



SEEING THE INVISIBLE – CRIMINALISTIC MICROTRACES

Janina ZIĘBA-PALUS

Institute of Forensic Research, Kraków, Poland

Abstract

Great advances have been made in the analysis of traces/microtraces for forensic purposes: new analytical techniques, modern sensitive equipment and appropriate software have been introduced and applied to the identification and comparative analysis of such traces. Due to the small amounts of materials available for examination, their uniqueness and the fact that they constitute evidence in court, sensitive and non-destructive research microtechniques are used in their analysis, enabling detection and identification of microgram quantities of substances, often without the need for isolation from the substrate in which they occur. Microspectrometry is an indispensable technique in the examination of traces, directly linking (online) an optical microscope with a spectrometer working in various ranges of electromagnetic radiation. The paper focuses on two types, namely Raman microspectrometry and microspectrometry in the visible range (MSP-Vis). Both techniques enable observation of the morphology of studied materials and comparison of their colour in a way that is independent of the observer, as well as allowing determination of their pigment composition. The obtained results are helpful in the identification and comparative analysis of traces.

Key words

Microtraces; Raman microspectrometry; Microspectrometry in the visible range; Comparison.

Received 2 October 2014; accepted 13 November 2014

1. Introduction

Even the most careful perpetrator of a crime leaves numerous traces at the scene of the incident as a result of their activity, on the victim and on their (the perpetrator's) clothes or tool(s). Microscopic fibres individual hairs, traces of soil, fragments of skin or various types of soiling or staining are, in spite of their size, valuable carriers of information about an event, its course and persons involved, and may contribute to the apprehension of the perpetrator. Their examination may also indicate whether specific persons were linked – and how they were linked – with the incident of interest to the judicial body. Thus the forensic scientist tries to reveal and examine traces that have been left, so that they can subsequently be used in preparatory proceedings.

The small size of traces as well as their specific properties mean that often in order to reveal such trac-

es it is necessary to apply special magnifying instruments or various illuminators of variable wavelength enabling appropriate illumination of the surfaces on which the traces are sought, or to make use of special chemical reagents, which react with the material making up the traces, enabling scientists to see it. Technological progress is providing ever new instruments that are necessary for persons conducting examinations and is enabling the development of new methods of disclosure (Gaberle, 2007; Wójcikiewicz, 2009).

Traces found both at the scene of the incident and during examination in the laboratory of, for example, the clothes of a suspect or the victim, the crime tool or other secured evidence that has been delivered to the laboratory, are studied by physicochemical methods. These methods usually encompass characterisation of build, chemical composition and some properties of the material that makes up the traces, bearing in mind that these properties should be sufficiently characteris-

tic for it to be possible to carry out comparative analysis or classification, and thus identify the studied material and categorize it into a defined class of products (Zięba-Palus, 2009). For example, observation of the morphological build of fibres isolated from under the nails of a victim of assault and identification of their polymer composition enables scientists to define the type(s) of fibre (natural, synthetic, acrylic, amide, etc.) and their purpose (e.g. used in the production of underwear, knitwear, or clothing and decorative fabrics). Comparing their composition with the composition of fibres from the clothes of an (alleged) attacker allows scientists to confirm or rule out contact between the (alleged) attacker and the victim. Another example is the examination of plastic fragments revealed at the scene of the crime, allowing scientists to define the type of material and its origin, i.e., the type of object from which they separated. Analysis of the mud on the shoes of a suspect (traces of soil) and comparing it with a sample of soil from the scene of the incident is helpful in confirming the presence of the suspect there. The importance of physicochemical analyses therefore cannot be overestimated.

Microtraces, which without appropriate observational instruments are imperceptible to or poorly perceived by humans, are especially valuable due to the fact that it is impossible for a perpetrator to avoid leaving them or to remove them. They are always present in connection with a crime, although sometimes they are difficult to disclose. Most microtraces are characterised by relative durability. They are only destroyed when exposed to flames, heating to a high temperature, or the action of aggressive chemicals or powerful mechanical impact. These features mean that microtraces are of particular interest in criminalistics. Their use in preparatory proceedings is increasingly common.

Progress has been made in recent years in the examination of microtraces for forensic purposes both in terms of new methods of disclosure (visualizing) and the application of new analytical techniques and modern sensitive equipment to the identification and comparative analysis of microtraces (as well as appropriate software).

2. New microtrace analysis techniques

Sensitive and non-destructive analysis microtechniques today enable detection and identification of unusually small amounts of substances, often without the need to separate them from the substrate in which they occur. They do not destroy the studied sample – or else use it up only to a minimal degree – enabling

its repeated examination by the same or a different method. These techniques allow results to be obtained quickly and are characterised by high sensitivity. They enable detection and identification of even microgram amounts of substances. The apparatus is a combination of a measuring device and a PC, allowing the recording of measurement results, and storing them in the form of catalogues and collections of data, which can be used in comparative analyses (Zięba-Palus, 2013). Due to the small amount of material available for analysis, its uniqueness and the fact that it constitutes evidence in court cases, it is essential to use the best new analytical techniques in its analysis.

An indispensable technique in the study of traces is microspectrometry. Directly linking (online) an optical microscope with a spectrometer working in various ranges of electromagnetic radiation enables both observation of the morphology (build) of a studied trace and analysis of its chemical composition on the basis of spectrometric measurement of a selected fragment of the trace. In recent years, those types of microspectrometry which enable comparison of the pigment (dye) composition of studied materials – and thus comparison of the colour itself as well – have gained in importance.

2.1 Raman microspectrometry

Raman spectrometry is helpful in the identification of inorganic and organic pigments which are most frequently present in polymer traces and in writing materials occurring on a document. Organic pigments giving intense colouration to finished products are added to these materials in an amount of one to several percent by weight and that is why they are not possible to detect by other techniques, e.g. infrared microspectrometry, which are routinely applied in the identification of the chemical composition of traces. An optical microscope coupled with a spectrometer enables measurement of radiation scattered by a small sample, i.e. having a diameter of several millimetres. Depending on the type of laser used to excite the studied material, information is gained about various components. Raman spectrometry is used as a non-invasive and non-destructive (of the studied sample) technique in analyses of the authenticity of documents, enabling differentiation of writing materials, e.g. inks, ballpoint pen inks, and toners directly from the writing/printing line (Kunicki, Fabiańska, Parczewski, 2013; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011). It is also applied in the analysis of the pigment composition of traces in the form of particles of paint and plastics, and individual fibres. Thanks to using several lasers of various wavelengths

to excite scattered radiation in the studied sample, it is possible to identify various organic pigments that are components of the studied sample (Zięba-Palus, Wąs-Gubała, 2011; Zięba-Palus, Michalska, Wesełucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011).

Figure 1 shows Raman spectra of red car paint and spectra of pigments identified in it using an excitation laser of wavelength 785 nm. Figure 2 shows the result of comparing the pigment composition of two blue paint fragments. In spite of a very similar colour, they are characterised by a different pigment composition, and thus cannot originate from one paint coating. The difference is visible after illuminating the sample with a laser of wavelength 514 nm (clearly different spectra – different composition). However, spectra obtained after excitation by a laser of wavelength 633 nm are consistent, which signifies the presence of the same dominating pigment in both samples.

However, sometimes studied samples exhibit fluorescence. In such cases, the Raman signal originating from the sample is masked by the fluorescence of the sample excited by laser irradiation. Then it is essential to undertake steps to minimize it. Most frequently, a change in the wavelength of the exciting radiation (and hence a change of laser) helps. Another way is to apply the technique of preliminary irradiation of the sample. The duration of irradiation and power of the laser beam applied depend on the type of sample. The effect is to reveal peaks originating from pigments which, when compared with reference standards, allow their identification (Zięba-Palus, Michalska, Wesełucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Michalska, 2014).

2.2 Microspectrometry in the visible range (MSP-Vis)

The MSP-Vis technique allows comparison of the colour of very small samples of various materials, e.g. individual fibres, paint particles, traces of ink or ball-point pen ink on a forged document in an objective way, independent of the observer (i.e. the sharpness and quality of their vision) without delving into the pigment composition of the analysed samples. As early as the beginning of the 20th century, it was observed that each colour can be described using three variables: hue, brightness and saturation. Each colour is thus represented by one point lying in the colour space marked out by these variables. Overlapping of points in the colour space attests to the identical colour of samples. The measurement and description of colour were normalized by the International Commission on Illumination (Commission Internationale de l'Eclairage CIE) for the first time in 1931. A mathematical way of establishing of variables was presented 40 years later. Results of spectrometric measurement in the visible range were used for this purpose. Parameters of colour defined on their basis, the so-called chromaticity coordinates, serve in the assessment of the similarity of the colour of studied samples. In the course of modelling studies, threshold values were determined, which are helpful in the assessment of differences and similarities of colour.

The MSP-Vis method enables information to be obtained about spectral differences existing between two samples of a similar colour that are indistinguishable when using a comparative optical microscope. Gain-

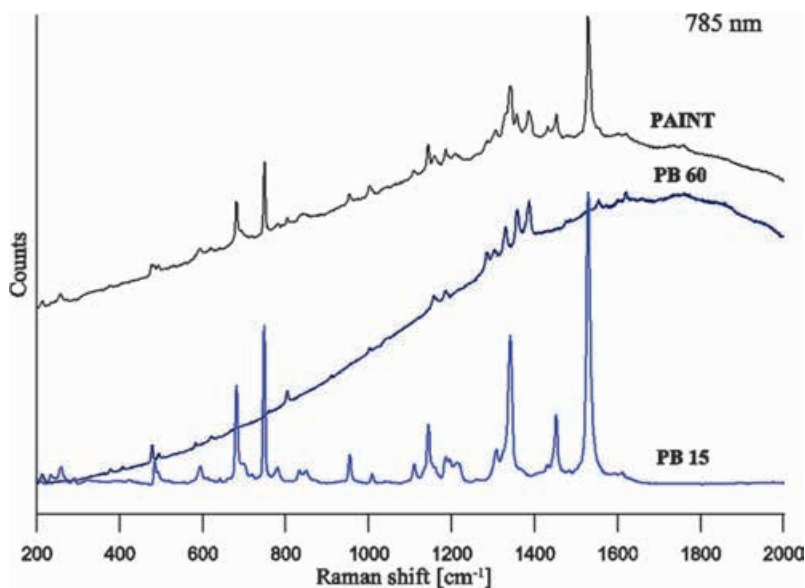


Fig. 1. The Raman spectra of blue paint and the identified pigments PB 60 and PB 15.

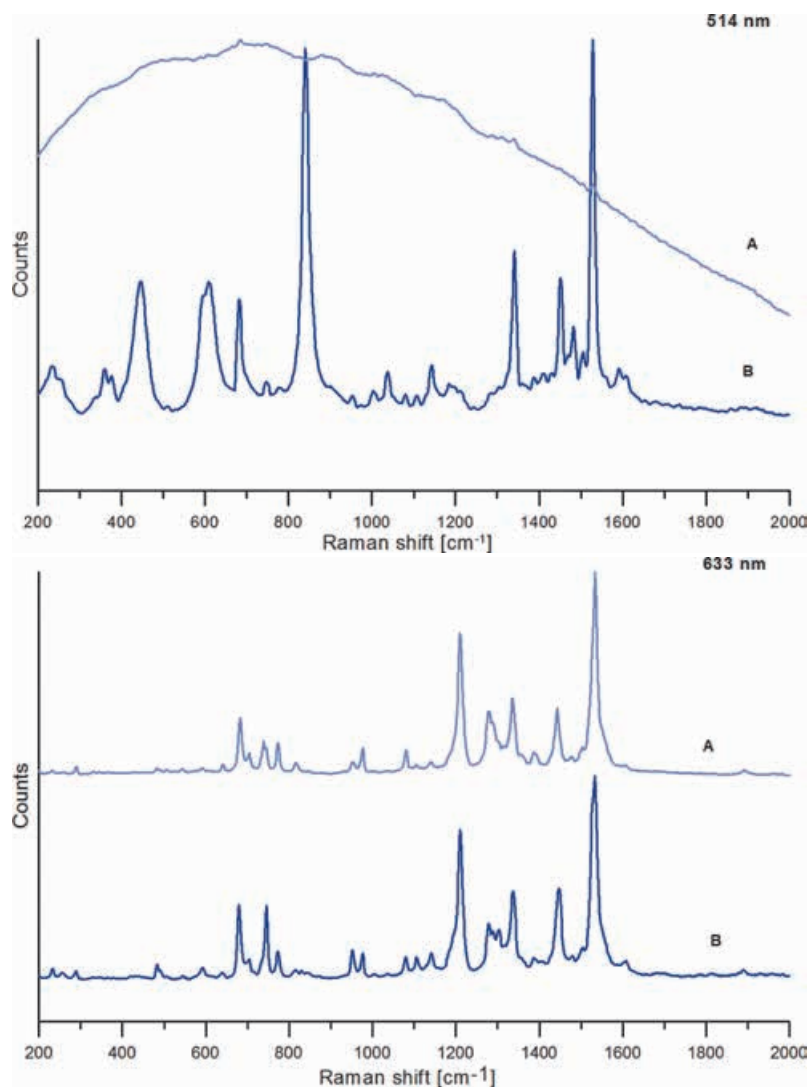


Fig. 2. The Raman spectra of two paints of blue colour (A, B) gained after excitation of samples by lasers: a) 514 nm, b) 633 nm.

ing completely matching spectra for compared samples attests to a consistent colour, and thus a consistent pigment/dye composition of samples. Additional application of appropriate software to the analysis of results of microspectrometric measurements allows precise definition of a colour by assigning numerical values to it – so-called chromaticity coordinates. A digital description of colour is also useful in practice and facilitates communication between experts (Trzcińska, Zięba-Palus, Kościelniak, 2013; Zięba-Palus, Trzcińska, 2012a; Zięba-Palus, Trzcińska, 2012b).

Figure 3 shows the spectra of a couple of red ballpoint pen inks of similar hue, as well as a chromaticity diagram with marked distribution of points corresponding to the colour of both samples. They are located near to each other (which means a similar colour

of ballpoint pen inks), but do not overlap (different hues, and therefore different samples).

Beside spectrometric techniques, it is worth taking note of pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS), which has recently been increasingly used as a technique to complement spectrometric analyses (Zięba-Palus, 2011). The studied sample, usually a polymer, is subjected to pyrolysis at high temperature, and its thermal decomposition products together with a carrier gas are introduced onto a chromatographic column and analysed. Thanks to the coupling of a gas chromatograph with a mass spectrometer and a pyrolyzer, an instrument has been obtained that enables a more precise determination of the chemical composition of studied samples, as well as differentiating between samples belonging to the same group of polymer products but with a slightly

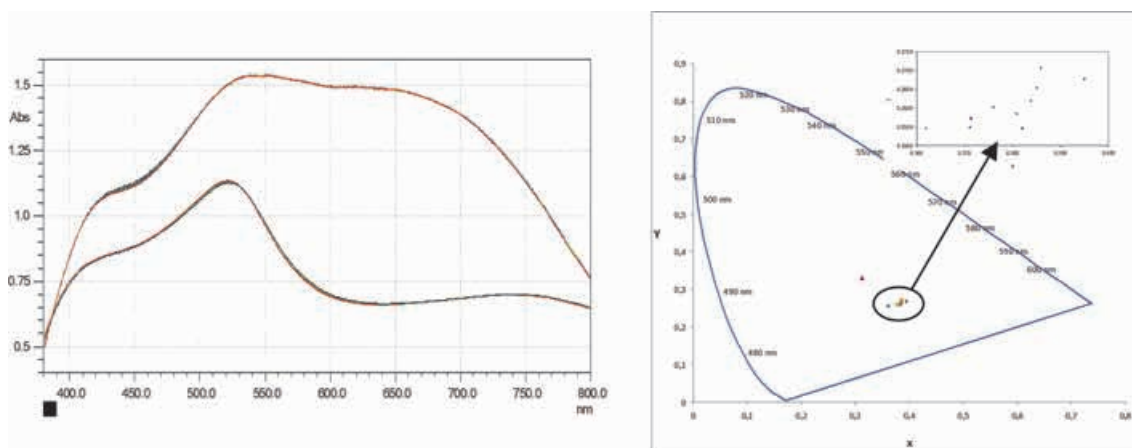


Fig. 3. Spectra in visible light of samples of red ballpoint pen inks of a similar hue, and a chromaticity diagram.

different composition. This method does not require complex preparation of the analysed sample for examination and is fast.

Its significance in the study of criminalistic traces has increased considerably in recent years. It is indispensable in the study of the chemical composition of macromolecular material (polymers, plastics, glues, adhesive tapes or rubber). The process of breaking of chemical bonds occurring during pyrolysis of the studied sample under the influence of temperature or electromagnetic radiation in an inert gas atmosphere leads to degradation of the sample and the creation of stable fragments that are characteristic for it. Separation of these fragments on a chromatographic column and identification of particular compounds by the method of mass spectrometry allows information to be obtained about the composition of the starting sample. Selection of pyrolysis conditions (temperature and temperature gradient, time of heating of sample, quantity of sample) allows you to control the process of fragmentation of the sample and the process of formation of defined particles (monomers and other pyrolysis products), which makes it possible to differentiate samples of similar chemical composition, e.g. samples belonging to the same chemical class. By maintaining the same conditions of pyrolysis, as well as stable measurement conditions of the chromatograph and mass spectrometer, one can thus gain in a repeatable way the same type of fragments for the same starting sample. Sometimes in order to improve detection of certain compounds, it is beneficial to carry out preliminary derivatisation of the sample on-line.

An advantage of this technique is the fact that the amount of sample necessary for conducting tests is 3–5 μg , depending on the type of polymer in the sample as well as the type of instrument applied. A disad-

vantage, however, is that it is a method that destroys the studied sample and its accuracy is in the range 10–20%; detection, however, depends on the type of sample. The reproducibility of the analysis is good when experimental conditions are carefully controlled. This method is applied in the analysis of traces of polymer materials such as paints, plastics, glues or adhesive tapes.

3. Databases

The obtained analytical data, e.g. spectra or chromatograms, allow identification of the material forming the trace. To this end, these data are compared with data obtained for standard reference materials, or else ready-made collections sold by producers of apparatus can be used. The available databases, however, are of limited size and only encompass selected, usually pure chemical compounds (e.g. solvents) or some materials that are available commercially (textiles, plastics, paints, drugs, and explosives). It is thus essential to develop or create own collections, which take into account technological development and the appearance on the market of ever newer, more complex materials. Available software allows you to search such a database and access information about the build and composition of the studied material, its physical properties and widespreadness.

Every criminalistic laboratory is thus creating its own collections that are helpful in the identification of traces. Collections are also being built together with experts from other countries. An example is the European Collection of Automotive Paints (EUCAP), containing information about the type of paint coatings (layering, and chemical composition of each layer)

occurring in various types and models of vehicles encountered in Europe. This base is expanded every year with information about new products. Experts from many criminalistic laboratories have participated in its creation since 1995. In cases concerning traffic accidents where the perpetrator has fled from the scene of the incident, carrying out analyses of disclosed paint fragments by various techniques and comparing with a database provides information about the make and model of the vehicle involved in the incident and its year of production. It is thus helpful in identifying the perpetrator's vehicle. It should be emphasized that identifying the make and year of a vehicle on the basis of a paint database only applies to vehicles with a factory-new coat of paint.

Similar European databases are being created for fibres, textile products and glass. Cooperation between laboratories enables broadening of the collected data, which has huge significance in comparative analyses due to the huge number of products available on the consumer market.

4. Cooperation between experts

Cooperation with other laboratories in Europe also encompasses discussing and exchanging information about professional experiences in annual meetings of ENFSI working groups (European Academy of Forensic Sciences). In addition to obtaining technical data about products present on the market and new methods of research and apparatus, experts have an opportunity to present and discuss interesting examinations performed by them. Furthermore, in cases of difficulty in the identification of a trace or the lack of their own broad database, experts can count on the help of others. Then getting in touch with other laboratories often results in solving the problem.

At the Institute of Forensic Research, both techniques – Raman microspectrometry and microspectrometry in the visible range – are routinely used in expert practice, most frequently when studying traces in the form of particles of paint, individual fibres or traces of ballpoint pen ink on a studied document. Researches which have preceded the introduction of techniques into laboratory practice have been aimed at studying the influence of various parameters on the result of measurements and understanding the mechanism of action of light on the studied material, as well as developing and optimizing research procedures. The obtained results have been described in Polish and foreign periodicals (Kunicki, Fabiańska, Parczewski, 2013; Trzcińska, Zięba-Palus, Kościelniak

2013; Zięba-Palus, 2009; Zięba-Palus, 2011; Zięba-Palus, 2013; Zięba-Palus, Michalska, 2014; Zięba-Palus, Michalska, Weselucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011; Zięba-Palus, Trzcińska, 2012a; Zięba-Palus, Trzcińska, 2012b; Zięba-Palus, Wąs-Gubała, 2011).

5. Summary

Contemporary judicial proceedings are mainly based on scientific evidence, presented in the form of expert opinions. An expert opinion based on the examination of traces can often contribute to settling the matter of whether a suspect was involved in a crime, as well as on the reconstruction of its course. Advances in research methods and measurement apparatus now enable comparative analyses of very small amounts of material disclosed in the form of microtraces in connection with committed crimes. Individual identification will never be achievable, but on the basis of analysis of such microtraces, an increasingly accurate group identification of the studied material is possible. By making use of databases, the origin of the studied material can be “narrowed down” to the product model or year of production.

References

- Gaberle, A. (2007). *Dowody w sądowym procesie karnym*. Kraków: Oficyna Wolters Kluwer.
- Kunicki, M., Fabiańska, E., Parczewski, A. (2013). Raman spectroscopy supported by optical methods of examination for the purpose of differentiating blue gel pen inks. *Problems of Forensic Sciences*, 96, 627–641.
- Trzcińska, B., Zięba-Palus, J., Kościelniak, P. (2013). Examination of car paint samples using visible microspectrometry for forensic purposes. *Analytical Letters*, 46, 1267–1277.
- Wójcikiewicz, J. (2009). *Temida pod mikroskopem*. Toruń: Dom Organizatora.
- Zięba-Palus, J. (2013). Analizyka śladu kryminalistycznego. (In) I. Baranowska (ed.), *Analiza śladowa. Zastosowania*. Warszawa: Wydawnictwo Malamut.
- Zięba-Palus, J. (2009). Badania identyfikacyjno-porównawcze mikrośladów. (In) M. Kała (ed.), *Postępy w naukach sądowych* (pp. 181–194). Kraków: Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych.
- Zięba-Palus, J. (2011). Zastosowanie chromatografii gazowej w kryminalistycznych badaniach śladów materiałów polimerowych. (In) A. Voelkel, W. Wasiak (eds.), *Chromatografia w praktyce* (pp. 23–32). Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.

8. Zięba-Palus, J., Michalska, A. (2014). Characterisation of blue car paints by the use of Raman spectroscopy for criminalistic purposes. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 943–949.
9. Zięba-Palus, J., Michalska, A., Weselucha-Birczyńska, A. (2011). Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistic purposes. *Journal of Molecular Structure*, 993, 134–141.
10. Zięba-Palus, J., Trzcińska, B. M. (2012a). Comparing the colour of forensic traces – minireview. *Analytical Letters*, 45, 1333–1345.
11. Zięba-Palus, J., Trzcińska, B. M. (2011). Establishing of chemical composition of printing inks (Case study). *Journal of Forensic Sciences*, 56, 819–821.
12. Zięba-Palus, J., Trzcińska, B. M. (2012b). Study of pigment composition in paint traces by microspectrometric techniques. *Problems of Forensic Sciences*, 89, 5–16.
13. Zięba-Palus, J., Wąs-Gubała, J. (2011). An investigation into the use of micro-Raman spectroscopy for the analysis of car paints and single textile fibres. *Journal of Molecular Structure*, 993, 127–133.

Corresponding author

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

ZOBACZYĆ NIEWIDZIALNE – CZYLI O MIKROŚLADACH KRYMINALISTYCZNYCH

1. Wstęp

Nawet bardzo ostrożny sprawca zdarzenia przestępczego pozostawia w wyniku swojego działania liczne ślady na miejscu zdarzenia, na ofercie i na swojej odzieży bądź narzędziu czynu. Mikroskopijne włókienka, pojedyncze włosy, ślady gleby, fragmenty naskórka czy różnego rodzaju zabrudzenia lub zaplamienia są mimo niewielkich rozmiarów cennym nośnikiem informacji o zdarzeniu, jego przebiegu oraz uczestnikach i mogą się przyczynić do ujęcia sprawcy. Ich badanie może też wskazać na to, czy i jakie związki miały określone osoby ze zdarzeniem będącym przedmiotem zainteresowania organu procesowego. Dlatego też kryminalistyk stara się ujawnić i zbadać pozostawione ślady, aby następnie można je było wykorzystać w postępowaniu przygotowawczym.

Niewielki rozmiar śladu, a także jego właściwości sprawiają, że niejednokrotnie do jego ujawnienia konieczne jest zastosowanie specjalnych przyrządów powiększających lub różnych oświetlaczy o zmiennej długości fali promieniowania, umożliwiających odpowiednie oświetlenie powierzchni, na której się poszukuje śladów, albo też wykorzystania specjalnych odczynników chemicznych, które, reagując z materiałem tworzącym ślad, pozwalają go zobaczyć. Rozwój techniki dostarcza wciąż nowych narzędzi potrzebnych prowadzącemu oględzin i umożliwia opracowanie nowych metod ujawniających (Gaberle, 2007; Wójcikiewicz, 2009).

Ślady znalezione zarówno na miejscu zdarzenia, jak i w laboratorium podczas oględzin m.in. przekazanej do badań odzieży osoby podejrzanej lub ofiary, narzędzia czynu i innych zabezpieczonych materiałów dowodowych, są badane metodami fizykochemicznymi. Metody te obejmują zwykle scharakteryzowanie budowy, składu chemicznego oraz niektórych właściwości materiału, który ślad tworzy, przy czym właściwości te powinny być na tyle charakterystyczne, by możliwe było wykonanie analizy porównawczej lub dokonanie klasyfikacji, a więc zidentyfikowanie badanego materiału i zakwalifikowanie go do określonej klasy wyrobów (Zięba-Palus, 2009). Przykładowo obserwacja budowy morfologicznej włókien wyosobnionych spod paznokci ofiary napadu i identyfikacja ich składu polimerowego umożliwia określenie typu włókna (naturalne, syntetyczne, akrylowe, amidowe itp.) i jego przeznaczenia (do produkcji bielizny, dzianin, tkanin ubraniowych, dekoracyjnych). Porównanie ich składu ze składem włókien odzieży napastnika pozwala potwierdzić lub wykluczyć kontakt napastnika i ofiary. Innym przykładem mogą być badania

okruchów tworzywa sztucznego ujawnionego na miejscu przestępstwa. Pozwalają one zdefiniować typ tworzywa i jego pochodzenie, tj. rodzaj przedmiotu, z którego się oddzieliły. Analiza zabłocenia na obuwiu podejrzanego (śląd gleby) i porównanie go z próbką gleby z miejsca zdarzenia jest pomocne w potwierdzeniu obecności tam podejrzanego. Znaczenie badań fizykochemicznych jest zatem nie do przecenienia.

Mikroślady, które bez odpowiednich instrumentów obserwacyjnych są niedostrzegalne lub słabo dostrzegalne przez człowieka, są szczególnie cenne z uwagi na niemożliwość uniknięcia ich pozostawienia czy usunięcia przez sprawcę. Występują zawsze w związku z zaistniałym zdarzeniem przestępczym, choć czasem są trudne do ujawniania. Większość mikrośladów charakteryzuje się względną trwałością. Do ich zniszczenia dochodzi dopiero pod działaniem płomienia, podgrzewania do wysokiej temperatury, działania agresywnych chemikaliów lub silnego oddziaływania mechanicznego. Cechy te sprawiają, że mikroślady są przedmiotem szczególnego zainteresowania kryminalistyki. Ich wykorzystanie w postępowaniu przygotowawczym jest coraz częstsze.

Postęp, jaki dokonał się w ostatnich latach w badaniu śladów/mikrośladów do celów sądowych, dotyczy zarówno rozwoju nowych metod ujawniających (wizualizacyjnych), jak również wprowadzenia do badań identyfikacyjno-porównawczych nowych technik analitycznych i nowoczesnej czulej aparatury oraz stosownego oprogramowania.

2. Nowe techniki badań mikrośladów

Czułe i nieniszczące mikrotechniki badawcze umożliwiają dziś wykrywanie i identyfikację niezwykle małych ilości substancji, niejednokrotnie bez konieczności oddzielania jej od podłoża, na którym się znajduje. Nie niszczą one badanej próbki lub zużywają ją tylko w minimalnym stopniu, umożliwiając jej ponowne przebadanie tą samą lub inną metodą. Techniki te pozwalają na szybkie uzyskanie wyników i charakteryzują się dużą czułością. Umożliwiają one wykrycie i zidentyfikowanie nawet mikrogramowych ilości substancji. Aparatura badawcza stanowi połączenie urządzenia pomiarowego z komputerem, co pozwala na zapamiętywanie wyników pomiarowych, gromadzenie ich w postaci katalogów i zbiorów danych wykorzystywanych w badaniach porównawczych (Zięba-Palus, 2013). Z uwagi na niewielką ilość materiału dostępnego badaniom, jego unikalność i fakt, że stanowi dowód w sprawach sądowych, wykorzystanie

w jego analizie nowych technik analitycznych jest zatem nieodzowne.

Niezastąpioną techniką w badaniach śladów jest mikrospektrometria. Połączenie bezpośrednio (*online*) mikroskopu optycznego ze spektrometrem pracującym w różnych zakresach promieniowania elektromagnetycznego umożliwia bowiem zarówno obserwację morfologii (budowy) badanego śladu, jak i wykonanie analizy składu chemicznego na podstawie pomiaru spektrometrycznego jego wybranego fragmentu. W ostatnich latach na znaczeniu zyskały te rodzaje mikrospektrometrii, które umożliwiają porównanie składu pigmentowego (barwnikowego) badanych materiałów, a zatem również porównanie barwy.

2.1 Mikrospektrometria ramanowska

Spektrometria ramanowska jest pomocna w identyfikacji pigmentów nieorganicznych i organicznych, obecnych najczęściej w śladach polimerowych i w materiałach pisarskich występujących na dokumencie. Pigmenty organiczne nadające gotowym wyrobom intensywne zabarwienie są dodawane do tych materiałów w ilości jeden do kilku procent wagowych i dlatego nie są możliwe do wykrycia innymi technikami, np. mikrospektrometrią w podczerwieni, rutynowo stosowaną w identyfikacji składu chemicznego śladów. Połączony ze spektrometrem mikroskop optyczny umożliwia pomiar promieniowania rozproszonego przez niewielką próbkę, tj. o średnicy kilku mikrometrów. W zależności od rodzaju lasera użytego do wzbudzenia badanego materiału uzyskuje się informacje o różnych jego składnikach. Jako technika nieinwazyjna i nieniszcząca badanej próbki spektrometria ramanowska jest używana w badaniach autentyczności dokumentów, umożliwiając rozróżnienie materiałów pisarskich, np. atramentów, past długopisowych, tonerów wprost w linii pisma (Kunicki, Fabiańska, Parczewski, 2013; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011). Jest również stosowana w badaniu składu pigmentowego śladów w postaci drobin lakierów i tworzyw sztucznych oraz pojedynczych włókien. Dzięki wykorzystaniu kilku laserów o różnych długości fali do wzbudzenia promieniowania rozproszonego w badanej próbce możliwa jest identyfikacja różnych pigmentów organicznych będących składnikami badanej próbki (Zięba-Palus, Wąs-Gubała, 2011; Zięba-Palus, Michalska, Weselucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011).

Na rysunku 1 pokazano widma ramanowskie czerwonego lakieru samochodowego i widma zidentyfikowanych w nim pigmentów przy zastosowaniu lasera wzbudzającego o długości fali 785 nm. Rysunek 2 przedstawia wynik porównania składu pigmentowego dwóch niebieskich odłamków lakierowych. Mimo bardzo podobnej barwy, charakteryzują się one odmiennym składem pigmentowym, a więc nie mogą pochodzić z jednej

powłoki lakierowej. Różnica widoczna jest po naświetleniu próbki laserem o długości fali 514 nm (wyraźnie różne widma – różny skład). Natomiast widma uzyskane po wzbudzeniu laserem o długości fali 633 nm są zgodne, co oznacza obecność tego samego dominującego pigmentu w obu próbkach.

Zdarza się jednak, że badane próbki wykazują fluorescencję. Wówczas sygnał ramanowski pochodzący od próbki maskowany jest przez fluorescencję próbki wzbudzaną naświetlaniem promieniowaniem laserowym. Konieczne jest wtedy podjęcie zabiegów zmierzających do jej zminimalizowania. Najczęściej pomaga zmiana długości fali promieniowania wzbudzającego, a więc wymiana lasera. Innym sposobem jest zastosowanie techniki wstępnego naświetlania próbki. Czas naświetlania i moc wiązki laserowej zależą od rodzaju próbki. Efektem jest pokazanie się pików pochodzących od pigmentów, które porównane z wzorcami, pozwalają na ich identyfikację (Zięba-Palus, Michalska, Weselucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Michalska, 2014).

2.2 Mikrospektrometria w zakresie widzialnym (MSP-Vis)

Technika MSP-Vis pozwala porównywać barwę bardzo małych próbek różnych materiałów, np. pojedynczych włókien, drobin lakieru, śladu atramentu czy pasty długopisowej na sfalszowanym dokumencie w sposób obiektywizowany, niezależny od obserwatora, tj. ostrości i jakości jego wzroku, bez wnikania w skład pigmentowy analizowanych próbek. Już na początku XX wieku zauważono, że każdą barwę można opisać, podając trzy zmienne: odcień, jasność i nasycenie. Każda barwa jest reprezentowana zatem przez jeden punkt leżący w przestrzeni barw wyznaczonej przez te zmienne. Pokrywanie się punktów w przestrzeni barw świadczy o identycznym zabarwieniu próbek. Pomiar i opis barwy zostały znormalizowane przez Międzynarodową Organizację Oświetleniową (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) po raz pierwszy w 1931 r. Matematyczny sposób wyznaczenia zmiennych został przedstawiony 40 lat później. Wykorzystano do tego celu wyniki pomiaru spektrometrycznego w zakresie światła widzialnego. Wyznaczone na ich podstawie parametry barwy, tzw. współrzędne chromatyczne, służą do oceny podobieństwa barwy badanych próbek. W toku badań modelowych zostały wyznaczone wartości progowe, pomocne w ocenie różnic i podobieństw barwy.

Metoda MSP-Vis umożliwia otrzymanie informacji o różnicy spektralnej istniejącej pomiędzy dwiema próbkami o zbliżonej barwie, nierozróżnialnych przy użyciu optycznego mikroskopu porównawczego. Uzyskanie dla porównywanych próbek w pełni zgodnych widm świadczy o zgodnej barwie, a więc i zgodnym składzie pigmentowym/barwnikowym próbek. Dodatkowo za-

stosowanie odpowiedniego oprogramowania do analizy wyników pomiarów mikrospektrometrycznych pozwala na precyzyjne określenie barwy poprzez nadanie jej wartości liczbowych, tzw. współrzędnych chromatycznych. Cyfrowy opis barwy jest też przydatny w praktyce i ułatwia ekspertom porozumiewanie się (Trzcińska, Zięba-Palus, Kościelniak, 2013; Zięba-Palus, Trzcińska, 2012a; Zięba-Palus, Trzcińska, 2012b).

Na rysunku 3 pokazano widma kilku czerwonych past długopisowych o zbliżonym odcieniu barwy, a także diagram chromatyczności z zaznaczonym rozmieszczeniem punktów odpowiadających barwie obu próbek. Położone są one blisko siebie (co oznacza podobną barwę past długopisowych), lecz nie pokrywają się (różny odcień, a zatem różne próbki).

Oprócz technik spektrometrycznych warto zwrócić uwagę na chromatografię gazową ze spektrometrią mas (Py-GC/MS), która ostatnio coraz częściej stanowi technikę uzupełniającą badania spektrometryczne (Zięba-Palus, 2011). Badaną próbkę, najczęściej polimerową, poddaje się pirolizie w wysokiej temperaturze, a produkty termicznego jej rozkładu wprowadza wraz z gazem nośnym na kolumnę chromatograficzną i analizuje. Dzięki połączeniu chromatografu gazowego ze spektrometrem mas oraz pirolizerem zyskano narzędzie umożliwiające bardziej precyzyjne wyznaczanie składu chemicznego badanych próbek, a także rozróżnianie próbek należących do tej samej grupy wyrobów polimerowych, lecz o nieco odmiennym składzie. Metoda ta nie wymaga złożonego przygotowania analizowanej próbki do badań i jest szybka.

Jej znaczenie w badaniu śladów kryminalistycznych wzrosło wyraźnie w ostatnich czasach. Jest niezastąpiona w badaniu składu chemicznego materiału wielkocząsteczkowego (polimerów, tworzyw sztucznych, klejów, taśm samoprzylepnych czy gumy). Zachodzący podczas pirolizy badanej próbki pod wpływem temperatury lub promieniowania elektromagnetycznego w atmosferze gazu obojętnego proces rozrywania wiązań chemicznych prowadzi do degradacji próbki i utworzenia stabilnych fragmentów, charakterystycznych dla niej. Ich rozdzielanie na kolumnie chromatograficznej i identyfikacja poszczególnych związków metodą spektrometrii mas pozwala na uzyskanie informacji o składzie próbki wyjściowej. Dobór warunków prowadzenia pirolizy (temperatury i gradientu jej wzrostu, czasu ogrzewania próbki, ilości próbki) pozwala kontrolować proces fragmentacji próbki i wpływać na powstanie określonych cząstek (monomerów i innych produktów pirolizy), które umożliwiają odróżnienie próbek o podobnym składzie chemicznym, np. próbek należących do tej samej klasy chemicznej. Zachowując te same warunki prowadzenia pirolizy, a także stabilne warunki pomiarowe chromatografu i spektrometru mas, można zatem uzyskiwać w sposób powtarzalny ten sam rodzaj fragmentów dla tej samej

próbki wyjściowej. Czasami dla poprawy wykrywalności niektórych związków korzystne jest przeprowadzenie wstępnej derywatacji próbki w układzie bezpośrednim (*online*).

Zaletą tej techniki jest fakt, że ilość próbki konieczna do wykonania badań wynosi 3–5 µg i zależy od rodzaju polimeru w próbce oraz rodzaju stosowanego przyrządu. Wadę natomiast stanowi to, że jest metodą niszczącą badaną próbkę, a jej dokładność waha się w granicach 10–20%; wykrywalność zależy natomiast od rodzaju próbki. Odtwarzalność analizy jest dobra, gdy warunki doświadczalne są dokładnie kontrolowane. Metoda ta stosowana jest w badaniach śladów materiałów polimerowych takich jak lakiery, tworzywa sztuczne, kleje czy taśmy klejące.

3. Bazy danych

Uzyskane dane analityczne, np. widma czy chromatogramy, pozwalają na identyfikację materiału tworzącego ślad. W tym celu porównuje się je z danymi otrzymanymi dla materiałów wzorcowych lub korzysta z gotowych zbiorów sprzedawanych przez producentów aparatury. Oferowane bazy mają jednak ograniczone rozmiary i dotyczą wybranych, na ogół czystych związków chemicznych (np. rozpuszczalniki) lub niektórych materiałów dostępnych w handlu (tekstylia, tworzywa, farby, leki, materiały wybuchowe). Konieczna jest zatem ich rozbudowa lub tworzenie własnych zbiorów, które uwzględniałyby rozwój technologiczny i pojawianie się na rynku coraz to nowszych, bardziej złożonych materiałów. Oprogramowanie pozwala na przeszukiwanie takiej bazy i dostarczanie informacji o budowie i składzie badanego materiału, jego właściwościach fizycznych oraz rozpowszechnieniu.

Każde laboratorium kryminalistyczne tworzy zatem własne zbiory pomocne w identyfikacji śladu. Buduje się również zbiory wspólnie z ekspertami z innych krajów. Przykładem może być Europejska Baza Lakierów Samochodowych (EUCAP) zawierająca informacje o rodzaju powłok lakierowych (uwarstwienie, skład chemiczny każdej warstwy) występujących na różnych typach i modelach pojazdów spotykanych w Europie. Ta baza jest co rok powiększana o informacje o nowych wyrobach. W jej tworzeniu od 1995 r. uczestniczą eksperci z wielu laboratoriów kryminalistycznych. W sprawach dotyczących wypadków komunikacyjnych, gdy sprawca zbiegł z miejsca zdarzenia, wykonanie badań ujawnionych odłamków lakierowych różnymi technikami i porównanie z bazą dostarcza informacji o marce i modelu pojazdu uczestniczącego w zdarzeniu oraz jego roku produkcji. Jest więc pomocna w typowaniu pojazdu sprawcy zdarzenia. Należy podkreślić, że identyfikacja marki i roz-

nika pojazdu na podstawie bazy danych dotyczy tylko pojazdów z fabrycznie nową powłoką lakierową.

Podobne europejskie bazy danych tworzy się dla włókien i wyrobów tekstylnych oraz szkła. Współpraca laboratoriów umożliwia poszerzenie gromadzonych danych, co ma ogromne znaczenie w badaniach porównawczych z uwagi na ogromną liczbę produktów dostępnych na rynku konsumenckim.

4. Współpraca ekspertów

Współpraca z innymi laboratoriami w Europie dotyczy także wymiany doświadczeń zawodowych w ramach dorocznych spotkań grup roboczych ENFSI (Europejska Sieć Laboratoriów Nauk Sądowych). Oprócz uzyskania danych technologicznych o wyrobach obecnych na rynku, nowych metodach badań i aparaturze, eksperci mają okazję przedstawić i przedyskutować wykonane przez siebie ciekawe ekspertyzy. Co więcej, w razie trudności w identyfikacji śladu czy braku własnej obszernej bazy danych, eksperci mogą liczyć na pomoc innych. Wówczas nawiązanie kontaktu z innymi laboratoriami często skutkuje rozwiązaniem problemu.

W Instytucie Ekspertyz Sądowych obie techniki: mikrospektrometria ramanowska i mikrospektrometria w zakresie światła widzialnego są rutynowo wykorzystywane w pracy eksperckiej, najczęściej przy badaniu śladów w postaci drobin lakieru, pojedynczych włókien i śladów pasty długopisowej na badanym dokumencie. Prace badawcze, które poprzedziły wprowadzenie techniki do praktyki, miały na celu zbadanie wpływu różnych parametrów na wynik pomiarów i rozpoznanie mechanizmu oddziaływania światła na badany materiał oraz opracowanie i optymalizację procedur badawczych. Uzyskane rezultaty zostały opisane w czasopismach krajowych i zagranicznych (Kunicki, Fabiańska, Parczewski, 2013; Trzcńska, Zięba-Palus, Kościelniak 2013; Zięba-Palus, 2009; Zięba-Palus, 2011; Zięba-Palus, 2013; Zięba-Palus, Michalska, 2014; Zięba-Palus, Michalska, Wesełucha-Birczyńska, 2011; Zięba-Palus, Trzcńska, 2011; Zięba-Palus, Trzcńska, 2012a; Zięba-Palus, Trzcńska, 2012b; Zięba-Palus, Wąs-Gubała, 2011).

5. Podsumowanie

Współczesny proces sądowy opiera się głównie na dowodach naukowych, jakimi są opinie biegłych. Opinia z badania śladów często ma wpływ na rozstrzygnięcie, czy podejrzany brał udział w dokonaniu przestępstwa oraz na odtworzenie jego przebiegu. Rozwój metod badawczych i aparatury pomiarowej umożliwia dziś badania porównawcze bardzo małych ilości materiału ujawnianych w postaci mikrośladów w związku z zaistniałym

przestępstwem. Dokonanie identyfikacji indywidualnej nigdy nie będzie osiągalne, niemniej jednak na ich podstawie możliwa jest coraz bardziej precyzyjna identyfikacja grupowa badanego materiału, a korzystanie z baz danych pozwala na uściślenie pochodzenia badanego materiału przez wytypowanie wytwórcy i modelu wyrobu czy roku produkcji.