



IN MARI VIA ETIA
UNIwersytet Gdański
Wydział Chemii
Zakład Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 2

Analiza tuszu metodą chromatografii cienkowarstwowej

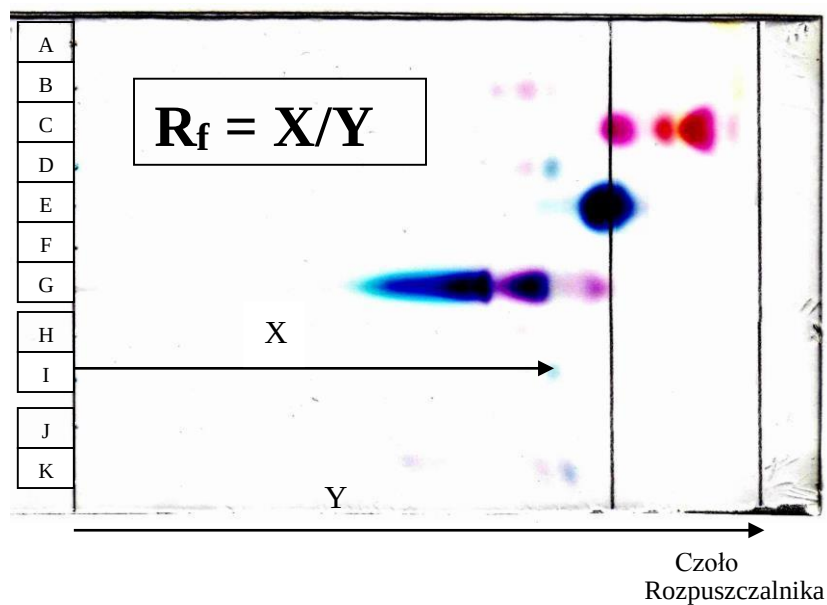
Gdańsk, 2017

I Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest analiza jakościowa tuszu użytego do napisania przykładowego dokumentu. Podczas ćwiczenia zostanie wykorzystana technika chromatografii cienkowarstwowej.

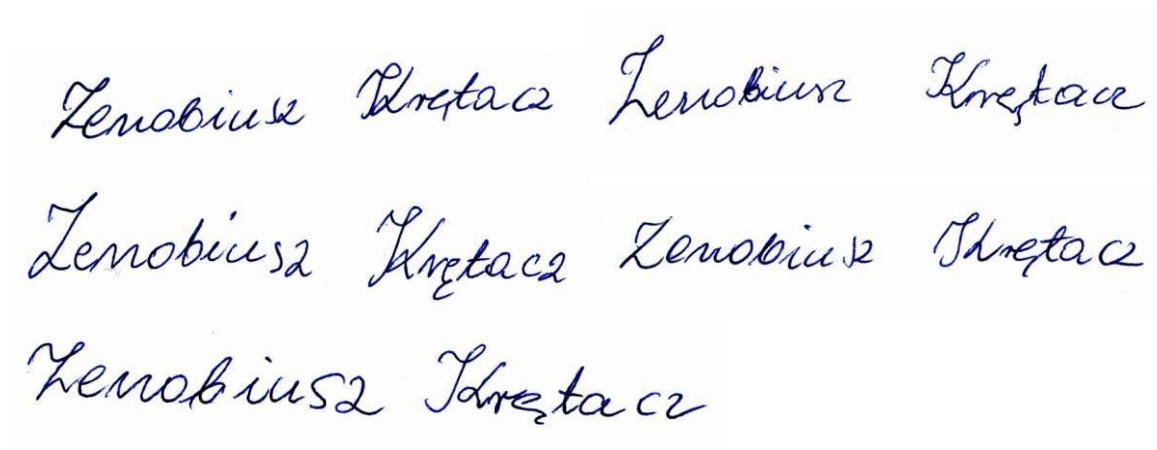
II Analiza dokumentów

Analiza tuszu jest wykonywana w laboratoriach kryminalistycznych w celu potwierdzenia lub wykluczenia autentyczności dokumentu. Wykonuje się analizy tuszu z drukarek, długopisów, pisaków czy pieczętek. Fałszerstwa dotyczą min. takich dokumentów, jak paszporty, testamenty, pełnomocnictwa, czek, świadectwa urodzenia, akty ślubu itd. Kiedyś tusz posiadał tylko jeden barwnik i potwierdzenie jego obecności było dowodem. W miarę upływu czasu producenci zaczęli wytwarzać tusze, których skład to kombinacja wielu barwników. Testom podlega skład chemiczny zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Badania te służą identyfikacji miejsca pochodzenia tuszu oraz badania jego wieku. Do roku 1950 kryminalistyka nie mogła wykorzystywać wielu technik pomiarowych. W sądzie niemiłe były widziane techniki powodujące destrukcję nawet niewielkiego fragmentu dokumentu będącego materiałem dowodowym. Dopuszczane było fotografowanie dokumentu, obserwacja pod wpływem promieniowania widzialnego, podczerwieni i ultrafioletu, czasami testy na obecność metali (miedzi, chromu). Niestety uzyskane informacje często nie były dowodami wystarczającymi do skazania lub uniewinnienia podejrzanego. We wczesnych latach 50-tych dopuszczono wykorzystanie technik destrukcyjnych zaczynając od chromatografii bibułowej. W roku 1966 Tholl po raz pierwszy sięgnął po chromatografię cienkowarstwową i nie trzeba było długo czekać by w jego ślady poszli inni naukowcy. Obecnie w laboratoriach kryminalistycznych do analizy tuszu najczęściej wykorzystuje się spektrofotometrię w zakresie widzialnym oraz UV, promieniowanie rentgenowskie, chromatografię gazową, HPLC, techniki elektroforetyczne oraz chromatografię cienkowarstwową (TLC) (Rys. 1).

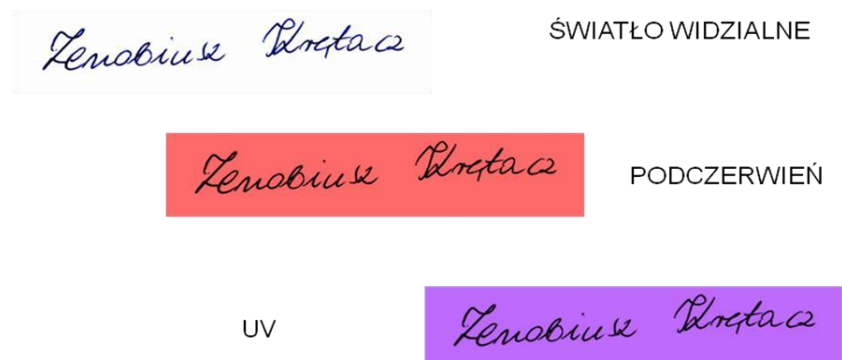


Rysunek 1. Przykładowy chromatogram TLC 11 próbek tuszu

Analiza kryminalistyczna dokumentów obejmuje analizę tuszu, papieru, druku lub pisma. Analiza pisma to badanie tuszu oraz ekspertyza grafologiczna (rozmiar liter, nachylenie w prawo lub w lewo, kąt nachylenia, wygląd linii bazowej tekstu, itp.).



Do analizy tuszu można wykorzystać:

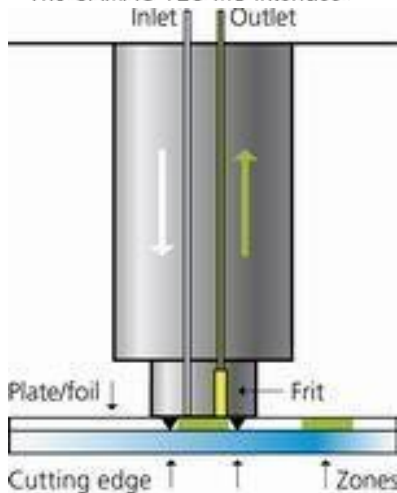


Oprócz klasycznej metody TLC, bardzo cenne jest także wykorzystanie techniki łączonej TLC-MS (połączenie chromatografii cienkowarstwowej ze spektrometrią mas).

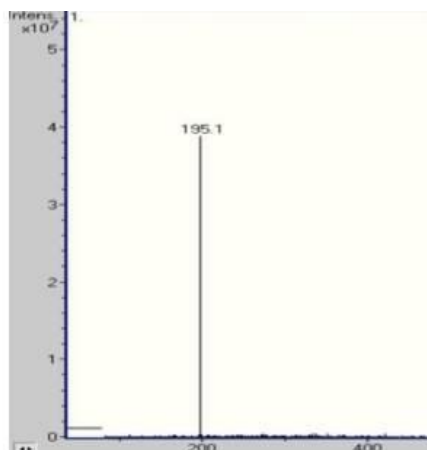
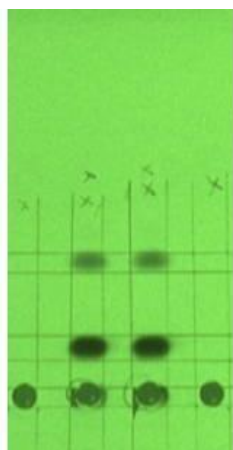
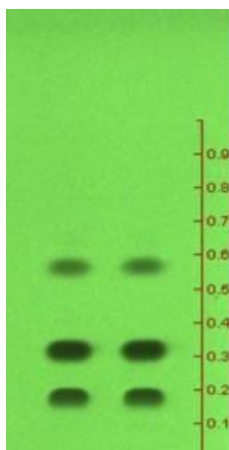
CAMAG TLC-MS_Interface.jpg



The CAMAG TLC-MS Interface



The CAMAG TLC-MS Interface (detail)



Dzięki takiemu połączeniu możliwa jest precyzyjna analiza jakościowa, gdyż oprócz współczynnika opóźnienia, który może być identyczny dla różnych substancji, otrzymujemy również widmo mas, które jednoznacznie pozwoli zidentyfikować dane substancje.

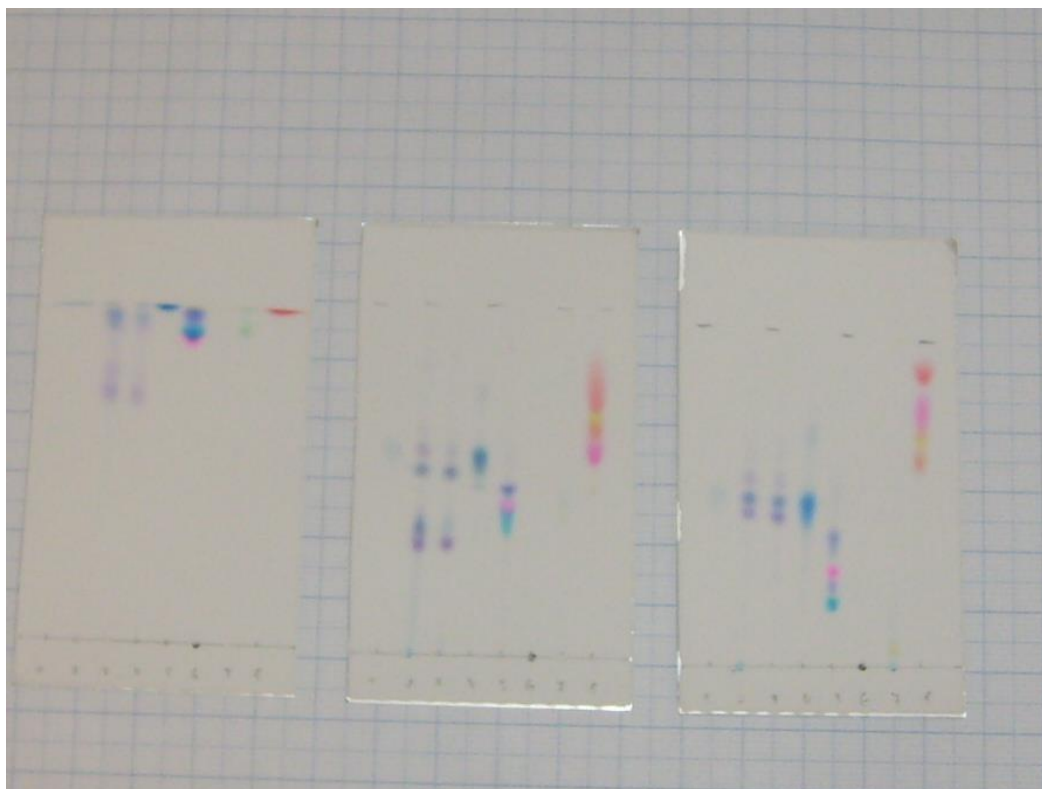
III WYKONANIE ĆWICZENIA

Należy sporządzić układ fazy ruchomej o następującym składzie:

I. octan etylu: propanol : woda : kwas octowy (30 : 25 : 10 : 1).

Do komór chromatograficznych wprowadzić niewielką ilość fazy ruchomej (ok. 3 mm od dna), zamknąć komory i kondycjonować przez kilka minut. Przygotować płytki chromatograficzne o wymiarach 4,2 x 8 cm, na których zaznaczyć ołówkiem linię startu.

Próbkę dokumentu pociąć na małe kawałki i umieścić w zagłębieniu płytki ceramicznej a następnie ekstrahować barwniki za pomocą metanolu. Na trzy płytki nanieść ekstrakt z fragmentu dokumentu oraz próbki kilku długopisów, a następnie umieścić je w komorach chromatograficznych z fazami ruchomymi. Po rozwinięciu chromatogramu wyjąć płytkę, wysuszyć i obejrzeć w świetle dziennym oraz po lampą UV.



układ I

układ II

układ III

Obliczyć wartości R_f poszczególnych składników danego tuszu i wraz z zaobserwowaną dla nich barwą wpisać do tabelki.

TUSZ 1	TUSZ 2	TUSZ 3	TUSZ n
Zielony 0,7			
Żółty 0,8			
itd.			

IV Opracowanie wyników

- obliczyć wartości R_f widocznych na chromatogramach substancji;
- zinterpretować otrzymane wyniki (zidentyfikować długopis wykorzystany do napisania użytego do badań dokumentu);

Przedstawić opis wykonanych ćwiczeń wraz z uzyskanymi wynikami.

Opisać warunki przeprowadzonych analiz chromatograficznych.

Załączyć chromatogramy TLC próbki tuszu wyizolowanego z dokumentu (materiał dowodowy) oraz próbek tuszu pochodzącego z różnych długopisów wraz z obliczonymi wartościami R_f (dla wszystkich zastosowanych układów rozwijających).

Przedstawić dyskusję wyników i wnioski.

SPRZĘT I SZKŁO LABORATORYJNE

- płytki ceramiczne z wgłębieniami
- płytki do TLC - żel krzemionkowy Silica Gel 60 (Merck)
- komory chromatograficzne
- ołówek - linijka

- nożyczki
- szklane kapilary
- pipetki Pasteur'a
- lampa UV

ODCZYNNIKI

- metanol
- etanol
- octan etylu
- n-propanol
- kwas octowy
- woda destylowana

6. Literatura

1. F.A. Morsy; S.E. EI-shebiny; M. Awadalla, *Forensic Science Journal*, 2005, 4, 1-13.
2. Vogt, C.; Becker, A.; Vogt, J. "Investigation of Ball Point Pen Inks by Capillary Electrophoresis (CE) with UV/Vis Absorbance and Laser Induced Fluorescence Detection and Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)" *J. Forensic Sci.* 1999, 44, 819-831.
3. <http://www.reachoutmichigan.org/funexperiments/quick/csustan/mrsketch.htm>
4. www.isisvan.org/v2/includes/download.php?file=chromat/tlc/InkviaPaper.doc
5. <http://www.camag.com/v/products/tlc-ms/>