

## Wstęp teoretyczny

Przez materiały kryjące rozumiemy żele, atramenty, pasty długopisowe, tusze do drukarek czy pieczętek. Atrament to roztwór barwnika w wodzie lub alkoholu, zawierający substancje zagęszczające, chroniące przed wysychaniem oraz środki konserwujące. Jest dosyć transparentny, czym różni się od tuszu wykonywanego głównie z pigmentów a stosowanego również w materiałach pisarskich i drukarkach.

Producenci wytwarzają atramenty, w skład których wchodzi jeden barwnik lub kombinacja kilku.<sup>1</sup> Po odpowiedniej ekstrakcji takiego materiału, w laboratoriach kryminalistycznych do jego analizy wykorzystuje się chromatografię cienkowarstwową, gazową, promieniowanie rentgenowskie, spektrometrię w podczerwieni czy też spektrofotometrię w zakresie widzialnym i UV.

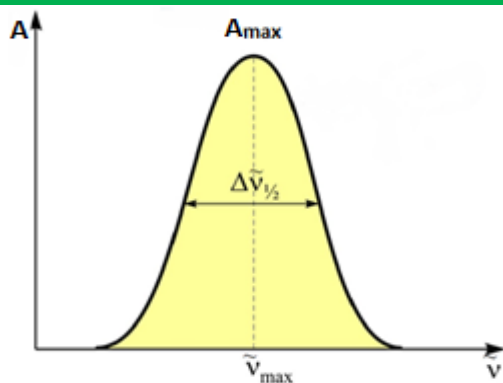
Dzięki pomiarom spektroskopowym (spektroskopia - nauka o powstawaniu i interpretacji widm powstających w wyniku oddziaływań wszelkich rodzajów promieniowania z materia) jesteśmy w stanie uzyskać widma absorpcji danego barwnika i dokonać ich analizy.

Każda cząsteczka, również barwnika użytego do produkcji danego atramentu ma charakterystyczny dla siebie układ poziomów energetycznych: elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych. Padające promieniowanie na np.: badany roztwór barwnika może zostać przez niego zaabsorbowane (pochłonięte). W wyniku absorpcji promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego cząsteczka przechodzi do jednego z stanów wzbudzonych. Wykres zależności absorpcji padającego promieniowania od długości fali  $\lambda$  (lub częstotliwości) określa się mianem krzywej lub widmem absorpcji.

Zarejestrowane widmo absorpcyjne molekuł w roztworach posiada pasma o różnej intensywności i szerokości. Jest to związane między innym z różną szerokością stanów energetycznych i z niedoskonałością aparatury. W celu opisanie otrzymanych wyników stosuje się parametry pasma spektralnego m.in.:

---

<sup>1</sup> \*Barwniki przepuszczają częściowo światło, a wiele barwników występuje w naturze np.: hemoglobina czy chlorofil. Pigment natomiast to zazwyczaj drobno zmielone minerały mające zadanie barwiące, kryjące, zazwyczaj nierozpuszczalne i najczęściej nietransparentne.



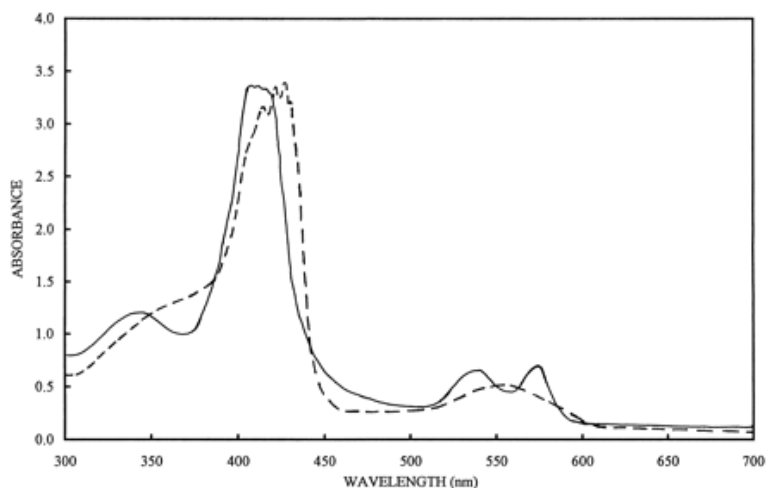
- częstość  $\nu$  [s<sup>-1</sup>], [Hz]
- liczba falowa  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]
- długość fali  $\lambda$

Foton, kwant energii promieniowania:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ [J s]}$$

- 1) intensywność w maksimum  $A_{\max}$  – wysokość konturu mierzona od poziomu tła
- 2) intensywność integralna  $A_{\infty}$  - powierzchnia ograniczona konturem pasma oraz tłem,
- 3) szerokość połówkowa  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  - szerokość konturu pasma wyznaczona w połowie wysokości.



Źródło: P. L. Reddy, L. J. Bowie, S. Callistein, 1997, *Clinical Chemistry*, "Binding of nitric oxide to thiols and hemes in hemoglobin H: implications for  $\alpha$ -thalassemia and hypertension", "Figure shows the absorption spectra of purified oxygenated (solid line) and deoxygenated (dashed line) Hb A."

Wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości  $d$  ulega osłabieniu zgodnie z równaniem (prawo Lamberta):

$$I = I_0 e^{-kd}$$

gdzie:  $I_0$  - natężenie wiązki promieniowania monochromatycznego padającego na ośrodek absorbujący o grubości  $d$ ,  $I$  - natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek,  $k$  - współczynnik absorpcji,  $e$  - podstawa logarytmu naturalnego.

W przypadku roztworów, jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to absorbancja wiązki promieniowania monochromatycznego przechodzącej przez jednorodny roztwór jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu  $c$  i do grubości warstwy absorbującej  $d$  (prawo Beera - Lamberta) co możemy ostatecznie zapisać:

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Stężenie substancji  $c$  wyraża się w [mol/l],  $\epsilon$  - nosi nazwę molowego współczynnika absorpcji, jest charakterystyczny dla danego związku i jest wyrażony w [l/(mol·cm)],  $d$  - grubość warstwy absorbującej w [cm], zaś  $A$  to absorbancja.

Absorbancja jest wielkością addytywną tzn. absorbancja mieszaniny składników jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników.

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$