

## **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%
- ❖ **kwasy solne** – roztwór o stężeniu około 0.2%
- ❖ **kwasy ortofosforowe(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  $25 \times 75$  mm
- ❖ **Prostokątne mikroskopowe szkiełko nakrywkowe** o zalecanych wymiarach  $22 \times 32$  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 czasu<sup>1</sup>. 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.

---

<sup>1</sup> 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 próbówce<sup>2</sup>.

- ❖ **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.

---

<sup>2</sup> 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.

<b>RODZAJE WŁÓKIEN</b>	<b>PRÓBY WYBARWIENIA</b>	<b>ODPOWIEDNIA CZĘŚĆ NORMY ISO 9184</b>
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 kropłomierza z ciemnego szkła.

Poniższa tabela przedstawia barwę włókien wywołaną odczynnikami Herzberga:

<b>RODZAJ MASY WŁÓKNISTEJ</b>	<b>BARWA</b>
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  $20^\circ\text{C}$ )
- ❖ Chlorek wapnia – rozpuścić 100 g  $\text{CaCl}_2$  w 150 ml wody ( $d = 1.37 \text{ g/ml}$ )
- ❖ Chlorek cynku – w 50 ml ciepłej wody rozpuścić 100 g  $\text{ZnCl}_2$  (roztwór nasycony, roztwór ostudzić,  $d = 1.82 \text{ g/ml}$ )
- ❖ Roztwór jodu – zmieszać 0.9 g KI z 0.65 g  $\text{I}_2$  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
<b>MASA CELULOZOWA Z DREWNA IGLASTEGO</b>	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
<b>MASA CELULOZOWA Z DREWNA LIŚCIASTEGO</b>	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
<b>Masa półchemiczna</b>	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 rozwłóknienie 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.