normy – Wytwory papiernicze. Podział. PN-87/P-50007.