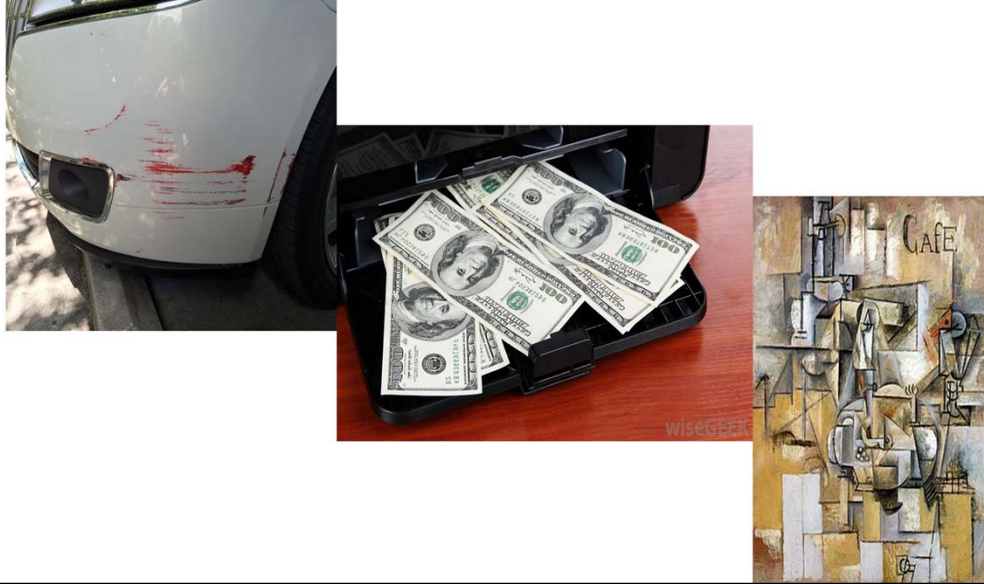




Forenzička
analiza tragova
boja i stakla

Zašto je važna analiza boja i pigmentata?



Boje i premazi često se pojavljuju kao dokazni materijal u krivičnim i prekršajnim istragama i tokom analize autentičnosti umetničkih dela. U okviru ove teme razmatramo trenutne metodologije i pristupe koje koriste forenzičari za analizu boja kao vrste fizičkih dokaza, kao probleme sa kojima se mogu susresti tokom istrage.

Boje i premazi se često javljaju u kriminalnim istragama i ispitivanjima autentičnosti umetničkih dela.

- Fragmenti boja koji imaju više slojeva jedni su od najkompleksnijih tipova materijala za ispitivanje u forenzici.
- Boje sadrže organske i neorganske komponente koje su heterogeno raspoređene u veoma malim uzorcima.
- Ove karakteristike određuju koje metode ispitivanja mogu biti korišćene što predstavlja veliki izazov prilikom klasifikacije ovih materijala i prilikom određivanja njihove važnosti u toku prikupljanja dokaza.

Boja je film ili premaz koji ima dekorativnu i/ili zaštitnu funkciju - Boja za automobile, boja za zidove, zaštitne boje za alat

Boja ima tri komponente: vezivo, pigmenti i aditivi.

Vezivo je matrica koja drži boju na okupu i u njoj su dispergovane čestice pigmenata i aditiva. Po sastavu je to najčešće organski polimer koji formira jak film i vezuje se za površinu na koju je nanet.

Pigment je fino praškasto jedinjenje ili smeša koje daje obojenje, prozirnost, teksturu i/ili sjaj boji.

Aditivi su supstance koje se dodaju boji u malom procentu da bi poboljšali svojstva premaza - sprečavaju koroziju, apsorbuju UV zračenje ili vrše plastifikaciju

Plastifikatori su estri ili polimeri koji formiraju mrežu između polimernih lanaca i čine proizvod fleksibilnim.

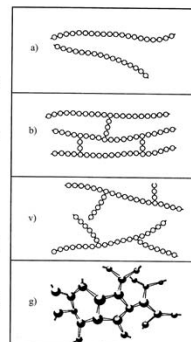
Vezivo

Polimeri koji se koriste za vezivne materijale u bojama (poliestri, poliuretani, epoksi smole, silani i celulozna vlakna).

Formiranje veziva - polimer (obično linearan) koji se rastvora u nekom od rastvarača i film boje se formira kada rastvarač ispari. Ovaj tip boje se zove **lak**.

Susedni polimerni lanci formiraju mrežu uz međusobnu interakciju preko slabih međumolekulskih sila i takve boje mogu da se rastvore u odgovarajućim rastvaračima.

Opšte poznati tip veziva je nitroceluloza, sastojak većine lakova za nokte.



Šematski prikaz: a) linearni polimer; b) poprečno povezani polimer; c) razgranati polimer; d) umreženi polimer



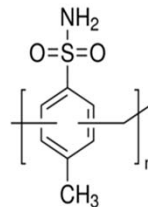
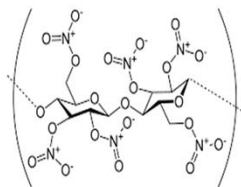
Mogu biti homopolimeri, kopolimeri, različiti homopolimeri i kopolimeri koji su međusobno vezani jakim kovalentnim vezama. Polimerni lanci mogu biti linearni, razgranati ili umreženi. Nekoliko različitih procesa se koriste da bi se formirala veziva od polimera ili monomera.

Nitroceluloza je linearni polimer gde hidroksilne grupe u celulozi formiraju estre sa azotnom kiselinom. Rastvorna je u acetonu, etil-acetatu i mnogim drugim organskim rastvaračima, ali sama formira vrlo krt film, pa se dodaju plastifikatori.

Lakovi na bazi nitroceluloze su se koristili za lakiranje prvih industrijski napravljenih automobila negde 1920ih godina.



Nitroceluloza



toluensulfonamid / formaldehid

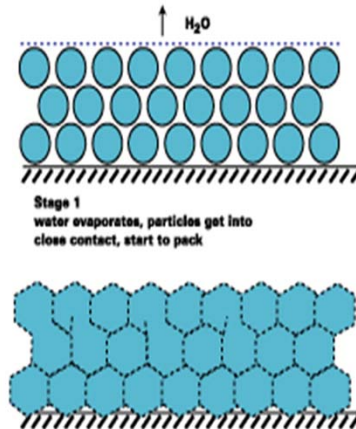
Formiranja veziva može da uključuje micele polimera koje se disperguju u rastvaraču. Ovakvi koloidni sistemi se nazivaju emulzije ili disperzioni premazi.

- Kada se koristi voda kao rastvarač-latex boje.
- Nakon što ispari rastvarač, micele koalseciraju, formira se film i dalje se vrši kompletna polimerizacija.

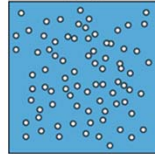
U zavisnosti od polimera, film može biti emajl ili lak.

Kod emajla film je skoro nerastvoran u većini rastvarača, dok je kod laka film rastvoran.

Posledica je strukture polimera koji se koristi. Emajl ima umreženi polimer, dok je kod lakova on lineran.

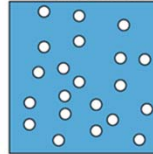


Particle size less than 10^{-7} cm



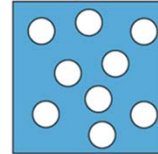
True Solution

Particle size between 10^{-7} cm and 10^{-5} cm



Colloidal Solution

Particle size greater than 10^{-5} cm



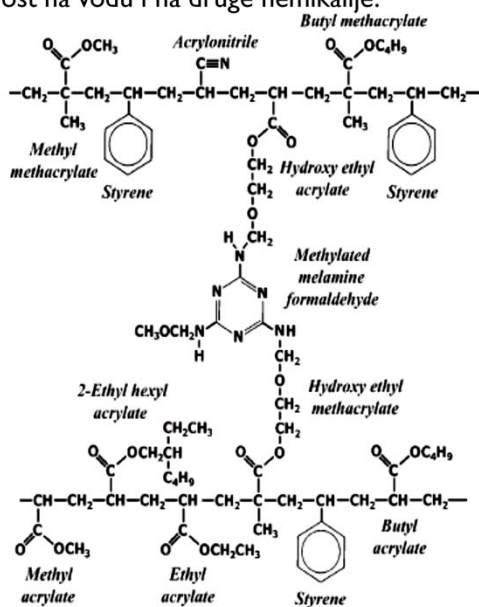
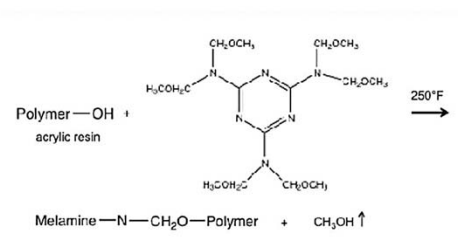
Suspensions

Najčešće vezivo za automobilske boje je akrilni melaminski emajl.

Različiti kopolimeri se koriste da bi uticali na specifična svojstva, kao što je tvrdoća, fleksibilnost, trajnost, sjaj, otpornost na vodu i na druge hemikalije.

Svojstva veziva, osim specifičnog sastava kopolimera, određene su i stepenom umrežavanja.

Originalne automobilske boje se peku na visokim temperaturama da bi se očvrstnuo sloj, podstaklo umrežavanje i povećao sjaj.



Pigmenti

Pigmenti su čvrste čestice koje su nerastvorne u rastvaraču koji se koristi za samu boju.



Optičke osobine (nijansa i intenzitet boje koju vidimo) zavise od veličine čestica, od raspodele veličine čestica i od kristalne strukture pigmenta.

Najčešći pigmenti ispoljavaju polimorfizam, odnosno mogu da se jave u više različitih kristalnih oblika.

Veličina čestica, raspodela veličine čestica kao i specifična kristalna struktura ne mogu da se kontolišu prilikom rekristalizacije iz rastvora i zato je važno koristiti pigmente koji nisu rastvorni u u rastvaraču boje.

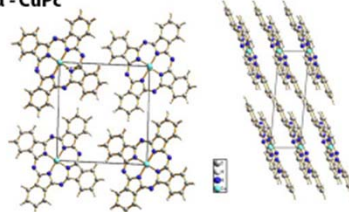
Bakar ftalocijanin plavo je čest organski pigment i koristi se u industriji automobilskih boja.

Može da se javi u četiri različita polimorfna oblika. Željeni oblik se tretira dodatno da bi se sprečila spora konverzija u drugi kristalni oblik, koji ima zelenu, a ne plavu nijansu.

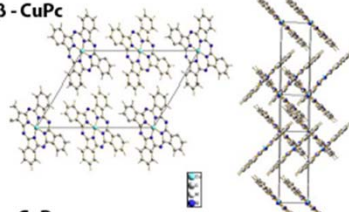


Crystalline forms of the phtalocyanine blue (CuPc)

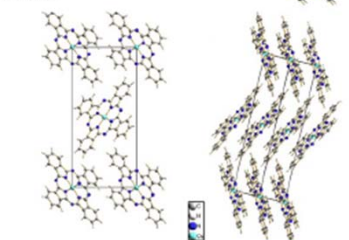
α - CuPc



β - CuPc



ϵ - CuPc

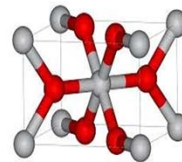
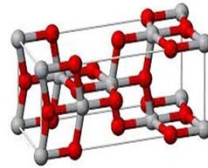
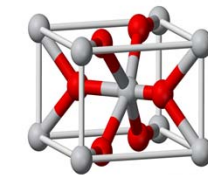


Najčešće korišćeni pigment je titanijum dioksid - rutil, anataz i brukit.

Najčešće se koristi rutil, zato što ima veći indeks refrakcije i otporniji je na dejstvo svetlosti i toplote.

Boju čini neprozirnom, belom ili je posvetljava.

Osušeno vezivo će inače biti transparentno, ali kada mu se doda velika količina sitnih čestica rutila, svetlo koje pada na taj sloj se rasejava u svim pravcima. Rutil je efikasan u rasejanju svetlosti jer je njegov indeks refrakcije oko 2.7 (veziva u boji imaju ~1.5).



Čestice supstance koja ima isti indeks refrakcije kao i vezivo neće izazvati neki optički efekat, ali služi da doda masu boji. Zbog toga pigmenti koji imaju sličan indeks refrakcije kao i vezivo se nazivaju dodatni pigmenti. Služe da modifikuju nekog drugog svojstva same boje, kao što je sjaj, tekstura površine, viskoznost, jačina hemijska otpornost, ili otpornost na habanje.

Neki od tih dodatnih pigmenata su talk, kaolin, kalcit, kvarc, barit i svi oni imaju indeks refrakcije oko 1.6.

Tipovi boja i premaza

Nema univerzalne boje.

Nema jedinstvenog veziva ili kombinacije vezivo/pigmenti koja bi mogla da odgovori na zahteve za različite primene boja.

Što se forenzike tiče, to je dobro, jer na osnovu sastava boje može se dosta reći o upotrebi i zbog toga su boje značajni i vrlo vredni tragovi.

Najčešće primene boja su:

- boje za automobile
- boje za zidove
- boje za alate (oruđa) i boje u spreju



Sastav boje je na kraju kompromis između performansi, ekonomske isplativosti, i bezbednosti po čoveka i okolinu.

Nemoguće je da boja istovremeno bude jako čvrsta i fleksibilna. Epoksidna boja sa bisfenolom A se koristi za osnovne slojeve automobilske boje i za primene unutar objekata jer ima odlično svojstvo prijanjanja, ali nije otporna na izlaganje sunčevoj svetlosti da bi mogla da se koristi za završne slojeve automobilske boje.

Akrilna veziva se koriste za automobilske završne slojeve jer formiraju čvrste slojeve na metalnim i krutim plastičnim površinama, ali ne mogu da se koriste za branike jer su jako kruti i pucaju pri najmanjem sudaru koji je branik predviđen da izdrži.

Postoje mnogi faktori koje forenzičar mora da uzme u obzir kada interpretira podatke za poređenje dva uzorka boje imajući u vidu nehomogenosti same boje. Na primer, na zidu kuće gde je okačena slika, nakon izvesnog vremena zid iza slike biće svetliji nego na ostatku zida usled izlaganja sunčevoj svetlosti. Beljenje i drugi efekti mogu biti još izraženiji na bojama za automobile, kada se uporede krov i vrata automobila.

Fabrički se boja koja se nanosi na metalnu karoseriju može razlikovati od boje koja se nanosi na plastične branike. Izvor nehomogenosti originalnih automobilske boje –ako se deo vozila ošteti u toku proizvodnje.

Bojenje neoriginalnim bojama unosi još veću nehomogenost, a najčešće se boji samo jedan deo vozila nakon šmirglanja, koje ukloni jedan ili više slojeva boje. Ako se slojevi razlikuju, ne može se odmah zaključiti da ne potiču sa istog automobila.

Kada slučajevi uključuju i boju koja se nalazi u spreju, dešavaju se razlike u sastavu boje. Procenjivanje heterogenosti u uzorcima, i njihova važnost, jedan je od glavnih zadataka forenzičara.

Važno je imati kvalitetne referentne uzorke kada se prave poređenja, i uzeti u obzir sve okolnosti prilikom donošenja zaključaka i interpretiranja rezultata ispitivanja boja.

Nažalost, validni referentni uzorci nisu uvek dostupni, a stanje ispitivanih uzoraka često je vrlo problematično. Veličina, heterogenost, razmaz slojeva ili kontaminacija supstratom na koji je prenet boja su samo neki od problema.

Najčešći slučaj forenzičkog ispitivanja boja je komad sasušenog (formiranog) premaza koji je pronađen prilikom istraživanja mesta zločina.

U slučaju analize tečne boje mora se od formirati osušeni sloj za potrebe poređenja.

Iako deluje da je process poređenja dva uzorka boje vrlo jednostavan, realni uzorci su često daleko od idealnih uzoraka za analizu - često su veoma mali, premaz može biti u upotrebi dugi niz godina, izložen vremenskim uslovima, rđi, može se desiti da je preko jednog sloja boje nanešen drugi sloj...

Iz svih ovih razloga vrlo je komplikovana analiza tragova boja, ali postoje neke jedinstvene karakteristike koje ipak govore da je boja značajan trag sa mesta zločina.

U slučajevima poređenja, imamo tipično dva uzorka – poznati i ispitivani. Poznati (referentni) uzorak obično ima poznato poreklo (vozilo za koje se sumnja da je učestvovalo u nezgodi) i to se poredi sa ispitivanim uzorkom koji je prikupljen na licu mesta, ili sa odeće oštećenog.

Koje metode i zašto?

Metode koje su nedestruktivne su poželjne, da bi se očuvao uzorak i da bi se omogućilo dalje testiranje drugim metodama. Ako se ipak koriste destruktivne tehnike, one se svakako koriste nakon sprovođenja ispitivanja nedestruktivnim metodama. Izbor metoda koje se primenjuju često diktira i tip boje sa kojim se susrećemo, kao i veličina uzorka i priroda samog uzorka (da li se analizira ceo zid ili samo komadić, da li se analizira razmaz boje ili boja celih vrata vozila...)

Metode analize:

- ✓ Mikroskopije
- ✓ Infracrvena spektroskopija
- ✓ Ramanska spektroskopija
- ✓ Piroliza kuplovana sa gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom
- ✓ Metode elementarne analize



FORENSIC EXAMINATION OF CAR PAINTS

Jakub M. Milczarek¹, Grzegorz Zadora², Janina Zięba-Palus², Paweł Kościelniak^{1,2}

Mikroskopske tehnike

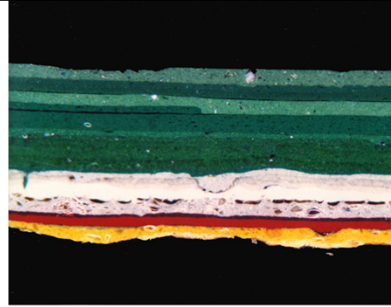
- Tragovi boja mogu biti nađeni kao razmazi ili mrlje na odeći, na objektima, kao fragmenti koji su se zalepili za površinu nekog drugog objekta, ili se nalaze u trunkama površine koja je prikupljena sa nekog drugog objekta.
- Mikroskopija je neophodna za pronalaženje i ispitivanje uzoraka.
- Ukoliko ne možete tačno da karakterišete formu i strukturu traga, analiza neće biti kompletna i pouzdana bez obzira na to koliko sofisticirane analitičke tehnike imate.

Početni instrument za pretragu i preliminarnu karakterizaciju prikupljenih tragova je stereomikroskop.

Ova tehnika omogućava da vidite trodimenzionu sliku, sa uvećanjima od 5 do 60x i široko vidno polje.



Za razliku od drugih vrlo čestih materijala koji se susreću u tragovima (vlakna, staklo, plastike, gume, pene, metali...) premazi boja imaju slojevitú strukturu gde se svaki od slojeva sastoji od vrlo kompleksinih jedinjenja i struktura.



Stereomikroskop omogućava da se dođe do polaznog pregleda ovih slojevitih struktura. Boje, raspored, tekstura i relativna debljina su često polazna tačka da se nađe opšte poreklo uzorka.

Da li je uzorak sa nekog motornog vozila ili je boja sa zida?

Da li je to neki premaz koji služi za održavanje kao što imamo na čekiću, ili je deo boje za prozore ili je deo boje sa električne razvodne kutije?

Ova inicijalna informacija je važna!

- Omogućava istraživaču da zna šta da očekuje od uzorka.
- Dobro poznavanje svih tipova premaza je od esencijalne važnosti.
- U slučaju premaza, važno je znati kako se prave, kako se nanose na podlogu, od čega su sastavljene, i šta su najčešća odstupanja u proizvodnji sa kojima se možete susresti.
- Sve to je važno da biste znali šta i gde tražite i da prepoznate šta je neuobičajeno.

Pre nego što se diskutuje o mikroskopskim metodama koje se koriste u forenzičkoj analizi boja, neophodno je da se prođe kroz karakteristike nekih premaza koje se najčešće koriste (auto boje, boje za zidove, boje za održavanje, boje u spreju...)

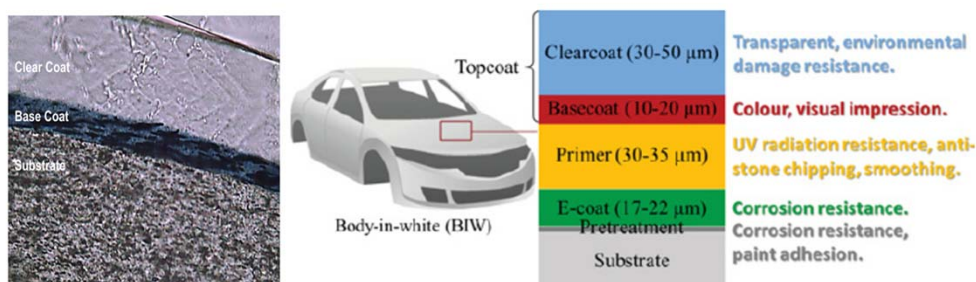


Auto boje

Auto boje se uglavnom sastoje od završnog sloja koji se nanosi preko prajmera. Originalni slojevi boje i boje koje služe za naknadno farbanje.

Originalne fabričke boje imaju više slojeva, a boje za naknadnu upotrebu su uglavnom jednoslojne ili višeslojne, a nanose se uglavnom prilikom nekih popravki.

Korisno je proceniti kojoj od kategorija pripada boja kada se procenjuje značaj transfera boje.



Završni premaz daje lep vizualni izgled celoj boji i on je poslednji sloj. Može biti monosloj, dvosloj sastavljen iz baznog i prozirnog sloja ili čak i trosloj.

Monosloj boje sastoji se od neprozirnog sloja koji ima visoki sjaj i boju. Dvoslojne i troslojne boje imaju jedan proziran sloj na kraju koji je tipično bezbojan, ali može biti nekad i blago obojen.

Nakon toga nanosi se obojen i neproziran sloj boje u sistemu dvoslojnih boja, dok kod troslojnih boja postoje transparentan sloj boje koji je praćen i neprozirnim ali bezbojnim slojem.

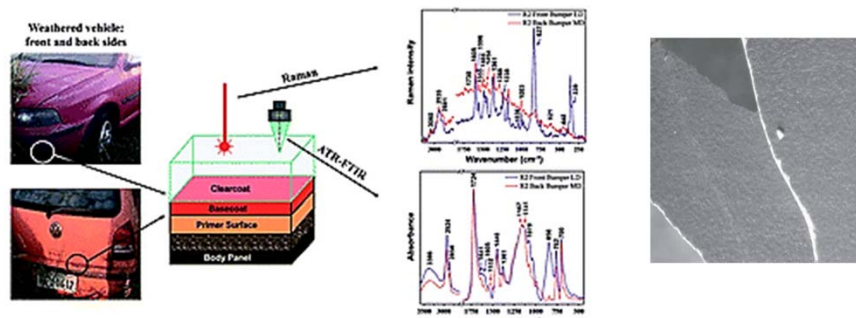
Svi slojevi koji nisu bezbojni u sebi imaju dekorativne čestice koje su dispergovane. To su najčešće ljuspice aluminijuma ili sedefaste čestice. Ispod ovih slojeva nalazi se sloj prajmera koji je zapravo sloj koji povezuje slojeve boje i materijal koji se boji. Ima nekoliko funkcija koje uključuju olakšano lepljenje, šmirglanje i povećanje otpornosti na koroziju. Slojeva prajmera može biti od jedan do pet, ali ih najčešće ima jedan ili dva. Prajmer se razlikuje od završnih premaza, jer oni su neprozirni i imaju mnogo veću koncentraciju pigmenata. Ovo im daje manji sjaj. Prajmeri koji imaju boju u sebi su napravljeni tako da imaju sličnu boju sa

baznim slojem iznad njih i često imaju samo malo manju koncentraciju pigmenata prisutnu.

Površinski prajmer se koji nalazi između osnovnog prajmera i završnih slojeva boje. Lako se šmirgla i formira se glatka površina na koju se nanose ostali slojevi.

Antikorozijski tretman čelika koji se koristi u automobilske industrije ostavlja karakterističan izgled na osnovi prajmera koji se često naziva i narandžina kora.

Pod uticajem vremenskih prilika, gornji slojevi boje često oksiduju i javljaju se pukotine u premazima. Nepravilna ponovna farbanja rezultuju zadržavanjem prljavštine i drugih čestica između slojeva.



Arhitektonske boje, strukturne boje, boje za zidove

Često se u forenzičkim laboratorijama javljaju slučajevi gde je potrebno ispitivati boje za zidove ili za drvo.

To su slučajevi nasilne provale u neki objekat, kada su pronađeni tragovi na odeći osumnjičenog i/ili oštećenog.

Retko je definisan sistem slojeva – boja, tekstura i hemija slojeva menjaju se u zavisnosti od zahteva potrošača.

Strukturne boje se kreću od boja za ravne zidove do bezbojnih, sjajnih premaza za drvo. Boje za zidove imaju veliku količinu dodatih pigmenata, Površine su tipično grube čak i kada imaju relativno visok sjaj, i disperzija pigmenata je više heterogena u odnosu na automobilske boje. Često se vide gromuljice nedispergovanog pigmenta kroz sloj boje.

Latex boje imaju mekšu teksturu nego automobilske boje i kada se tretiraju hloroformom formiraju gumirani ostatak tokom isparavanja rastvarača, dok se automobilske boje ne ponašaju tako.

Nije uobičajeno da sadrže dekorativne ljuspice, izuzev kad se koriste boje u spreju za neke detalje.

U tim slučajevima, ljuspice su veoma gusto distribuirane u odnosu na automobilske boje. Nekada deo osnovnog materijala može da se odlomi i da se nađe na dnu fragmenta boje.

Kada se nađu tragovi drveta ili zida to direktno govori da nije automobilska boja.

Konsekutivna primena svetlih pastelnih boja koje su slične jedna drugoj po teksturi i boji otežava razlikovanje slojeva kod tragova.

Boje u spreju i boje za održavanje

Ova vrsta boja ima svojstva koja ih svrstavaju između boja za kuću i boja za automobile.

Kod različitih kućnih alata ili metalnih okova za vrata, koriste se prajmer i završni sloj (često sjajni, i liče na automobilske monosojne boje).

Njihova površina će tipično imati grube tačkice koje se ne mogu uočiti na malim površinama.

Po hemijskom sastavu, ove boje su vrlo slične onima u automobilskoj industriji i zbog toga im je struktura veoma slična. Slojevi boje su najčešće tanji od slojeva kod auto boja i mogu biti krti, na osnovu čega može da se posumnja da trag ne potiče od automobila niti od kućnih boja.

Boje u spreju se najčešće nanose kao tanak sloj na površinu koja već ima neki sloj boje i često ima značajnu heterogenost u disperziji pigmenata. Ovakva raspodela slojeva odmah sugeriše da boja ne potiče od automobila.

Priroda transfera boje – kako je došlo do transfera?

Kao dodatak različitim morfološkim svojstvima koje mogu da se pripišu različitim tipovima boja, fizička priroda transfera boje igra važnu ulogu u izboru tehnika ispitivanja.

U najvećem broju slučajeva gde su u pitanju automobilske boje, uzorci su mali i višeslojni. I mikroskopske i analitičke tehnike moraju biti kompatibilne sa veličinom i morfologijom uzorka. Svaki sloj sadrži puno morfoloških i hemijskih informacija.

U slučaju većih fragmenata istraživač mora da vodi računa da ne ošteti ivice i površinu fragmenta jer je moguće izvršiti poređenje tog fragmenta sa poznatim uzorkom.

Ukoliko se može izvršiti poklapanje ivica, to je mnogo pouzdanije od poređenja hemijskog sastava.



Transfer boje se takođe dešava u formi razmaza na određenom predmetu. Višeslojni razmaz boje sa zida na oruđe koje je korišćeno za provalu. Transfer boje dovodi do mešanja slojeva boje i kontaminacije materijalom koji se nalazi na površini oruđa, te analiza postaje ozbiljan problem.

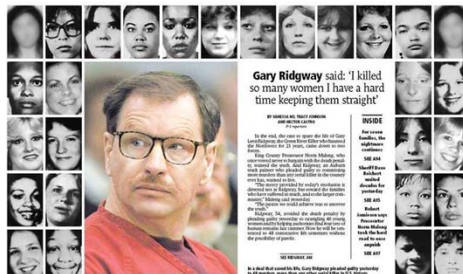
Razmaz automobilske boje na odeći žrtve u automobilskim incidentima. Teško je razlikovati samo stereomikroskopskim ispitivanjima da li je to boja ili je plastika sa nekog dela vozila. Potrebne su i druge mikroskopske tehnike i analitičke metode da bi se postavio definitivni zaključak.

Primena tih tehnika je često ometana kontaminacijom razmaza boje na sintetička vlakna odeće. Poliestarska i akrilna vlakna imaju vrlo slične hemijske karakteristike kao veziva u mnogim bojama, i prilikom transfera zbog povišenja temperature, često se dešava topljenje i mešanje vlakna supstrata sa bojom.

Transfer boje se takođe može desiti kada boja nije očvrsla.

Ukoliko boja očvrstne nakon transfera na neki predmet, mikroskopija je jedini način da se utvrdi da je boja bila mokra kad je došlo do transfera.

Ponekad, male kapljice boje u spreju lebde kroz vazduh u radionici za farbanje automobila i slete na površine susjednih vozila. Kada se prepoznaju ove osušene kapljice boje na površini ispitivanog i poznatog uzorka boje, to biva veoma neobična karakteristika koja nedvosmisleno povezuje ta dva uzorka.



Slučaj Green River

Slučaj Green River

Od 1982. pa do ranih devedesetih godina u Green River-u je nađeno oko 60-tak ženskih tela za koje se sumnjalo da su dela serijskog ubice.

Sa razvojem DNK analize, negde 2001. godine uspele su da neke od žrtava povežu sa Gary L. Ridgway-om, ali on je tvrdio da je samo bio u intimnim odnosima sa njima, ali ne i da ih je usmrtio.

Međutim, stotine veoma malih obojenih sfernih čestica prikupljeno je sa odeće četiri žrtve, a od toga su dve već bile povezane sa Ridgway-om. Vrlo slične čestice nađene su i Ridgway-ovoj radnoj odeći, kao i u njegovoj kući i na poslu.

Ove čestice su identifikovane da su suve kapljice iz pištolja za raspršivanje boje, i boja je identifikovana da ima akrilni uretanski sastav. Takva formulacija za automobilske boje nije korišćena u celoj Severnoj Americi i bila bi takođe vrlo neuobičajena za boje za kućnu upotrebu. Izuzetak su samo lakovi za drvo, ali zbog prisustva čestica pigmenata i ta mogućnost je isključena.

Na kraju je boja identifikovana da je boja Imron, iz DuPont-ove fabrike koja nije bila dostupna u slobodnoj prodaji. Proizvedena pre 1984. godine i otkriveno je da je taj proizvod korišćen u fabrici kamiona u kojoj je Ridgway bio zaposlen.

Optužili su ga za četiri ubistva, a on je na kraju priznao njih 48.

Transfer boje može da se dogodi i kada osoba prođe i dodirne sveže obojeni objekat. Prepoznavanje ovakvog transfera je od velike vrednosti kada se traži transfer na odeći žrtve saobraćajne nesreće. Ukoliko se nađe razmaz boje koje je ostala na odeći u vreme dok još nije bila suva, to se najčešće ispostavi da nije od vozila koje je udarilo već od neke boje za kućnu upotrebu.

Jedan od primera je slučaj kada je osumnjičeni za seksualni napad na žrtvu koja je slikala na plaži, kad je on prevrnuo paletu boja. Na odeći osumnjičenog ostale su brojne boje i hemikalije i pokazano je da je boja preneti na njegovu odeću u mokrom stanju. Svi fragmenti koji su se našli na njegovoj odeći imali su glatke i zaobljene ivice kad su vršena mikroskopska ispitivanja odeće. To je značilo da je postojao izvestan tok vlažne boje i da se nije samo otkinuo komad osušene farbe.

Nekad se desi da automobilska farba može od generisane toplote tokom udarca da se delimično otopi na vlaknima odeće, ali površina neće biti tako glatka kao što je kada se desi mokar transfer.

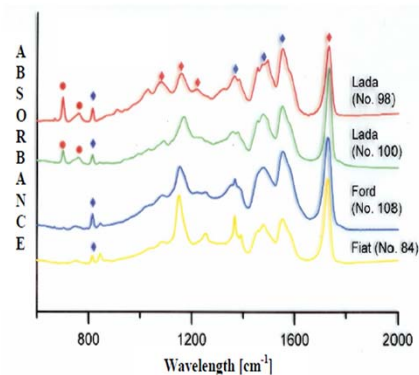
Infracrvena spektroskopija

Ova tehnika podrazumeva merenje apsorpcije svetlosti iz infracrvenog spektra (oblast od 4000 do 400 cm^{-1}).

Apsorbovana energija pobuđuje vibracije grupa unutar molekula.

U bojama, sve komponente imaju infracrveni spektar i infracrvena spektroskopija je jedna od glavnih tehnika koje se koriste da bi se utvrdio sastav boje. Veziva se mogu identifikovati na ovaj način, kao i pigmenti ukoliko su prisutni u većim koncentracijama.

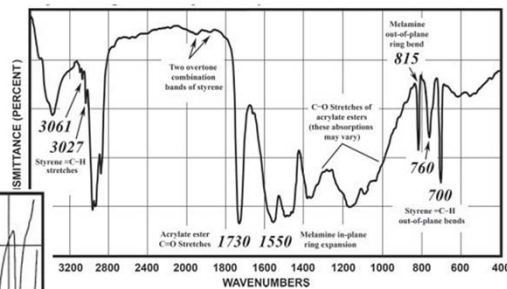
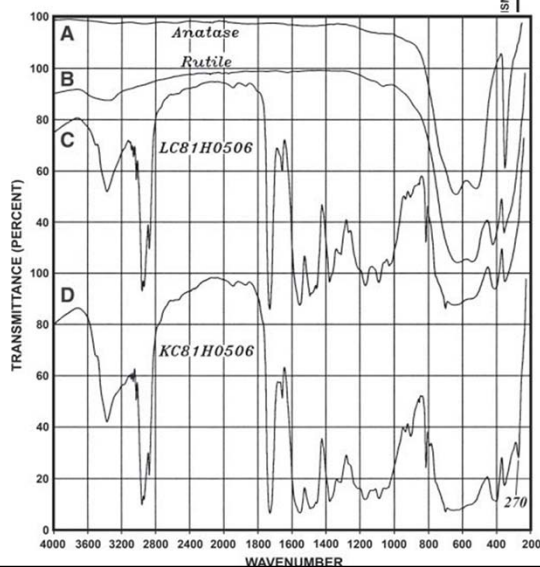
Problem se javlja kod nekih boja za zidove gde se, zbog prisustva velike količine dodatnih neorganskih pigmentata javlja jaka apsorpcija i prekriva sve druge trake u infracrvenom spektru.



FORENSIC EXAMINATION OF CAR PAINTS

Jakub M. Milczarek¹, Grzegorz Zadara², Janina Zięba-Palus², Paweł Kościelniak^{1,2}

IC spektr akrilnog melaminskog
veziva sa stirenom.

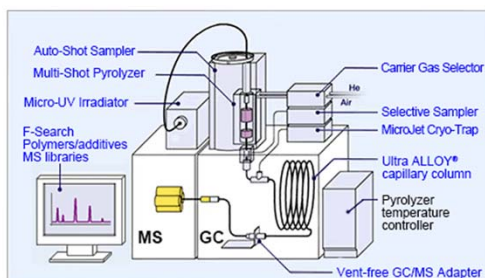
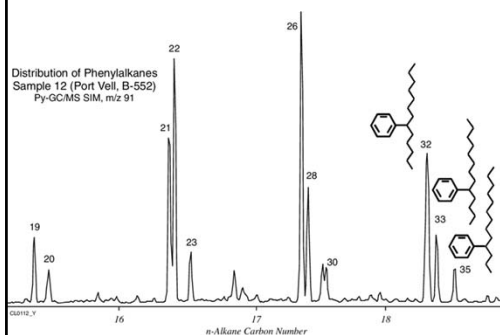


IC spektr rutila, anataza, i dva
žuta nemetalna premaza za auto:
(A) rutil; (B) anataz; (C)
LC81H0506; (D) KC81H0506.
Oba premaza imaju akrilno
melaminsko vezivo sa stirenom,
rutilom, nikl-titanatom i
organskim pigmentima.
KC81H0506 sadrži i oksid
gvožđa.

Pirolizom potpomognuta gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (Py-GC-MS)

Dodatna tehnika koja se koristi za ispitivanje veziva i aditiva u očvrslim premazima.

U analitičkoj pirolizi, uzorak se izloži dovoljno visokoj temperaturi u inertnoj atmosferi i tada se njegovi molekuli raspadnu na fragmente. Ovi fragmenti se dalje vode u gasni hromatograf gde se razdvajaju i korišćenjem masenog spektrometra se detektuju redosledom kojim se eluiraju sa kolone.



Zašto piroliza?

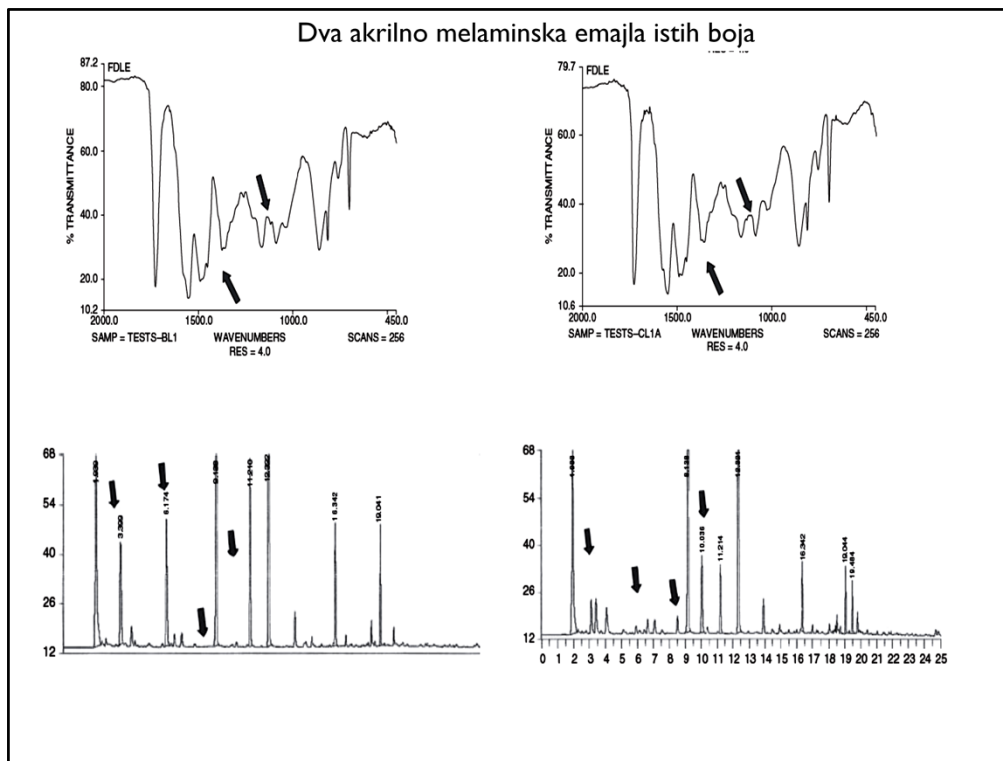
- Veziva u bojama su polimeri velikih molekulskih masa i preveliki su da bi lako isparili i tako se uveli u gasni hromatograf. Čak i kada je to vezivo rastvorno u nekom organskom rastvaraču, polimerni lanci i dalje ne mogu da ispare kada se ubrizgaju u hromatograf.
- Kada se izvrši fragmentiranje polimera do manjih fragmenata, ti produkti su u stanju da ispare i da se u gasnom hromatografu razdvoje.
- Ova tehnika zahteva malo uzorka (10 do 20 μg) i može da se izvrši na većini čvrstih polimernih uzoraka.

Zašto ne gel propusna hromatografija ili HPLC?

- Zahtevaju rastvor i velike količine uzorka.

Zašto Py-GC-MS kad imamo IC?

- Problem nastaje tamo gde su veziva smeša polimera koji imaju slične IC spektre.



Iako su IC spektri skoro identični hromatogrami dobijeni uz prethodnu pirolizu pokazuju razlike u sastavu dva uzorka emajla.

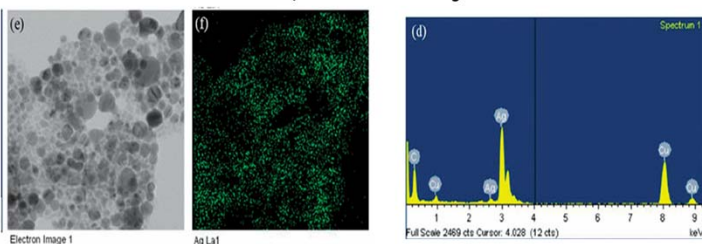
Skansirajuća elektronska mikroskopija / Energetski disperzivna spektrometrija X zračenja - SEM / EDX

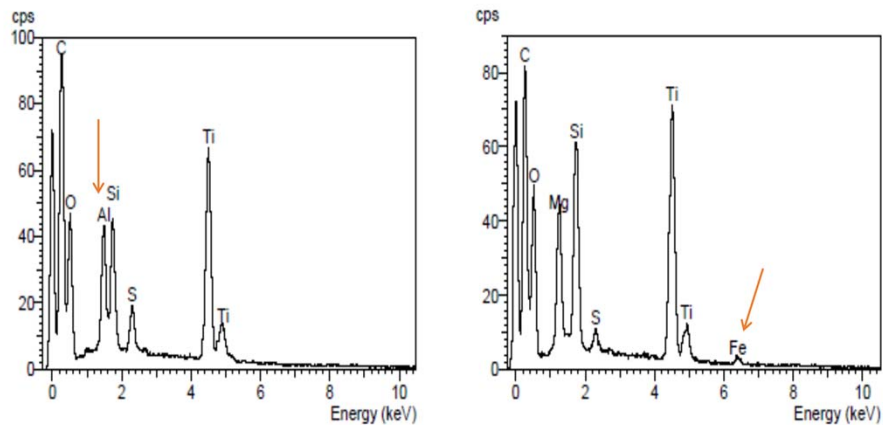
Kada je potrebno uvećanje koje je veće od onog koje pruža optički mikroskop, može se koristiti skansirajući elektronski mikroskop (SEM). Uvećanja mogu da budu između 15x i 300.000x, ali se najčešće koristi uvećanje od 20.000x.

Slike formirane od povratno rasejanih elektrona i od sekundarno rasejanih elektrona takođe mogu biti od koristi.



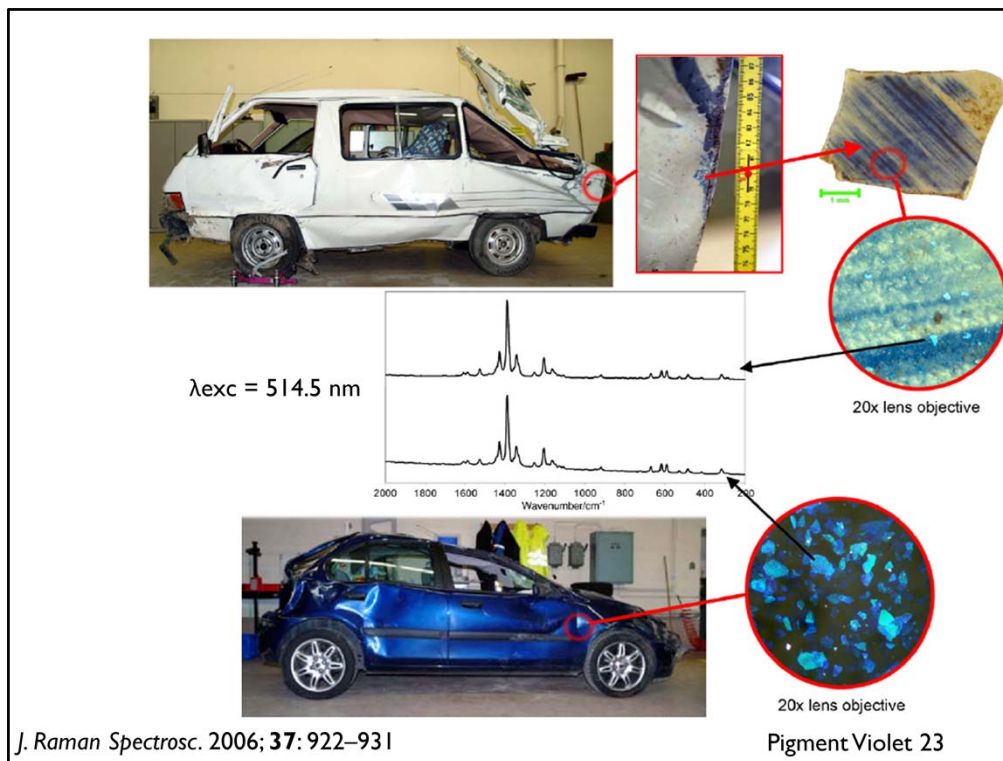
Energetski disperzivni spektrometar X zračenja analizira zračenje koje nastaje kad snop elektrona interaguje sa uzorkom. Kvalitativna i kvantitativna analiza svih elemenata sa rednim brojem većim od $_5B$.





EDS spektri dva različita sloja komada boje

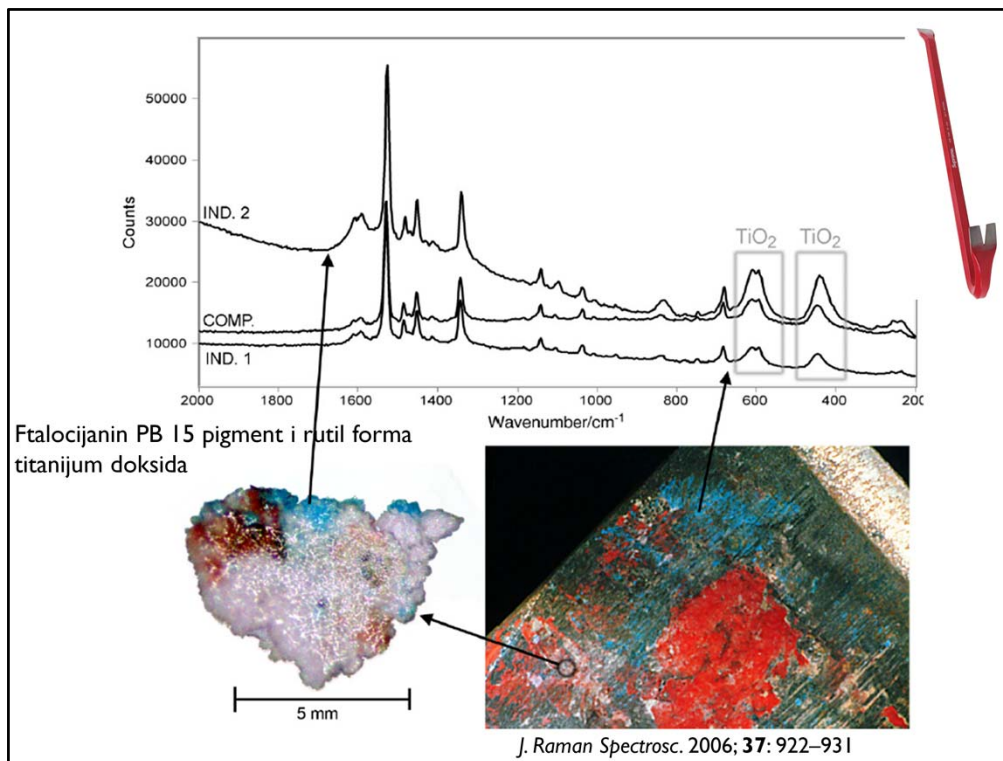
SEM/EDX je korisna kad se porede uzorci boja koji su sličnih mikroskopskih osobina (broj i redosled slojeva, debljina i boja slojeva...) i kada rezultati IC i Py-GC-MS ne pokazuju neke značajne razlike. Identifikacija konkretnog sloja u boji može da se izvrši poređenjem sadržaja elemenata jer su oni karakteristični za dati sloj i ne ponavljaju se. Prednost SEM/EDX metode je što je nedestruktivna, a to je u forenzičkim analizama od izuzetnog značaja jer uzorak možete sačuvati za dalju analizu.



Slučaj 1- saobraćajna nesreća na autoputu

Tokom noći, desio se sudar dva automobila koji su vozili u istom smeru autoputa. U vozilu 1 (nemetalizirani beli kombi Toyota) bili su prisutni vozač i dva putnika; vozač je u nesreći poginuo, a dva putnika su teško povređena. U vozilu 2, plavom metalik Roveru, preživela je jedna osoba. Preživeli su ispitani o dinamici nesreće i svaki je pružio drugačiju verziju događaja. Dva oštećena vozila u potpunosti su pregledana radi prikupljanja tragova boje. Ovi tragovi mogu pružiti korisne informacije o nesreći i pomoći u određivanju tačke kontakta. Kako su ta dva vozila totalno oštećena, prikupljeno je nekoliko delova karoserija automobila sa tragovima boje i odneseno u laboratoriju na analizu. Većina tragova bila je u obliku abrazivnih mrlja: to znači da kvalitet tragova nije odličan i da postoji rizik da se dobije mešavina nosača i traga kada se dokaz prikupi za klasičnu IC analizu. Prednost koju pruža Ramanski mikroskop je ta što omogućava jednostavnu vizuelizaciju i fokusiranje u tački dijametra 10 μm , direktno na nosaču. U ovom slučaju, beli fragmenti (1–2 mm) sa vozila 1 sadržavali su i plave tragove i zajedno su deponovani na staklenom nosaču i izvršena je *in situ* analiza direktno na plavim tragovima. Na slici su prikazana dva vozila, plavi tragovi i ramanski spektar plavih tragova dobijenih iz vozila 1, kao i ramanski spektar referentne boje iz vozila 2. Koristeći izvor laserskog zračenja, dioksazin Pigment Violet 23 (CI No. 51319) identifikovan je u plavim tragovima kao i u referentnoj boji koja dolazi iz vozila 2 (Rover 200). U ovom slučaju, ramanska spektroskopija omogućava identifikaciju glavnog pigmenta i pruža komplementarne analitičke informacije u poređenju sa infracrvenom spektroskopijom (identifikacija veziva). U kombinaciji, ove dve tehnike daju jasniji analitički prikaz analize tragova.

Konačno, bilo je moguće potvrditi tačke kontakta dva vozila.



Slučaj 2 -Provala je izvršena u fabrici. Alat u obliku poluge je korišćen za otvaranje vrata, a sef je otvoren pomoću uređaja za rezanje i velika suma novca je ukradena. Policija nije našla otiske prstiju, tragovi obuće ili druge potencijalno korisne dokaze sa mesta zločina. U okolini je zaustavljen osumnjičeni i u njegovom automobilu je nađena crvena poluga. Na sečivu poluge primećeni su tragovi boje, koji su uzorkovani kao i referentna boja sa vrata koja su obijena. Na alatu su primećene tri grupe stranih tragova boje: bela, plava i ružičasta. Obijena vrata su obložena dvoslojnom bojom koja se sastojala od plave i roze. Tako su uzeti u obzir samo tragovi plave i ružičaste boje za uporednu analizu. Plavi tragovi su analizirani pomoću ramanskog spektrometra i ustanovljeno je da se radio o ftalocijaninskom pigmentu (PB 15, C.I. br. 74160) i rutilnom obliku titanijuma dioksida (TiO_2). Isti ramanski spektar dobijen je za plavi sloj referentne boje. Ružičasta boja je bila previše fluorescentna da bi se dobio informativni ramanski spektar, ali je analiziran pomoću infracrvene spektroskopije. Pod mikroskopom je bilo moguće pronaći višeslojni plavo-ružičasti fragment: plavi sloj ovog fragmenta je analiziran korišćenjem ramanskog mikroskopa. Fizički i hemijski profili nađenih tragova i odgovarajućih referentnih uzoraka smatraju se dovoljno retkim i dokazano je da su tragovi boje na polugi odgovarali uzorku sa obijenih vrata.

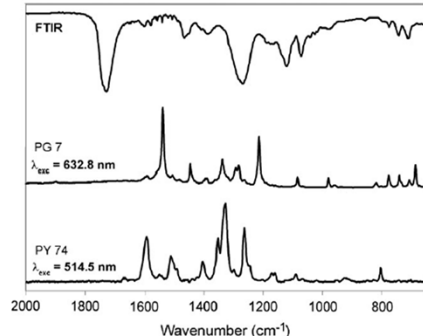


Figure 3. FTIR and Raman spectra obtained for the green spray paint recovered on the tagged train.

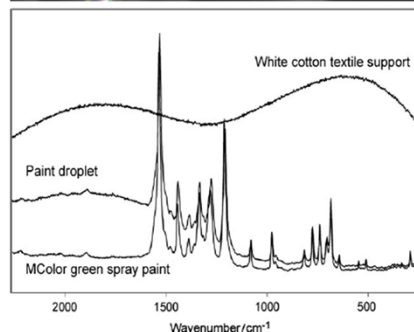
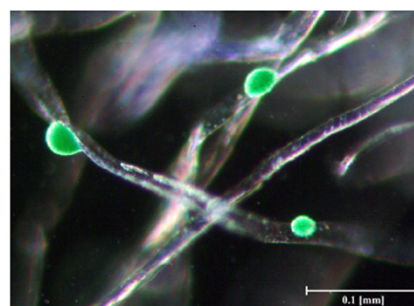
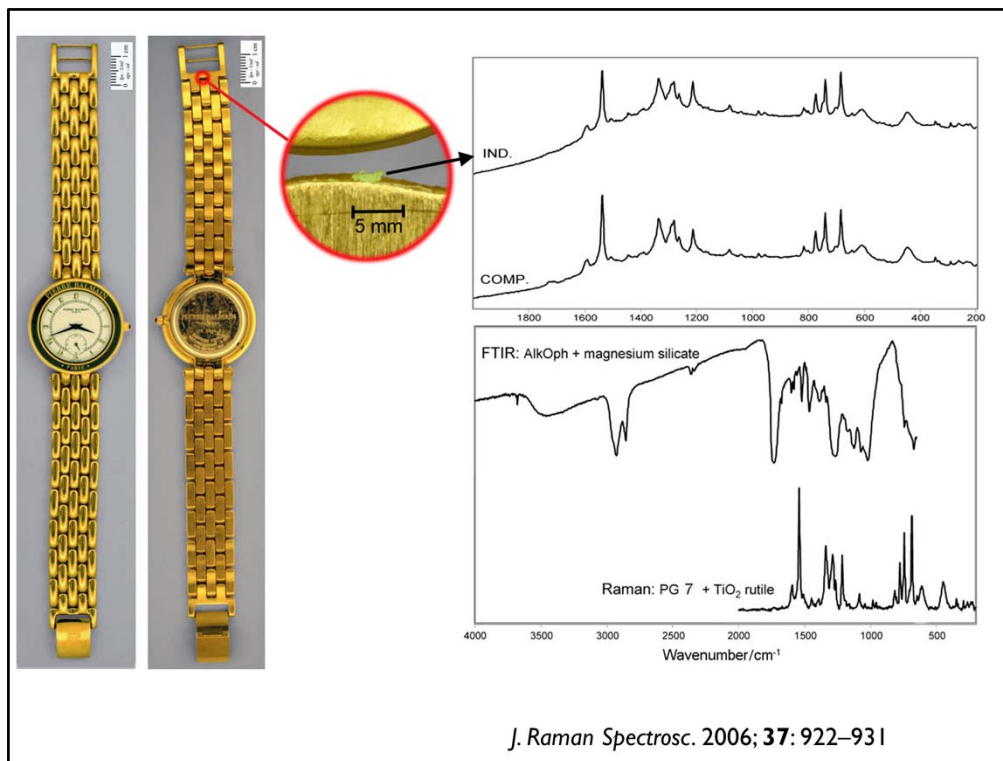


Figure 4. Raman analysis of green paint droplets transferred on a white cotton textile (microscopic observation using dark-field illumination and a 50× lens objective magnification)

Išaran je regionalni voz bojama u spreju: plava, bela, ružičasta, crna i zelena. Primenjene su ramanska i infracrvena spektroskopija na tragovima zelene boje u spreju (slika levo). Infracrvena spektroskopija je otkrila tip veziva i kombinacija obe tehnike je omogućila da se uspostavi hemijski profil tragova i otkriju počinioči. Neke studije prenosa boje pokazale su da čestice aerosola dospevaju na odeću osobe koja prska i one koja stoji u blizini. Eksperimenti prenošenja spreja na odeću omogućavaju da se posmatra oblik i veličina kapljica koje se zalepe za tekstilna vlakna; mikro-ramanska spektroskopija korisna tehnika za analize *in situ*, direktno na kapljicama boje: glavni pigment se može lako identifikovati, bez smetnji zbog prisustva tekstila, kao što je prikazano na slici levo.



Osoba osumnjičena za krivično delo privremeno je zadržana u pritvorskoj ćeliji. Pisao je pogrдне reči na zidu ćelije obloženom zelenim bojom. Osumnjičeni čovek je tvrdio da su natpisi već bili prisutni pre njegovog dolaska. Policajac je sumnjao da je zlatni ručni sat osumnjičenog korišćen je za graviranje zapisa. Na satu je jedan primećen trag boje na unutrašnjoj strani kaiševa. Trag zelene boje upoređen je sa referentnim uzorkom zelene boje sa zida ćelije. Koristeći kombinaciju infracrvene i ramanske tehnike, dobijen je hemijski profil uzoraka. Infracrveni spektri su pokazali o kakvom se tipu veziva radi, kao i da je pristutan punilac, magnezijum silikat (talk). Potvršžen je zeleni pigment - ftalocijanin PG 7 (C.I. br. 74260) i titanijum dioksid (TiO_2 – rutil). U ovom slučaju, poklapanje uzoraka je bilo dovoljno da se dobije priznanje.

Zaključak

Suva boja je kompleksna smeša koja se sastoji od različitih, neisparljivih i inertnih neorganskih i organskih sastojaka u velikom opsegu koncentracija i najveći broj boja u forenzičkoj analizi su nerastvorni premazi.

Koriste se metode koje omogućavaju da se karakteriše, razlikuje, identifikuje i uporedi svaki uzorak. Metode koje omogućavaju razlikovanje boja su one metode koje su najpoželjnije i najčešće se traži da korišćene metode pružaju komplementarne podatke.

Prilikom ispitivanja boja pogodno je da se neke informacije potvrde sa više tehnika, zato što jedna od metoda može da da samo ograničen set podataka za identifikaciju određene komponente ili da pruži informacije od opštim svojstvima pre nego nedvosmislene informacije koje su potrebne da bi se svaka komponenta identifikovala.