

Wykorzystanie mikrospektrofotometrii w zakresie UV-VIS

Różnicowanie barwy pojedynczych włókien bawełnianych w badaniach kryminalistycznych

*Róża Starczak, Jolanta Wąs-Gubała, Paweł Kościelniak**

W pracy przedstawiono zastosowanie metody mikrospektrofotometrii (MSP), zarówno w zakresie UV jak i Vis do rozróżniania fragmentów włókien bawełnianych barwionych barwnikami reaktywnymi, pochodzącymi od jednego producenta. Omówiono również możliwości oceny stężenia barwnika w badanym włóknie na podstawie analizy przebiegu otrzymanych widm, a także występowanie zjawiska dichroizmu w trakcie prowadzenia badań włókien.

Wprowadzenie

Bawełna odgrywa znaczącą rolę w przemyśle włókienniczym, stanowiąc ok. 50% ogółu włókien przerabianych na świecie. Obok wełny, lnu i jedwabiu naturalnego zaliczana jest do najbardziej rozpowszechnionych włókien naturalnych stosowanych w produkcji odzieży. Jej znaczenie przemysłowe wynika z niskiego kosztu uprawy i łatwego przerobu na różnorodne produkty o wysokich walorach higienicznych, związanych z wysoką higroskopijnością, chłonnością potu oraz komfortem użytkowania [1].

Bawełna to włókno nasienne, otrzymywane z roślin o nazwie rodzajowej bawełnica, którego dojrzałe włókna zawierają ok. 94% czystej celulozy (resztę stanowią sole, białka, tłuszcze, woski oraz po-

piół). Jako naturalny surowiec roślinny charakteryzuje się znaczną zmiennością cech budowy. Podstawowe właściwości włókien takie jak długość, dojrzałość, wytrzymałość, zależą od odmiany botanicznej uprawianej bawełny oraz regionu uprawy, czyli od warunków glebowych i pogodowych, sposobu nawadniania i zbioru itp. [1, 2].

Kryminalistyczne badania mikrośladów, w tym badania włókien, opierają się na teorii sformułowanej po raz pierwszy przez Edmonda Locarda, która zakłada, że jeśli dwa obiekty stykają się ze sobą, zawsze pozostaną ślady tego kontaktu w postaci wzajemnie przeniesionego materiału, wchodzącego w skład obu obiektów [3]. A zatem, jeśli ofiara ma kontakt fizyczny ze sprawcą i powierzchnie ich odzieży ocierają się o siebie

nawzajem, wówczas fragmenty włókien wchodzących w skład nitek odzieży ofiary ulegają odłączeniu i przeniesieniu na powierzchnię odzieży sprawcy i odwrotnie [4, 5]. Identyfikacja tego rodzaju mikrośladu kryminalistycznego polega na scharakteryzowaniu jego cech budowy fizykochemicznej (barwy, długości, grubości, składu chemicznego, właściwości fluorescencyjnych) i zakwalifikowaniu go do określonej klasy włókien [4, 5]. Barwa odgrywa kluczową rolę w dalszych badaniach porównawczych fragmentów włókien stanowiących mikroślady kryminalistyczne [6]. Porównanie widm włókien stanowiących materiał dowodowy (np. ujawniony na powierzchni odzieży pokrzywdzonego) i materiał porównawczy (np. wchodzący

w skład nitek odzieży podejrzanego) dostarcza informacji pozwalającej na potwierdzenie lub odrzucenie założenia, że włókna mogą pochodzić z tego samego źródła. Porównania barwy fragmentów pojedynczych włókien w sposób nieniszczący można dokonać z wykorzystaniem mikroskopii optycznej, w tym głównie fluorescencyjnej, a także techniki mikrospektrofotometrycznej (MSP) [6]. Ostatnia z wymienionych metod jest szczególnie cenna w badaniach kryminalistycznych, gdyż spektrofotometr został w niej zestawiony z wysokiej klasy mikroskopem biologicznym, co umożliwia badanie fragmentów obiektów mikroskopowej wielkości. Sposób przygotowania próbek do badań z wykorzystaniem techniki mikrospektrofotometrycznej jest taki sam sposób jak

Przedstawiciel w Polsce Firmy IKA WERKE GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:



▪ sprzęt laboratoryjny

- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łożnie wodne, płyty, grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne

▪ sprzęt pomiarowo-analityczny

- zagniataarki, elektrolizery, termograwimetry, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO2

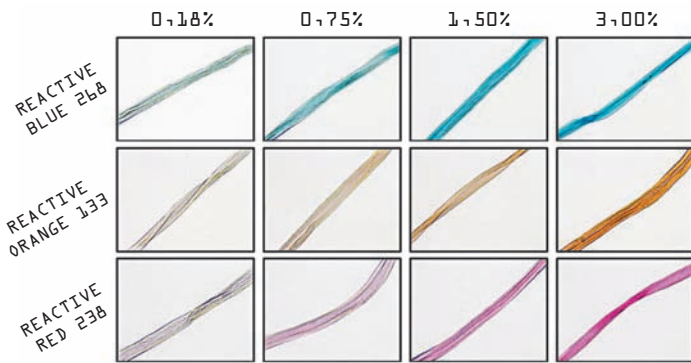
▪ sprzęt produkcyjny

- pojemnościowy - homogenizatory, turbotrony, rototrony
- przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- emulgatory - mieszalniki (o poj. of 10 - 4000 l) - dla substancji o różnej lepkości



IKA POL

02-793 Warszawa, ul. Przy Bazantarni 4/6, Biuro Obsługi Klienta: 02-886 Warszawa; ul. Rybaltów 14 tel.: 22/649 24 05; Fax: 22/ 859 14 39, email: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl, www.ika.com



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe w świetle zwykłym wybranych włókien bawełnianych barwionych barwnikami reaktywnymi w różnych stężeniach, powiększenie obiektywu 40x

w przypadku klasycznych badań mikroskopowych (szkiełka mikroskopowe i ciecz immersyjna), a pomiary można prowadzić w świetle przechodzącym, w zakresie widzialnym (Vis) i ultrafioletowym (UV). Celem zaprezentowanych badań była ocena możliwości zastosowania metody mikrospektrofotometrii, zarówno w zakresie UV jak i Vis, do rozróżniania fragmentów włókien bawełnianych barwionych barwnikami reaktywnymi.

Część eksperymentalna

Materiał badawczy stanowiły próbki tkanin wybarwione barwnikami reaktywnymi, jednoskładnikowymi, o nazwie handlowej Cibacron® (obecnie Novacron®), w różnych kombinacjach stężeń (tabela 1 oraz rys.1), firmy Ciba (obecnie BASF Schweiz AG). Pomiary prowadzono dla losowo wybranych włókien bawełnianych pochodzących zarówno z wątku, jak i osnowy tkanin. Włókna umieszczano między kwarcowymi szkiełkami mikroskopowymi: podstawowym i nakrywkowym,

używając gliceryny (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Niemcy) jako cieczy immersyjnej.

Pomiary fragmentów włókien w świetle przechodzącym, w zakresie UV-Vis (200 nm – 800 nm), zostały zarejestrowane przy użyciu mikrospektrofotometru 20/20 PV™ firmy CRAIC Technologies (na wyposażeniu Instytutu Ekspertyz Sądowych w Krakowie), w którym źródłem światła była lampa ksenonowa. Pomiary prowadzono stosując obiektyw 40x firmy Zeiss; wielkość obszaru pomiarowego wynosiła 6,0 μm x 6,0 μm, liczba skanów – 25, rozdzielczość – 2.

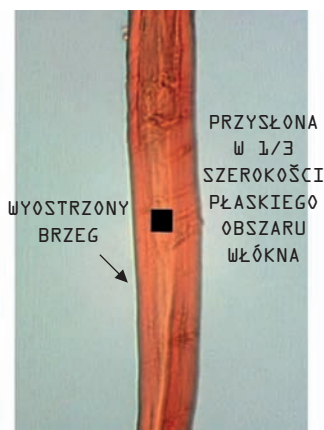
W czasie całego eksperymentu rejestrowano widma transmisyjne fragmentów włókien wykonując po 10 pomiarów dla każdego z 5 włókien reprezentujących zarówno wątek jaki i osnowę badanej tkaniny. Ze względu na fakt, iż prowadzone pomiary mikrospektrofotometryczne to pomiary jednowiązkowe, w pierwszej kolejności i przed każdym pomiarem rejestrowano widmo referencyjne z obszaru znajdującego się tuż obok badanego włókna.

Badania prowadzono zachowując w większości przypadków stałą orientację włókna względem położenia lampy (północ-południe), a miejsce pomiarowe wybierano zgodnie z zaleceniami The European Textile and Hair Group, działającej w ramach Europejskiej Sieci Laboratoriów Nauk Sądowych, której członkiem jest Instytut Ekspertyz Sądowych [7] (rys. 2). W trakcie całego eksperymentu wykonano ponad 1600 pomiarów. Aby zminimalizować efekt blaknięcia koloru badanych włókien w trakcie prowadzenia badań z wykorzystaniem światła UV odcinano dopływ światła do próbki natychmiast po zakończeniu pojedynczego pomiaru. W przypadku badań pojedynczych włókien uśrednione widmo wyznaczano z 10 pomiarów, natomiast w celu scharakteryzowania barwy całej tkaniny – z 50 pomiarów. Do obróbki otrzymanych danych/widm wykorzystano oprogramowanie CRAIC MSP Data Acquisition Software i GRAMS/AI.

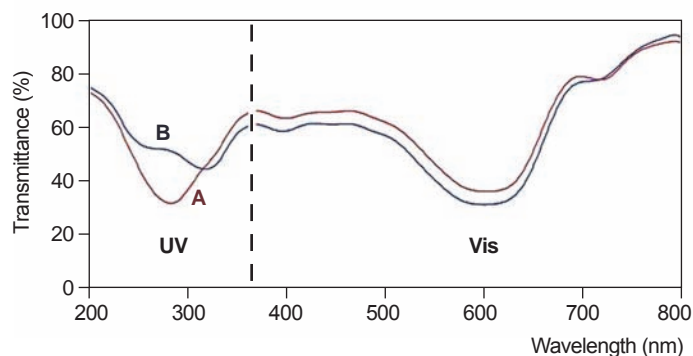
Wyniki

Wybór zakresu spektralnego przy badaniu włókien metodą MSP

Widma w zakresie widzialnym pozwoliły na rozróżnienie między sobą większości włókien stanowiących materiał badawczy. Rys. 3 przedstawia widma transmisyjne włókien barwionych barwnikami Reactive Blue 184 oraz Reactive Blue 238 zarejestrowane w zakresie UV-Vis. W tym



Rys. 2. Położenie przysłony podczas prowadzonych pomiarów MSP UV-Vis pojedynczych włókien bawełnianych



Rys. 3. Porównanie uśrednionych widm transmisyjnych w zakresie UV-Vis włókien barwionych barwnikami Reactive Blue 184 (A) i Reactive Blue 238 (B) – stęż. 3%

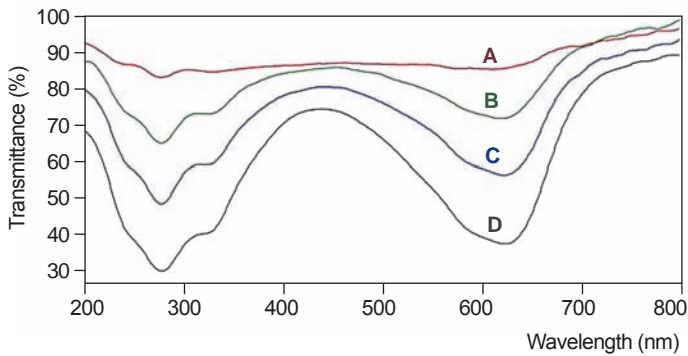
przypadku jedynie zastosowanie pełnego zakresu spektralnego pozwoliło odróżnić próbki wykazujące zbliżoną barwę. Uzyskane wyniki wskazują, że w kryminalistycznych badaniach włókien nie zawsze konieczne jest wykorzystanie pełnego zakresu spektralnego UV-Vis. Ograniczenie się jedynie do zakresu widzialnego redukuje koszty badania oraz minimalizuje ewentualny efekt blaknięcia koloru włókien pod wpływem światła UV.

Limit detekcji metody MSP

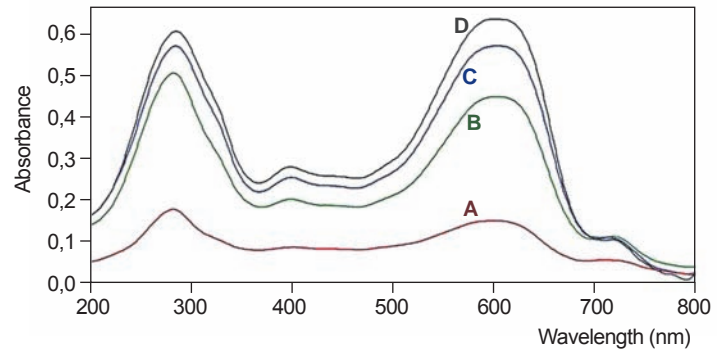
Rezultaty otrzymane dla wszystkich badanych włókien barwionych barwnikami reaktywnymi wskazują, że limit detekcji dla zastosowanej metody MSP wynosił w tym przypadku 0,18 % stężenia barwnika we włóknie. Analizując widma włókien o podanym powyżej stężeniu obserwowano wszystkie cechy widma (kształt, położenie maksimum, minimum) charakterystyczne dla zastosowanego barwnika (rys. 4).

Tabela 1. Włókna bawełniane analizowane metodą MSP UV-Vis

Włókno	Grupa barwnika	Podgrupa barwnika	Nazwa handlowa barwnika	Indeks barwy (C.I.)	Przybliżone stężenie barwnika we włóknie [%]						
					0,18	0,75	1,50	3,00	4,50	6,00	
bawełna	Reactive, Novacron® (Cibacron®)	Novacron FN®	Blue FN-R	Reactive Blue 235	✓	✓	✓	✓			
			Brilliant Blue FN-G	Reactive Blue 268	✓	✓	✓	✓			
			Navy FN-B	Reactive Blue 238		✓		✓	✓	✓	
			Red FN-2BL	Reactive Red 271	✓	✓	✓	✓			
			Red FN-R	Reactive Red 238	✓	✓	✓	✓			
			Orange FN-R	Reactive Orange 135	✓	✓	✓	✓			
		Novacron F®	Navy F-G	Reactive Blue 184		✓		✓	✓	✓	✓
			Orange F-BR	Reactive Orange 133	✓	✓	✓	✓			



Rys. 4. Porównanie widm transmisyjnych UV-Vis włókien barwionych barwnikiem Reactive Blue 235 – stęż. 0,18% (A), 0,75 % (B), 1,5% (C) i 3% (D)



Rys. 5. Porównanie widm absorpcyjnych UV-Vis włókien barwionych barwnikiem Reactive Blue 184 – stęż. 0,75% (A), 3,0 % (B), 4,5% (C) i 6,0% (D)

Zastosowanie prawa Beera w przypadku włókien
 W celu zbadania związku pomiędzy absorpcją, a stężeniem barwnika we włóknie uzyskane widma transmisyjne przekształcono na widma absorpcyjne (rys. 5).

W każdym badanym przypadku wartość absorpcji wzrosła wraz ze wzrostem stężenia barwnika we włóknie, ale zależność ta nie była wprost proporcjonalna, a zatem prawo Beera nie zostało spełnio-

ne. Zjawisko to może wynikać przede wszystkim z różnicy grubości analizowanych fragmentów pojedynczych włókien bawełnianych oraz ze sposobu rozpraszania światła we ich wnętrzu [6,7].

Efekt dichroizmu
 Aby zaobserwować efekt dichroizmu włókna analizowano nie zachowując stałej ich orientacji względem położenia lampy (rys. 6). Charakterystyczne pasma w widmie

UNI-EXPORT Instruments Polska



MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

- Skaningowe mikroskopy elektronowe: wyposażone w katodę wolframową, LaB6 lub emisję polową
- Systemy FIB, litografia elektronowa
- Systemy SEM/FIB z działem plazmowym
- Zintegrowane systemy analityczne SEM TOF-SIMS
- Stoliki specjalne
- Detektory EDS, WDS, EBSD, EBIC, CL, BSE/CL, TE
- Modernizacja starszych urządzeń SEM i EDS
- Systemy automatycznej analizy orientacji ziaren i tworzenia map fazowych metodą precesji w TEM

ANALIZA MATERIAŁÓW POROWATYCH PROSZKÓW I PIANEK

- Analizatory sorpcji gazów i par cieczy
- Pomiar powierzchni właściwej (BET) i porowatości
- Porozymetry rtęciowe do pomiaru dystrybucji wielkości porów
- Płukometry helowe do pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych i proszków
- Pomiar zawartości komórek otwartych i zamkniętych w sztywnych piankach

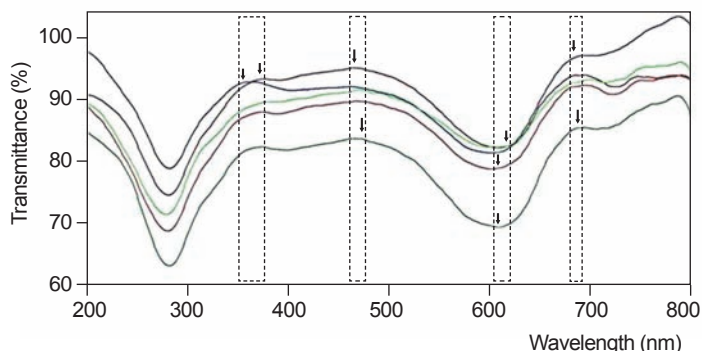
TECHNIKA PRÓŻNIOWA

- Pompy próżniowe (rotacyjne, bezolejowe typu scroll, turbomolekularne, dyfuzyjne i jonowe)
- Detektory helowe i kompletne stanowiska do testowania szczelności
- Głowice próżniowe i próżniomierze
- Kontrolery i mierniki przepływu gazów - MFC
- Spektrometry masowe, analizatory gazów: RGA, FTIR, NDIR
- Zawory i armatura próżniowa
- Dedykowane systemy próżniowe
- Regeneracja pomp próżniowych

CHARAKTERYZOWANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ZAWIESIN, EMULSJI I PIAN

- Stabilność – wykrywanie i identyfikacja wszystkich rodzajów niestabilności: smietankowanie, sedymentowanie, flokulacja, agregowanie, flotacja, demulgowanie
- Ocena właściwości lepko-sprężystych – płynięcie, smarowność, stabilność kształtu, żelowanie, czas relaksacji, stabilność

04-369 Warszawa, ul. Ludwika Kickiego 4A, lok. 50 www.uni-export.com.pl



Rys. 6. Widma transmisyjne uzyskane dla 5 różnych obszarów tego samego włókna bawełnianego barwionego barwnikiem Reactive Blue 184 – stęż. 0,75%, ilustrujące efekt dichroizmu

zostały przesunięte w kierunku wyższych (efekt batochromowy, $\Delta\lambda_{\max} < 0$) lub niższych (efekt hypsochromowy, $\Delta\lambda_{\max} > 0$) długości fal. Zaobserwowane zjawisko jest związane z chemiczną strukturą barwnika użytego w procesie barwienia.

Wnioski

Eksperymentalnie wykazano, że wszystkie tkaniny bawełniane barwione barwnikami reaktywnymi pochodzące od jednego producenta, stanowiące materiał badawczy, były rozróżnialne między sobą w oparciu o wyniki uzyskane metodą mikrospektrofotometrii, głównie w zakresie widzialnym. Limit detekcji dla tej techniki wyniósł 0,18% stężenia barwnika wewnątrz włókna. Przeprowadzone badania wykazały, że fundamentalne prawo spektroskopii – prawo Beera nie jest spełnione w przypadku włókien – wartość absorpcji nie jest wprost proporcjonalna do stężenia barwnika we włóknie.

W celu zminimalizowania efektu dichroizmu zaleca się utrzymywanie stałej orientacji

włókna względem położenia lampy podczas całego procesu prowadzenia badań.

Literatura

- [1] I. Frydrych, Bawełna – systemy i metody oceny, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
- [2] J. Skoracki, Włókna, tkaniny, stroje. Vademecum, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2005.
- [3] E. Locard, L'engueete criminelle et les methodes scientifiques, Paris 1920.
- [4] J. Wąs-Gubała, Włókno jako ślad kryminalistyczny, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków 2000.
- [5] J. Wąs-Gubała, Wpływ wybranych czynników na destrukcję włókien i wyrobów włókienniczych w aspekcie ich znaczenia w procesie sądowym, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków 2009.
- [6] F.P. Adolf, J. Dunlop, Microspectrophotometry/color measurement, w: Forensic Examination of Fibres. red: J. Robertson, M. Grieve, Taylor & Francis Ltd., London 1999.

- [7] Microspectrophotometry of Textile Fibres, w: European Textile and Hair Fibres Group best practice guidelines for the forensic examination of fibres, Bundeskriminalmat Wiesbaden, 2012 (on CD).

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Panu dr. inż. Waldemarowi Machnowskiemu z Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej za pomoc w doborze materiału badawczego.

Praca została zaprezentowana w formie posteru naukowego na konferencji „Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 4-6 czerwca 2013 r.

* mgr Róża Starczak¹, dr hab. Jolanta Wąs-Gubała², prof. dr hab. Paweł Kościelniak^{1,2} – ¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej, Kraków; ²Instytut Ekspertyz Sądowych, Zakład Kryminalistyki, Kraków