

Sposób wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym oraz roztwór końcowy do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym przy użyciu nietoksycznego roztworu końcowego na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze poliwinylpirolidonu oraz roztwór końcowy na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze poliwinylpirolidonu do wykorzystania w tym sposobie. Podłoże chłonne obejmuje w szczególności papier zwykły lub papier termiczny. Wynalazek nadaje się do zastosowania w kryminalistyce.

Od lat dziewięćdziesiątych XX wieku stosowanymi roztworami do celów wizualizacji śladów daktyloskopijnych w kryminalistyce są roztwory robocze zawierające czynnik wywołujący w postaci cząsteczek 1,8-diazafluoren-9-onu (DFO) (por. R. Grigg i in. 1,8-Diazafluoren-9-one and related compounds. A new reagent for the detection of alpha-amino acids and latent fingerprints, "Tetrahedron Letters", 1990, 31).

D. Wilkinson w publikacji naukowej Study of the reaction mechanism of 1,8-diazafluoren-9-one with the amino acid, L-alanine, „Forensic Science International”, 2000, 109(2), zaproponowała równanie reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy DFO a α -aminokwasami, licznymi występującymi w substancji potowo-tłuszczowej tworzącej ślad odbitek. Znany sposób wymaga obecności toksycznego metanolu do utworzenia kompleksu DFO z α -aminokwasem. Wytworzenie na powierzchni podłoża barwnych (fioletowych) produktów reakcji potwierdza zajście reakcji między DFO i α -aminokwasami. Wspomniany kompleks charakteryzuje się wysoką wydajnością kwantową fluorescencji i w ramach procedur kryminalistycznych najbardziej powszechna długość fali wzbudzenia jest w zakresie od 515-550 nm, a jego obserwacja odbywa się za pośrednictwem pomarańczowego filtra.

Poszukiwanie nowych sposobów wizualizacji śladów daktyloskopijnych i mniej toksycznych roztworów z wykorzystaniem cząsteczek DFO używanych w tych sposobach jest szczególnie istotne w aspekcie rozwoju kryminalistyki, a zarazem przyjazne środowisku.

Grupa badawcza Schwarza i Klenke (por. L. Schwarz, I. Klenke, Improvement in Latent Fingerprint Detection on Thermal Paper Using a One-Step Ninhydrin Treatment with Polyvinylpyrrolidones (PVP), „Journal of Forensic Science”, 2010, 55(4)) wykazała możliwość włączenia nietoksycznego polimeru poliwinylpirolidonu (PVP) do procedury

służącej ujawnianiu śladów daktyloskopijnych, w tym na szczególnie problematycznym podłożu, jakim jest papier termiczny z uwagi na zawartość licznych termoczułych barwników w swojej strukturze. Dodatek PVP do roztworu roboczego na bazie ninhydryny (czynnik ujawniający) stabilizuje go i zabezpiecza powierzchnię papieru termicznego przed zaczerzeniem, które jest powszechnym problemem związanym z tego typu podłożem, który zaburza analizę ujawnionych śladów.

Następnie L. Ya-Ping i in. w publikacji naukowej *Evaluation of DFO/PVP and its application to latent fingermarks development on thermal paper*, „Forensic Science International”, 2013, 229, wskazali na otrzymywanie roztworu roboczego na bazie czynnika wywołującego DFO, PVP, octanu etylu, kwasu octowego oraz heksanu, który jest rozpuszczalnikiem silnie toksycznym, o właściwościach łatwopalnych, rakotwórczych i zagrażających środowisku. W przytoczonym roztworze zastosowano stężenie PVP równe 5%.

Istnieje możliwość zastosowania zamiast toksycznego metanolu - nietoksyczny etanol, nie pogarszając wizualizacji śladów daktyloskopijnych, a jednocześnie zapewniając środowisko całkowicie nietoksyczne i bezpieczne podczas wizualizacji śladów daktyloskopijnych.

Opis patentowy PL202905 ujawnia sposób polegający na tym, że linie papilarne oświetla się kolejnym źródłem światła, umieszczonym z boku i pod dużym kątem w stosunku do skanowanej powierzchni, zaś cienie pochodzące od wystających listewek skórnych jako pojedyncze kolejne obrazy skanowanej powierzchni rejestruje się kamerą.

Inne rozwiązanie jest znane z opisu patentowego US4936680, który wskazuje na wykorzystanie sposobu i układu do odczytu topografii linii papilarnych wyposażonego w obracający się polaryzator z polaryzacją liniową z możliwością kontroli i regulacji obrotów.

Według opisu patentowego EP2683297 znany jest zestaw do wizualizacji zawierający środek fluorescencyjny i cyjanoakrylan oraz sposób równoczesnej fumigacji środka fluorescencyjnego i cyjanoakrylanu. Technika fumigacji (gazowania, parowania) cyjanoakrylanu charakteryzuje się białą barwą ujawnienia, stąd nie zawsze występuje wystarczający kontrast pomiędzy ujawnianym śladem a podłożem.

Stąd wciąż poszukuje się bardziej efektywnych sposobów wizualizacji śladów daktyloskopijnych, jak i roztworów na bazie nietoksycznych składników służących do ujawniania śladów daktyloskopijnych i dalszego przeprowadzania analizy widocznych śladów daktyloskopijnych. Poszukuje się sposobów zwłaszcza wizualizacji śladów daktyloskopijnych na papierze zwykłym ale i termicznym.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wizualizacji śladów daktyloskopijnych przy użyciu agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu (DFO) przy długość fali wzbudzenia 455 nm na podłożach chłonnych, w szczególności, papierze zwykłym i papierze termicznym efektywnie ujawniającego linie papilarne oraz opracowanie składu jakościowego i ilościowego roztworu końcowego na bazie nietoksycznego roztworu końcowego na bazie agregatów DFO w polimerze poliwinylpirolidonu (PVP) do wizualizacji śladów daktyloskopijnych - wykorzystania w tym sposobie.

W sposobie według wynalazku używa się roztworu końcowego na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze poliwinylpirolidonu, a proces przebiega w następujących etapach:

- etap I – sporządza się roztwór końcowy poprzez zmieszanie dwóch roztworów roboczych $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ etanolowego roztworu 1,8-diazafluoren-9-onu z od 1 do 5 etanolowym roztworem poliwinylpirolidonu od 1%-5%, korzystnie 2% etanolowym roztworem poliwinylpirolidonu i dodanie wodnego roztworu kwasu octowego o stężeniu 30% w stosunku objętościowym $v_1:v_2:v_3$ równym 100:100:1,
- etap II – impregnuje się podłoże chłonne, na którym znajdują się ślady odbitek linii papilarnych, w sporządzonym roztworze końcowym przez 5 minut,
- etap III – wygrzewa się próbkę w piecu w temperaturze 80°C przez 15 minut,
- etap IV – oświetla się wysuszoną próbkę oświetlaczem kryminalistycznym falą o długości wzbudzenia 455 nm i – obserwuje się ujawnione ostatecznie ślady daktyloskopijne po upływie 24 h z wykorzystaniem pomarańczowego filtra.

W przypadku, gdy sposób wizualizacji śladów daktyloskopijnych stosuje się na podłożu chłonnym w postaci papieru termicznego proces przebiega w następujących etapach:

- etap I – sporządza się roztwór końcowy poprzez zmieszanie dwóch roztworów roboczych $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ etanolowego roztworu 1,8-diazafluoren-9-onu z od 1 do 5 % etanolowym roztworem poliwinylpirolidonu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ PVP korzystnie 2% etanolowym roztworem poliwinylpirolidonu i dodanie wodnego roztworu kwasu octowego o stężeniu 30% oraz roztworu nanocząstek Ag/Au core-shell w stosunku objętościowym $v_1:v_2:v_3:v_4$ równym 100:100:1:5,
- etap IA – wygrzewa się papier termiczny, na którym znajdują się ślady odbitek linii papilarnych, w piecu w temperaturze 80°C przez 15 minut,
- etap II – impregnuje się wygrzany papier termiczny, na którym znajdują się ślady odbitek linii papilarnych, w sporządzonym roztworze końcowym przez 5 minut,
- etap III – wygrzewa się próbkę w piecu w temperaturze 80°C przez 15 minut
- etap IV - po upływie 24 h obserwuje się ujawnione ostatecznie ślady daktyloskopijne poprzez oświetlenie wysuszonej próbki oświetlaczem kryminalistycznym o długości fali wzbudzenia 455 nm z wykorzystaniem pomarańczowego filtra"

Roztwór końcowy do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym, według wynalazku, jest sporządzony na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze poliwinylpirolidonu. Roztwór końcowy korzystnie zawiera $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ etanolowy roztwór 1,8-diazafluoren-9-onu, od 1 do 5 % etanolowy roztwór poliwinylpirolidonu, korzystnie 2% i wodny roztwór kwasu octowego o stężeniu 30% w stosunku objętościowym $v_1:v_2:v_3$ równym 100:100:1. Roztwór korzystnie zawiera $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ etanolowy roztwór 1,8-diazafluoren-9-onu, 2% etanolowy roztwór poliwinylpirolidonu i wodny roztwór kwasu octowego o stężeniu 30% oraz roztwór nanocząstek Ag/Au core-shell w stosunku objętościowym $v_1:v_2:v_3:v_4$ równym 100:100:1:5. Polimer poliwinylpirolidonu korzystnie jest niskocząsteczkowy. Ilość zużytego roztworu końcowego zależy od wielkości ujawnianego śladu daktyloskopijnego.

Dodanie do składu roztworu końcowego na bazie agregatów DFO w polimerze PVP służącego do wizualizacji śladów linii papilarnych na powierzchni papieru termicznego, etanolowy roztwór nanocząstek Ag/Au core-shell wzmacnia fluorescencję

ujawnionego śladu i poprawia jego czytelność dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie analizy daktyloskopijnej opierającej się o badanie cech charakterystycznych śladu w postaci minucji.

Roztwór końcowy do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP i zaproponowany sposób wykorzystujący roztwór według wynalazku ma zastosowanie aplikacyjne w kryminalistyce, dostosowane do warunków dostępnych w przeciętnych laboratoriach. Stosowanie roztworu końcowego nie wymaga specjalnych warunków ani sprzętu, co czyni go łatwym w zastosowaniu. Możliwa jest również praca poza laboratorium, nie jest wymagane specjalne zabezpieczenia w postaci dygestorium w trakcie ujawniania śladów daktyloskopijnych.

Wynalazek umożliwia skuteczną wizualizację śladów daktyloskopijnych bez konieczności użycia toksycznych środków. Opracowano wynalazek umożliwiający wizualizację śladów daktyloskopijnych na papierze zwykłym oraz termicznym.

Przedmiot wynalazku przedstawiono na rysunku, na którym:

- Fig. 1. – przedstawia parametry optyczne nanocząstek Ag/Au core-shell potwierdzone przy użyciu spektrofotometrii UV-VIS,
 - Fig. 2. – przedstawia efekt analizy daktyloskopijnej ujawnionego sposobem według wynalazku śladu daktyloskopijnego z wykorzystaniem roztworu końcowego do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze poliwinylpirolidonu na powierzchni papieru zwykłego,
 - Fig. 3. – przedstawia efekt analizy daktyloskopijnej ujawnionego sposobem według wynalazku śladu daktyloskopijnego z wykorzystaniem roztworu końcowego do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze poliwinylpirolidonu na powierzchni papieru termicznego.
- Fig. 2. i Fig. 3. przedstawiają wizualizację śladu daktyloskopijnego uzyskanego sposobem wykorzystującym roztwór końcowy do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP według wynalazku, przy czym na tych figurach występują następujące

oznaczenia: 1 – początek, 2 – rozwidlenie pojedyncze, 3 – złączenie pojedyncze,
4 – oczko oraz 5 – zakończenie.

Roztwór końcowy do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania i na rysunku, które nie ograniczają możliwości zastosowania wynalazku.

Przykład 1

Sporządzono roztwór końcowy poprzez zmieszanie dwóch roztworów roboczych 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ etanolowego roztworu 1,8-diazafluoren-9-onu z 5 ml 2% etanolowym roztworem poliwinylpirolidonu i dodano 0,05 ml wodnego roztworu kwasu octowego o stężeniu 30%.

Podłoże chłonne – papier zwykły, na którym znajdowały się ślady odbitek linii papilarnych, impregnowano poprzez zanurzenie w roztworze końcowym na szalce Petriego o średnicy 30 mm przez 5 minut.

Następnie próbkę wygrzewano w piecu w temperaturze 80°C przez 15 minut.

Wysuszoną próbkę po 24 h oświetlano oświetlaczem kryminalistycznym o długości fali wzbudzenia 455 nm z wykorzystaniem pomarańczowego filtra, ujawniając ślad daktyloskopijny. Efekt wizualizacji śladów daktyloskopijnych na papierze zwykłym według wynalazku przedstawiono na Fig. 2. Przykład potwierdza skuteczność roztworu. Metoda pozwala w efektywny sposób ujawnić i zwizualizować ślad daktyloskopijny. Na podstawie ujawnionego śladu możliwe jest przeprowadzenie analizy daktyloskopijnej.

Przykład 2

Sporządzono roztwór końcowy poprzez zmieszanie dwóch roztworów roboczych 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ etanolowego roztworu 1,8-diazafluoren-9-onu z 5 ml 2% etanolowym roztworem poliwinylpirolidonu i dodano 0,05 ml wodnego roztworu kwasu octowego o stężeniu 30%.

Podłoże chłonne – papier termiczny, na którym znajdowały się ślady odbitek linii papilarnych, wygrzewano w piecu w temperaturze 80°C przez 15 minut.

Do roztworu końcowego dodano 0,25 ml znanego roztworu nanocząstek Ag/Au core-shell (na świeżo przed aplikacją roztworu końcowego). Dodany roztwór nanocząstek Ag/Au

core-shell wcześniej otrzymano metodą Lee-Meisela, parametry optyczne nanocząstek potwierdzono przy użyciu spektrofotometru UV-VIS (Fig. 1.)

Wysuszony papier termiczny, na którym znajdowały się ślady odbitek linii papilarnych, impregnowano poprzez zanurzenie w roztworze końcowym na szalce Petriego o średnicy 30 mm przez 5 minut.

Następnie próbkę wygrzewano w piecu w temperaturze 80°C przez 15 minut.

Wysuszoną próbkę po 24 h oświetlano oświetlaczem kryminalistycznym o długości fali wzbudzenia 455 nm z wykorzystaniem pomarańczowego filtra, ujawniając ślad daktyloskopijny.

Efekt wizualizacji śladów daktyloskopijnych na papierze termicznym według wynalazku przedstawiono na Fig. 3. Przykład potwierdza skuteczność roztworu. Metoda pozwala w efektywny sposób ujawnić i zwizualizować ślad daktyloskopijny. Na podstawie ujawnionego śladu możliwe jest przeprowadzenie analizy daktyloskopijnej.

Przykład 3

Sporządzono roztwór końcowy do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP o składzie jakościowym i ilościowym (objętościowym)

(Tabela 1.) służącego do wizualizacji śladów daktyloskopijnych w sposób według wynalazku

na papierze zwykłym.

Przygotowany roztwór końcowy na bazie agregatów DFO w polimerze PVP przechowywano

w warunkach chłodniczych (4÷8 °C), szczelnie zamknięty w ciemnym opakowaniu.

Tabela 1. Skład jakościowy i ilościowy (objętościowy) roztworu końcowego do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP służącego do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym - papierze zwykłym.

Roztwory robocze			
Lp.	Nazwa związku	Stężenie	Objętość roztworów roboczych [ml]

1.	Etanolewy roztwór 1,8-diazafluoren-9-onu (DFO)	$5 \cdot 10^{-3} \text{M}$	5
2.	Etanolewy roztwór poliwinylopirolidonu (PVP)	2%	5
Substraty dodatkowe			
1.	Wodny roztwór kwasu octowego	30%	0,05

Przykład 4

Sporządzono roztwór końcowy do impregnacji papieru termicznego z odbitkami linii papilarnych

na bazie agregatów DFO w polimerze PVP o składzie jakościowym i ilościowym (objętościowym) (Tabela 2.) służącego do wizualizacji śladów daktyloskopijnych w sposób według wynalazku na papierze termicznym.

Przygotowany roztwór końcowy do impregnacji papieru termicznego z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP przechowywano w warunkach chłodniczych ($4 \div 8 \text{ } ^\circ\text{C}$), szczelnie zamknięty w ciemnym opakowaniu.

Roztwór nanocząstek Ag/Au core-shell otrzymano metodą Lee-Meisela, parametry optyczne nanocząstek potwierdzono przy użyciu spektrofotometru UV-VIS (Fig. 1.)

Roztwór nanocząstek Ag/Au core-shell dodano na świeżo przed aplikacją roztworu końcowego

na bazie agregatów 1,8-diazafluoren-9-onu w polimerze PVP na podłożu chłonne.

Przykład potwierdza zastosowanie na papierze termicznym.

Tabela 2. Skład jakościowy i ilościowy (objętościowy) roztworu końcowego do impregnacji papieru z odbitkami linii papilarnych na bazie agregatów DFO w polimerze PVP służącego do wizualizacji śladów daktyloskopijnych na podłożu chłonnym - papierze termicznym.

Roztwory robocze			
Lp.	Nazwa związku	Stężenie	Objętość roztworów roboczych [ml]
1.	Etanolowy roztwór 1,8-diazafluoren-9-onu (DFO)	$5 \cdot 10^{-3} \text{M}$	5
2.	Etanolowy roztwór poliwinylpirolidonu (PVP)	2%	5
Substraty dodatkowe			
1.	Wodny roztwór kwasu octowego	30%	0,05
2.	Roztwór nanocząstek Ag/Au core-shell		0,25