

Streszczenie

Ślady daktyloskopijne, będące ważnym materiałem dowodowym mogącym potwierdzić obecność danej osoby w miejscu przestępstwa, są często niewidzialne gołym okiem. Zatem by móc je zidentyfikować należy zastosować konkretną metodę ujawniania, zależną od podłoża, na którym się znajdują. Na przestrzeni lat opracowano wiele optycznych metod ujawniania śladów opartych o zjawisko fotoluminescencji. W procesie ujawniania luminescencyjny preparat wizualizacyjny selektywnie oddziałuje ze śladem i wzbudzony emituje światło widzialne. Niestety zastosowanie tych metod czasami zawodzi, gdy ślady pozostawione są na podłożach chłonnych, powierzchniach błyszczących, odbijających, kolorowych, wzorzystych lub fluorescencyjnych. Celem niniejszej rozprawy było opracowanie efektywnej optycznej metody ujawniania śladów linii papilarnych na podłożach chłonnych i niechłonnych, wzorzystych, kolorowych i wykazujących własną luminescencję, z wykorzystaniem materiałów kompozytowych, które posiadają właściwości optyczne takie jak długożyciowa luminescencja lub up-konwersja, a także, które selektywnie oddziałują tylko z substancją potowo-tłuszczową śladu.

Pierwsza część rozprawy poświęcona została badaniu potencjalnego zastosowania cząstek polikrzemianowych jako nośnika dla luminoforów do obrazowania śladu linii papilarnych. Powierzchnia cząstek polikrzemianowych została zmodyfikowana różnymi, organicznymi grupami funkcyjnymi w celu zwiększenia ich oddziaływania ze śladem. Dokonano analizy kilku możliwych oddziaływań pomiędzy składnikami substancji potowo-tłuszczowej śladu a powierzchniowo-zmodyfikowanymi cząstkami polikrzemianowymi. Do badanych oddziaływań należą oddziaływania tiol-złoto pomiędzy złotem osadzonym na śladzie techniką osadzania pojedynczego metalu (Single Metal Deposition, SMD) a grupami tiolowymi powierzchniowo-zmodyfikowanych polikrzemianów, oddziaływania lipofilowe pomiędzy składnikami tłuszczowymi śladu (wolne kwasy tłuszczowe, triglicerydy, воск, skawalen itp.) a grupami fenyłowymi lub długimi łańcuchami węglowodorowymi obecnymi na powierzchni cząstek polikrzemianowych oraz oddziaływania związane z tworzeniem wiązań amidowych pomiędzy grupami aminowymi występującymi w substancji potowo-tłuszczowej śladu a grupami karboksylowymi zmodyfikowanych cząstek polikrzemianowych. W związku z tym, że największy potencjał w ujawnianiu śladów linii papilarnych wykazały cząstki polikrzemianowe modyfikowane powierzchniowo grupami lipofilowymi, ten rodzaj grup funkcyjnych został wybrany do dalszych badań nad luminescencyjnym preparatem wizualizacyjnym.

W dalszej części rozprawy opisano szczegółową analizę właściwości powierzchniowo-modyfikowanych cząstek polikrzemianowych z unieruchomionym luminoforem i ich potencjalnego zastosowania w kryminalistyce. Dokonano syntezy dwóch różnych luminescencyjnych materiałów wizualizacyjnych mianowicie: kropek kwantowych tlenku cynku unieruchomionych w strukturze polikrzemianu oraz kryształów up-konwertujących składających się z fluorku sodu itru domieszkowanego jonami iterbu i erbu, modyfikowanych powierzchniowo polikrzemianem. Powierzchnia obu tych materiałów została w następnej kolejności zmodyfikowana grupami lipofilowymi by zapewnić selektywne oddziaływanie ze śladem. Ze względu na stosunkowo długi czas życia luminescencji kropek kwantowych tlenku cynku unieruchomionych w strukturze polikrzemianu, wynoszący 0.5 ms, materiał ten został poddany analizie zastosowania jako preparat wizualizacyjny śladów na odbijających, kolorowych, lepkich oraz luminescencyjnych powierzchniach takich jak folia aluminiowa, papier używany do druku czasopism, lepka część taśmy klejącej, puszkę po napojach lub papier do kopiowania. Wykorzystanie metody obrazowania czasowo-rozdzielczego do ujawniania śladów umożliwiło oddzielenie luminescencji śladów linii papilarnych od interferencji tła dla większości

badanych podłoży. Cząstki up-konwertujące pokryte polikrzemianem były badane pod kątem zastosowania do ujawniania śladów daktyloskopijnych na powierzchniach odbłaskowych, wzorzystych lub kolorowych. Cząstki te, dzięki emisji antystokesowskiej (up-konwersji), wykazują intensywną luminescencję po wzbudzeniu promieniowaniem w zakresie podczerwonym. Ze względu na to, że zjawisko up-konwersji występuje bardzo rzadko w przypadku większości naturalnych powierzchni i produktów codziennego użytku, badane cząstki mogą być praktyczne w ujawnianiu śladów na kolorowych powierzchniach pozwalając wyeliminować zakłócenia lub fluorescencję tła. Do produkcji kryształów up-konwertujących wykorzystano proces syntezy hydrotermalnej oraz proces termicznego rozkładu w układzie ciało stałe-ciecz. Kryształy te następnie pokryto polikrzemianem, zmodyfikowano ich powierzchnię grupami lipofilowymi i wykorzystano do systematycznej oceny ujawniania śladów linii papilarnych na powierzchniach takich jak folia aluminiowa, szkło czy folie polimerowe. Dokonano również porównania ujawnionych śladów stosując metodę cyjanoakrylową połączoną z barwieniem rodaminą 6G w kontekście zbadania możliwości wyeliminowania zakłóceń tła. Mimo, że ta wzorcowa metoda zadziałała lepiej na większości badanych śladów i podłoży, to cząstki up-konwertujące mogą być obiecującym kandydatem na materiał wizualizacyjny do ujawniania śladów na silnie luminescencyjnych i kolorowych powierzchniach takich jak np. puszki po napojach, w przypadku których zastosowanie metody konwencjonalnej daje gorszy efekt ujawniania ze względu na zakłócenia tła.

W ostatniej części rozprawy opisano badanie oddziaływań pomiędzy kompleksem europu a reprezentatywnymi składnikami substancji potowo-tłuszczowej śladu tj. kwasem oleinowym, L-seryną oraz skwalemem. W tym badaniu ślady pozostawione były na silnie luminescencyjnych podłożach takich jak papier kserograficzny lub zeszytowy. Kompleks europu i tenoilotrifluoroacetonu ($[\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) reagując ze składnikami substancji potowo-tłuszczowej wykazuje zmianę *in situ* właściwości luminescencyjnych. Rozprowadzony równomiernie na całej próbce, reaguje tylko ze śladem tworząc lokalnie nowe związki o znacznie dłuższym czasie życia luminescencji niż czas życia luminescencji czystego kompleksu. Zjawisko to umożliwia zatem ujawnianie śladów z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczego obrazowania bez konieczności selektywnego osadzania preparatu ujawniającego na śladzie i bez względu na zakłócenia tła, gdyż różnica czasów zaniku luminescencji kompleksu na śladzie i poza nim jest wystarczająco duża. Jako metodę porównawczą ujawniania śladów na papierze wybrano ninhydrynę i 1,2-indandione, które są powszechnie stosowanymi odczynnikami reagującymi z aminokwasami. Stwierdzono, że kompleks europu pozwala ujawnić ślady lepszej jakości i uzyskać większy kontrast obrazu niż ślady ujawnione ninhydryną oraz podobnej jakości i z porównywalnym kontrastem niż ślady ujawnione 1,2-indandionem. Natomiast gdy próbki śladu na papierze zostały wystawione na oddziaływanie wody, tylko kompleks europu pozwolił na ujawnienie śladów ze względu na to, że reaguje on z trudno rozpuszczalnymi lub nierozpuszczalnymi w wodzie składnikami śladu, które nie są narażone na wypłukanie, w przeciwieństwie do odczynników reagujących z aminokwasami.

W ostatniej części podsumowano wyniki prowadzonych eksperymentów, przedstawiono ogólne wnioski wynikające z badań i możliwe kierunki rozwoju optycznych technik obrazowania z wykorzystaniem materiałów luminescencyjnych.

Data sporządzenia streszczenia 20.05.2021 r.