



## APPLICATION OF COMBINED $\mu$ -RAMAN AND $\mu$ -XRF SPECTROMETER IN EXAMINATION OF CRIMINALISTIC TRACES

Janina ZIĘBA-PALUS, Rafał BORUSIEWICZ, Marcin KUNICKI

*Institute of Forensic Research, Krakow*

### Abstract

Micro-Raman and micro-XRF spectroscopy combined in one apparatus (PRAXIS) were applied to the examination of test paint fragments and inks on paper in order to evaluate the usefulness of the instrument for criminalistic purposes. The results suggest that identification of at least the main pigments should be feasible by  $\mu$ -Raman spectroscopy and the presence of identified pigments was confirmed by  $\mu$ -XRF spectroscopy. So, the conclusion is that the PRAXIS apparatus could be successfully used in common casework.

### Key words

Forensic analysis; Automobile paints; Inks; Raman spectroscopy;  $\mu$ -XRF.

*Received 20 December 2006; accepted 2 February 2007*

### 1. Introduction

Physicochemical investigations of such criminalistic traces as paint microsamples (microchips, attrition on fabric) and inks in documents in terms of their chemical composition are especially difficult. The reason is that the samples are often very small (thin) and, in addition, it is not usually possible to separate them entirely from the base. The preferred analytical tool in such cases is microtechniques that are non-destructive of the examined samples and may be used in situ.

Among various analytical methods, Raman spectroscopy, due to its non-destructive nature, has real potential as an analytical tool for forensic examinations of traces. It has recently been used as a method effectively providing information about pigments in car paint samples [2, 5, 10] and to differentiate inks directly on documents [1, 3, 4, 7]. However, in some cases the interpretation of spectra obtained may be difficult. These difficulties are mainly linked to the in-

tense background signal attributed to fluorescence effects. Strong fluorescence produced by paint or ink components may overwhelm the weaker Raman scattering peaks. In the face of these difficulties, information gained by the Raman spectrometry method should be supplemented by other analytical data, e.g. obtained by the XRF method.

X-ray fluorescence spectrometry as an analytical technique which nondestructively examines the elemental contents of a small sample and provides information about pigments and fillers is more sensitive to higher atomic weight elements than SEM/EDX. Nevertheless, the depth of X-ray penetration as well as the beam diameter influence results obtained for multi-layer materials. However, the recently applied TXRF technique as well as confocal  $\mu$ -XRF are useful in layer profiling of paint samples and laminates [8, 9]. As regards inks investigations, the fingerprint model was recently developed in order to discriminate between different iron-gall inks used in the production of

historical manuscripts by means of micro-XRF analysis, which takes interference from the paper background and diffusion of the ink into the paper into account [6].

Taking into account that both methods – Raman and XRF spectrometry – are considered as very useful and complementary analytical tools in forensic examinations, efforts have been made within the European project<sup>1</sup> to combine them in the form of a single apparatus (named PRAXIS). Two prototypes were built and special software was prepared to use with the instrument. PRAXIS was tested and its usefulness in the examination of cultural heritage (museum relics) and criminalistic traces was demonstrated. The role of the Institute of Forensic Research in the project was to assess the usefulness of PRAXIS apparatus in analysis of multilayer paint chips and modern inks. So, a set of 10 multilayer paint samples originating from different paint coatings as well as 70 blue, red and black inks originating from ballpoint pens and gel pens of various brands were examined. The results obtained showed that application of two non-destructive analysis methods in one instrument is very useful for the investigation of such criminalistic traces [11].

In this paper, application of the PRAXIS apparatus to examination of inter- and intralaboratory test samples of paint and ink was demonstrated. The tests had been designed in such a way that the examinations performed on the test samples would be as similar as possible to ones carried out in the solving of (real) forensic identification problems. The scenarios simulated situations found in our normal casework.

## 2. Methods

Measurements were performed using a PRAXIS prototype and by the use of equipment routinely applied in criminalistic examination of paints and inks. PRAXIS enables the determination of all elements heavier than Mg ( $Z = 12$ ) with the help of X-ray fluorescence and additionally the analysis of complex molecules by Raman spectroscopy. The apparatus consists of two parts, i.e. a Raman spectrometer (Jobin Yvon, France) with 633 nm laser excitation and a fibre optic connection of the measuring head to the spectrometer, resolution of approximately  $3 \text{ cm}^{-1}$  and also an energy dispersive micro-beam X-ray fluorescence spectrometer (IFG, Germany) with a fine focus X-ray tube (max. 50 kV, 30 W), a polycapillary optics with spot

size of approx.  $30 \text{ }\mu\text{m}$  and a drift chamber detector with a sensitive area of  $5 \text{ mm}^2$  with energy resolution of  $< 140 \text{ eV}$ .

The paint samples were also examined by methods routinely applied in forensic labs i.e. optical microscopy and infrared spectrometry, using the following equipment:

- SMZ-U stereomicroscope and Labophot 2 fluorescence microscope, Nikon, Japan;
- FTS 40A infrared spectrometer + UMA 500 microscope, BioRad/Digilab USA.

The ink samples were also compared by non-destructive methods normally applied in questioned document examinations, in the course of which the following apparatuses were used:

- a stereomicroscope manufactured by Leica, Heerbrugg, equipped with a JVC video camera, with illumination of documents by white light, shone from various angles and using various magnifications – up to  $100\times$ ;
- a VSC 2000 HR spectral comparator manufactured by Foster + Freeman, enabling analysis of documents in ultraviolet light of 254 nm and 365 nm wavelength and also in the range from 380 nm to 1000 nm of electromagnetic radiation, which allows observation of the absorption and luminescence of the electromagnetic radiation by components of the inks;
- Raman spectroscopy FORAM 685-2 by Foster + Freeman, equipped with a monochromatic laser of 685 nm wavelength.

## 3. Results

### 3.1. Test 1 – Paint examination

#### 3.1.1. Scenario

Police were investigating two hit and run incidents involving a parked car and a mail box that had occurred on the same day in the same neighbourhood. Investigators had recovered red metallic paint chips from the parked car and the mail box. A few days later, a car matching the general description of the suspect vehicle was brought to a nearby repair shop and investigators took a known sample of paint from the damaged right front fender of this car. The Police requested that the questioned paint chips recovered from the parked car and the mail box be examined to determine if either could have come from the damaged area of the suspect vehicle.

<sup>1</sup> EU project no. G6RD-CT-2001-00602, coordinated by Prof. Koen Janssens from Antwerp University.

### 3.1.2. Examinations

Three fragments of red paint coating described below constituted the examined materials:

- sample 1 – paint from the suspect vehicle;
- sample 2 – paint from the parked car;
- sample 3 – paint from the mail box.

These materials were examined using optical microscopes, an infrared spectrometer and the PRAXIS prototype.

As a result of microscopic examinations it was established that each paint sample was made up of 4 layers differing in colour: layer 1 (external) was colourless; below this, layer 2 contained multi-coloured grains of pigment dispersed in a colourless polymer matrix; layer no 3 was grey; and layer No. 4 was dark grey.

The chemical composition of the binder of each of the layers was determined by the IR microspectrometry method. It was consistent for corresponding layers in all the studied paint samples. Thus, the main component (in all the samples) of layer No. 1 was urethane resin, of layer No. 2 – melamine alkyd resin and polyurethane resin, of layers No. 3 and 4 – alkyd melamine resin.

The pigment composition was determined using the PRAXIS prototype by Raman and XRF spectrometry. It was consistent for layers No. 1, 2 and 4 in all studied samples. Thus:

- layer 1 did not contain pigments;
- in layer No. 2, Fe, Ti > Cr, Ca were detected. Bands originating from rutile were visible in Raman spectra;

- layer No. 4 of all paint samples contained Ti > Ca, Si, Fe. Bands of rutile and carbonates were present in Raman spectra, and on the basis of IR spectra, besides TiO<sub>2</sub> and carbonates, talc was also identified.

However, differences in pigment composition of layer no 3 were observed, namely: in XRF spectra of both samples (No. 1 and 2), Ti and Fe bands were visible (Figure 2), and in Raman spectra – rutile (Figure 1), whilst in the IR spectra of the third sample, besides TiO<sub>2</sub>, talc was also present (Figure 3). In the XRF spectrum of sample 3, peaks of Si and Ca as well as a larger amount of Fe could be observed.

So, in samples 1 and 2, only TiO<sub>2</sub> was present, while sample 3 also contained (besides TiO<sub>2</sub>) talc. In Raman and IR spectra (shape and intensity of bands in the range 1050–1600 cm<sup>-1</sup>) of examined samples, small differences in polymer binder were also observed (Figure 1 – bands at about 2200 and 740 cm<sup>-1</sup> – marked with arrows).

On the basis of the obtained results of analyses, the following answer was given to the question posed by the police:

“Paint sample No. 3, originating from the mail box differs from the remaining samples in terms of pigment composition of the third layer. The matching chemical composition of all layers in samples 1 and 2 indicates that the sample of paint secured from the parked car (sample 2) may originate from the damaged car belonging to the suspect (sample 1), and thus that these samples previously constituted one (the same) paint coating”.

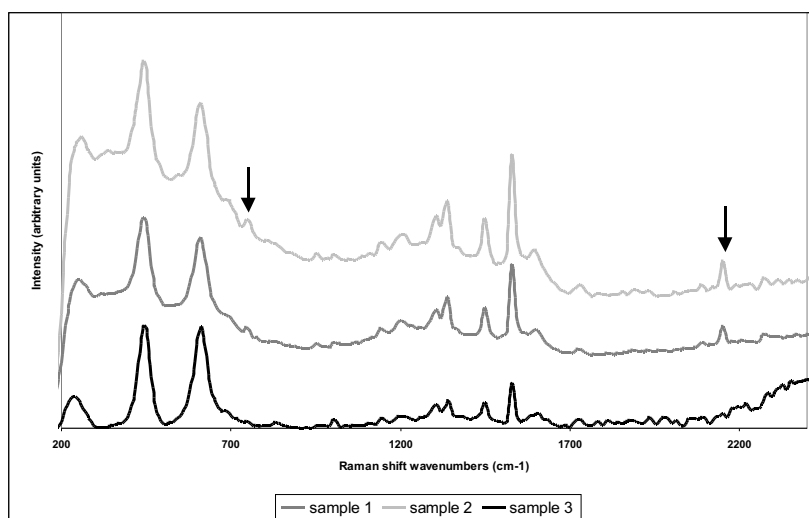


Fig. 1. Raman spectra of layer no. 3 in examined samples.

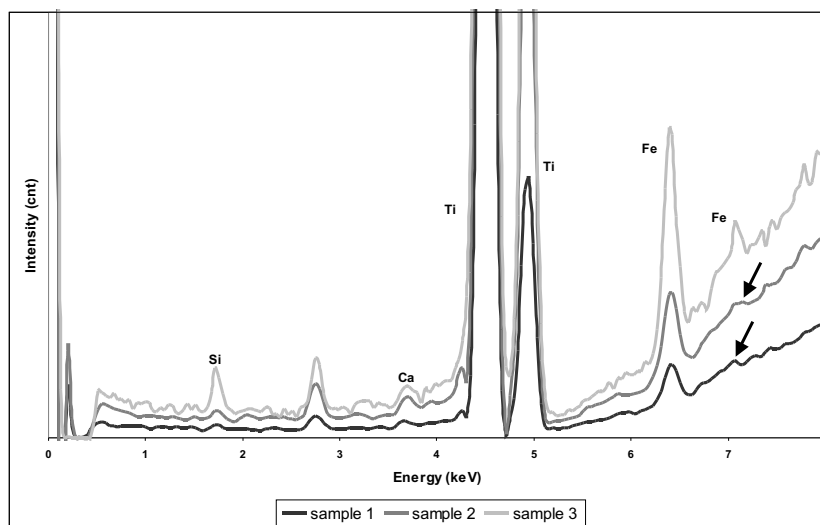


Fig. 2. XRF spectra of layer no. 3 in examined samples.

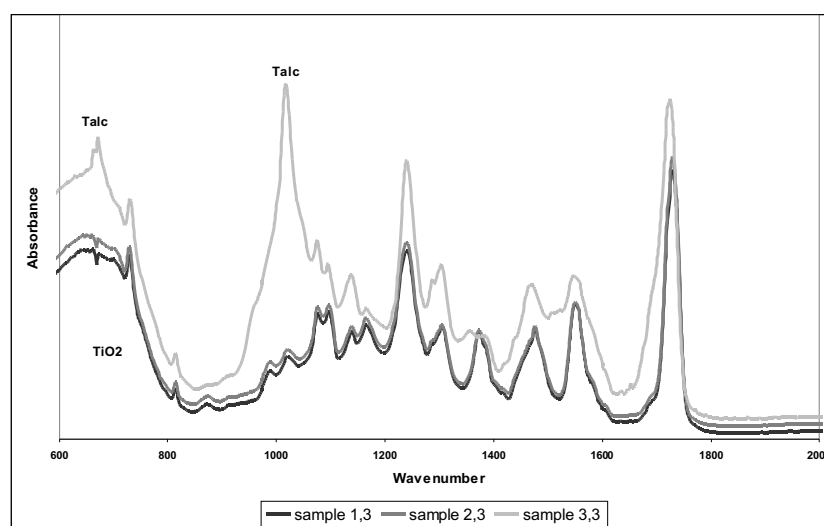


Fig. 3. IR spectra of layer no. 3 in examined samples.

## 3.2. Test 2 – Ink examination

### 3.2.1. Scenario

The subject of the examination was handwritten entries and the signature “Maksymilian Obrzut” appearing on a PKO BP Bank cheque, number 00004877050.

The document described above was submitted for investigation in order to establish:

- whether the evidential cheque had been altered in any way;
- whether the entries and signatures on the investigated (evidential) cheque were written using the same writing material.

### 3.2.2. Examinations

The evidential cheque was subjected to detailed analysis that did not damage it, i.e. by the use of an optical microscope, VSC spectral comparator, FORAM 685-2 spectrometer and PRAXIS prototype.

As a result of observations carried out in white, infrared and ultraviolet light, it was ascertained that there were no traces on the evidential document indicating erasing of handwriting.

As a result of detailed microscopic observations, it was ascertained that particular handwriting fragments and the signature were executed with a ballpoint pen using blue ballpoint pen ink.

During analysis of properties of studied handwriting fragments in terms of absorption and emission of

light, definite differences were ascertained between them. These observations were confirmed by analysis of Raman spectra obtained using FORAM 685-2 and PRAXIS apparatuses. And thus:

- in the word “czterysta” (four hundred), it was ascertained that “cztery” (four) and the last element in the letter “a” were written using ink (ink No. I) which had different physicochemical properties from the ink that was used to write the letters “st” and the oval in the letter “a” and also the word “tysięcy” (thousand) (ink No. II);
- in the numerical entry “400000” the first digit was changed from “1” to “4”;
- the ink used to change “1” to “4” is characterised by the same properties as the ink with which the letters “cztery” (four) and the last element in the letter “a” were written – (ink No. I);
- the ink used to write the original numerical entry “100000” has the same properties as the ink used to write the letters “sto” (hundred) and the word “tysięcy” (thousand) – (ink No. II)

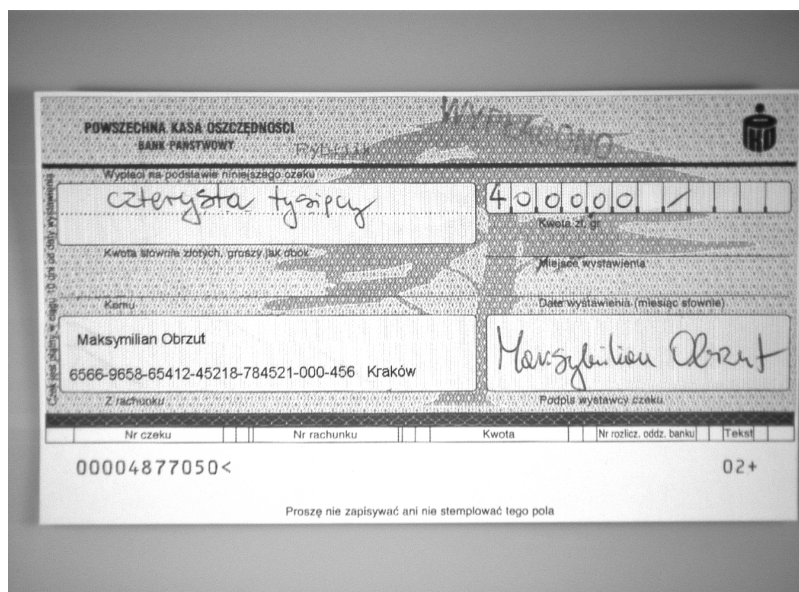


Fig. 4. Evidential cheque in white light.

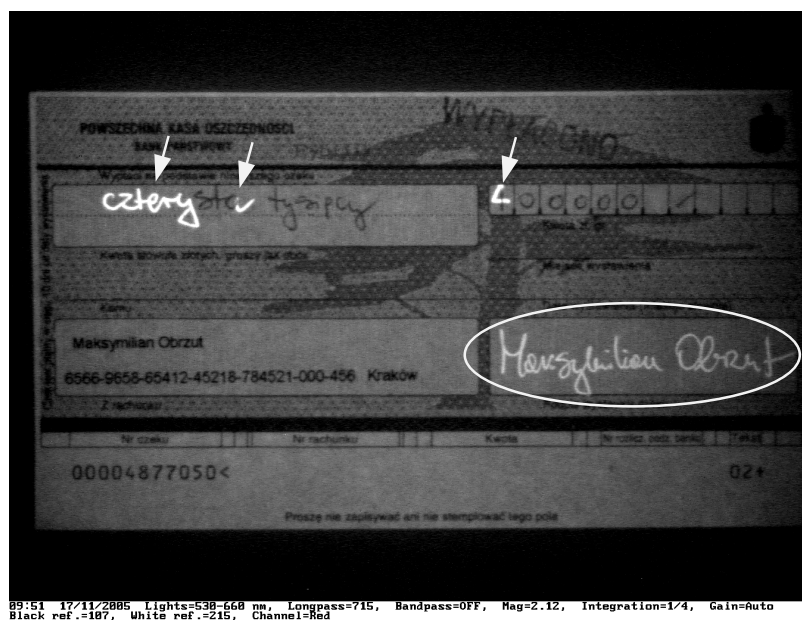


Fig. 5 a. Evidential cheque in IR light.

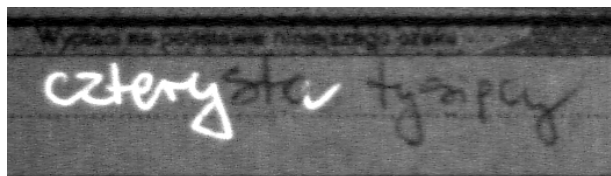


Fig. 5 b. Alteration in word "czteryście".



Fig. 5 c. Alteration in numeral "4".

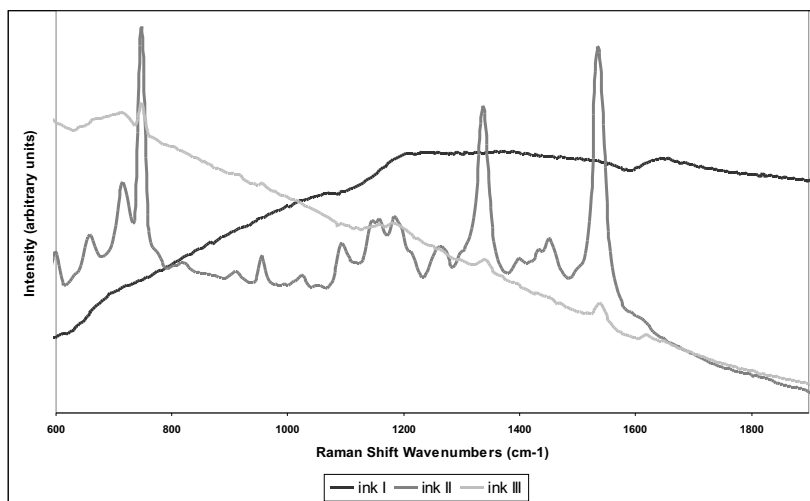


Fig. 6. Raman spectra obtained using FORAM 685-2.

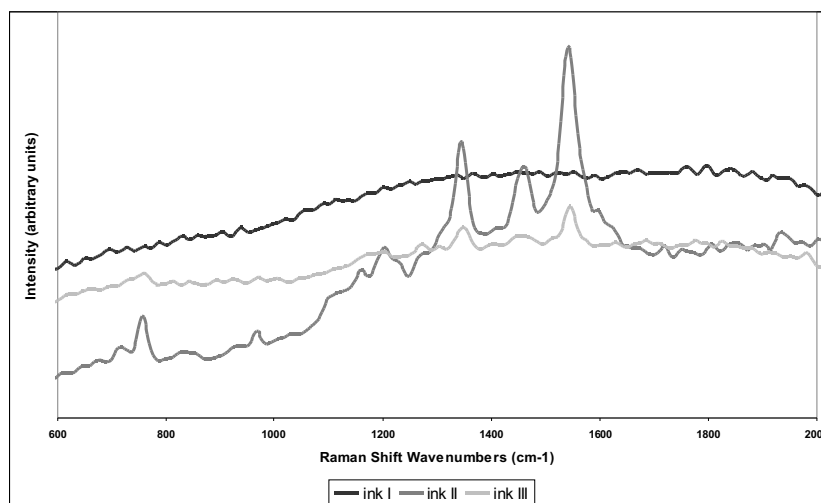


Fig. 7. Raman spectra obtained using PRAXIS.

The ink used to execute the signature (ink No. III) is characterised by completely different properties from the two inks which were used to write the words and numbers described above.

As already mentioned above, analysis of Raman spectra obtained using FORAM 685-2 and PRAXIS apparatuses confirmed the optical analyses.

The results obtained in this expert study allow us to draw the following conclusions:

- the evidential cheque was altered – the number "100000" originally written was changed to the number "400000";
- in total, three different ballpoint pen inks were used to write the entries appearing on the cheque.

#### 4. Conclusions

The combination of both techniques, i.e. Raman and XRF spectroscopy, in one apparatus, PRAXIS, offers forensic experts a tool for examining paint and ink samples in normal case work and enables them to perform a non-destructive analysis of very small paint samples as well as ink lines on a document.

The experiments can be performed without prior sample preparation. However, the relatively big spot size of the X-ray beam could make it impossible in some cases to measure the XRF spectrum of a thin paint layer. So, the sample should be isolated before measurements. Similarly, for ink samples the influence of paper on XRF spectra obtained has to be taken into account. Nevertheless, the PRAXIS apparatus was very useful in criminalistic investigations.

amination of forensic samples, *Forensic Science International* 2007 [on line].

#### References

1. Anderman T., Raman spectroscopy of ink on paper, *Problems of Forensic Sciences* 2001, 46, 335–344.
2. Buzzini P., Massonnet G., A market study of green paints by FTIR and Raman spectroscopy, *Science and Justice* 2004, 3, 123–131.
3. Fabiańska E., Trzcińska B. M., Differentiation of ballpoint and liquid inks a comparison method in use, *Problems of Forensic Sciences* 2001, 46, 383–400.
4. Kunicki M., Differentiating blue ballpoint pen inks, *Problems of Forensic Sciences* 2002, 51, 56–70.
5. Kuptsov A. H., Applications of Fourier transform Raman spectroscopy in forensic science, *Journal of Forensic Sciences* 1994, 39, 305–318.
6. Malzer W., Hahn O., Kanngiesser B., A fingerprint model for inhomogeneous ink-paper systems measured with micro-X-ray fluorescence analysis, *X-ray Spectrometry* 2004, 33, 229–233.
7. Mania J., Trzcińska B. M., Kunicki M. [et al.], Comparison of the CE method with FTIR and Raman spectrometry in the field of forensic ink analysis, *Forensic Science International* 2003, 136, suppl.1, 75.
8. Misra N., Singh Mudher K. D., Total reflection X-ray fluorescence: a technique for trace element analysis in materials, *Progress in Crystal Growth and Characterisation of Materials* 2002, 65–74.
9. Smit Z., Janssens K., Proost K. [et al.], Confocal  $\mu$ -XRF depth analysis of paint layers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2004, B 219/220, 35–40.
10. Zięba-Palus J., Borusiewicz R., Examination of multi-layer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes, *Journal of Molecular Structure* 2006, 792/793, 286–292.
11. Zięba-Palus J., Borusiewicz R., Kunicki M., PRAXIS – combined  $\mu$ -Raman and  $\mu$ -XRF spectrometers in the ex-

---

#### Corresponding author

Janina Zięba-Palus  
Instytut Ekspertyz Sądowych  
ul. Westerplatte 9  
PL 31-033 Kraków  
e-mail: jzieba@ies.krakow.pl

---

## ZASTOSOWANIE POŁĄCZONYCH $\mu$ -SPEKTROMETRÓW RAMANA I XRF W BADANIU ŚLADÓW KRYMINALISTYCZNYCH

### 1. Wprowadzenie

Badania fizykochemiczne pod kątem składu chemicznego takich śladów kryminalistycznych, jak próbki lakierów (mikroodłamki, otarcia na tkaninach) oraz atramenty<sup>1</sup> na dokumentach, są wyjątkowo trudne. Przyczyną tych trudności jest fakt, że próbki dostępne badaniom są często bardzo małe (cienkie), a ponadto zwykle nie jest możliwe całkowite ich oddzielenie od matrycy (podłoża). Preferowanymi narzędziami analitycznymi w takich przypadkach są mikrotechniki, które nie niszczą badanych próbek i mogą być użyte *in situ*.

Spośród różnych metod analitycznych szczególnie cennym narzędziem analitycznym w kryminalistycznych badaniach śladów jest spektroskopia Ramana ze względu na jej nieniszczący charakter. W ostatnim czasie została ona zastosowana jako metoda dostarczająca informacji o składzie pigmentowym próbek lakierów samochodowych [2, 5, 10] oraz do rozróżniania atramentów bezpośrednio w linii pisma na dokumentach [1, 3, 4, 7]. Jednak w niektórych przypadkach interpretacja otrzymanych widm może być trudna. Trudności te są głównie związane z intensywnością sygnału przypisywaną efektowi fluorescencji. Silna fluorescencja niektórych składników lakieru lub atramentu może przysłaniać znacznie słabsze piki rozpraszania Ramana. Wobec tych trudności, informacje uzyskane za pomocą metody spektrometrii Ramana powinny być uzupełniane o inne dane analityczne, np. otrzymane metodą XRF.

Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej jako technika analityczna, która bada w sposób nieniszczący skład pierwiastkowy małej próbki i dostarcza informacji o pigmentach i wypełniaczach, jest bardziej czuła w stosunku do pierwiastków o wyższych masach atomowych niż metoda SEM/EDX. Niemniej jednak głębokość penetracji promieni rentgenowskich w badaną próbkę oraz średnica wiązki wpływają na wyniki otrzymane dla materiałów wielowarstwowych. Ostatnio zastosowane techniki TXRF oraz konfokalnej  $\mu$ -XRF okazały się użyteczne w profilowaniu warstw próbek lakierów i laminatów [8, 9]. W zakresie badania atramentów opracowano ostatnio model umożliwiający rozróżnienie atramentów żelazowo-galusowych stosowanych w dawnych rękopisach za pomocą analizy  $\mu$ -XRF, która bierze pod uwagę wpływ papieru i dyfuzję atramentu w głąb papieru [6].

Biorąc pod uwagę, że obie metody – spektrometria Ramana i XRF – są uważane za bardzo użyteczne i uzupełniające się narzędzia analityczne w sądowych badaniach kryminalistycznych, w ramach projektu europejskiego<sup>2</sup> postanowiono skonstruować jedno urządzenie wykorzystujące te metody (nazwane PRAXIS). Zbudowane zostały dwa jego prototypy i opracowano specjalne oprogramowanie sterujące przyrządem. Aparat PRAXIS został przetestowany i wykazano jego przydatność w badaniu dziedzictwa kulturowego (muzealnictwie) i w kryminalistycznym badaniu śladów. Rolą pracowników Instytutu Ekspertyz Sądowych w projekcie była ocena użyteczności aparatu PRAXIS w analizie odprysków wielowarstwowych powłok lakierowych i współczesnych atramentów. Badaniom poddano zbiór 10 próbek lakierów wielowarstwowych pochodzących z różnych samochodowych powłok lakierowych oraz 70 niebieskich, czerwonych i czarnych past długopisowych i żeli różnych marek. Uzyskane wyniki wskazały, że zastosowanie dwóch nieniszczących metod analizy w jednym urządzeniu jest bardzo użyteczne w badaniu tego typu śladów kryminalistycznych [11].

W niniejszym artykule przedstawiono zastosowanie aparatu PRAXIS do badania próbek lakierów i atramentów w ramach testów wewnątrz- i międzylaboratoryjnych. Rodzaje testów zostały tak dobrane, aby wykonać badania w sposób możliwie zbliżony do badań identyfikacyjnych prowadzonych dla celów sądowych. Scenariusze odpowiadały sytuacjom spotykanym w praktyce.

### 2. Metody

Pomiary zostały wykonywane przy użyciu prototypu aparatu PRAXIS oraz wyposażenia rutynowo stosowanego w kryminalistycznym badaniu lakierów i atramentów. PRAXIS umożliwia oznaczenie wszystkich pierwiastków cięższych niż Mg ( $Z = 12$ ) za pomocą fluorescencji rentgenowskiej oraz dodatkowo analizę złożonych cząsteczek metodą spektroskopii Ramana. Aparat składa się z dwóch części, tj. spektrometru Ramana (Jobin Yvon, Francja) z laserem wzbudzającym 633 nm o rozdzielczości w przybliżeniu  $3 \text{ cm}^{-1}$  połączonego światłowodowym łącznikiem ze spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (IFG, Niemcy), który umożliwia precyzyjne skupienie promieni rentgenowskich na badanej próbce (maksimum 50 kV, 30 W), o wielkości

<sup>1</sup> Atramenty w rozumieniu różnych materiałów pisarskich.

<sup>2</sup> Projekt UE nr G6RD-CT-2001-00602, koordynowany przez prof. Koena Janssens z Uniwersytetu w Antwerpii.



plamki pomiarowej około 30  $\mu\text{m}$  i z detektorem o rozdzielczości energii  $< 140 \text{ eV}$ .

Próbki lakierów zostały również poddane badaniom za pomocą metod stosowanych rutynowo w kryminalistycznych laboratoriach sądowych, tj. za pomocą mikroskopii optycznej i spektrometrii w podczerwieni z użyciem następującego wyposażenia:

- mikroskop stereoskopowy SMZ-U (Carl Zeiss Jena, Niemcy) i mikroskop fluorescencyjny Labophot 2 (Nikon, Japonia);
- spektrometr podczerwieni FTS 40Pro + mikroskop UMA 500 (BioRad/Digilab, Stany Zjednoczone).

Próbki past długopisowych zostały porównane za pomocą metod nieniszczących, rutynowo stosowanych w badaniu dokumentów, w ramach których użyto następujących aparatów:

- mikroskopu stereoskopowego wyprodukowanego przez firmę Leica (Heerbrugg, Szwajcaria) wyposażonego w kamerę wideo JVC, z oświetlaniem dokumentów światłem białym świecącym pod różnymi kątami oraz z użyciem różnych powiększeń – aż do 100 $\times$ ;
- komparatora spektralnego VSC 2000 HR wyprodukowanego przez firmę Foster + Freeman, umożliwiającego analizę dokumentów w świetle ultrafioletowym o długości fali 254 nm i 365 nm, jak również w zakresie promieniowania elektromagnetycznego od 380 nm do 1000 nm, co pozwala na obserwację absorpcji i luminescencji promieniowania elektromagnetycznego składników atramentów;
- spektroskopu Ramana FORAM 685-2 firmy Foster + Freeman wyposażonego w laser monochromatyczny o długości fali 685 nm.

### 3. Wyniki

#### 3.1. Test 1 – Badanie lakierów

##### 3.1.1. Scenariusz

Policja badała dwa zdarzenia dotyczące ucieczki z miejsca wypadku sprawców kolizji z zaparkowanym samochodem oraz ze skrzynką pocztową, które miały miejsce w ten sam dzień w tej samej okolicy. Prowadzący śledztwo zabezpieczyli okruchy czerwonego lakieru typu „metalik” z miejsc uszkodzenia zaparkowanego samochodu i skrzynki pocztowej. Kilka dni później samochód odpowiadający ogólnemu opisowi pojazdu osoby podejrzanej został oddany w celu naprawy do pobliskiego warsztatu samochodowego. Policjanci pobrali próbkę lakieru z uszkodzonej prawej części przedniego zderzaka tego pojazdu. Policja zleciła ustalenie, czy okruchy lakieru zabezpieczone z zaparkowanego samochodu i skrzy-

ni pocztowej mogły pochodzić z uszkodzonego pojazdu podejrzanego.

##### 3.1.2. Badania

Trzy fragmenty powłoki czerwonego lakieru, opisane poniżej, stanowiły badany materiał:

- próbka nr 1 – lakier z podejrzanego pojazdu;
- próbka nr 2 – lakier z zaparkowanego samochodu;
- próbka nr 3 – lakier ze skrzynki pocztowej.

Wymienione materiały zostały poddane badaniom za pomocą mikroskopów optycznych, spektrometru w podczerwieni i aparatu PRAXIS.

W wyniku badań mikroskopowych ustalono, że każda próbka lakieru składa się z 4 warstw różniących się kolorem: warstwa nr 1 (zewnątrzna) była bezbarwna; warstwa nr 2, leżąca pod nią, zawierała wielobarwne ziarna pigmentu rozproszone w bezbarwnej matrycy polimerowej; warstwa nr 3 była szara, a warstwa nr 4 ciemnoszara.

Skład chemiczny spoiwa każdej z warstw został wyznaczony za pomocą metody mikrospektrometrii IR. Był on zgodny dla poszczególnych warstw we wszystkich badanych próbkach lakieru. Głównym składnikiem (we wszystkich próbkach) warstwy nr 1 była żywica uretanowa, warstwy nr 2 – żywica alkidowo-melaminowa i żywica poliuretanowa, warstwy nr 3 i 4 – żywica alkidowo-melaminowa.

Skład pigmentów został wyznaczony przy użyciu prototypu aparatu PRAXIS metodą spektrometrii Ramana i XRF. Skład ten był zgodny dla warstw nr 1, 2 i 4 we wszystkich badanych próbkach. I tak:

- warstwa 1 nie zawierała pigmentów;
- w warstwie nr 2 wykryto Fe, Ti  $>$  Cr, Ca. W widmie Ramana były widoczne pasma pochodzące z rutylu ( $\text{TiO}_2$ );
- warstwa nr 4 wszystkich próbek lakierów zawierała Ti  $>$  Ca, Si, Fe. W widmie Ramana były obecne pasma rutylu i węglanów, a na podstawie widm IR, oprócz  $\text{TiO}_2$  i węglanów, zidentyfikowany został również talk.

Zaobserwowano różnice w składzie pigmentowym warstwy nr 3, a mianowicie: w widmie XRF obu próbek (nr 1 i 2) były widoczne pasma Ti i Fe (rycina 2), w widmie Ramana – rutyl (rycina 1), natomiast w widmie IR trzeciej próbki, oprócz  $\text{TiO}_2$ , obecny był też talk (rycina 3). W widmie XRF próbki 3 można było zaobserwować piki Si i Ca oraz duże ilości Fe.

W próbkach 1 i 2 obecny był tylko  $\text{TiO}_2$ , natomiast próbka 3 zawierała też (oprócz  $\text{TiO}_2$ ) talk. W widmach Ramana i IR badanych próbek (kształt i intensywność pasm w zakresie  $1050\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ) zostały zaobserwowane również niewielkie różnice w składzie spoiwa polimerowego (rycina 1 – pasma przy około  $2200$  i  $740 \text{ cm}^{-1}$  – oznaczono strzałkami).

Na podstawie otrzymanych wyników analiz udzielono następującej odpowiedzi na pytania postawione przez policję: „Próbka lakieru nr 3, pochodząca ze skrzynki pocztowej, różni się od pozostałych próbek składem pigmentowym trzeciej warstwy. Zgodność składu chemicznego wszystkich warstw w próbkach 1 i 2 wskazuje, że próbka lakieru zabezpieczona z zaparkowanego samochodu (próbka 2) może pochodzić z uszkodzonego samochodu należącego do podejrzanego (próbka 1) oraz że te próbki tworzyły pierwotnie jedną (tą samą) powłokę lakierową.

### 3.2. Test 2 – badanie atramentów

#### 3.2.1. Scenariusz

Przedmiotem badania były zapisy i podpis o treści „Maksymilian Obrzut” widniejące na awersie czeku banku PKO BP o numerze 00004877050. Dokument ten został przedłożony do badań w celu stwierdzenia:

- czy czek dowodowy został poddany jakimkolwiek przeróbkom;
- czy widniejące na przedmiotowym czeku zapisy i podpis nakreślono tym samym materiałem pisarskim.

#### 3.2.2. Badania

Dowodowy czek został poddany szczegółowej analizie, która nie powodowała jego uszkodzenia, tj. przy użyciu mikroskopu optycznego, komparatora spektralnego VSC, spektrometru FORAM 685-2 i aparatu PRAXIS.

W wyniku obserwacji przeprowadzonych w świetle białym, podczerwonym i ultrafioletowym, nie stwierdzono na dowodowym dokumencie śladów wskazujących na wywabianie widocznych na nim zapisów.

W wyniku szczegółowych obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że poszczególne zapisy i podpis zostały nakreślone za pomocą długopisu piszącego niebieską pastą długopisową.

Podczas analizy właściwości badanych zapisów w zakresie pochłaniania i emisji światła stwierdzono zdecydowane różnice między nimi. Obserwacje te potwierdziła analiza widm ramanowskich uzyskanych za pomocą aparatów FORAM 685-2 i PRAXIS. I tak:

- w słowie „czterysta” stwierdzono, że cyfra „cztery” oraz ostatni element w literze „a” sporządzono pastą długopisową (pasta nr I) o odmiennych właściwościach fizykochemicznych niż pasta długopisowa, za pomocą której nakreślono litery „st” i owal w literze „a” oraz zapis o treści „tysięcy” (pasta nr II);
- w zapisie cyfrowym „400000” pierwsza cyfra została zmieniona z cyfry „1” na cyfrę „4”;
- pasta długopisowa użyta do zmiany cyfry „1” na „4” charakteryzuje się takimi samymi właściwościami, co pas-

ta, którą nakreślono cyfrę „cztery” i ostatni element w literze „a” – (pasta nr I);

- pasta długopisowa użyta do nakreślenia zapisu pierwotnego „100000” wykazuje takie same właściwości jak pasta, którą nakreślono litery „sto” i słowo „tysięcy” – (pasta nr II);
- pasta długopisowa, którą wykonano podpis (pasta nr III) charakteryzuje się całkowicie innymi właściwościami niż dwie pasty, którymi nakreślono wyżej opisane zapisy słowne i cyfrowe.

Analiza widm Ramana otrzymanych przy użyciu aparatów FORAM 685-2 i PRAXIS potwierdziła wyniki badań optycznych.

Wyniki otrzymane w tej ekspertyzie pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- dowodowy czek został przerobiony, a pierwotnie napisana liczba „100000” została zmieniona na liczbę „400000”;
- do dokonania zapisów na czeku użyto łącznie trzech różnych past długopisowych.

## 4. Wnioski

Kombinacja obu technik, tj. spektroskopii Ramana i XRF w jednym urządzeniu PRAXIS, powoduje, że biegli sądowi zyskują nowe narzędzie do badania próbek lakierów i atramentów w rutynowej pracy, które umożliwia im wykonanie analizy nieniszczącej bardzo małych próbek lakierów i linii atramentowych na dokumencie.

Eksperymenty mogą być wykonywane bez wcześniejszego przygotowania próbki. Jednak względnie duży rozmiar średnicy wiązki promieniowania rentgenowskiego może uniemożliwić w niektórych przypadkach pomiar widma XRF cienkiej warstwy lakieru. Z tego względu próbka z badanej warstwy powinna być wyizolowana przed pomiarami. Również dla próbek atramentu na dokumencie pod uwagę musi być brany wpływ papieru na uzyskane widma XRF. Niemniej jednak aparat PRAXIS był bardzo przydatny w badaniach kryminalistycznych.