



Zakład Chemii Analitycznej  
Pracownia Chemii Sądowej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie



***Kompleksowa analiza czarnych atramentów  
drukarkowych dla celów kryminalistycznej  
ekspertyzy dokumentów***

Praca doktorska

**Agnieszka Kula**

**Promotor: prof. dr hab. Paweł Kościelniak**

Kraków, 2014

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi*  
**Panu prof. dr hab. Pawłowi Kościelniakowi**  
*za opiekę naukową oraz cenne uwagi merytoryczne, udzielone wskazówki*  
*i czas poświęcony podczas pisania pracy.*

*Dziękuję **Pani doktor Małgorzacie Król***  
*za okazaną życzliwość, zaangażowanie i cenne dyskusje.*

*Pragnę podziękować również koleżankom i kolegom*  
**z Pracowni Chemii Sądowej**  
*za stworzenie wspaniałej atmosfery na gruncie naukowym i prywatnym.*

*Szczególne podziękowania składam*  
**mojemu mężowi Karolowi i moim Rodzicom**  
*za cierpliwość, wyrozumiałość, wsparcie w chwilach zwątpienia i motywację.*

## SPIS TREŚCI

SPIS AKRONIMÓW I SKRÓTÓW .....	5
SPIS SYMBOLI .....	8

### CZĘŚĆ LITERATUROWA

<b>1. WSTĘP .....</b>	<b>10</b>
<b>2. DOKUMENT .....</b>	<b>12</b>
2.1. DEFINICJE DOKUMENTU .....	12
2.2. MATERIAŁY KRYJĄCE .....	12
2.3. PAPIER JAKO TYPOWE PODŁOŻE DOKUMENTU .....	14
<b>3. ATRAMENTY DRUKARKOWE .....</b>	<b>15</b>
3.1. TECHNOLOGIA DRUKU ATRAMENTOWEGO .....	15
3.2. OGÓLNY PODZIAŁ ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH .....	17
3.3. ATRAMENTY BARWNIKOWE I PIGMENTOWE .....	20
3.4. SKŁAD ATRAMENTÓW WODNYCH .....	22
<b>4. BADANIE DOKUMENTÓW DLA CELÓW SĄDOWYCH .....</b>	<b>30</b>
4.1. PRZESTĘPSTWA PRZECIWKO DOKUMENTOM .....	30
4.2. ASPEKTY BADANIA DOKUMENTÓW .....	33
4.3. WSTĘPNE BADANIE DOKUMENTÓW .....	36
4.4. METODY BADANIA MATERIAŁÓW KRYJĄCYCH .....	38
4.5. METODY BADANIA KOLEJNOŚCI NAŁOŻENIA LINII PISMA / DRUKU .....	47
<b>5. PRZYGOTOWANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH DO ANALIZY .....</b>	<b>50</b>
5.1. ODCZYNNIKI STOSOWANE W EKSTRAKCYJ ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH Z PAPIERU .....	51
<b>6. SPEKTROMETRIA LASEROWO INDUKOWANEGO ROZPADU .....</b>	<b>53</b>
6.1. PODSTAWY FIZYKOCHEMICZNE TECHNIKI .....	53
6.2. SPEKTROMETR LASEROWO INDUKOWANEGO ROZPADU .....	56
6.3. ZASTOSOWANIE DO BADANIA MATERIAŁÓW KRYJĄCYCH .....	58
<b>7. ELEKTROFOREZA KAPILARNA .....</b>	<b>60</b>
7.1. PODSTAWY FIZYKOCHEMICZNE TECHNIKI .....	60
7.2. SYSTEM DO ELEKTROFOREZY KAPILARNEJ .....	62
7.3. TECHNIKI ELEKTROFOREZY KAPILARNEJ .....	64
7.4. TECHNIKA ELEKTROFOREZY KAPILARNEJ SPRZĘŻONEJ ZE SPEKTROMETREM MAS .....	68
7.5. ZASTOSOWANIE DO BADANIA MATERIAŁÓW KRYJĄCYCH .....	71

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

<b>8. CEL BADAŃ .....</b>	<b>78</b>
<b>9. MATERIAŁY I APARATURA .....</b>	<b>79</b>
9.1. ODCZYNNIKI .....	79
9.2. WZORCE .....	80
9.3. MATERIAŁ BADAWCZY .....	80
9.4. APARATURA .....	85
<b>10. BADANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH TECHNIKĄ LIBS .....</b>	<b>90</b>
10.1. METODYKA BADAŃ .....	90
10.2. DOBRANIE PARAMETRÓW ANALIZY .....	90
10.3. SPRAWDZENIE OPRACOWANEJ METODY ANALITYCZNEJ .....	95

10.4.	PODSUMOWANIE.....	97
<b>11.</b>	<b>BADANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH TECHNIKĄ CE-MS.....</b>	<b>98</b>
11.1.	METODYKA BADAŃ.....	98
11.1.1.	Przygotowanie systemu CE do badań.....	98
11.1.2.	Przygotowanie systemu MS do badań.....	101
11.1.3.	Przygotowanie próbek do badań .....	103
11.2.	DOBRANIE PARAMETRÓW ROZDZIELANIA METODĄ ELEKTROFOREZY KAPILARNEJ .....	105
11.2.1.	Skład elektrolitu podstawowego.....	105
11.2.2.	Skład roztworu do nastrzyku próbki .....	111
11.2.3.	Temperatura segmentu z próbkami i temperatura pomiaru .....	113
11.3.	DOBRANIE ODCZYNNIKA DO EKSTRAKЦИИ SKŁADNIKÓW ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH Z PAPIERU.....	114
11.4.	WYZNACZENIE ILOŚCI PRÓBKI NIEZBĘDNEJ DO ANALIZY .....	116
11.5.	SPRAWDZENIE OPRACOWANEJ METODY ANALITYCZNEJ .....	118
11.6.	PODSUMOWANIE.....	125
<b>12.</b>	<b>BADANIE PRÓBEK RZECZYWISTYCH .....</b>	<b>127</b>
12.1.	WSTĘPNE BADANIA WYDRUKÓW ATRAMENTOWYCH.....	127
12.2.	ZASTOSOWANIE METODY LIBS DO BADANIA WYDRUKÓW ATRAMENTOWYCH .....	130
12.2.1.	Analiza papieru.....	130
12.2.2.	Analiza wydruków atramentowych.....	132
12.2.3.	Analiza innych czarnych wydruków.....	139
12.2.4.	Badanie kolejności nałożenia linii druku i pisma .....	141
12.3.	ZASTOSOWANIE METODY CE-MS DO BADANIA WYDRUKÓW ATRAMENTOWYCH .....	143
12.3.1.	Analiza papieru.....	143
12.3.2.	Analiza wydruków atramentowych.....	146
12.3.3.	Identyfikacja składników atramentów drukarkowych .....	154
12.3.4.	Analiza innych czarnych wydruków i materiałów kryjących.....	157
12.4.	ZASTOSOWANIE METODY CE-DAD DO BADANIA WYDRUKÓW ATRAMENTOWYCH .....	160
12.4.1.	Metodyka badań.....	160
12.4.2.	Analiza papieru.....	162
12.4.3.	Analiza wydruków atramentowych.....	163
12.5.	SIŁA DYSKRYMINACJI METOD LIBS, CZE-ESI-TOF-MS I MECC-DAD .....	171
12.6.	PROTOKÓŁ POSTĘPOWANIA W ANALIZIE PORÓWNAWCZEJ ATRAMENTÓW Z WYKORZYSTANIEM METOD LIBS, CZE-ESI-TOF-MS, MECC-DAD .....	173
12.7.	BADANIE CZARNYCH WYDRUKÓW W TEŚCIE WEWNĄTRZLABORATORYJNYM.....	174
12.8.	BADANIE CZARNYCH PAST DŁUGOPISOWYCH W TEŚCIE MIĘDZYLABORATORYJNYM.....	183
12.9.	BADANIE AKTU LOKACYJNEGO KRAKOWA .....	191
12.9.1.	Metodyka badań.....	191
12.9.2.	Analiza ekstraktów z nici pochodzących z Aktu Lokacyjnego Krakowa.....	193
12.10.	PODSUMOWANIE.....	195
<b>13.</b>	<b>WNIOSKI.....</b>	<b>197</b>
	SPIS ILUSTRACJI.....	200
	SPIS TABEL.....	204
	LITERATURA.....	206

## SPIS AKRONIMÓW I SKRÓTÓW

AATCC	towarzystwo <i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i> (ang.)
ACN	acetonitryl
APCI	jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. <i>atmospheric pressure chemical ionization</i> )
ATR-FTIR	spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem (ang. <i>attenuated total reflectance Fourier transform infrared</i> )
BGE	elektrolit podstawowy (ang. <i>background electrolyte</i> )
CA	analiza skupień (ang. <i>cluster analysis</i> )
CCD	urządzenie ze sprzężeniem ładunkowym (ang. <i>charge coupled device</i> )
CE	elektroforeza kapilarna (ang. <i>capillary electrophoresis</i> )
CE-MS	elektroforeza kapilarna sprzężona ze spektrometrem mas (ang. <i>capillary electrophoresis – mass spectrometry</i> )
CEC	elektrochromatografia kapilarna (ang. <i>capillary electrochromatography</i> )
CGE	żelowa elektroforeza kapilarna (ang. <i>capillary gel electrophoresis</i> )
CI	indeks numeryczny substancji barwiących (ang. <i>Colour Index</i> )
CIE	Międzynarodowa Komisja Oświetleniowa (franc. <i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> )
CIEF	izoelektryczne ogniskowanie kapilarne (ang. <i>capillary isoelectric focusing</i> )
CIJ	ciągły strumień atramentu (ang. <i>continuous ink jet</i> )
CITP	izotachoforeza kapilarna (ang. <i>capillary isotachopheresis</i> )
CMC	krytyczne stężenie micelizacji (ang. <i>critical micelle concentration</i> )
CMYK	niebieski, purpurowy, żółty, czarny (ang. <i>cyan, magenta, yellow, black</i> )
CV	współczynnik zmienności (ang. <i>coefficient of variation</i> )
cz.d.a.	czysty do analizy
CZE	strefowa elektroforeza kapilarna (ang. <i>capillary zone electrophoresis</i> )
DA	analiza dyskryminacyjna (ang. <i>discriminant analysis</i> )
DAD	detektor z matrycą diod (ang. <i>diode array detector</i> )
DART-MS	spektrometria mas z bezpośrednią analizą w czasie rzeczywistym (ang. <i>direct analysis in real time mass spectrometry</i> )
DESI-MS	desorpcyjna jonizacja przez rozpylanie (ang. <i>desorption electrospray ionization mass spectrometry</i> )
DMF	dimetyloformamid
DMSO	dimetylosulfotlenek
DOD	technologia druku impulsowego, na „żądanie” (ang. <i>drop on demand</i> )
DP	siła dyskryminacji (ang. <i>discrimination power</i> )
DR-FTIR	spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera z odbiciem rozproszonym (ang. <i>Diffuse Reflectance Fourier transform Infrared spectrometry</i> )
EASI-MS	jonizacja typu <i>easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry</i> (ang.)
EOF	przepływ elektroosmotyczny (ang. <i>electroosmotic flow</i> )
ESDA	elektrostatyczny system odczytywania obrazu (ang. <i>electrostatic detection apparatus</i> )
ESI-MS	spektrometria mas z jonizacją przez elektrorozpylenie (ang. <i>electrospray ionization mass spectrometry</i> )

EtOH	etanol
FAB-MS	spektrometria mas z jonizacją przez bombardowanie szybkimi atomami (ang. <i>fast atom bombardment mass spectrometry</i> )
FD-MS	spektrometria mas z jonizacją przez desorpcję polem elektrycznym (ang. <i>field desorption mass spectrometry</i> )
FTIR	spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier transform infrared spectrometry</i> )
GC	chromatografia gazowa (ang. <i>gas chromatography</i> )
GC-FID	chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo jonizacyjnym (ang. <i>gas chromatograph flame ionization detector</i> )
GC-MS	chromatografia gazowa ze spektrometrem mas (ang. <i>gas chromatography mass spectrometry</i> )
HP	Hewlett-Packard
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high performance liquid chromatography</i> )
HPTLC	wysokosprawna chromatografia cienkowarstwowa (ang. <i>high-performance thin layer chromatography</i> )
HSI	obrazowanie hiperspektralne (ang. <i>hyperspectral imaging</i> )
i.d.	średnica wewnętrzna (ang. <i>inner diameter</i> )
IR	podczerwień (ang. <i>infrared</i> )
IT	pułapka jonowa (ang. <i>ion trap</i> )
k.k.	kodeks karny
LA-ICP-MS	spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z ablacją laserową (ang. <i>laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
laser	wzmocnienie światła poprzez wymuszoną emisję promieniowania (ang. <i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> )
LDI-MS	spektrometria mas z jonizacją przez desorpcję laserową (ang. <i>laser desorption / ionization mass spectrometry</i> )
LIBS	spektrometria laserowo indukowanego rozpadu (ang. <i>laser induced breakdown spectrometry</i> )
LIF	fluorescencja wzbudzana laserowo (ang. <i>laser-induced fluorescence</i> )
MALDI-MS	spektrometria mas z jonizacją przez desorpcję laserową wspomaganą matrycą (ang. <i>matrix-assisted laser desorption / ionization mass spectrometry</i> )
MCP	płyta mikrokanałowa (ang. <i>microchannel plate</i> )
MECC	micelarna elektrokinetyczna chromatografia kapilarna (ang. <i>micellar electrokinetic capillary chromatography</i> )
MEE	metoksyetoksyetanol
MEMS	technologia druku wykorzystująca mikrosystemy (ang. <i>micro electro mechanical systems</i> )
MeOH	metanol
MSP-vis	mikrospektrofotometria w zakresie światła widzialnego (ang. <i>microspectrophotometry in visible range</i> )
NACE	niewodna elektroforeza kapilarna (ang. <i>non-aqueous capillary electrophoresis</i> )

NIST	Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii (ang. <i>National Institute of Standards and Technology</i> )
o.d.	średnica zewnętrzna (ang. <i>outer diameter</i> )
PCA	analiza głównych składowych (ang. <i>principal component analysis</i> )
PIXE	indukowana cząstkami naładowanymi emisja promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>proton-induced X-ray emission</i> )
PyGC-MS	pirolityczna chromatografia gazowa ze spektrometrem mas (ang. <i>pyrolysis gas chromatography mass spectrometry</i> )
Q	kwadrupol (ang. <i>quadrupole</i> )
RS	spektrometria Ramana (ang. <i>Raman spectrometry</i> )
SDC	towarzystwo <i>Society of Dyers and Colourists</i> (ang.)
SDS	dodecylosiarczan(VI) sodu
SEM-EDX	skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą rentgenowską (ang. <i>scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray</i> )
SERS	powierzchniowo wzmocniony efekt Ramana (ang. <i>surface enhanced Raman spectrometry</i> )
sp.cz.	specjalnie czysty
SPME	mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>solid-phase microextraction</i> )
TD	desorpcja termiczna (ang. <i>thermal desorption</i> )
TLC	chromatografia cienkowarstwowa (ang. <i>thin layer chromatography</i> )
TOF-SIMS	spektrometria jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ang. <i>time of flight secondary ion mass spectrometry</i> )
UV	ultrafiolet (ang. <i>ultraviolet</i> )
vis	światło widzialne (ang. <i>visible</i> )
VOC	lotne związki organiczne (ang. <i>volatile organic compounds</i> )
VSC	komparator spektralny (ang. <i>video spectral comparator</i> )
XRF	spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (ang. <i>X-ray fluorescence</i> )

## SPIS SYMBOLI

$c$	wartość charakterystyczna dla danego spektrometru mas z analizatorem czasu przelotu
$\varepsilon$	stała dielektryczna [F/m]
$e$	ładunek elementarny
$E$	natężenia pola elektrycznego w kapilarze [V/m]
$E_{kin}$	energia kinetyczna [J]
$F$	funkcja oceny elektrolitu podstawowego
$\eta$	lepkości ośrodka [Pa·s]
$K_a$	stała dysocjacji kwasowej
$\lambda$	długość fali [nm]
$l$	droga przebyta przez jony [m]
$L_d$	długość efektywna kapilary [m]
$L_R$	liczba rozdzielonych pików o intensywności przekraczającej 3000 arb. unit
$L_t$	całkowita długość kapilary [m]
$\mu_{ef}$	ruchliwości elektroforetycznej [m <sup>2</sup> /V·s]
$m$	masa jonu [u]
$N$	liczba półek teoretycznych
$r$	promień Stokesa danego jonu (promień hydrodynamiczny) [pm]
$t$	czas [s]
$t_b$	okno czasowe rejestracji widma [ $\mu$ s]
$t_d$	czas opóźnienie rejestracji względem momentu generacji plazmy [ $\mu$ s]
$t_{IS}$	czas migracji wzorca wewnętrznego [s]
$t_n$	czas migracji dla najwolniej migrującego składnika mieszaniny [s]
$t_{sr}$	średni czas migracji [s]
$t_w$	względny czasy migracji
$t_{wBP}$	względny czas migracji, względem barwnika błękitu patentowego VF
$t_{wP}$	względny czas migracji, względem składnika papieru
$v$	szybkość jonów poruszających się w polu elektrycznym [m/s]
$v_{ef}$	prędkość elektroforetyczna jonów w kierunku elektrod [m/s]
$V$	różnica potencjałów [V]
$\xi$	potencjał elektrokinetyczny [V]
$z$	ładunek jonu [C]



# **CZEŚĆ LITERATUROWA**

## 1. WSTĘP

Współcześnie, cyfrowa wymiana informacji jest na uprzywilejowanej pozycji. Mimo to papier pozostaje ciągle ważnym nośnikiem przekazywanych informacji. Wynika to między innymi z jego dużej trwałości, w porównaniu z płytami kompaktowymi czy nośnikami pamięci, a także potrzeby posiadania przez człowieka papierowego potwierdzenia. Wraz z rozwojem technologicznym zdecydowanie ewoluowała natomiast forma papierowych dokumentów, od tych sporządzanych odręcznie piórem, aż po wysoko zabezpieczone wydruki komputerowe.

Drukarki atramentowe, oferujące bardzo dobrej jakości druk przy stosunkowo niskich kosztach eksploatacyjnych, stały się jednym z podstawowych narzędzi służących do tworzenia i powielania dokumentów. Powszechność występowania tego typu instrumentów i duża waga przywiązywana do sporządzanych dokumentów sprawiły, że drukarki atramentowe są często wykorzystywane do przerabiania i podrabiania dokumentów. Fałszerstwa wykorzystujące wydruki atramentowe dotyczą dokumentów o różnej randze takich, jak bilety komunikacji miejskiej, recepty, dokumenty bankowe, biurowe, urzędowe a nawet banknoty. Konsekwencje tego zjawiska są ogromne i mają w głównej mierze charakter ekonomiczno-finansowy.

Skala problemu fałszowania dokumentów w Polsce (w tym również dokumentów drukowanych atramentami) jest bardzo duża. W roku 2013 odnotowano aż 30321 przestępstw przeciwko art. 270 § 1-3 k.k. [1]. Wiele profesjonalnie sfalszowanych dokumentów, do których sporządzenia zastosowano wyrefinowane technologie, pozostało jednak niewykrytych. Obliguje to ekspertów sądowych do stosowania najnowocześniejszych technik analitycznych, umożliwiających weryfikację autentyczności wydruków atramentowych. Zakres prowadzonych badań może być bardzo szeroki, jednak chemiczna analiza porównawcza / identyfikacyjna materiałów kryjących, w tym przypadku atramentów drukarkowych, jest zdecydowanie najczęściej wykorzystywana. Należy jednak mieć na uwadze, że preferowana jest, a wielokrotnie wymagana, analiza dostarczająca wiarygodnych wyników przy jak najmniejszym zniszczeniu badanego obiektu.

Zgodnie z powyższym, podjęta tematyka badań, dotycząca analizy czarnych atramentów drukarkowych dla celów kryminalistycznej ekspertyz dokumentów jest bardzo aktualnym, jednak skomplikowanym zagadnieniem, stanowiącym wyzwanie dla współczesnych chemików analityków. W pierwszym względzie należy zwrócić uwagę na fakt, że rodzaj, zawartość i właściwości chemiczne składników atramentów są objęte

tajemnicą, w związku z czym skład analizowanej próbki jest praktycznie nieznany. Badania tego typu mają bardzo szeroki zakres, ich przedmiotem mogą bowiem być zarówno oryginalne atramenty drukarkowe oraz coraz bardziej rozpowszechnione na rynku, tzw. zamienniki atramentów, atramenty na bazie barwników i atramenty pigmentowe. Głównie z tego względu, dotychczasowe badania naukowe dotyczące czarnych atramentów drukarkowych są fragmentaryczne i ograniczają się do niewielkiej liczby przebadanych próbek. Brakuje kompleksowego podejścia do zagadnienia analizy czarnych wydruków atramentowych, które dostarczałoby pełnej charakterystyki badanych materiałów kryjących spełniając jednocześnie podstawowe wymagania kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów.

## 2. DOKUMENT

### 2.1. Definicje dokumentu

Współczesny świat wymaga posługiwania się dużą liczbą dokumentów, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania instytucji państwowych i prywatnych, a także regulują stosunki pomiędzy ludźmi. Na tej podstawie ukształtowała się potoczna definicja dokumentu, jako pisma urzędowego, które stwierdza określone prawa lub obowiązki [2]. Definicja ta nie jest tożsama z definicją prawną, według której, zgodnie z art. 115 § 14 k.k. *„Dokumentem jest każdy przedmiot lub inny zapisany nośnik informacji, z którym jest związane określone prawo albo który ze względu na zawartą w nim treść stanowi dowód prawa, stosunku prawnego lub okoliczności mającej znaczenie prawne”*. W myśl tego paragrafu, informacja (np. treść ustawy, umowa kupna-sprzedaży czy zaświadczenie o zarobkach) może mieć postać dowolnego zapisu, na odpowiednim do tego celu nośniku. Pojęcie dokumentu nie zostało zdefiniowane zarówno w prawie cywilnym, jak i administracyjnym.

Kryminalistyczną definicję dokumentu przedstawił m.in. Brunon Hołyst [3], zgodnie z którą dokumentem jest *„...każdy przedmiot z treścią utrwaloną różnymi metodami. Treścią mogą być zarówno słowa pisane, jak i cyfry, rysunki...”*. Zakres znaczeniowy przedstawionej definicji dokumentu jest bardzo rozległy i obejmuje dokumenty w klasycznym ujęciu, czyli tekst zapisany na nośniku papierowym, jak i zapisy na płytach kompaktowych czy zapisy audio.

Mimo coraz większego nacisku na cyfrową wymianę podpisu elektronicznego i informacji, nośnik papierowy, jako dowód przeprowadzonej transakcji niezmiennie pozostaje na uprzywilejowanej pozycji. Również niniejsze opracowanie dotyczy klasycznie rozumianego dokumentu, jako przekazu informacji w postaci śladu graficznego na odpowiednim podłożu, którego elementami składowymi są właśnie materiał kryjący i papier.

### 2.2. Materiały kryjące

Materiały kryjące można podzielić, ze względu na stan skupienia, na ciekłe (np. tusze do pieczętek, atramenty do piór wiecznych i kulkowych, materiały kryjące w pisakach i cienkopisach, atramenty drukarkowe), materiały o znacznej gęstości (np. pasty długopisowe) i stałe (np. grafit ołówkowy i tonery do drukarek laserowych oraz kopiarek)

[4]. Skład chemiczny materiałów kryjących o różnym stanie skupienia jest niejednorodny i zależy od rodzaju instrumentów piszących czy drukujących, a także od poszczególnych producentów.

Tusze do pieczętek składają się z barwników, gliceryny i różnego rodzaju dodatków [5]. Atramenty do piór kulkowych to wodne roztwory substancji barwiących, zawierające glikole lub formamid opóźniające wysychanie kulki piszącej [6]. Z kolei, materiały kryjące w pisakach i cienkopisach są mieszaniną substancji barwiących (np. związków kompleksowych chromu stosowanych do osiągnięcia czarnego koloru), rozpuszczalnika (np. wody, glikolu, ksylenu) i substancji dodatkowych, o małej lepkości [7,8]. Skład chemiczny atramentów drukarkowych, innego rodzaju ciekłych materiałów kryjących, zostanie szerzej omówiony w kolejnym rozdziale.

Pasty w długopisach to gęste mieszaniny syntetycznych substancji barwiących (np. pochodnych ftalocyjaniny miedzi i trifenylometanu w przypadku niebieskich past długopisowych czy związków kompleksowych chromu w czarnych pastach długopisowych), lotnego rozpuszczalnika (np. glikolu etylenowego, gliceryny, 2-feonksyeltanolu, alkoholu benzyłowego), syntetycznej żywicy (np. fenolowo-formaldehydowej czy estrowej) oraz dodatków odpowiedzialnych m.in. za smarowanie kulki czy kontrolowanie lepkości (takich, jak kwasy tłuszczowe) [3,4,6–9].

Coraz bardziej popularne żele to wodne materiały kryjące, wykorzystujące jako substancje barwiące głównie pigmenty [4,7,10]. Niebieskie żelowe materiały pisarskie najczęściej zawierają ftalocyjaninę miedzi oraz fiolet dioksazynowy, natomiast w czarnych żelach dominuje sadza techniczna [11]. Tego typu materiały kryjące cechują się dużą odpornością na blaknięcie oraz jaskrawą barwą [5].

Interesujący jest również ścieralny materiał kryjący stosowany w urządzeniach pisarskich typu *Paper Mate* czy *Frixion*. Duża lepkość materiału kryjącego *Paper Mate* sprawia, iż nie przenika on między włókna papieru, umożliwiając tym samym jego starcie z powierzchni dokumentu [3,5]. Materiał pisarski typu *Frixion* jest termoczulym i zanika w wyniku ogrzania linii pisma na skutek tarcia [12].

Toner w drukarkach laserowych, to stały materiał kryjący w formie czułego elektrostatycznie i ładującego się jednoimiennie w polu elektrycznym drobnoziarnistego proszku [7]. Wśród głównych składników tonerów są żywice termoplastyczne (poliester czy kopolimer styren-akrylonitryl), substancje barwiące (np. sadza techniczna w czarnych tonerach), czynnik kontrolujący ładunek (dodatni, np. nigrozyna, pochodna pirydyny lub ujemny, np. związki kompleksowe Cr, Co, Fe, czy pochodna kwasu

o-hydroksybenzoesowego) oraz substancje obniżające temperaturę topnienia tonera [9,13,14]. Otrzymany w ten sposób toner jest łączony z nośnikiem (żelazem, stałą) i razem tworzą wywoływacz [14]. Niektóre tonery posiadają już właściwości magnetyczne i nie ma potrzeby ich wiązania z nośnikiem, dzięki czemu uzyskiwane są wydruki o lepszej rozdzielczości [9].

### **2.3. Papier jako typowe podłoże dokumentu**

Nieustannie od momentu jego wynalezienia papier jest najczęściej spotykanym, a zarazem najtrwalszym podłożem śladu graficznego. Papier może być zarówno celulozowy, jak i syntetyczny [15]. W składzie papieru celulozowego obok celulozy może występować m.in. hemiceluloza i lignina (składniki niepożądane w papierze, jako podłożu dokumentu) w różnych proporcjach w zależności od źródła pochodzenia włókien i historii ich przetwarzania. Ponadto, dodawanie w procesie produkcyjnym papieru takich substancji, jak flokulanty, nieorganiczne wypełniacze (np. talk, kaolin, łupki), wybielacze, substancje barwiące (np. pigmenty  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ ) czy kleje, dodatkowo komplikuje skład papieru celulozowego [15–17]. Głównym składnikiem papieru syntetycznego są polimery termoplastyczne (np. polietylen, polipropylen), znacznie poprawiające jego wytrzymałość [15].

Specjalny rodzaj papieru stosowany jest w druku termicznym, tzw. papier termoczują, składający się z warstwy podstawowej oraz nałożonej na nią warstwy zawierającej prekursor barwnika i wywoływacz. W procesie druku, pod wpływem ciepła dochodzi do kontaktu pomiędzy prekursorem barwnika (głównie pochodna czarnego barwnika ksantenowego) i wywoływaczem kwasowym, w wyniku czego powstaje barwny obraz [14].

### 3. ATRAMENTY DRUKARKOWE

#### 3.1. Technologia druku atramentowego

Druk jest jednym z głównych sposobów wymiany informacji i przekazywania idei. Obecnie został dodatkowo zrewolucjonizowany poprzez technologie komputerowe. Komputer wyposażony w drukarkę umożliwia złożenie dowolnego tekstu, dodanie do niego rysunku, wykresu, a nawet zdjęcia oraz wydrukowanie przygotowanego dokumentu w formie czarnobiałego lub kolorowego wydruku.

Drukarki używane w środowiskach biurowych i domowych powinny być proste w obsłudze, szybkie, ciche oraz dostarczać wysokiej jakości i niedrogie wydruki. Rozwój technologii druku atramentowego (zarówno głowic drukujących, jak i formuł atramentowych) umożliwił sprostanie wszystkim wymienionym powyżej wymaganiom. Sama idea druku atramentowego (polegająca na wytwarzaniu kropeł atramentu o bardzo małej objętości i ich transporcie w powietrzu na podłoże [17]) pochodzi z lat 30-tych XX wieku, a praktyczne jej wykorzystanie miało miejsce na początku lat 50-tych XX wieku [14]. Od tego czasu drukarka atramentowa przeszła znaczne zmiany ewolucyjne. Poprawiła się jakość wydruku, wzrosła szybkość pracy i wytrzymałość drukarki, a sama technologia nie wykazuje oznak starzenia się. Do najbardziej popularnych na polskim, a także światowym rynku wytwórców drukarek atramentowych należą Hewlett-Packard (HP), Canon, Lexmark i Epson. Każdy ze wskazanych wytwórców produkuje dużą liczbę modeli, by sprostać oczekiwaniom funkcjonalnym i estetycznym potencjalnych klientów.

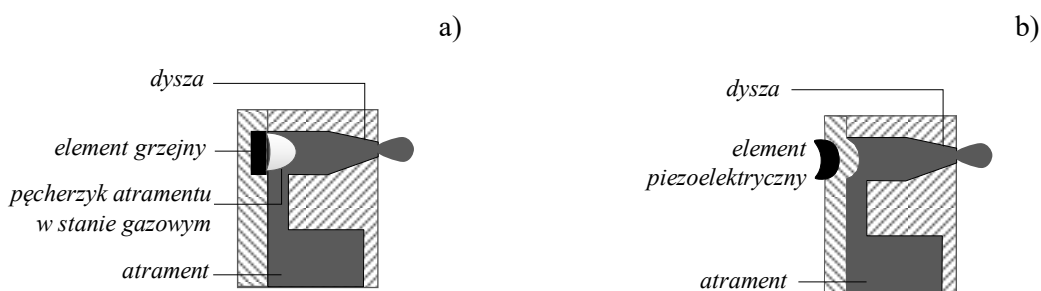
Drukarki atramentowe wykorzystują tzw. technologię druku bezkontaktowego (*non-impact printing technology*), w której obraz tworzony jest bez mechanicznego uderzania o podłoże [13,18]. Z niewielkiej odległości, z kilkudziesięciu, a nawet kilkuset dysz (w zależności od modelu drukarki) znajdujących się w głowicy, w kierunku podłoża wyrzucane są mikroskopijne krople atramentu. Układ sterujący głowicą kontroluje, by wszystkie krople trafiły w odpowiednie miejsce na papierze tworząc wydruk.

Istnieje wiele sposobów umożliwiających wytworzenie strumienia kropli oraz ich skierowanie do właściwej pozycji na podłożu, jednakże tylko dwa tryby pracy były rozwijane. Zgodnie z pierwszą technologią, drukarki generują ciągły strumień naładowanych kropeł atramentu (*continuous ink jet, CIJ*), które mogą być odchylane od podłoża bądź kierowane w jego stronę za pomocą pola elektrycznego. Nadmiar atramentu jest zatrzymywany i zawracany do zbiornika atramentu [19]. Duża szybkość druku oraz możliwość wydruku na różnych podłożach w połączeniu z niepożądaną niską

rozdzielczością wydruku sprawiają, że technologia CIJ jest wykorzystywana głównie do monochromatycznego znakowania i kodowania produktów i opakowań, a także do druku wielkoformatowego (banerów, plakatów) [17,19].

W drukarkach drugiego typu kropla atramentu wystrzeliwana jest „na żądanie” (*drop on demand*, DOD), zgodnie z wynalazkiem z 1972 roku [14,19]. Porcja atramentu jest wyrzucana przez drukarkę, w postaci kropli, wyłącznie w chwili zapotrzebowania na nią. Ten typ drukarek wykorzystywany jest zarówno w domach, jak i w biurach. Technologia DOD jest dalej klasyfikowana, ze względu na sposób „wypychania” kropli atramentu z komory przez dysze głowicy drukującej, na metody: termiczną, piezoelektryczną, elektrostatyczną i metodę wykorzystującą mikrosystemy (*micro electro mechanical systems*, MEMS), która bazuje na technologii piezoelektrycznej bądź termicznej. Dwie ostatnie metody są wciąż w fazie rozwoju i są rzadziej stosowane.

W termicznej technologii druku atramentowego w wyniku błyskawicznego, punktowego podgrzania zbiornika (powyżej 290°C), atrament gwałtownie, w ciągu kilku mikrosekund przechodzi w stan gazowy. Temperaturę atramentu podnoszą impulsy elektryczne, skierowane do rezystora półprzewodnikowego. Powoduje to zwiększenie objętości par atramentu co przyczynia się do wyrzucenia kropel przez dyszę. W zbiorniku powstaje wówczas pustka, ułatwiająca wprowadzenie kolejnej porcji atramentu [17–19]. Rysunek 1a przedstawia schemat dyszy wykorzystywanej w termicznej technologii druku atramentowego.



Rys. 1. Schematy dysz wykorzystywanych w druku: a) termicznym przez m.in. Hewlett-Packard i Lexmark, b) piezoelektrycznym przez m.in. Epson.

Druk termiczny odznacza się możliwością tworzenie kropli o bardzo małych rozmiarach oraz niewielkimi kosztami eksploatacji. Największym ograniczeniem metody termicznej jest konieczność stosowania atramentów odpornych na działanie wysokich temperatur [19]. Opisana technologia stosowana jest m.in. w drukarkach produkowanych



przez firmy Canon, HP i Lexmark. Wskazani producenci, w większości przypadków, wykorzystują własne technologie termicznego wytwarzania kropli, podczas gdy firma Brother korzysta z systemów wytworzonych przez HP [20].

Konkurencyjną techniką wyrzutu kropli atramentu, spotykaną m.in. w drukarkach firmy Epson, jest metoda piezoelektryczna. W drukarkach wykorzystujących efekt piezoelektryczny, napięcie elektryczne powoduje zmianę wymiarów kryształu piezoelektrycznego i takie zmniejszenie objętości komory, że znajdująca się tam kropla atramentu zostaje wypchnięta przez dyszę na papier [19]. Na rysunku 1b przedstawiono schemat dyszy stosowanej w druku piezoelektrycznym.

W konstrukcji piezoelektrycznej sterowanie działaniem dysz jest bardziej precyzyjne w porównaniu z mechanizmem działania dysz w druku termicznym. Wynika to ze ściśle kontrolowanego procesu odkształcenia piezoelektryka. Pod względem wykorzystywanego atramentu, głowice piezoelektryczne charakteryzują się większą uniwersalnością w zestawieniu z głowicami termicznymi, które pracują głównie z wodnymi atramentami [17]. Między innymi z tych powodów technologia druku piezoelektrycznego uważana jest za doskonalszą i nowocześniejszą, o czym decydują dodatkowo: długa żywotność głowicy, niezmienna w czasie jakość druku, tańsza eksploatacja i wysoka rozdzielczość druku [19,20].

### **3.2. Ogólny podział atramentów drukarkowych**

Jakość wydruków komputerowych zależy z jednej strony od właściwości drukarki i papieru, z drugiej od stosowanego atramentu. Zmiana któregokolwiek z wymienionych czynników może być przyczyną występowania znacznych różnic w końcowym produkcie. Między innymi z tego względu odpowiedni skład stosowanego atramentu drukarkowego jest bardzo istotny.

Współcześnie, w zależności od nośnika składników atramentu, wyróżnia się cztery rodzaje atramentów: wodne, rozpuszczalnikowe, stałe i atramenty utwardzane w wyniku działania promieniowania ultrafioletowego (*ultraviolet curable inks*) [14,19]. Występują również atramenty bazujące na olejach, czy tzw. ciekłe tonery, ale ich rozpowszechnienie jest znacznie mniejsze [19]. O wyborze konkretnego rodzaju atramentu decydują jego właściwości fizyczne (lepkość, napięcie powierzchniowe, przewodnictwo właściwe, barwa), funkcjonalne (czas życia, kompatybilność z drukarką, wpływ na elementy drukarki, czystość mikrobiologiczna, toksyczność) i jakość tworzonego obrazu (wydajność

kolorystyczna, odporność na działanie światła, wody i smarów, odporność na ścieranie, czas schnięcia, ostrość krawędzi wydruku) [14]. W wielu przypadkach parametry atramentu niezbędne do efektywnego wyrzutu kropeł są całkowicie przeciwne do parametrów atramentu gwarantujących uzyskanie wydruku o wysokiej jakości, stąd konieczność odpowiedniego zbalansowania poszczególnych właściwości fizykochemicznych atramentu. Nie zmienia to faktu, iż obecnie większość domowych i biurowych drukarek atramentowych pracuje z atramentami wodnymi [21].

### *Atramenty wodne*

Do druku z wykorzystaniem tego rodzaju atramentów niezbędne jest porowate bądź specjalnie pokryte podłoże. Atramenty wodne używane są zarówno w technologii druku CIJ, jak i DOD [14], aczkolwiek nie wszystkie głowice piezoelektryczne są kompatybilne z tego rodzaju atramentami [19]. Zaletami atramentów wodnych są niska cena i fakt, że w procesie drukowania paruje głównie woda, co sprawia, że są one przyjazne dla człowieka i środowiska. Typowe właściwości atramentów wodnych przedstawiono w tabeli 1 [14,16,21,22]. Szybkość wydruku jest limitowana etapem schnięcia atramentu naniesionego na podłoże. W konsekwencji, w przypadku porowatych podłoży, większość atramentu ulega wchłonięciu, zanim odparuje rozpuszczalnik [21].

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne atramentów wodnych wykorzystywanych w druku termicznym i piezoelektrycznym

<b>Właściwość atramentu</b>	<b>Wartość</b>	<b>Komentarz</b>
masa pojedynczej kropli [ng]	2 – 50	–
lepkość [Pa·s]	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	wpływa na wydajność pracy głowicy drukującej
napięcie powierzchniowe [N/m]	$2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$	zapewnia stabilny strumień kropli; woda o wysokim napięciu powierzchniowym jest najczęściej wykorzystywanym nośnikiem składników atramentu
gęstość [g/ml]	0,9 – 1,1	–
liczba Reynoldsa	50 – 500	–
czas życia [miesiąc]	18	czas po którym atrament „starzeje się”
czas schnięcia [s]	< 10	atrament powinien szybko wysychać na podłożu
pH	3,8 – 10	wpływa na rozpuszczalność składników atramentów i stabilność zawieszonych w atramencie pigmentów

### *Atramenty rozpuszczalnikowe*

Atramenty rozpuszczalnikowe stosowane są głównie w piezoelektrycznym druku przemysłowym, wielkoformatowym, na powierzchniach hydrofobowych takich, jak szkło, tworzywa polimerowe, czy metale [14]. Wytworzony wydruk odznacza się dużą trwałością, jest odporny na blaknięcie i działanie wody [19]. Do produkcji tego rodzaju atramentów wykorzystuje się szybko odparowujące rozpuszczalniki (m.in. keton etylowo-metylowy, etanol, n-propanol, czy etery glikoli etylenowego i propylenowego) [14,23]. Skutkiem tego jest uwalnianie szkodliwych dla człowieka i środowiska, lotnych związków organicznych (*volatile organic compounds*, VOC) w procesie odparowywania atramentu z podłoża i szybkie blokowanie głowic drukujących [19].

### *Atramenty stałe*

Atramenty stałe składają się głównie z przezroczystej mieszaniny syntetycznych wosków lub żywic o niskiej temperaturze topnienia (60 – 125°C) [8,17]. Atramenty te są dystrybuowane w postaci stałej, a przed ich nadrukowaniem na podłoże są topione. Do największych walorów tego typu atramentów należą: szybkie wysychanie na podłożu, bezpieczeństwo dla środowiska i dobre krycie. Trwałość i odporność na ścieranie wydruków sporządzonych z wykorzystaniem atramentów stałych nie jest jednak zbyt duża. Pomimo to, atramenty stałe znalazły uznanie w druku piezoelektrycznym kodów kresowych na nieporowatych podłożach [17,19].

### *Atramenty utwardzane w wyniku działania promieniowania ultrafioletowego*

Atramenty utwardzane w wyniku działania promieniowania ultrafioletowego (*ultraviolet*, UV) to ciekłe roztwory monomerów i oligomerów (takich, jak nienasycone żywice poliestrowe czy akrylany). Działanie promieniowania z zakresu UV o dużej intensywności, którego źródło znajduje się w drukarce, wywołuje reakcje polimeryzacji i sieciowania. W ten sposób ciekły nośnik atramentu przekształcany zostaje do wytrzymałego, stałego filmu atramentu w czasie około 100 ms [24]. Minimalizuje to niepożądane rozprzestrzenianie się kropeł atramentu i ich penetrację w głąb podłoża, dostarczając tym samym wysokiej jakości wydruki, o dużym nasyceniu barw na dowolnym podłożu. Wytworzone wydruki są odporne na ścieranie, działania światła i wody [24]. Atramenty utwardzane na skutek działania promieniowania UV są obecnie z powodzeniem stosowane w wielu różnych sektorach: od druku wielkoformatowego, aż po dekorację

opakowań i etykietowanie (z wyjątkiem produktów mających kontakt z żywnością). Ograniczeniem technologii wykorzystującej atramenty stałe są wysokie koszty druku [19].

### 3.3. Atramenty barwnikowe i pigmentowe

Substancje barwiące to substancje zdolne do absorpcji promieniowania o określonej długości fali z zakresu światła widzialnego. Efektem odbicia i rozpraszania światła nieabsorbowanego przez te substancje jest dostrzegana barwa [17,25]. Substancje barwiące można podzielić, ze względu na ich rozpuszczalność, na:

- barwniki – substancje barwiące ośrodek, w którym są rozpuszczone [7]. Barwniki dzieli się m.in. na: barwniki rozpuszczalne w wodzie takie, które wytwarzają barwny kation (barwniki zasadowe) albo anion (barwniki kwasowe), barwniki reaktywne (tworzące wiązanie kowalencyjne z podłożem), barwniki bezpośrednie (substancyjne), barwniki rozpuszczalnikowe (związki niejonowe, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych) i barwniki zawieszinowe;
- pigmenty – drobne cząstki nierozpuszczalnej, sproszkowanej substancji, tworzące zawiesinę w nośniku [7].

Ze względu na rodzaj substancji odpowiedzialnej za nadanie odpowiedniej barwy, atramenty dzielimy na barwnikowe i pigmentowe. Wybór substancji barwiącej zależy, w głównej mierze, od planowanego zastosowania atramentu oraz jego podłoża [21]. Przykładowo, stosując jako podłoże do druku czarno-białego zwykły porowaty papier o nieregularnej powierzchni, padające na film atramentu światło odbijane jest w wielu kierunkach. Zmniejszenie tego odbicia jest kluczowe do osiągnięcia wysokiej jakości wydruku. Z tego względu najczęściej do tego rodzaju druku używany jest bezodblaskowy czarny pigment. Z kolei, w przypadku kolorowych wydruków atramentowych barwniki są preferowane w celu zapewnienia większego nasycenia barwy na porowatym papierze, ponieważ filmy atramentów barwnikowych na papierze wykazują mniejszą niepożądaną absorpcję i rozpraszanie światła. Obecnie, większość producentów atramentów (np. HP, Canon, Lexmark) wykorzystuje do druku kolorowego atramenty barwnikowe, a tylko nieliczni atramenty pigmentowe (np. Epson) [26].

#### *Atramenty barwnikowe*

W atramentach barwnikowych barwa pochodzi od całkowicie rozpuszczonego w bazie atramentu barwnika. Cząsteczki barwnika mają tendencję do penetrowania

włókien papierowych i łączą się z nimi na zasadzie interakcji jon-dipol [7]. Wytworzony film atramentu na papierze równomiernie odbija padające światło. Bardzo mały rozmiar cząsteczek barwników i wartości ich współczynników załamania światła odpowiedzialne są za duży stopień przezroczystości tego typu atramentów, sprzyjając tym samym budowie bogatej palety barwnej z jasnymi, nasyconymi barwami [17]. Z kolei, możliwość generowania bardzo małych kropeł umożliwia tworzenie wydruków o wysokich rozdzielczościach. Największą wadą atramentów barwnikowych jest ich niewielka odporność na działanie światła i wody oraz słaba jakość wydruków czarnymi atramentami barwnikowymi [21].

### *Atramenty pigmentowe*

W atramentach pigmentowych stosowane są pigmenty nieorganiczne, organiczne lub metaloorganiczne (głównie metali bloku d). Pigmenty organiczne, w przeciwieństwie do pigmentów nieorganicznych, wykazują większą transparencję i mniejszy stopień krycia [17]. Jednym z najstarszych atramentów pigmentowych, stosowanych do dzisiaj jest czarny atrament na bazie pigmentu sadzy technicznej (*carbon black*) [7]. Po nałożeniu atramentów pigmentowych na papier pigmenty mają tendencję do pozostawania na jego powierzchni, podczas gdy baza atramentu penetruje podłoże [7].

Pigmenty w atramentach występują w stanie rozdrobnienia i powinny być jednorodnie rozproszone w nośniku atramentu. Taki układ jest znacznie mniej stabilny w porównaniu z atramentami barwnikowymi. Za utrzymywanie stabilnej, równomiernej dyspersji, odpowiedzialne są towarzyszące pigmentom substancje dyspergujące [7,22]. Do poprawy dyspersji cząstek pigmentów naładowanych mogą posłużyć oddziaływania elektrostatyczne. W tym przypadku stabilizacja pigmentów odbywa się poprzez adsorpcję surfaktantów na powierzchni pigmentów. Innym rozwiązaniem jest mechanizm stabilizacji sterycznej, w którym na powierzchni pigmentu adsorbowany jest polimer zapewniający odpychanie steryczne z innymi cząstkami pigmentu.

Duży rozmiar cząstek pigmentu zapewnia odporność na działanie światła atramentów pigmentowych przy jednoczesnym zmniejszeniu stabilności zawieszonych cząstek i zatykaniu dysz drukujących [18]. Rozmiar cząstek pigmentu, ich nieregularna powierzchnia oraz wielkości współczynników załamania światła sprawiają również, że atramenty pigmentowe są nieprzezroczyste i mają tendencję do odbijania i załamania światła. Rozpraszanie światła jest optymalne jedynie wówczas, gdy cząstki pigmentu mają rozmiar równy około połowie długości fali światła padającego (między 200 a 400 nm) [7].

Atramenty pigmentowe charakteryzują się również dużą odpornością na działanie wody [21]. W porównaniu z atramentami barwnikowymi, atramenty pigmentowe tworzą znacznie bardziej ograniczoną paletę barwną.

### **3.4. Skład atramentów wodnych**

Atramenty drukarkowe są skomplikowanymi mieszaninami licznych związków chemicznych. Mnogość dostępnych atramentów jest prostą konsekwencją stosowania różnych głowic i odmiennych technologii druku przez wytwórców poszczególnych modeli drukarek oraz występowania różnych podłoży papierowych (papiery zwykłe i powlekane). Producenci drukarek atramentowych nieustannie ulepszają i rozwijają swoje technologie. Wszystko to, by sprostać wymaganiom użytkowników tego typu instrumentów drukujących pod względem pożądanych właściwości atramentów i ich ceny. W konsekwencji, możliwe są różnice w składzie pomiędzy kolejnymi seriami takich samych atramentów produkowanych przez danego producenta. Skutkiem inwestycji producentów w rozwój formuł atramentowych jest obejmowanie tajemnicą producenta szczegółowych receptur i przebieg produkcji atramentów. Z tego powodu uzyskanie informacji o składzie atramentów, a zwłaszcza o stosowanych dodatkach jest utrudnione. Co więcej, na rynku dostępne są nie tylko atramenty drukarkowe produkowane przez wytwórców drukarek, ale również tzw. zamienniki – znacznie tańsze atramenty, o odmiennym składzie, wytwarzane przez niezależnych producentów.

Efektywna formuła jest rezultatem kompromisu pomiędzy właściwościami fizycznymi i funkcjonalnymi atramentu, a jakością wydrukowanego obrazu [21]. Przykładem może być odporność atramentów na działanie wody, która w przypadku atramentów wykorzystujących barwniki rozpuszczalne w wodzie jest bardzo trudna do osiągnięcia. Z kolei, stosowanie specjalnych polimerowych dodatków, mających za zadanie przytwierdzenie substancji barwiących do podłoża papierowego, może negatywnie wpływać na lepkość atramentu [16]. Rewolucyjny wpływ na proces produkcyjny atramentów drukarkowych miały obostrzenia związane z ochroną środowiska w latach 70-tych XX wieku. Skutkiem tego było wycofanie z użytku wielu składów atramentowych. Toksyczność metali ciężkich (chromu, kadmu, ołowiu) doprowadziła do zastąpienia wielu nieorganicznych pigmentów, wykorzystywanych podczas produkcji atramentów, pigmentami organicznymi. Z tego samego względu sadza techniczna wyparła pigmenty metali ciężkich w większości czarnych atramentów [7].

Składniki wodnych atramentów drukarkowych można podzielić na trzy zasadnicze grupy: substancje barwiące, rozpuszczalniki (woda z dodatkiem rozpuszczalników organicznych) oraz różnego rodzaju dodatkowe substancje odpowiedzialne za właściwości fizykochemiczne atramentów [7]. Rozpuszczalnik wraz z dodatkami stanowią nośnik dla substancji barwiących znajdujących się w atramencie. Nośnik jest tym składnikiem atramentu, który określa jego właściwości fizyczne, tworzy ciągłą warstwę i wiąże substancje barwiące z papierem. Wszystkie wymienione składniki determinują ostateczne zachowanie atramentu na papierze. W tabeli 2 zaprezentowano składniki najczęściej występujące w wodnych atramentach drukarkowych [8,9,21,27].

Tabela 2. Składniki najczęściej spotykane w wodnych atramentach drukarkowych wraz z procentowymi zawartościami

<b>Składnik atramentu</b>	<b>Zawartość [% wagowej]</b>
substancja barwiąca	2 – 10
woda	35 – 80
substancje utrzymujące wilgotność	5 – 30
polimery	0 – 10
środki dyspergujące	3 – 8
solubilizatory	2 – 5
penetranty	1 – 5
blokey UV	1 – 5
utrwalacze	1 – 3
surfaktanty	0 – 2,0
bufory pH	0,1 – 1,0
czynniki chelatujące	0,1 – 0,5
biocydy	0,1 – 0,3

### *Substancje barwiące*

Wydruk atramentowy w rzeczywistości stanowi połączenie atramentów o różnych barwach: niebieskiej (*cyan*, C), purpurowej (*magenta*, M), żółtej (*yellow*, Y) oraz czarnej (*black*, K). Pierwsze trzy atramenty są w barwach podstawowych. Ich kombinacja w odpowiednich proporcjach, zgodnie z teorią, tworzy kolor czarny, a zmieszane w innych stosunkach tworzą pełną gamę barwną. Dodatek czarnego atramentu zwiększa nasycenie wydrukowanego dokumentu. Obraz wydrukowany na drukarce atramentowej złożony jest z ogromnej liczby różnobarwnych kropeł, które w skali makro dają złudzenie jednolitości i odpowiedniej barwy dla ludzkiego oka. W celu uzyskania wydruku o wysokiej jakości, umiejscowienie każdej kropli na podłożu nie może być przypadkowe, a kolejność

nakładania poszczególnych kropeł jest równie ważna. Im mniejsze krople atramentu tym większa paleta barw i odcieni, które oko ludzkie może odróżnić. W ostatnich latach do tradycyjnego zestawu czterech barw atramentów (CMYK) wykorzystywanych w drukarkach coraz częściej dołączane są dodatkowe atramenty: jasno-niebieski, jasno-purpurowy oraz biały, aby poszerzyć stosowaną gamę barw [19].

Substancje barwiące odpowiedzialne są za odbierane wrażenia estetyczne (wynikające z długości fali przy której występuje maximum absorpcji, braku / obecności kolejnego maximum, a także szerokości pasma absorpcyjnego i gęstości optycznej), ale muszą również posiadać odpowiednie właściwości użytkowe: odporność na działanie światła i wody, odporność na rozmazywanie się, czy brak przeciwwskazań zdrowotnych i środowiskowych [8]. Barwa atramentów drukarkowych może pochodzić od barwników, jak i pigmentów. Mając na względzie powyższe wymagania, w procesie produkcyjnym atramentów stosowane są głównie syntetyczne barwniki oraz organiczne pigmenty. Barwniki pochodzenia roślinnego i zwierzęcego czy też nieorganiczne pigmenty mineralne nie znalazły zastosowania.

W tabeli 3 zebrano struktury przykładowych barwników i pigmentów występujących w atramentach drukarkowych wraz z nazwą i numerem CI (*colour index*). Nazwy barwników i pigmentów stosowanych w atramentach drukarkowych zapisane są zgodnie z nomenklaturą nadaną przez *Society of Dyers and Colourists* (SDC) wspólnie z *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC), w której każda substancja barwiąca identyfikowana jest poprzez odpowiedni indeks numeryczny CI. Indeks CI odnosi się do barwy, odcienia oraz strukturalnych i chronologicznych (tj. kolejności syntezy) informacji dotyczących danej substancji barwiącej [7].



Tabela 3. Przykładowe substancje barwiące stosowane w atramentach drukarkowych

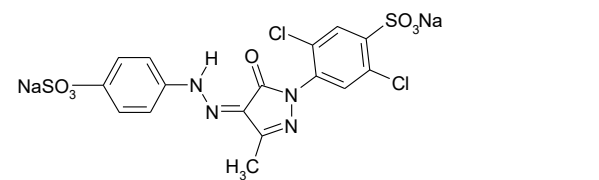
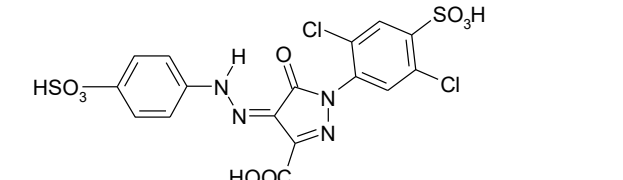
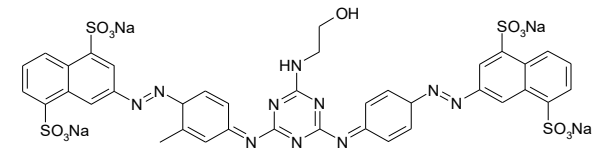
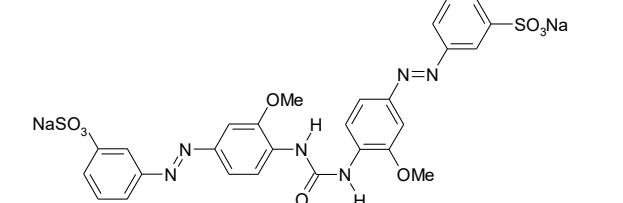
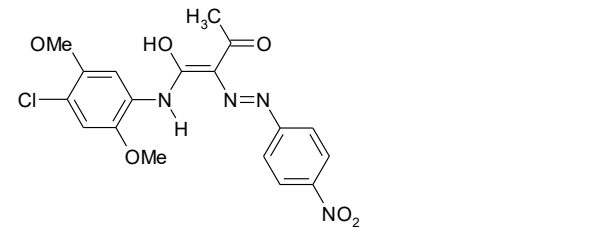
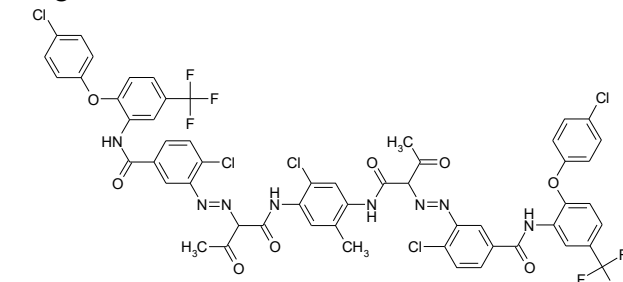
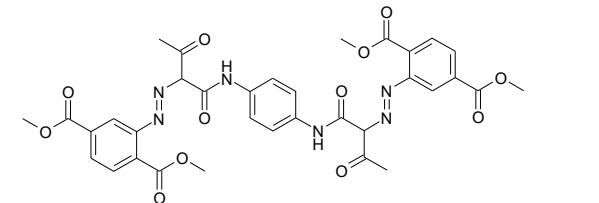
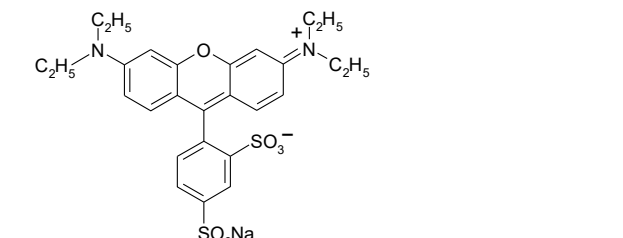
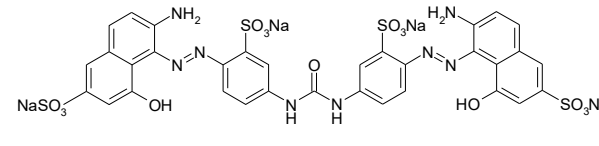
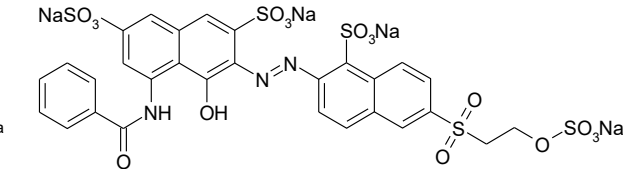
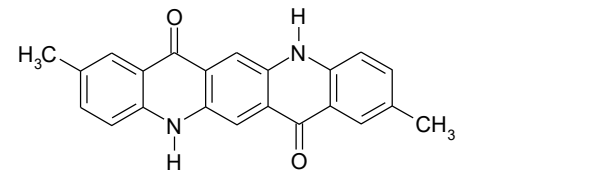
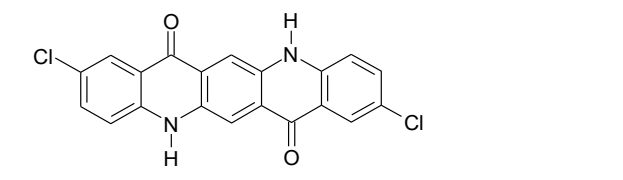
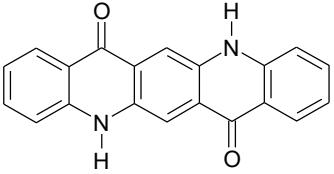
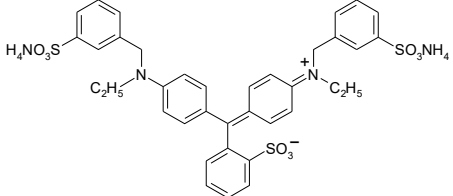
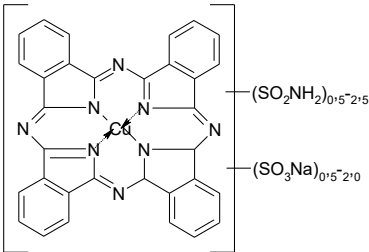
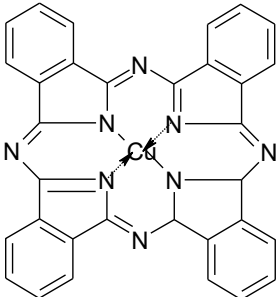
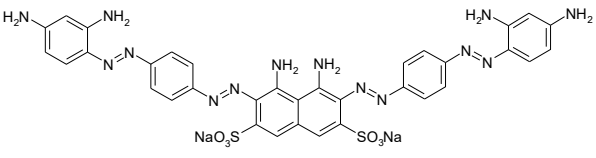
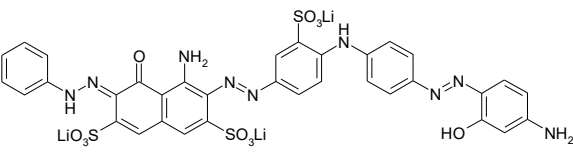
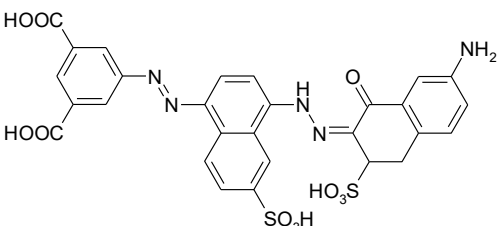
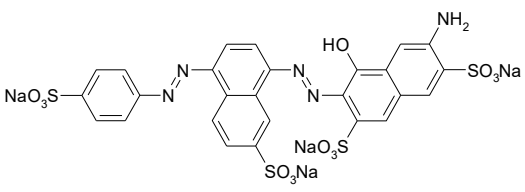
Nazwa i numer CI, wzór strukturalny	Nazwa i numer CI, wzór strukturalny
<p>Acid Yellow 17, CI 18965</p> 	<p>Acid Yellow 23, CI 19140</p> 
<p>Direct Yellow 86, CI 29325</p> 	<p>Direct Yellow 132, CI –</p> 
<p>Pigment Yellow 74, CI 11741</p> 	<p>Pigment Yellow 128, CI 200310</p> 
<p>Pigment Yellow 155, CI 200310</p> 	<p>Acid Red 52, CI 45100</p> 
<p>Direct Red 75, CI 25380</p> 	<p>Reactive Red 180, CI 181055</p> 
<p>Pigment Red 122, CI 73915</p> 	<p>Pigment Red 202, CI 73907</p> 

Tabela 3. Przykładowe substancje barwiące stosowane w atramentach drukarkowych, c.d.

Nazwa i numer CI, wzór strukturalny	Nazwa i numer CI, wzór strukturalny
<p>Pigment Violet 19, CI 73900</p> 	<p>Acid Blue 9, CI 42090</p> 
<p>Direct Blue 199, CI 74190</p> 	<p>Pigment Blue 15, CI 74160</p> 
<p>Direct Black 19, CI 35435</p> 	<p>Direct Black 168, CI 335475</p> 
<p>Direct Black 195, CI –</p> 	<p>Food Black 2, CI 27755</p> 

Barwniki używane w atramentach drukarkowych to głównie barwniki anionowe, kwasowe (azowe, antrachinonowe, tryfenylometanowe, azynowe oraz ksantenowe), reaktywne lub bezpośrednie [9,27]. Stosowane w druku atramentowym żółte barwniki to m.in. rozpuszczalne w wodzie kwasowe barwniki CI Acid Yellow 17 i CI Acid Yellow 23 o wąskim pasmie absorpcyjnym, barwniki bezpośrednie CI Direct Yellow 132 i CI Direct Yellow 86 oraz zmodyfikowana forma barwnika CI Direct Yellow 86, zawierająca grupy karboksylowe, zwiększające jego odporność na działanie wody. W atramentach barwy purpurowej wykorzystywane są m.in. barwniki: CI Acid Red 149 i CI Reactive Red 180,

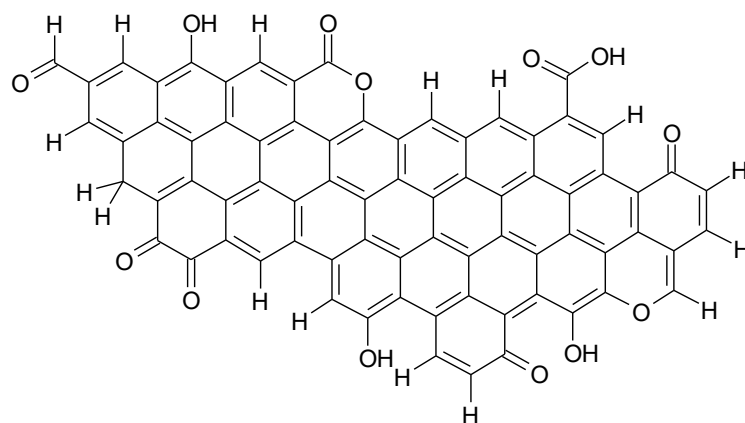
o zwiększonej odporności na działanie światła, akceptowalnej barwie i umiarkowanej odporności na działanie wody oraz barwniki CI Acid Red 52 i CI Direct Red 75 [8]. Reaktywne barwniki występujące w atramentach purpurowych trwale łączą się z włóknami celulozy z papieru [9]. Standardowe niebieskie barwniki stosowane w atramentach drukarkowych to CI Acid Blue 9 (barwnik trifenylometanowy o intensywnej barwie, ale niewielkiej odporności na działanie światła) i CI Direct Blue 199 (pochodna ftalocyjaniny miedzi o dużej odporności na działanie światła i stabilności termicznej) [8].

Zwiększona odporność barwników na działanie wody jest osiągnięta w wyniku modyfikacji struktury barwnika poprzez wprowadzenie grup karboksylowych. Z kolei, pożądana rozpuszczalność słabo rozpuszczalnych barwników w wodzie może zostać łatwo powiększona w wyniku wytworzenia soli litowych tych barwników [8,14].

Najczęściej wykorzystywanym żółtym pigmentem, pomimo jego małej odporności na działanie światła oraz częściowej rozpuszczalności w nośniku atramentu, jest CI Pigment Yellow 74, który bywa zastępowany pigmentami CI Pigment Yellow 155 lub CI Pigment Yellow 128. Czerwone pigmenty używane w druku atramentowym to głównie chinakrydony, do których zaliczamy: CI Pigment Red 122, CI Pigment Violet 19 i CI Pigment Red 202. Niebieskie atramenty pigmentowe zawierają głównie ftalocyjaninę miedzi (CI Pigment Blue 15:3 lub 15:4), o intensywnej niebieskiej barwie, odporną na działanie światła i wody. Największą wadą tego pigmentu jest jego brązowy odcień [26].

Czarne barwniki stosowane w piezoelektrycznej technologii druku to m.in. barwniki bezpośrednie CI Direct Black 19 i CI Direct Black 158. Z kolei w termicznej technologii druku stosowany jest m.in. CI Direct Black 195 o dużej odporności na działanie wody. Zarówno w druku termicznym, jak i piezoelektrycznym wykorzystywany jest odporny barwnik CI Direct Black 168, występujący w postaci soli litu [8]. Zastosowanie znalazł również rozpuszczalny barwnik spożywczy CI Food Black 2 [27].

Technologię druku atramentowego zrewolucjonizowało użycie do druku na porowatym podłożu czarnego pigmentu – sadzy technicznej, umożliwiającej uzyskiwanie wydruków o dużej gęstości optycznej, wytrzymałości i jakości obrazu [21,26]. Sadza techniczna powstaje w wyniku niecałkowitego spalania bądź rozkładu termicznego węglowodorów. Chociaż sadza techniczna to przede wszystkim węgiel, w niewielkich ilościach może mu również towarzyszyć tlen (w postaci takich grup funkcyjnych, jak karboksylowa, karbonylowa, hydroksylowa), a także siarka i azot. Rysunek 2 przedstawia przykładowe grupy funkcyjne zawierające atom tlenu, występujące na powierzchni pigmentu sadzy technicznej [26].



Rys. 2. Przykładowe grupy funkcyjne zawierające atom tlenu, występujące na powierzchni pigmentu sadzy technicznej.

### *Rozpuszczalniki*

Rozpuszczalniki nadają atramentom płynność, rozpuszczają barwniki bądź są nośnikiem dla pigmentów, a ich podstawową funkcją jest przeniesienie substancji barwiącej z zasobnika na materiał podłoża. Tuż po naniesieniu atramentu na papier, rozpuszczalniki odparowują, co w konsekwencji prowadzi do wysychania atramentu na podłożu [9]. W zależności od zastosowanych substancji może się zmieniać wydajność pracy głowic drukujących, gęstość i jednorodność druku oraz czas wysychania i odporność na działanie wody [8].

Do produkcji atramentów wodnych wykorzystywana jest woda (rozpuszczalnik o dużym napięciu powierzchniowym i małej lepkości) oraz różne rozpuszczalniki organiczne (głównie alkohole takie, jak glicerol, glikole) [22]. Zastosowanie wody jako głównego rozpuszczalnika podyktowane jest przede wszystkim: dobrą rozpuszczalnością w wodzie często stosowanych w atramentach anionowych barwników, łatwością tworzenie kropeł, dostępnością, niewielkimi kosztami i bezpieczeństwem dla zdrowia i środowiska [27]. Wybór dodatkowych rozpuszczalników organicznych jest równie ważny i zależy m.in. od ich temperatury wrzenia, toksyczności, lotności, kosztów i zdolności do mieszania się z wodą [7,9].

### *Dodatki*

W produkcji atramentów drukarkowych stosowanych jest wiele substancji dodatkowych pełniących różnorodne funkcje, których wybór (pod względem jakościowym i ilościowym) determinuje pożądane właściwości atramentów. Przykładowo, w przypadku kolorowych atramentów drukarkowych, w przeciwieństwie do czarnych atramentów,

niezwykle ważne jest obniżenie napięcia powierzchniowego (za co odpowiedzialne są surfaktanty) i ułatwienie penetracji włókien papieru przez atrament (dzięki penetrantom), przy zachowaniu akceptowalnej gęstości optycznej wydruku. Ogranicza to rozmazywanie się i mieszanie atramentów kolorowych na papierze [27]. Zastosowanie substancji podnoszących wartość pH i biocydów przeciwdziała korozji ewentualnych metalowych elementów kartridża i rozwojowi mikroorganizmów. Z kolei, substancje odpowiedzialne za utrzymywanie odpowiedniej wilgotności są niezbędne z uwagi na proces odparowywania wody [16]. Typowe dodatki występujące w atramentach, wraz ze spisem pełnionych przez nie funkcji, zaprezentowano w tabeli 4 [8,9,16,21,22,27].

Tabela 4. Dodatki stosowane w atramentach drukarkowych

<b>Dodatki</b>	<b>Przykładowa substancja</b>	<b>Funkcje</b>
biocydy	substancja o nazwie handlowej <i>Dowicil</i>	przeciwdziałanie rozwojowi mikroorganizmów w środowisku wodnym
blokery UV	substancja o nazwie handlowej <i>Tinuvin 171</i>	podnoszenie odporności na działanie światła
bufor pH	tri(hydroksymetylo)aminometan	utrzymanie stałej wartości pH, w celu zapewnienia stabilności substancji barwiącej
czynniki chelatujące	kwas etylenodiaminotetraoctowy	kompleksowanie jonów metali
penetranty	pentan-1,5-diol	umożliwienie penetracji włókien papierowych przez atrament
solubilizatory	N-metylo-2-pirolidon	utrzymanie rozpuszczalności barwników
substancje dyspergujące	polimery o nazwie handlowej <i>Efka, Tego Dispers, Solsperse, Disperbyk, Sokalan®</i>	utrzymanie zawiesiny pigmentów
substancje higroskopijne	brak danych	przyspieszenie procesu wysychania i utwardzania na podłożu papierowym
substancje utrzymujące wilgotność	rozpuszczalniki mieszające się z wodą, np. glikole (dietylenowy, polietylenowy, propylenowy), gliceryna	przeciwdziałanie krystalizacji barwnika, zapewnienie odpowiedniego napięcia powierzchniowego i lepkości atramentu
substancje zapobiegające pienieniu	pentan-1-ol, fosforan(V) tributylu	zapobieganie pienieniu, które może wynikać z obecności surfaktantów i polimerów w atramentach
surfaktanty	surfaktant o nazwie handlowej <i>Surfynol 465</i>	zmiana napięcia powierzchniowego, stabilizacja dyspersji pigmentów
środki konserwujące	brak danych	przedłużenie trwałości
utrwalacze	rozpuszczalny w wodzie lateks	utrzymanie wydruku w niezmienionej formie, łączenie substancji barwiących z podłożem, zwiększenie wytrzymałości wydruku

## 4. BADANIE DOKUMENTÓW DLA CELÓW SĄDOWYCH

### 4.1. Przesłępstwa przeciwko dokumentom

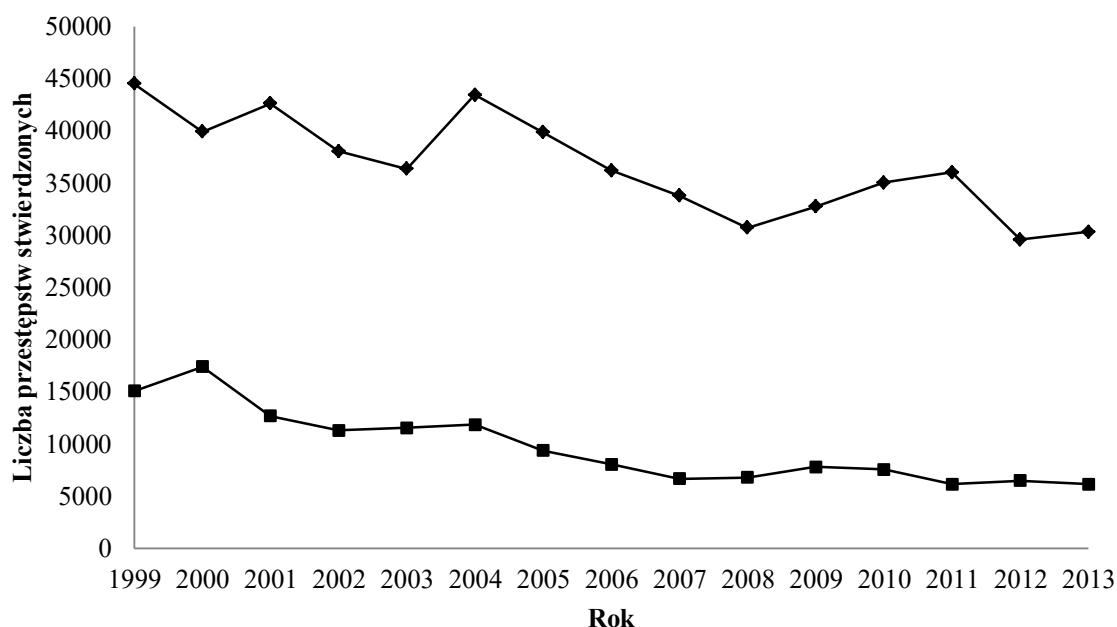
Falszerstwo dokumentu to podstawowe przestępstwo godzące w dokument. Art. 270 § 1 k.k., zgodnie z którym „*Kto, w celu użycia za autentyczny, podrabia lub przerabia dokument lub takiego dokumentu jako autentycznego używa, podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności od 3 miesięcy do lat 5*”, ujmuje trzy typy falszerstw: podrobienie, przerobienie i używanie jako autentycznego dokumentu podrobionego lub przerobionego (ten kto używa takiego dokumentu, nie musi być tym który go przygotował). Pozostałe paragrafy art. 270 k.k. stwierdzają kolejno, iż: § 2: „*Tej samej karze podlega, kto wypełnia blankiet, zaopatrzony cudzym podpisem, niezgodnie z wolą podpisanego i na jego szkodę albo takiego dokumentu używa*”, § 2a: „*W przypadku mniejszej wagi, sprawca podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2*”, § 3: „*Kto czyni przygotowania do przestępstwa określonego w § 1, podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 2*”.

Podrobienie dokumentu polega na stworzeniu nowego dokumentu na wzór oryginału. Z przerobieniem mamy do czynienia wówczas, gdy dokonane są zmiany na oryginalnym dokumencie. Falszerstwo może mieć charakter materialny bądź intelektualny. Podrobienie i przerobienie dokumentu zaliczane są do falszerstw materialnych [2]. W świetle systematyki przestępstw wyróżniono dodatkowo poświadczenie nieprawdy oraz wyłudzenie poświadczenia nieprawdy, zaliczane do falszerstw intelektualnych. Poświadczenie nieprawdy polega na wystawieniu dokumentu przez osobę uprawnioną, która wbrew prawdzie stwierdza okoliczności mające znaczenie prawne (dokument jest autentyczny, ale informacja w nim zawarta jest nieprawdziwa), natomiast wyłudzenie poświadczenia nieprawdy polega na wprowadzeniu w błąd osoby upoważnionej do wystawienia dokumentu o treści niezgodnej ze stanem faktycznym [2,3,28].

Szczególnym rodzajem fałszowanych dokumentów są banknoty. Zgodnie z art. 310 § 1 k.k. kara za fałszowanie banknotów wynosi od 5 do 25 lat pozbawienia wolności, a za puszczenie w obieg fałszywego banknotu od 1 do 10 lat (art. 310 § 2 k.k.). Kary te są znacznie wyższe, niż kary za fałszowanie innego rodzaju dokumentów, mimo, że w tym drugim przypadku poniesione straty mogą być o wiele większe.

Skalę przestępstw przeciwko dokumentom w Polsce przedstawiono na rysunku 3, ilustrującym zmianę liczby przestępstw przeciwko art. 270 § 1-3 k.k. i 310 § 1-4 k.k., na przestrzeni 14 lat (od 1999 do 2013 roku) zgodnie ze statystykami policyjnymi [1].

Wartości rzędu kilkudziesięciu tysięcy przestępstw rocznie, potwierdzają, iż nie są to przestępstwa marginesowe. Liczba przestępstw przeciwko art. 270 i 310 stwierdzanych przez ostatnie 14 lat, z niewielkimi fluktuacjami, uległa stopniowemu obniżeniu. Zmniejszenie liczby przestępstw w 2013 roku w porównaniu do roku 1999 jest rzędu 30%. Przyczyną tej zmiany może być faktyczny spadek liczby przestępstw przeciwko wskazanym artykułom, bądź zmniejszenie stopnia wykrywalności fałszywych dokumentów, w tym pieniędzy oraz papierów wartościowych. Współcześni fałszerze wykorzystują bowiem coraz bardziej wyrafinowane technologie komputerowe, ułatwiające wytwarzanie fałszywych dokumentów o bardzo wysokiej jakości, a zagadnienia te nie doczekały się jeszcze kompleksowego opracowania kryminalistycznego.



Rys. 3. Liczba przestępstw przeciwko: (◆) art. 270 § 1-3 k.k. i (■) art. 310 § 1-4 k.k., na przestrzeni 14 lat (od 1999 do 2013 roku) zgodnie ze statystykami policyjnymi.

Zakres ingerencji w dokument może być różny. Tekst z dokumentu może być usunięty poprzez wymazanie, chemiczne usunięcie, czy też zamazanie korektorem albo dopisany lub dodrukowany w wolnych przestrzeniach na dokumencie, bez wcześniejszego usuwania treści. Przerobienie może także polegać na zamianie jednej ze stron wielostronicowego dokumentu [5]. Do fałszerstwa dokumentu mogą być również wykorzystane bardziej zaawansowane technologie. Szeroko dostępna technologia komputerowa umożliwiająca tworzenie obrazów (w tym sam komputer, odpowiednie oprogramowanie, drukarka cyfrowa, skaner, czy internet) jest coraz częściej wykorzystywana w procederze

falszowania dokumentów. Przy fałszerstwach na małą skalę jest to znacznie szybsza i tańsza metoda w porównaniu z technikami tradycyjnej poligrafii, pozwalająca jednocześnie na uzyskanie bardzo dobrej jakości fałszywych dokumentów. Praktyka kryminalistyczna zdecydowanie wskazuje, że urządzenia te są i w najbliższym czasie pozostaną groźnym narzędziem w rękach zarówno amatorów fałszujących dokumenty okazjonalnie, jak i profesjonalnych fałszerzy [13,29].

Przedmiotem fałszerstwa materialnego są najczęściej takie dokumenty, jak: dokumenty tożsamości, prawa jazdy, dyplomy ukończenia szkół wyższych i świadectwa szkolne, dokumenty związane z posiadaniem pojazdów lub ich obrotem, dokumenty zakupu i obrotu towarami, recepty i dokumentacja medyczna, karty płatnicze, umowy cywilnoprawne, akty stanu cywilnego, zaświadczenia oraz dokumenty notarialne. Z tego, ważnymi dokumentami niemającymi praktycznie żadnych zabezpieczeń przed sfalszowaniem, są: dyplomy wyższych uczelni i świadectwa szkolne, dokumenty notarialne, akty stanu cywilnego, umowy cywilnoprawne [29]. Nie bez znaczenia jest również fałszowanie dokumentów o mniejszej randze: biletów komunikacji miejskiej, biletów wstępu na imprezy, czy kwitów parkingowych.

Częstym przedmiotem fałszerstw są elementy nadające dokumentom wiarygodności i mocy prawnej tj. podpis i pieczęć, poprzez np. przygotowanie nowej pieczęćki na wzór pieczęćki oryginalnej [3] lub też zeskanowanie obrazu podpisu lub pieczęćki, jego edytowanie z wykorzystaniem programów graficznych i nadrukowanie na dowolnym dokumencie [5,30]. Kolejnym problemem jest dokonywanie zmian w dokumentach w przypadkach np. popełnienia błędu w sztuce lekarskiej, czy w przestępstwach gospodarczych o charakterze ekonomiczno-finansowym, jak oszustwa ubezpieczeniowe czy malwersacje [5]. Tego typu oszustwo może być jednym z najbardziej opłacalnych działań przestępczych.

Współczesne dokumenty są zabezpieczane przed ich podrobieniem i przerobieniem na wiele sposobów. Zabezpieczeniem papieru jest nanoszony mechanicznie lub chemicznie znak wodny, barwne włókna ochronne czy nitki zabezpieczające wytwarzane na etapie produkcyjnym papieru [5,31–33]. Wykorzystanie specjalnej technologii druku o wysokiej jakości tj. druku offsetowego (płaskiego), czy typograficznego (wypukłego), zdecydowanie utrudnia fałszowanie dokumentów [31,33]. Dokument może być pokryty specjalnego rodzaju atramentami: fluorescencyjnymi, magnetycznymi, czy zmiennymi optycznie albo takimi, które ujawniają się w procesie powielania dokumentu [5,31,33]. Innym rodzajem zabezpieczania dokumentów jest nadrukowanie skomplikowanej linii tła,



tw. giloszu. Mikrodruk na oryginalnym dokumencie możliwy jest do przeczytania jedynie z wykorzystaniem lupy bądź mikroskopu. W przypadku kopii dokumentu mikrodruk jest w postaci linii i nie ma możliwości jego odczytania [5,32,33]. Jako zabezpieczenia optyczne wykorzystuje się efekt kątowy, ujawniający różne rysunki na dokumencie w zależności od kąta padania światła, hologramy oraz kinegramy (animacja dająca efekt ruchu) [32,33].

Efektom wykorzystania kilku spośród wskazanych zabezpieczeń, może być zaniechanie fałszerstwa ze względu na nieopłacalność przedsięwzięcia, bądź znaczne obniżenie jakości fałszowanego dokumentu [33]. Współczesne dokumenty stwierdzające tożsamość (dowód osobisty, paszport), a także banknoty są bardzo dobrze zabezpieczone przed sfalszowaniem [2]. W paszportach zamieszczany jest nośnik pamięci z wizerunkiem twarzy oraz elektroniczny zapis odcisków palców. Fałszerstwo banknotów jest niezmiernie trudne. Wynika to ze specjalnej techniki druku wykorzystywanej w procesie produkcji banknotów, licznych zabezpieczeń oraz ograniczonego dostępu do materiałów niezbędnych do ich wytworzenia [3]. Mimo to fałszowanie banknotów, a także czeków i papierów wartościowych jest praktykowane od momentu wprowadzenia do obiegu.

#### **4.2. Aspekty badania dokumentów**

Jednym z najbardziej ambitnych fałszerstw XX wieku, są dzienniki Hitlera, które pojawiły się w Niemczech w 1981 roku [3,34]. Trzech ekspertów, porównujących pismo ręczne badanych dzienników z pismem na dokumencie sporządzonym przez Adolfa Hitlera (jak się okazało źródło dokumentu porównawczego było takie samo jak źródło dzienników), stwierdziło autentyczność badanych dzienników jako pochodzących od Adolfa Hitlera. Niezależnie, w 1983 roku przeprowadzono dodatkowe badania laboratoryjne nad autentycznością zastosowanego papieru. Analizy wykazały obecność wybielacza optycznego, który wszedł do użytku po 1954 roku. Żaden z wykorzystanych do napisania dzienników atrament nie był stosowany podczas II Wojny Światowej. Eksperti oszacowali również wiek dokumentu na 12 miesięcy. Tym samym stwierdzono, iż dzienniki, których pochodzenie przypisywano Adolfowi Hitlerowi, były fałszywe.

Zaprezentowana historia przedstawia głównie aspekty kryminalistycznego badania dokumentów, mającego za cel podstawowy weryfikację jego autentyczności. Ekspertyza dokumentów jest szerokim zagadnieniem badawczym, obejmującym dwa kierunki: klasyczne badanie dokumentów (analizę pisma ręcznego, podpisów i paraf, badanie

pieczętek i ich odcisków) i techniczne badania dokumentów (analizy samego dokumentu, materiału kryjącego, podłoża, określenie wieku dokumentu) [28]. Klasyczna analiza dokumentów, jako zagadnienie bardzo obszerne i nie stanowiące przedmiotu niniejszej pracy, nie została szerzej omówiona.

Badania papieru w kryminalistycznej ekspertyzie dokumentów mają za cel określenie rodzaju papieru, analizę porównawczą różnych arkuszy lub ustalenie, czy oderwane fragmenty papieru tworzyły całość [32]. Badania skupiają się głównie na analizie składu włóknistego papieru, a także właściwości fizycznych (tj. rozmiaru, grubości, stopnia wygładzenia, barwy, przejrzystości, sztywności, luminescencji, nasiąkliwości), wytrzymałościowych (tj. sztywności, twardości, rozciągliwości) i chemicznych (takich, jak rodzaj włókien, klejów, wypełniaczy, pH papieru i jego wyciągu wodnego, skład pierwiastkowy) [3,5,15].

W rutynowych ekspertyzach dokumentów analiza materiałów kryjących jest najczęściej wykonywaną czynnością. Badania materiałów kryjących dotyczą przede wszystkim substancji barwiących, które jako nielotne składniki materiałów kryjących, pozostają na dokumencie. Ich cechą charakterystyczną jest zdolność do absorpcji i emisji promieniowania, co może być wykryte przez różne techniki analityczne. Rzadziej badaniom poddawane są substancje dodatkowe obecne w materiałach kryjących, jednak ich analiza również może dostarczać cennych informacji analitycznych, gdyż są to zwykle substancje specyficzne dla poszczególnych producentów materiałów kryjących.

Badany dokument poddawany jest przede wszystkim ekspertyzom porównawczym, których głównym celem jest ustalenie, czy cały dokument został sporządzony jednym materiałem kryjącym. Jeśli badania porównawcze dokumentu wykazują różnice we właściwościach fizykochemicznych zastosowanych materiałów kryjących, to dokument z dużym prawdopodobieństwem został sporządzony z wykorzystaniem różnych materiałów kryjących. W przeciwnej sytuacji, dokument mógł zostać sporządzony z wykorzystaniem jednego materiału kryjącego bądź różnych materiałów o takim samym składzie. W niektórych przypadkach może być konieczna identyfikacja źródła badanego materiału kryjącego, które może być rozumiane jako: producent materiału kryjącego, konkretna formuła materiału kryjącego, partia materiału kryjącego, czy też dane urządzenie pisarskie / drukarskie (dwie próbki atramentowe mogą mieć takie same formuły, ale mogą być wykorzystywane przez różne instrumenty drukarskie). W celu identyfikacji materiału kryjącego konieczne jest rozważenie: kompletności oraz

statystycznej reprezentatywności bazy materiałów kryjących, ograniczeń stosowanej metody analizy i powtarzalności składu badanego materiału kryjącego [35,36].

Istnieje niekiedy potrzeba określenia wieku dokumentu: bezwzględnego (ściśle określenie czasu sporządzenia dokumentu) oraz względnego (określenie czy wszystkie elementy treści dokumentu zostały wykonane w trakcie sporządzania całego dokumentu) [3]. Analiza materiałów kryjących w tym kontekście obejmuje dwa podejścia: statyczne oraz dynamiczne [35]. Podejście statyczne odwołuje się do metod, które obejmują analizę składu materiałów kryjących, porównanie z materiałami odniesienia i w przypadku zgodności ustalenie kiedy poszczególne składniki i technologie zostały wprowadzone. Niektórzy producenci dodają do materiałów kryjących markery (np. metaloorganiczne kompleksy metali ziem rzadkich), będące wyznacznikiem daty wprowadzenia danego materiału kryjącego na rynek [37]. Na tej podstawie możliwe jest wyznaczenie granicznej daty, przed którą sporządzenie analizowanego zapisu nie było możliwe. Podejście dynamiczne, wykorzystuje metody umożliwiające pomiar właściwości fizycznych bądź chemicznych materiałów kryjących, które zmieniają się z czasem. Już w trakcie pisania i krótko po zakończeniu tego procesu, dochodzi do zmian w składzie i strukturze materiałów kryjących i ich podłożu. Z ciekłego materiału kryjącego ulatnia się rozpuszczalnik, co powoduje jego wysychanie. Stopniowo zachodzą również procesy fizyczne, jak migracja ciekłych składników w podłożu papierowym oraz reakcje chemiczne (utlenianie i sieciowanie polimerów, czy rozkład barwników pod wpływem światła) [4,37]. Do pomiaru tych zmian w funkcji czasu wykorzystywane są m.in. metody umożliwiające określenie zmniejszenia stopnia ekstrakcji składników materiału kryjącego, stopień odparowania rozpuszczalników czy stopień degradacji barwników [38]. W celu ich przeprowadzenia konieczna jest znajomość szczegółowej historii badanego dokumentu: rodzaju zastosowanego materiału kryjącego i podłoża papierowego, a także warunków przechowywania dokumentu takich, jak: atmosfera, wilgotność, temperatura, narażanie na światło. Ze względu na duży stopień trudności tego typu badań, są one ciągle rozwijane i modyfikowane. Istnieje wiele kontrowersji dotyczących niezawodności i dokładności podejść dynamicznych badań nad wiekiem dokumentu.

Kluczowe znaczenie dla wielu spraw ma analiza linii krzyżujących, wykorzystywana w kwestii rozstrzygnięcia kolejności dokonywanych zapisów, odbitek pieczęci czy nadruków [28]. Stopień trudności analizy krzyżujących się linii zależy od stopnia wymieszania materiałów kryjących w miejscu skrzyżowania. Przecinające się linie mogą tworzyć dwie oddzielne warstwy, może wystąpić częściowe wymieszanie składników

między warstwami, bądź może dojść do całkowitego wymieszania nałożonych na siebie materiałów kryjących, w zależności od ich składu chemicznego, właściwości fizycznych materiału kryjącego oraz podłoża, a także odstępu czasowego pomiędzy nakładanymi warstwami [39,40]. Tego typu badania zazwyczaj wykonywane są w przypadkach podejrzenia wykonania podpisu *in blanco* [32].

Szerokie zastosowanie nowoczesnego sprzętu komputerowego, sprzyjające fałszowaniu dokumentów, stawia ekspertów dokumentów przed wyzwaniem analizy wydruków komputerowych. Choć nie jest to nowa problematyka badawcza, nie doczekała się jeszcze kompleksowego opracowania. Nie można bowiem liczyć na wykorzystanie analogicznych metod badawczych jak w przypadku pisma ręcznego. Szczególnie trudnym i koniecznym do analizy zagadnieniem jest badanie tak popularnych czarnych wydruków atramentowych.

### 4.3. Wstępne badanie dokumentów

Dokument przedłożony do analizy należy rozpatrywać jako całość w celu uzyskania choćby najdrobniejszych informacji wskazujących na dokonanie fałszerstwa. Dokument rozumiany w jego klasycznym ujęciu jest bardzo delikatny i wymaga specjalnej troski. W normalnych warunkach, papierowe podłoże dokumentu z czasem staje się kruche i zmienia kolor. Z tego względu, oględziny dokumentów powinny być przeprowadzone przy zachowaniu wszelkich środków ostrożności (praca w rękawiczkach, dotykanie jedynie brzegów dokumentu, przechowywanie dokumentu w czystej plastikowej folii). Na tym etapie wykonywane są fotografie, zachowujące integralne cechy oryginalnych dokumentów. Ślady występujące na dokumencie, które mogą wskazywać na popełnienie przestępstwa przeciwko dokumentom to m.in. różnice w wyglądzie materiału kryjącego, ślady uszkodzenia podłoża, zmiana formatowania tekstu, zaplamienia [4].

Wszelkie badania dokumentu powinny być prowadzone w taki sposób by nie naruszyć jego pierwotnego stanu. W przypadku, gdy przeprowadzenie dodatkowych badań, uszkadzających dokument, może prowadzić do ujawnienia istotnych informacji dotyczących dokumentu, możliwe jest uzyskanie zgody dysponenta dokumentu bądź organu procesowego na przeprowadzenie tego typu badań, ale powinny być one przeprowadzane w taki sposób, by jak najmniej uszkodzić badany dokument [5].

Wiele nieniszczących badań może być przeprowadzonych z wykorzystaniem lupy i stereoskopowego mikroskopu optycznego (przy powiększeniu 10 – 50x), obserwując

dokument w świetle widzialnym (*visible*, vis), padającym ukośnie oraz przechodzącym [5,32]. Tego typu badania pozwalają m.in. na weryfikację zabezpieczeń dokumentów, obserwację morfologii i barwy linii pisma / druku czy włókien papieru oraz na wytypowanie miejsc usuniętych zapisów. Obserwacja czarnych wydruków atramentowych okiem nieuzbrojonym nie pozwala na dostrzeżenie różnic pomiędzy barwą zastosowanych atramentów. Obserwacja mikroskopowa może ujawnić dyskretne różnice w odcieniu czarnych wydruków [38]. Badania fizyczne dokumentu pozwalają również na ustalenie technologii zastosowanej do sporządzenia dokumentu. Popularne technologie druku takie, jak laserowa, igłowa, termiczna czy atramentowa posiadają cechy indywidualne, umożliwiające łatwą identyfikację wykorzystanego procesu druku, w sposób wizualny bądź pod mikroskopem [5]. Przy powiększeniu 10x, druk atramentowy widoczny jest jako seria nieregularnie rozmieszczonych kropek. Ślady pozostawione na dokumencie przez uszkodzone lub nieprawidłowo funkcjonujące części składowe drukarek atramentowych, np. przez zapchane dysze, są charakterystyczne dla tej technologii. Mają one jednak charakter nietrwały i mogą zostać wyeliminowane np. poprzez wymianę zasobnika, który często jest sprzężony z głowicą drukującą. Zwykle niemożliwy jest również dodruk do już istniejącego tekstu przy zachowaniu właściwych odstępów pomiędzy wierszami tekstu, co także może być wykryte na tym etapie badań.

Analiza w świetle z zakresu podczerwieni (*infrared*, IR), pozwala zbadać czy materiał kryjący absorbuje czy odbija światło IR oraz czy wykazuje luminescencję, natomiast w świetle UV, umożliwia weryfikację czy materiał kryjący wykazuje fluorescencję [5,32]. Komparator spektralny (*video spectral comparator*, VSC) wyposażony w zestaw filtrów oraz kamerę cyfrową pozwala na nieniszczącą i szybką wstępną analizę optyczną całego dokumentu. Analiza porównawcza materiałów kryjących z wykorzystaniem VSC może wykazać różnice we właściwościach optycznych badanych materiałów, ale nie potwierdzi, iż dwa materiały kryjące są takie same. Ograniczeniem w zastosowaniu VSC może być wpływ składników papieru na uzyskiwany obraz, co jest szczególnie istotne w przypadku badania dokumentów na różnych podłożach papierowych. Co więcej, właściwości optyczne materiałów kryjących mogą się zmieniać w czasie, a także wraz ze zmianą grubości warstwy naniesionej na podłoże [10].

Spośród substancji barwiących zawartych w materiałach kryjących, promieniowanie IR absorbują jedynie pigmenty, efektem czego jest możliwość obserwacji czarnej linii pisma bądź druku, w przeciwieństwie do atramentów barwnikowych, które znikają w świetle IR. Materiał kryjący wykazujący luminescencję w zakresie IR, ujawnia się jako

jaskrawy biały ślad pisma / druku. Z uwagi na skomplikowany skład badanych atramentów, może dochodzić do maskowania luminescencji pigmentów w wyniku maskującego efektu pozostałych składników atramentów [9,41]. Zastosowanie światła IR pozwala również na odczytywanie zapisów zakreślonych korektorem czy materiałem kryjącym innym niż napisany tekst oraz ujawnienie zapisów wymazanych. Fluorescencja w świetle UV umożliwia natomiast weryfikację zabezpieczeń dokumentów, odczytywanie zapisów wywabionych czy analizę papierów i niektórych materiałów kryjących [32].

Bardziej zaawansowanym instrumentem stosowanym do różnicowania materiałów kryjących na podstawie ich właściwości optycznych w zakresie UV-vis-IR jest kamera hiperspektralna (*hyperspectral imaging*, HSI) [42]. Obrazowanie hiperspektralne to połączenie obrazowania cyfrowego ze spektrometrią odbiciową (widmo odbiciowe uzyskiwane jest w każdym punkcie obrazu).

Eksperci mogą mieć do czynienia z problemem polegającym na odczytaniu pisma wgłębionego, czyli reliefu zapisu, który powstaje na papierze znajdującym się pod dokumentem w trakcie powstawania zapisu [32]. Badaniom mogą również podlegać ślady (mikrouszkodzenia na podłożu) pozostawione na wydrukach przez urządzenia drukujące. Do tego celu stosowana jest obserwacja dokumentu w świetle ukośnym lub bardziej skuteczna analiza z wykorzystaniem elektrostatycznego systemu odczytywania obrazu na dokumencie (*electrostatic detection apparatus*, ESDA) firmy Foster & Freeman [5,28].

#### **4.4. Metody badania materiałów kryjących**

Nowoczesne techniki analityczne wykorzystywane przez ekspertów dostarczają niezastąpionych informacji pozwalających na różnicowanie i określanie składu chemicznego materiałów kryjących. Z uwagi na fakt, iż dokument wymaga specjalnego traktowania, w laboratoriach sądowych stosowane są dwa podejścia: (i) opracowywane są nowe metody wykorzystujące techniki analityczne o dużej czułości, umożliwiające przeprowadzenie analiz dokumentów przy coraz mniejszym zniszczeniu badanego obiektu oraz (ii) rozwijane są stosowane do tej pory techniki nieniszczące, tak by dostarczały jak najwięcej informacji, np. stosowanie różnych systemów detekcji z technikami separacyjnymi czy łączenie technik spektrometrycznych z technikami mikroskopowymi.

Przy wyborze metody do badania materiałów kryjących, w tym atramentów drukarkowych, ważne jest, by pomiarowi podlegały właściwości materiału kryjącego, które nie ulegają zmianie w czasie. Wiarygodność stosowanej metody analitycznej jest

bardzo istotna. Neumann i Margot w cyklu artykułów [43–45] podkreślali jak ważne jest solidne opracowanie i sprawdzenie metod analitycznych stosowanych do chemicznej analizy porównawczej i identyfikacyjnej materiałów kryjących, w celu uzyskania powtarzalnych, rzetelnych i obiektywnych wyników. W przeciwnym razie, wykazane różnice pomiędzy badanymi próbkami mogą wynikać zarówno z różnic w składzie chemicznym próbek, jak i z braku powtarzalności zastosowanej metody analitycznej [36].

W celu zapewnienia obiektywizmu na etapie interpretacji wyników badań coraz częściej stosowane są chemometryczne metody wielowymiarowej analizy danych, jak analiza skupień (*cluster analysis*, CA), analiza głównych składowych (*principal component analysis*, PCA) i analiza dyskryminacyjna (*discriminant analysis*, DA) [46–48].

Wielu badaczy przedstawiło walory i ograniczenia stosowanych technik analitycznych i zaproponowało standardowy protokół postępowania w badaniu materiałów kryjących w celach kryminalistycznych. Znajomość siły dyskryminacyjnej (*discrimination power*, DP) metod badawczych używanych do rozróżniania materiałów kryjących jest istotna podczas planowania kolejności przebiegu badań. W praktyce wykorzystanie tylko jednej metody do pełnej charakterystyki i identyfikacji materiału kryjącego jest zwykle niewystarczające.

W tabeli 5 przedstawiono techniki wykorzystywane w badaniach, przede wszystkim porównawczych, różnych materiałów kryjących (pisarskich, drukarskich, atramentów drukarkowych, tonerów, tuszów do pieczęci). Techniki zaprezentowane w grupie technik nie wymagających ekstrakcji, to techniki, które nie wymagają pobrania próbki linii pisma / druku do przeprowadzenia analizy, jednak są to techniki, których ograniczeniem jest przynajmniej jedno z poniższych: (i) wymagają przeprowadzenia analizy w komorze / na stoliku pomiarowym o określonych rozmiarach, (ii) analizowana próbka wymaga zastosowania dodatkowej substancji na powierzchni, (iii) działanie instrumentu pomiarowego pozostawia ślad oddziaływania na badanym obiekcie. Wśród metod niszczących uwzględniono techniki wymagające pobrania próbki bezpośrednio z dokumentu oraz przeprowadzenia ekstrakcji w celu wyizolowania składników materiału kryjącego z papieru. Dla niektórych technik np. spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (*Fourier transform infrared spectrometry*, FTIR), odnotowano doniesienia literaturowe o prowadzeniu badań nieniszczących i niszczących. Nieniszczące techniki FTIR: rozproseniowa i odbiciowa, nie dostarczają przydatnych informacji, gdyż promieniowanie jest silnie absorbowane przez włókna celulozowe. Bardziej użyteczna jest analiza destrukcyjna, jednak wymagająca pobrania stosunkowo dużej próbki do analizy i ekstrakcji atramentu z papieru.

Tabela 5. Techniki analityczne stosowane w analizie materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów

<b>Technika analityczna (nazwa angielska, skrót)</b>	<b>Badane składniki materiałów kryjących, dostarczana informacja</b>	<b>Badane materiały kryjące</b>	<b>Lit.</b>
<b>Badania nieniszczące</b>			
mikrospektrofotometria w zakresie światła widzialnego ( <i>microspectrophotometry in visible range</i> , MSP-vis)	informacje o barwie materiału kryjącego	pisarskie drukarskie atramenty drukarkowe	[49] [50] [51]
spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera ( <i>Fourier transform infrared spectrometry</i> , FTIR) i spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem ( <i>attenuated total reflectance Fourier transform infrared</i> , ATR-FTIR)	substancje barwiące, skład polimerowy, dodatki	pisarskie drukarskie	[46] [50]
spektrometria Ramana ( <i>Raman spectrometry</i> , RS)	substancje barwiące (głównie pigmenty) organiczne i nieorganiczne	pisarskie drukarskie atramenty drukarkowe tusze tonery nie zdefiniowano	[10,11,52–56] [50] [56,57] [58] [56] [59]
spektrometria fluorescencji rentgenowskiej ( <i>X-ray fluorescence</i> , XRF)	skład pierwiastkowy, metaloorganiczne pigmenty	pisarskie drukarskie	[55] [50]
<b>Badania nie wymagające ekstrakcji</b>			
powierzchniowo wzmocniony efekt Ramana ( <i>surface enhanced Raman spectrometry</i> , SERS)	substancje barwiące	pisarskie	[53,56]
spektrometria fluorescencji rentgenowskiej ( <i>X-ray fluorescence</i> , XRF)	skład pierwiastkowy, metaloorganiczne pigmenty	pisarskie tonery	[54] [60]
indukowana cząstkami naładowanymi emisja promieniowania rentgenowskiego ( <i>proton-induced X-ray emission</i> , PIXE)	skład pierwiastkowy, metaloorganiczne pigmenty	pisarskie	[61,62]
skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą rentgenowską ( <i>scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray</i> , SEM-EDX)	skład pierwiastkowy, obrazowanie	pisarskie atramenty drukarkowe tonery	[63] [64] [64,65]



Tabela 5. Techniki analityczne stosowane w analizie materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów, c.d.

<b>Technika analityczna (nazwa angielska, skrót)</b>	<b>Badane składniki materiałów kryjących, dostarczana informacja</b>	<b>Badane materiały kryjące</b>	<b>Lit.</b>
spektrometria laserowo indukowanego rozpadu ( <i>laser induced breakdown spectrometry</i> , LIBS)	skład pierwiastkowy, metaloorganiczne pigmenty	pisarskie atramenty drukarkowe i tonery nie zdefiniowano	[66,67] [64] [59]
spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z ablacją laserową ( <i>laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , LA-ICP-MS)	skład pierwiastkowy, izotopowy, metaloorganiczne pigmenty	pisarskie atramenty drukarkowe tonery	[66,68] [64] [64,69]
spektrometria jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu ( <i>time of flight secondary ion mass spectrometry</i> , TOF-SIMS)	analiza powierzchni próbki, skład pierwiastkowy i organiczny, obrazowanie molekularne	pisarskie drukarskie	[70–72] [72]
spektrometria mas z jonizacją przez bombardowanie szybkimi atomami ( <i>fast atom bombardment mass spectrometry</i> , FAB-MS)	substancje barwiące, dodatki	atramenty drukarkowe	[73]
spektrometria mas z jonizacją przez desorpcję laserową ( <i>laser desorption / ionization mass spectrometry</i> , LDI-MS) i spektrometria mas z jonizacją przez desorpcję laserową wspomaganą matrycą ( <i>matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry</i> , MALDI-MS)	substancje barwiące (głównie pigmenty), dodatki	pisarskie atramenty drukarkowe	[74–77] [57,73,78]
desorpcyjna jonizacja przez rozpylanie ( <i>desorption electrospray ionization mass spectrometry</i> , DESI-MS) i EASI-MS ( <i>easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry</i> )	substancje barwiące, dodatki, obrazowanie molekularne	pisarskie drukarskie, atramenty drukarkowe i tonery	[79] [80]
spektrometria mas z bezpośrednią analizą w czasie rzeczywistym ( <i>direct analysis in real time mass spectrometry</i> , DART-MS)	substancje barwiące, dodatki	pisarskie atramenty drukarkowe	[81] [82]

Tabela 5. Techniki analityczne stosowane w analizie materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów, c.d.

Technika analityczna (nazwa angielska, skrót)	Badane składniki materiałów kryjących, dostarczana informacja	Badane materiały kryjące	Lit.
<b>Badania niszczące</b>			
spektrometria UV-vis ( <i>UV-vis spectrometry</i> )	informacje o barwie materiału kryjącego	pisarskie	[47,48,83]
spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera ( <i>Fourier transform infrared spectrometry</i> , FTIR) i spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera z odbiciem rozproszonym ( <i>Diffuse Reflectance Fourier transform Infrared spectrometry</i> , DR-FTIR)	substancje barwiące, skład polimerowy, dodatki	pisarskie tonery	[54,83–85] [60,86,87]
chromatografia cienkowarstwowa ( <i>thin layer chromatography</i> , TLC) i wysokosprawna chromatografia cienkowarstwowa ( <i>high-performance thin layer chromatography</i> , HPTLC)	barwniki oraz substancje niebarwne	pisarskie	[38,49,53,74,83, 85,88–93]
wysokosprawna chromatografia cieczowa ( <i>high performance liquid chromatography</i> , HPLC)	barwne i niebarwne, lotne i nielotne związki organiczne	drukarskie atramenty drukarkowe pisarskie drukarskie atramenty drukarkowe	[92,94] [95] [46] [96] [95]
chromatografia gazowa ( <i>gas chromatography</i> , GC) i chromatografia gazowa ze spektrometrem mas ( <i>gas chromatography mass spectrometry</i> , GC-MS)	lotne związki organiczne (rozpuszczalniki)	pisarskie	[88]
pirolityczna chromatografia gazowa ze spektrometrem mas ( <i>pyrolysis gas chromatography mass spectrometry</i> , PyGC-MS)	nielotne związki organiczne	tonery	[65,87]
elektroforeza kapilarna ( <i>capillary electrophoresis</i> , CE)	barwniki, dodatki, związki organiczne o różnych właściwościach fizykochemicznych	pisarskie atramenty drukarkowe	[61,62,97–110] [97,111–114]
spektrometria mas z jonizacją przez desorpcję polem elektrycznym ( <i>field desorption mass spectrometry</i> , FD-MS)	substancje barwiące	pisarskie	[115]
spektrometria mas z jonizacją przez elektrorozpylenie ( <i>electrospray ionization mass spectrometry</i> , ESI-MS)	związki organiczne	pisarskie	[116,117]

Na podstawie tabeli 5, można stwierdzić, że najczęściej badaniom poddawano różnego typu pisarskie materiały kryjące. Spośród technik analitycznych umożliwiających przeprowadzenie nieniszczącej analizy stosowano przede wszystkim technikę RS oferującą większą selektywność w porównaniu z pozostałymi nieniszczącymi metodami badań. W przypadku badań wymagających pobrania próbki do analizy najczęściej doniesień odnotowano dla technik TLC oraz HPTLC. Niezmiennie od wielu lat, chromatografia cienkowarstwowa jest podstawową i szeroko stosowaną techniką w analizie materiałów kryjących, ze względu na dużą efektywność separacji substancji barwiących i ich pochodnych oraz możliwość identyfikacji poszczególnych związków w wyniku porównania z substancjami wzorcowymi. Inne techniki rozdzielcze, takie jak HPLC czy CE, również cieszą się dużym zainteresowaniem chemików zajmujących się analizą materiałów pisarskich i drukarskich. Bardzo liczną grupę reprezentują doniesienia o wykorzystaniu różnych systemów spektrometrii mas, ze szczególnym uwzględnieniem techniki LDI-MS.

Pomimo faktu, że drukarki atramentowe są bardzo popularne w środowiskach domowych oraz biurowych i są bardzo często wykorzystywane do fałszowania dokumentów, tworzenia anonimów i listów z pogroźkami, istnieje zaskakująco mała liczba doniesień na temat analizy kwestionowanych wydruków atramentowych (zgodnie z tabelą 5), a większość z nich dotyczy badania kolorowych (niebieskich, purpurowych i żółtych) atramentów drukarkowych. Analizie czarnych atramentów drukarkowych dla celów sądowych poświęconych jest zaledwie kilka publikacji [41,56,57,64,73,78,82,113]. Poniżej omówiono wybrane prace dotyczące zastosowania różnych technik analitycznych do badania atramentów drukarkowych.

Nieniszcząca analizę niebieskich i purpurowych atramentów drukarkowych z wykorzystaniem techniki MSP-vis zaproponował Mazzella [51]. Autor zbierał widma czystych atramentów ciekłych w trybie transmisyjnym, a w trybie odbiciowym – widma atramentów nadrukowanych na papier (70 wydruków). Badane próbki zostały podzielone na podstawie położenia maksimum widma absorpcyjnego na: 6 grup dla atramentów niebieskich (w tym jedna grupa utworzona przez niebieskie atramenty marki HP) i 8 grup atramentów purpurowych. Ograniczeniem metody jest brak możliwości aplikacji do analizy porównawczej atramentów naniesionych na różne podłoża papierowe.

Poon i wsp. [95] użyli dwóch technik chromatograficznych – TLC i HPLC – do analizy kolorowych atramentów drukarkowych w postaci ciekłej (po 23 próbki niebieskich, purpurowych i żółtych atramentów) oraz atramentów nadrukowanych na

papier (ekstrakty z papieru o wymiarach 3 mm x 10 mm). Badania obejmowały analizę oryginalnych atramentów i zamienników oryginalnych atramentów. Opracowane metody umożliwiły rozróżnienie badanych próbek pochodzących od różnych producentów i częściowe rozróżnienie próbek od tego samego producenta. Badania zarówno techniką TLC, jak i HPLC wykazały, że dla atramentów purpurowych możliwe było wykrycie największej liczby składników, ułatwiając tym samym analizę dyskryminacyjną badanych próbek. Autorzy nie zaobserwowali różnic pomiędzy wynikami otrzymanymi dla próbek pobranych wprost z kartridża oraz wyekstrahowanych z papieru.

Eberlin i wsp. [80] wykorzystali dwie zaawansowane techniki spektrometrii mas – DESI-MS i EASI-MS – do analizy prawdziwych brazylijskich banknotów o różnych nominałach i fałszywych banknotów wydrukowanych na drukarkach laserowych i atramentowych. Dla każdego z oryginalnych banknotów, niezależnie od miejsca badania, wskazane techniki wykryły serię wartości  $m/z$  pochodzących najprawdopodobniej od zastosowanego plastyfikatora oraz biocydu, a także jony pochodzące od zanieczyszczeń obecnych na banknotach, w tym m. im. od kokainy. Widma MS dla fałszywych banknotów znacznie różniły się od widm uzyskanych dla banknotów oryginalnych: (i) nie zawierały serii jonów charakterystycznych, (ii) w przypadku wydruków atramentowych na widmach zaobserwowano charakterystyczny rozkład mas o wartościach  $m/z$  różniących się o stałą wartość 44, inny niż dla banknotów oryginalnych. Przedstawiona analiza porównawcza pozwoliła na wykazanie różnic w składzie materiałów kryjących zastosowanych do produkcji oryginalnych i fałszywych banknotów.

Doherty [41], jako jeden z pierwszych, przeprowadził analizę różnych właściwości fizycznych i chemicznych (m.in. z wykorzystaniem techniki TLC) 32 czarnych wydruków atramentowych i 8 atramentów pobranych bezpośrednio z kartridża w celu weryfikacji możliwości rozróżnienia poszczególnych atramentów oraz ich datowania. Badania wykazały występowanie różnic spektralnych dla atramentów badanych wprost z zasobnika i tych wyekstrahowanych z papieru, utrudniając tym samym przeprowadzenie tego typu analizy porównawczej. Zastosowane podejście umożliwiło rozróżnienie większości badanych próbek, a utworzona baza, w której zebrano modele drukarek atramentowych, współpracujące z nimi zasobniki i datę wprowadzenia może być użyteczna w datowaniu atramentów drukarkowych.

Savioli i wsp. [56] zastosowali technikę RS do analizy m.in. 12 czarnych i ponad 20 kolorowych atramentów drukarkowych. Widma RS dla czarnych atramentów istotnie różniły się od siebie, również w przypadku atramentów dedykowanych do tej samej

drukarki, pochodzących od tego samego producenta, ale z zasobników o innym symbolu. Podobne rezultaty otrzymano dla kolorowych atramentów. Problem związany z fluorescencją składników kolorowych atramentów drukarkowych wyeliminowano stosując laser działający w zakresie niskiej podczerwieni. Stopień dyskryminacji atramentów drukarkowych występujących w systemie czteroskładnikowym (CMYK) był większy w porównaniu z systemem trójskładnikowym (CMY), dla którego zarejestrowano nierozróżnialne widma RS dla niebieskich i żółtych atramentów. Autorzy, nie zaobserwowali znaczącej poprawy intensywności sygnału stosując technikę SERS.

Techniki FAB-MS i LDI-MS zastosował Grim i wsp. [73] do analizy dwóch atramentów drukarkowych nałożonych na podłoże papierowe. W jednej z próbek technika FAB-MS wykryła kwas oleinowy, jako nośnik atramentu i fiolet krystaliczny odpowiedzialny za jego barwę. Drugi atrament zawierał czarny barwnik w postaci związku kompleksowego z jonem centralnym  $\text{Cr}^{3+}$ ). W wyniku zastosowania techniki LDI-MS, w badanych atramentach wykryto jedynie substancje barwiące. Pomimo to, autorzy wskazali technikę LDI-MS jako preferowaną w analizie materiałów kryjących na papierze, głównie ze względu na prostotę analizy.

Technikę polecaną przez Grima i wsp. [73] zastosowali Donnelly i wsp. [78] do badania wydruków atramentowych sporządzonych na drukarkach Epson, wyposażonych w oryginalne pigmentowe atramenty w czterech barwach. Badacze wykazali, że barwa niebieskich atramentów drukarkowych pochodziła od pigmentu ftalocyjaniny miedzi, do uzyskania barwy purpurowej producenci zastosowali dwa różne czerwone pigmenty (pochodne chinakrydonów), podczas gdy w żółtych atramentach wykryto żółty pigment (dla jednego z atramentów) oraz żółty pigment i barwnik (dla drugiego atramentu). Widma masowe czarnych atramentów charakteryzowały się występowaniem dwóch częściowo nakładających się rozkładów wartości  $m/z$ , różniących się o stałą wartość 44, a przesuniętych względem siebie o wartość 16. Autorzy przypisali wskazane rozkłady grupie cząsteczek zawierających różną liczbę jednostek  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , które mogą pochodzić od surfaktantu Surfynol.

Grupa badawcza Houlgrave [82] wykorzystwała inną wyrafinowaną technikę spektrometrii mas – DART-MS – do badania czystych oraz zmieszanych niebieskich, purpurowych, żółtych i czarnych atramentów drukarkowych. Spośród 217 próbek, 177 stanowiły próbki papierowe (w postaci zadrukowanych krążków o średnicy 7 mm), pozostałe 40 próbek wyekstrahowano z papieru i badano w postaci ciekłej. Porównanie widm dla próbek ciekłych z widmami atramentów naniesionych na papier wykazało

występowanie powtarzalnych różnic dla wartości  $m/z$  poniżej 200. Widma masowe atramentów pochodzących od producentów HP, Lexmark i Canon znacznie różniły się od siebie, ułatwiając tym samym ich dyskryminację. Wytworzona baza widm masowych pozwoliła poprawnie zidentyfikować producenta 7 próbek atramentowych (z 10 nieznanymi próbkami, z których dwie nie były zamieszczone w bazie), potwierdzając duży potencjał opracowanej metodyki.

Kombinacje kilku technik analitycznych do badania 10 próbek kolorowych i czarnych atramentów drukarkowych na papierze zastosowali Heudt i wsp. [57]. Autorzy, w pierwszej kolejności wykorzystali nieniszczącą analizę techniką RS, a następnie dwie techniki spektrometrii mas LDI-MS i MALDI-MS. Badania niebieskich atramentów techniką RS wykazały, że w większości przypadków substancją barwiącą odpowiedzialną za nadanie barwy był pigment ftalocyjaniny miedzi lub jego pochodna. Skład substancji barwiących w purpurowych i żółtych atramentach poszczególnych producentów różnił się umożliwiając ich łatwą dyskryminację. Zastosowanie techniki LDI-MS powiodło się jedynie w przypadku pigmentowych atramentów marki Epson. W pozostałych przypadkach konieczne było naniesienie matrycy na analizowane próbki (MALDI-MS), co umożliwiło wykrycie zarówno substancji barwiących, jak i dodatków w badanych kolorowych atramentach. W czarnych atramentach technika RS ujawniła występowanie sadzy technicznej, umożliwiając jedynie odróżnienie atramentów zawierających zmodyfikowaną oraz niezmodyfikowaną sadzę techniczną. Znacznie więcej informacji o składzie czarnych atramentów dostarczyły widma MS otrzymane techniką LDI-MS w trybie jonizacji pozytywnej. Autorzy potwierdzili doniesienia Donnelly'ego i wsp. [78] o występowaniu charakterystycznych rozkładów mas w badanych próbkach, przypisując je polimerom z różnymi grupami końcowymi i różną liczbą jednostek  $C_2H_4O$ .

Zaprezentowane kompleksowe podejście do badania atramentów drukarkowych wskazuje na różnice w składzie chemicznym kolorowych i czarnych atramentów drukarkowych. Użyteczna w przypadku kolorowych atramentów technika RS nie sprawdziła się w analizie czarnych wydruków. Odmienną sytuację zaobserwowano dla techniki LDI-MS. Pokazuje to, że analizę kolorowych i czarnych atramentów należy traktować jako dwa oddzielne problemy badawcze.

W tabeli 5 nie uwzględniono technik analitycznych, wykorzystywanych w celu określenia wieku dokumentu. Poniżej zebrano jednak główne metodologie stosowane w szeroko rozumianej analizie wieku dokumentów sporządzonych pisarskimi materiałami kryjącymi. Podejścia te bazują na: zmniejszeniu wydajności ekstrakcji składników

materiałów kryjących w miarę upływu czasu [118,119], ocenie degradacji substancji barwiących z czasem na podstawie pomiarów z wykorzystaniem technik TLC [38], HPLC [120] i LDI-MS [121–123], a także określeniu stopnia odparowania lotnych rozpuszczalników z czasem poprzez pomiary technikami GC lub GC-MS w połączeniu z technikami desorpcji termicznej (*thermal desorption*, TD) [124,125] oraz mikroekstrakcji do fazy stałej (*solid-phase microextraction*, SPME) [126].

W aspekcie badania wieku dokumentów atramentów drukarkowych może być wykorzystana procedura zaproponowana przez Andrasko [124]. Autor badał składniki 3-ch czarnych atramentów drukarkowych różnych producentów i dwóch atramentów tego samego producenta z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo jonizacyjnym (*gas chromatograph flame ionization detector*, GC-FID) oraz GC-MS, w połączeniu z techniką TD. Opracowane metody posłużyły do monitorowania stopnia odparowania lotnych składników materiałów kryjących, jak również fragmentów substancji barwiących czy polimerów.

Inne podejście zaproponowała Szafarska i wsp. [127]. Badacze podjęli się próby oceny wpływu naturalnego światła, światła UV, temperatury i wilgoci na starzenie się kolorowych atramentów drukarkowych marki HP, ze szczególnym uwzględnieniem procesu degradacji barwników. W tym celu zastosowano technikę spektrometrii UV-vis. Spośród badanych czynników najbardziej niekorzystne było narażenie badanego wydruku atramentowego na światło naturalne, znacznie mniejszy wpływ miała wilgotna atmosfera, a temperatura praktycznie nie wpłynęła na starzenie się atramentu. Największy stopień degradacji substancji barwiących odnotowano dla atramentu purpurowego, natomiast w kontekście oceny wieku dokumentu najbardziej użyteczny był atrament niebieski, zawierający jako substancję barwiącą – pochodną ftalocyjaniny miedzi. Dla tego atramentu zaobserwowano dwa pasma absorpcyjne, których stosunek absorbancji zmieniał się w czasie.

#### **4.5. Metody badania kolejności nałożenia linii pisma / druku**

Ustalenie kolejności nałożenia krzyżujących się linii standardowo odbywa się na podstawie badań przeprowadzonych z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego i różnego oświetlenia, umożliwiających obserwację struktury i barwy linii graficznych oraz ich krawędzi, czy wskazania która z linii posiada ciągłość połysku, charakterystycznego dla nieprzerwanych śladów niektórych pisarskich materiałów kryjących [10,32]. W tego

typu badaniach, przyczyną błędnego rozpoznania kolejności krzyżujących się linii może być złudzenie optyczne, powstające w przypadku krzyżowania się linii ciemnej i jasnej (ciemniejsza linia sprawia wrażenie występowania na jasnej linii) [39]. Zdarza się, że do analizy skrzyżowanych linii stosowane są: SEM, aparat ESDA [5,32], techniki spektroskopowe takie, jak RS [39,58,128,129] i FTIR [130] czy mapowanie SEM-EDX [130]. Coraz bardziej popularna na tym gruncie badawczym jest nieniszcząca technika profilometrii laserowej [131].

Obserwację mikroskopową przekrojów poprzecznych krzyżujących się linii pisma (niebieskich i czerwonych materiałów pisarskich: ciekłych, past długopisowych, żeli) oraz linii pisma i linii druku (laserowego i atramentowego) przeprowadzili Ozbek i wsp. [40]. Analiza przecinających się linii pisma potwierdziła wcześniejsze obserwacje Claybourn i Ansell [39] dotyczące stopnia wymieszania składników poszczególnych warstw. W przypadku krzyżowania się linii pisma i linii druku (bez względu na rodzaj pisarskiego materiału kryjącego i druku) wyróżniono dwa warianty: tworzenie oddzielnych warstw, gdy warstwa druku była na warstwie materiału pisarskiego (składniki materiałów pisarskich penetrowały jedynie papier) oraz wymieszanie składników pomiędzy warstwami, gdy warstwa druku była pod warstwą materiału pisarskiego (składniki materiałów pisarskich penetrowały warstwę druku i papier). Tego typu postępowanie może posłużyć do oceny kolejności skrzyżowanych linii, jednak wymaga pobrania próbki do badań.

Saini i wsp. [132] badali krzyżujące się linie druku atramentowego (w czterech kolorach: czarnym, czerwonym, niebieskim, zielonym) z liniami pisma nakreślonymi żelowym narzędziem pisarskim, długopisem i piórem wiecznym (w tych samych kolorach). Obserwacje prowadzono pod mikroskopem stereoskopowym ze źródłem światła pod kątem 15 stopni oraz cyfrowym mikroskopem ze źródłem światła pod kątem 45 stopni. Ustalono, że jedynie skrzyżowane linie czarnego druku atramentowego z żelowymi materiałami kryjącymi i pastami długopisowymi pozwalają na wyznaczenie kolejności krzyżowania. Wówczas bowiem charakterystyczne lustrzane odbicie (dla żeli) i ciągłość połysku (dla past długopisowych) jest bądź nie jest obserwowane pod mikroskopem stereoskopowym (w zależności od kolejności linii). Dla skrzyżowanych linii piór wiecznych i atramentów możliwe było ustalenie kolejności linii bez względu na kolor materiału kryjącego na podstawie migracji składników badanych materiałów kryjących.

Fabiańska i Kunicki [129] posłużyli się techniką RS do ustalenia kolejności krzyżujących się linii pisma (sporządzonych długopisami, pisakami i piórami kulkowymi)



i druku atramentowego (sporządzonego na 5 drukarkach atramentowych) oraz dwóch linii druku. Widma z miejsc skrzyżowania zbierano stosując odpowiednio dobraną moc lasera. Ustalono, że technika RS nie jest skuteczną i wiarygodną techniką w określaniu sekwencji krzyżujących się linii, o czym świadczy z jednej strony mała liczba pozytywnych wskazań, z drugiej zaś występowanie wyników prowadzących do błędnych ustaleń, przy czym lepsze rezultaty otrzymano dla linii krzyżujących się w układzie heterogenicznym (skrzyżowane linie pisma i druku) niż w układzie homogenicznym (skrzyżowane linie druku). Raza i wsp. [58] również wykorzystali technikę RS do badania sekwencji krzyżujących się linii niebieskiej pieczęci oraz pisarskich i drukarskich materiałów kryjących. Pozytywne wyniki analizy otrzymano jedynie dla skrzyżowanych linii pieczęci z linią czarnej i czerwonej pasty długopisowej, grafitu ołówkowego i linią druku laserowego.

## 5. PRZYGOTOWANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH DO ANALIZY

Ekspert badający materiał kryjący rzadko ma do czynienia z substancją pochodzącą z narzędzia czy zasobnika, którego użyto do sporządzenia dokumentu. Najczęściej przedmiotem badań jest materiał kryjący w postaci linii pisma bądź druku na dokumencie. W takiej sytuacji, gdy badania wymagają zastosowanie technik niszczących do analizy materiałów kryjących, konieczne jest przeprowadzenie ekstrakcji składników materiału kryjącego z papieru. Z uwagi na różnorodność kombinacji materiał kryjący – podłoże papierowe i ograniczoną ilość próbki, optymalizacja procesu ekstrakcji jest bardzo ważna. Efektywna i powtarzalna ekstrakcja składników materiałów kryjących decyduje o powodzeniu dalszych badań.

Ekstrakcja składników materiałów kryjących z papieru to ekstrakcja w układzie ciało stałe – ciecz. Anality z materiałów stałych wyodrębniane są wówczas selektywnie działającym rozpuszczalnikiem (ekstrahentem). Ekstrahent może wchodzić w reakcję chemiczną z rozpuszczanym składnikiem próbki lub też może rozpuszczać składniki próbki w stanie chemicznie niezmienionym [133]. Do przeprowadzenia analizy jakościowej, w wielu przypadkach, wystarcza pozostawienie analizowanej próbki w środowisku ekstrahenta przez określony czas, dobre wymieszanie lub w razie konieczności podgrzanie. Zadowalające rezultaty otrzymuje się gdy analizowaną próbkę po dodaniu odczynnika poddaje się działaniu ultradźwięków. Otrzymany ekstrakt dekantuje się lub sączy, oczyszcza i często zatęża przez odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika.

Sprawność ekstrakcji zależy od rodzaju rozpuszczalnika, od jego polarności i zdolności rozpuszczania analitu. Określana jest przez dwa parametry: szybkość ekstrakcji i stopień ekstrakcji (opisujący jak dużo substancji ekstrahowanej przeszło do ekstrahenta) [118]. Stopień ekstrakcji jest funkcją rosnącą w czasie.

W badaniach dokumentów, efektywność ekstrakcji zależy w głównej mierze od sposobu oddziaływania pomiędzy składnikami materiału kryjącego a papierowym podłożem. Dla dokumentów sporządzonych z wykorzystaniem tego samego atramentu, ale na dwóch różnych podłożach papierowych, przechowywanych w różnych warunkach, czy sporządzonych w różnym czasie może być osiągnięty różny stopień wyekstrahowania [9].

## 5.1. Odczynniki stosowane w ekstrakcji atramentów drukarkowych z papieru

Ważnym zadaniem jest wybór odpowiedniego odczynnika do ekstrakcji, takiego, by wszystkie składniki materiału kryjącego przeszły do roztworu z wydajnością umożliwiającą wykrycie analitów w niewielkiej ilości pobranej próbki. W tym celu mogą być wykorzystane następujące ekstrahenty [118]:

- czyste rozpuszczalniki o różnej sile ekstrakcji np. woda, alkohole alifatyczne, alkohol benzyłowy, pirydyna,
- mieszaniny rozpuszczalników np. rozcieńczone alkohole, rozcieńczona pirydyna, alkohol benzyłowy z toluenem. Mieszanina taka może wykazywać lepsze właściwości ekstrakcyjne niż każdy z rozpuszczalników oddzielnie.

Najlepsze rezultaty dla prowadzonego procesu ekstrakcji są zwykle otrzymywane w wyniku zastosowania odczynników organicznych. Substancje, w których przeważa obecność grup hydrofobowych (np. łańcuchy alifatyczne, pierścienie benzenowe) lepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach o małej stałej dielektrycznej ( $\epsilon$ ), w przeciwieństwie do związków z grupami hydrofilowymi (np. hydroksylowymi, karboksylowymi, sulfonowymi) [134]. Dobierając rozpuszczalnik należy zwrócić uwagę na jego gęstość, temperaturę wrzenia, palność. Im większa lotność stosowanego ekstrahenta, tym bardziej szkodliwy wpływ na zdrowie eksperymentatorów. Wadą wielu rozpuszczalników jest także palność, co w połączeniu z dużą lotnością takich odczynników stwarza niebezpieczeństwo podczas ich stosowania. Ważne są: trwałość i czystość stosowanych rozpuszczalników, by zanieczyszczenia występujące w odczynnikach ekstrakcyjnych nie przeszkadzały w analizie [133,134].

W sądowych badaniach materiałów kryjących trudności z doбором odczynnika ekstrakcyjnego wynikają z ograniczonej ilości badanej próbki i z nieznanego składu materiału kryjącego, który w różny sposób może oddziaływać z papierem. Dodatkowo, im starszy dokument tym trudniej wyekstrahować składniki danego materiału kryjącego z papieru [118].

Z analizy danych literaturowych wynika, że nie ma uniwersalnego odczynnika ekstrakcyjnego, umożliwiającego ekstrakcję składników wszystkich rodzajów materiałów kryjących z podłoża. Szafarska i wsp. podjęli się dobrania optymalnego ekstrahenta składników kolorowych [135] i czarnych [136] atramentów drukarkowych z papieru, z wydajnością umożliwiającą ich późniejsze wykrycie. Autorzy planowali analizę otrzymanych ekstraktów techniką CE. W tabeli 6 zestawiono wyniki z badań

przeprowadzonych przez Szafarską i wsp. oraz inne odczynniki wykorzystywane przez różnych eksperymentatorów do ekstrakcji składników atramentów drukarkowych z papieru.

Tabela 6. Ekstrahenty stosowane do ekstrakcji składników atramentów drukarkowych z papieru

Ekstrahent <sup>a</sup>	Czas ekstrakcji [min]		Lit.
	po dodaniu odczynnika	w łaźni ultradźwiękowej	
MeOH:woda 1:1 v/v	brak danych	brak danych	[41]
pirydyna	brak danych	brak danych	[38]
pirydyna:woda 4:3 v/v	30	-	[95]
boran sodu 40 mmol/l, SDS 20 mmol/l, ACN 10% v/v	-	15	[111,114,135]
boran sodu 80 mmol/l, SDS 50 mmol/l, ACN 10% v/v	-	15	[135]
DMF:MEE:DMSO:EtOH 1:1:1:1 v/v	-	15	[135]
DMSO	-	15	[113,136]
MEE:woda 1:1 v/v	-	15	[127]

<sup>a</sup> zastosowano następujące skróty odczynników: MeOH – metanol, SDS – dodecylosiarczan(VI) sodu, ACN – acetonitryl, DMF – dimetyloformamid, MEE – metoksyetoksyetanol, DMSO – dimetylosulfotlenek, EtOH – etanol

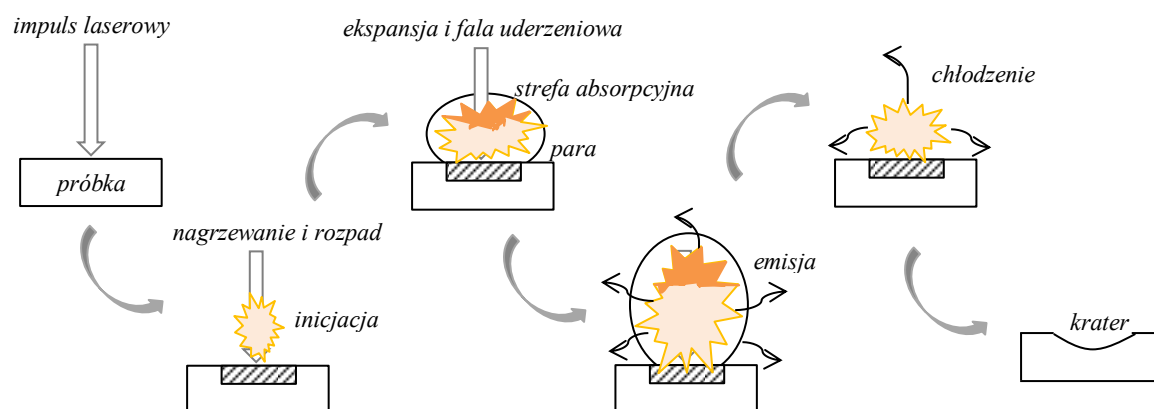
## 6. SPEKTROMETRIA LASEROWO INDUKOWANEGO ROZPADU

### 6.1. Podstawy fizykochemiczne techniki

Spektrometria laserowo indukowanego rozpadu (*laser induced breakdown spectrometry*, LIBS) to technika atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym, umożliwiająca analizę pierwiastkową próbek na podstawie charakterystycznych liniowych emisji pochodzących od wzbudzonych atomów (I) i jonów (II). Pomimo, że pierwsze doniesienia o technice LIBS pochodzą z 1963 roku, jej rozwój nastąpił dopiero pod koniec XX wieku, jako wynik rozwoju systemów laserowych i matryc CCD (*charge coupled device*) [137].

W wyniku działania impulsu laserowego o dużej gęstości na bardzo małą powierzchnię próbki, zachodzi szereg procesów fizycznych i chemicznych, tj. w przypadku próbek stałych: nagrzewanie, topnienie i parowanie, rozpad wiązań i jonizacja atomów (ablacja laserowa). Efektem jest wytworzenie wysokotemperaturowej plazmy ( $10^4 - 10^6$  K) o dużej gęstości elektronów, w której dochodzi do wzbudzenia atomów i jonów, a w następstwie do spontanicznej emisji promieniowania charakterystycznego [138,139]. Do zajścia przedstawionych procesów konieczne jest dysponowanie laserem wytwarzającym impulsy laserowe o natężeniu powyżej pewnej wartości progowej, charakterystycznej dla badanego materiału, która gwarantuje jego rozpad. Dla próbek stałych, ta progowa wartość jest od 2 do 4 rzędów wielkości mniejsza niż dla próbek gazowych [137].

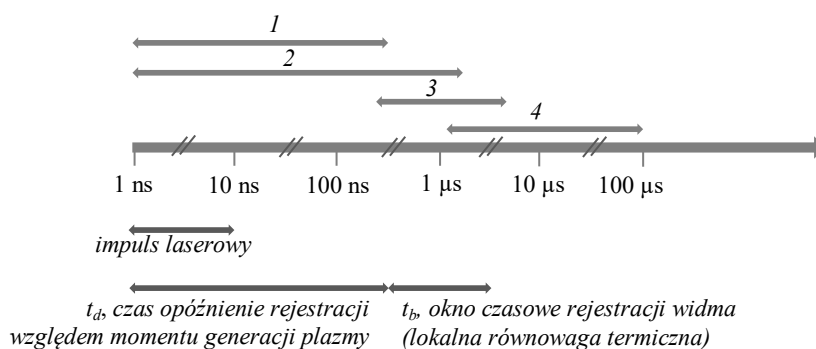
Wizualnie, plazma to jasny błysk światła wydobywający się z próbki w miejscu ogniskowania impulsu laserowego. Obserwowanemu światłu towarzyszy dźwięk fali uderzeniowej generowanej podczas ekspansji plazmy w otaczającej próbkę atmosferze. Rysunek 4 przedstawia diagram ilustrujący główne etapy pomiaru techniką LIBS przeprowadzonego dla próbek stałych [137].



Rys. 4. Diagram obrazujący główne etapy procesu LIBS.

Głębokość ablacji poszczególnych impulsów laserowych jest ograniczona (wynosi do 10  $\mu\text{m}$ ), a zależy od kilku parametrów: gęstości energii impulsu lasera, długości fali i samej próbki. Właściwość ta może być wykorzystana w profilowaniu głębokościowym próbki, czyli analizie stratygraficznej, gdy kilka impulsów laserowych zostanie zdeponowanych w tym samym miejscu [138]. Na tej podstawie możliwe jest określenie zmiany składu chemicznego w funkcji głębokości, co może posłużyć np. do określenia składu pierwiastkowego poszczególnych warstw badanego obiektu [140].

Na rysunku 5 zamieszczono schemat czasowy emisji plazmy w technice LIBS. Informacje analityczne w technice LIBS pochodzą bowiem z rozdzielanego czasowo i spektralnie widma emisyjnego. Od momentu wytworzenia plazma emituje promieniowanie ciągłe (promieniowanie hamowania elektronów oraz promieniowanie pochodzące z procesu rekombinacji wolnych elektronów i jonów), a promieniowanie liniowe pochodzi głównie od wzbudzonych jonów. W dalszym etapie zmniejsza się natężenie promieniowania ciągłego i wzrasta natężenie promieniowania liniowego jonów, które również stopniowo maleje w miarę obniżania się temperatury plazmy, a wzrasta natężenie promieniowania liniowego atomów [137,138]. Przedstawionym zjawiskom towarzyszą emisje dwuatomowych cząsteczek, np. C-C i C-N. Emisja cząsteczkowa jest najczęściej wynikiem reakcji zachodzących w plazmie pomiędzy atomami i jonami pochodzącymi z próbki lub składnikami powietrza [139,140]. Po około 100  $\mu\text{s}$  znacznie spada temperatura plazmy i jej promieniowanie zanika, a na powierzchni próbki pozostaje krater o średnicy rzędu 0,1 – 1 mm i głębokości 0,1 – 10  $\mu\text{m}$  [138].



Rys. 5. Typowy schemat czasowy emisji plazmy w technice LIBS [137,139]; promieniowanie: 1 – ciągle, 2 – pochodzące od wzbudzonych jonów, 3 – pochodzące od wzbudzonych atomów, 4 – pochodzące od dwuatomowych cząsteczek.

Analiza jakościowa uzyskanego widma LIBS odbywa się poprzez przypisanie liniom emisyjnym obecnym na widmie odpowiadających im pierwiastków, z uwzględnieniem w pierwszej kolejności stałych linii (*persistent lines*), na podstawie danych zamieszczonych w bibliotekach spektralnych, np. bibliotece NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Analiza ta może odbywać się w dwóch płaszczyznach: (i) poszukiwanie konkretnego pierwiastka oraz (ii) identyfikacja nieznanymi pierwiastków. Występowanie stałych linii na widmie, pochodzących od konkretnego pierwiastka, jest wystarczające do potwierdzenia jego obecności w próbce, natomiast ich brak świadczy o jego nieobecności w próbce. Identyfikacja nieznanymi pierwiastków jest bardziej skomplikowana, wymaga bowiem kompletnej analizy identyfikacyjnej wszystkich linii emisyjnych na widmie. Wskazanie przynajmniej trzech linii, co do których pochodzenia nie ma wątpliwości, umożliwia pozytywną identyfikację pierwiastka [141]. Kontrastując z prostotą systemu LIBS, widma LIBS są zwykle bardzo skomplikowane i ich analiza identyfikacyjna stanowi ogromne wyzwanie.

W analizie ilościowej konieczne jest zachowanie szczególnej ostrożności. Natężenie linii widmowych ulega dużym fluktuacjom [138]. Niewielkie zmiany natężenia promieniowania laserowego czy warunków pomiaru mają wpływ na temperaturę plazmy, koncentrację elektronów swobodnych oraz prawdopodobieństwo wzbudzenia atomów i jonów. Stężenie pierwiastków w plazmie może być inne niż w próbce macierzystej. Ponadto, natężenie linii widmowej danego pierwiastka zależy od stężeń pierwiastków towarzyszących, a więc od matrycy próbki. Zjawisko samoabsorpcji (polegające na absorpcji promieniowania przez zewnętrzne, chłodniejsze obszary plazmy), charakterystyczne głównie dla linii rezonansowych (przejścia na poziom podstawowy), także może być przyczyną fluktuacji natężenia linii. Istotny jest również fakt, że analiza

techniką LIBS to analiza obszaru o średnicy w zakresie 0,1 – 1 mm, przez co dla próbek stałych duże znaczenie odgrywa powierzchniowa niehomogeniczność bądź różnice w składzie na powierzchni i we wnętrzu próbki. Częściowe wyeliminowanie tego problemu może być osiągnięte przez analizę próbki w kilku miejscach pomiarowych i, w drugim przypadku, wykonanie kilku pomiarów w jednym punkcie [137].

Z uwagi na przedstawione ograniczenia techniki LIBS, do przeprowadzenia analizy ilościowej konieczne jest wykonanie kalibracji za pomocą odpowiednich substancji wzorcowych, które bardzo często są niedostępne. Rozwiązaniem jest również analiza ilościowa z pominięciem etapu kalibracji (metoda bezkalibracyjna). W metodzie bezkalibracyjnej zakłada się występowanie stanu równowagi termodynamicznej i istnienie optycznie cienkiej plazmy, co wymaga utrzymywania określonych warunków pomiarowych w celu zastosowania modeli równowagi termodynamicznej do opisu zjawisk w plazmie [142]. Intensywność linii danego pierwiastka jest funkcją gęstości (*number density*) cząstek emitujących promieniowanie w plazmie oraz temperatury plazmy i może być powiązana ze stężeniem tego pierwiastka w próbce. Temperatura plazmy wyznaczana jest na podstawie wykresu Boltzmann'a.

## 6.2. Spektrometr laserowo indukowanego rozpadu

Kluczowym elementem układu pomiarowego LIBS jest nanosekundowy laser impulsowy. Lasery wykorzystywane w systemach LIBS to zwykle lasery typu *Q-switched*. Poprzez tłumienie działania lasera technika ta pozwala uzyskać impulsy nanosekundowe, dzięki czemu inwersja obsadzenia poziomów energetycznych wzrasta znacznie powyżej wartości progowej [143]. Takie parametry lasera, jak długość fali, energia impulsu (determinująca intensywność linii), czas trwania impulsu i jakość wiązki, wraz z właściwościami badanego materiału mają wpływ na charakterystykę wytwarzanej plazmy. Na przestrzeni lat sprawdzono działanie różnych laserów pracujących przy długościach fali w zakresie od UV, aż po IR (m.in. laserów stałych np. lasera rubinowego, gazowych np. lasera CO<sub>2</sub>, ekscymerowego), najbardziej popularnym jest jednak pompowany za pomocą lampy błyskowej (*flashlamp*) stały laser Nd-YAG emitujący promieniowanie o długości fali 1064 nm lub 532, 355, 266 nm. Ośrodkiem wzmacniającym lasera Nd-YAG jest granat glinowo-ityrowy (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) domieszkowany jonami neodymu (Nd<sup>3+</sup>). Typowe parametry impulsów laserowych w tym przypadku mieszczą się w granicach 1 – 30 mJ, co odpowiada gęstości energii na powierzchni równej

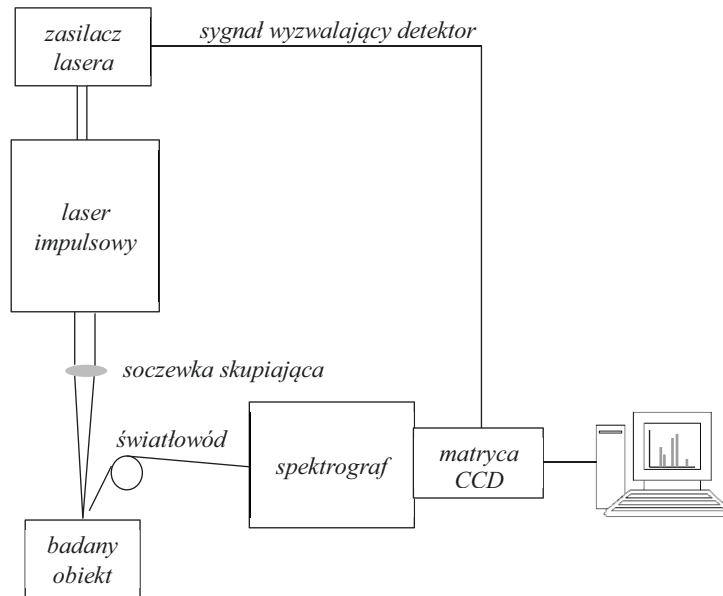


$1 - 50 \text{ J/cm}^2$  ( $0,1 - 5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) [144,145]. Zastosowanie odpowiedniego układu optycznego pozwala na skierowanie impulsu laserowego na próbkę i skupienie go na możliwie małej powierzchni.

Promieniowanie emitowane przez wzbudzone atomy i jony trafia poprzez światłowód na spektrograf (z optyką typu Czerny-Turner lub Echelle), gdzie jest rozpraszane na poszczególne długości fali, a następnie zapisywane i zbierane przez rozdzielczy-czasowo detektor. Klasyczne (mniej zaawansowane) systemy LIBS wykorzystują monochromator Czerny-Turnera (z dwoma zwierciadłami wklęsłymi i siatką dyfrakcyjną jako elementem rozszczepiającym) o stosunkowo niewielkim zakresie spektralnym. Spektrografy z optyką typu Echelle (z siatką dyfrakcyjną o małej liczbie nacięć i pryzmatem) charakteryzują się znakomitą rozdzielczością (zależną jednak od długości fali,  $\lambda/\Delta\lambda = 2500 \div 10000$ ) i szerokim zakresem spektralnym rzędu kilkuset nm [145]. Dzięki dużej rozdzielczości możliwe jest uniknięcie interferencji spektralnych, pomiar wielu linii pochodzących od tego samego pierwiastka i szybka analiza wielopierwiastkowa skomplikowanych próbek.

Rolę detektora we współczesnych układach LIBS spełniają najczęściej detektory z matrycą diod (*diode array detector*, DAD) lub dwuwymiarowe matryce CCD [145]. Detektor CCD charakteryzuje się większą czułością, w porównaniu z detektorami DAD. Rejestracja widma odbywa się z pewnym opóźnieniem czasowy w celu uniknięcia promieniowania ciągłego, powstającego zaraz po wytworzeniu plazmy. W przypadku detektorów DAD i CCD dokonuje się tego za pomocą płyty mikrokanałowej (*microchannel plate*, MCP) umieszczonej przed detektorem [137].

Dodatkowym elementem układu LIBS może być kamera umożliwiająca obserwację badanego obiektu i jego ustawienie do analizy. Pomiar LIBS mogą być prowadzone w powietrzu, w atmosferze gazów obojętnych bądź w próżni. Rysunek 6 przedstawia schemat systemu stosowanego w technice LIBS.



Rys. 6. System do spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu.

### 6.3. Zastosowanie do badania materiałów kryjących

Technika LIBS jest techniką o dużym potencjale w analizie jakościowej próbek oraz o poważnych ograniczeniach w odniesieniu do analizy ilościowej. LIBS pozwala na równoczesne wykrywanie większości pierwiastków (łącznie z niemetalami), występujących w szerokim zakresie stężeń w próbkach w różnych stanach skupienia. Możliwe jest przeprowadzenie analiz bezpośrednio na próbce, bez konieczności jej wcześniejszego przygotowania, pozostawiając minimalny ślad na jej powierzchni. Istotny jest także czas pojedynczego pomiaru, który wynosi ułamki sekund. Największym ograniczeniem techniki LIBS są mała precyzja [146] i czułość [145].

Zalety techniki LIBS sprawiają, że z powodzeniem może być zastosowana w przemyśle do prowadzenia analiz w czasie rzeczywistym takich, jak kontrola i monitorowanie procesów technologicznych. Nie bez znaczenia jest również możliwość analizy poza laboratorium, z wykorzystaniem przenośnych systemów LIBS, co znalazło zastosowanie m.in. w analizie próbek środowiskowych.

Technika LIBS udowodniła również swoją wartość informacyjną w analizie składu pierwiastkowego substancji barwiących pochodzących głównie z historycznych i archeologicznych obiektów oraz dzieł sztuki [140,147–153]. W odniesieniu do analizy współczesnych dokumentów dla celów sądowych, doniesienia literaturowe dotyczą analizy

papierów [66,154,155] i w niewielkim stopniu materiałów kryjących. Aplikacje techniki LIBS w badaniu materiałów kryjących przedstawiono w tabeli 5.

Jedynym doniesieniem dotyczącym zastosowania techniki LIBS do badania wydruków atramentowych jest praca przedstawiona przez Trejos i wsp. [64]. Eksperymentatorzy, oprócz techniki LIBS, wykorzystali techniki LA-ICP-MS i SEM-EDX do analizy składu pierwiastkowego zarówno czarnych atramentów drukarkowych (21 próbek), jak i tonerów (27 próbek). Ze względu na różną naturę wykorzystanych w badaniach drukarskich materiałów kryjących, metody badawcze (obejmujące analizę jakościową i ilościową) zostały opracowane oddzielnie dla poszczególnych grup materiałów kryjących. LIBS umożliwił wykrycie czterech pierwiastków w badanych atramentach: Mg, K, Cu i Li, pozwalając na rozróżnienie badanych próbek w 94,3%. Wykazano, że wstępujące różnice w składzie pierwiastkowym próbek miały charakter ilościowy, a nie jakościowy (w przeciwieństwie do próbek tonerów). Pierwiastki wykryte w atramentach drukarkowych techniką LA-ICP-MS, to Mg, Cu, K, Ni, Li, Zr, S i Sn. Wynika to z lepszej czułości aparatu LA-ICP-MS w porównaniu z techniką LIBS. Zastosowana metoda LA-ICP-MS uniemożliwiła rozróżnienie jedynie 3-ch par próbek sporządzonych z wykorzystaniem różnych modeli drukarek tego samego producenta, zwiększając procent rozróżnionych próbek w porównaniu z techniką LIBS. Mimo to, za wykorzystaniem techniki LIBS w tego typu analizach przemawiają: prostota, krótki czas i niższe koszty analizy. Technika SEM-EDX, odznaczająca się znacznie mniejszą czułością w porównaniu z pozostałymi dwoma technikami, pozwoliła na wykrycie jedynie siarki, węgla i tlenu w czterech próbkach atramentów.

## 7. ELEKTROFOREZA KAPILARNA

### 7.1. Podstawy fizykochemiczne techniki

Samo zjawisko elektroforezy było już znane pod koniec XIX wieku, natomiast elektroforeza jako technika rozdzielania pierwotnie została zaproponowana w latach 30-tych XX wieku przez Arne Tiseliusa. Z kolei, w 1981 roku Jorgenson i Lukacs opracowali metodę rozdzielania próbek w kwarcowych kapilarach o średnicy wewnętrznej (i.d.) 0,75  $\mu\text{m}$ , dzięki czemu nastąpił rozwój techniki elektroforezy kapilarnej (*capillary electrophoresis*, CE) [156]. Od tego momentu CE cieszy się ogromnym zainteresowaniem wśród analityków i zaliczana jest do jednych z najszybciej rozwijających się technik analitycznych na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat.

Podstawą rozdzielania w metodzie CE jest występowanie dwóch zjawisk: elektroforezy i elektroosmozy [157]. Zjawisko elektroforezy polega na migracji cząstek obdarzonych ładunkiem w polu elektrycznym. Prędkość elektroforetyczna jonów w kierunku elektrod ( $v_{ef}$  [m/s]) zależy od ich ruchliwości elektroforetycznej ( $\mu_{ef}$  [ $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ]) i natężenia pola elektrycznego w kapilarze ( $E$  [V/m]) zgodnie z równaniem (1).

$$v_{ef} = \mu_{ef} \cdot E \quad (1)$$

Natężenie pola elektrycznego jest funkcją zastosowanej różnicy potencjałów ( $V$  [V]) i odległości pomiędzy elektrodami, określanej przez całkowitą długość kapilary ( $L_t$  [m]), zgodnie z zależnością (2).

$$E = V/L_t \quad (2)$$

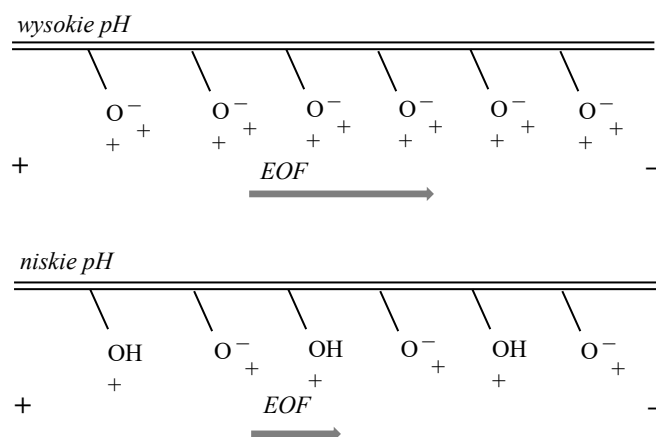
Ruchliwość elektroforetyczna (prędkość cząstek niezależna od natężenia pola elektrycznego, charakterystyczna dla danego jonu i ośrodka), opisana równaniem (3), zależy natomiast od wielkości ładunku jonu ( $z$  [C]), lepkości ośrodka ( $\eta$  [Pa·s]) i promienia Stokesa danego jonu ( $r$  [pm], promień hydrodynamiczny uwzględniający cząsteczki wody przenoszone ze sferą hydratacyjną jonu).

$$\mu_{ef} = z/6\pi\eta r \quad (3)$$

Ostatecznie, szybkość migracji cząstek w polu elektrycznym jest wprost proporcjonalna do wielkości posiadanego przez nie ładunku i odwrotnie proporcjonalna do ich rozmiarów.

W wyniku przemieszczania się jonów w polu elektrycznym, charakteryzujących się różnymi ruchliwościami elektroforetycznymi, następuje ich rozdzielenie i oddzielenie od cząsteczek nie posiadających ładunku. Ruch kationów i anionów odbywa się w przeciwnych kierunkach.

Drugim zjawiskiem wpływającym na rozdzielanie elektroforetyczne jest przepływ elektroosmotyczny (*electroosmotic flow*, EOF), czyli ruch elektrolitu podstawowego (*background electrolyte*, BGE) w kapilarze pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. W wyniku zetknięcia się wewnętrznej ścianki kapilary kwarcowej z roztworem elektrolitu o odpowiednim pH, następuje jonizacja powierzchniowych grup silanolowych (Si-OH), co przedstawiono na rysunku 7 [133]. Dodatnio naładowane jony z elektrolitu podstawowego gromadzą się w pobliżu ujemnie naładowanej powierzchni ścianki kapilary tworząc podwójną warstwę elektryczną, składającą się z warstwy bezpośrednio przylegającej do ścianki kapilary (warstwy Sterna) i warstwy dyfuzyjnej. W polu elektrycznym hydratowane kationy, przylegające do warstwy Sterna, poruszają się w kierunku katody, powodując przepływ całej objętości cieczy w kapilarze – przepływ elektroosmotyczny.



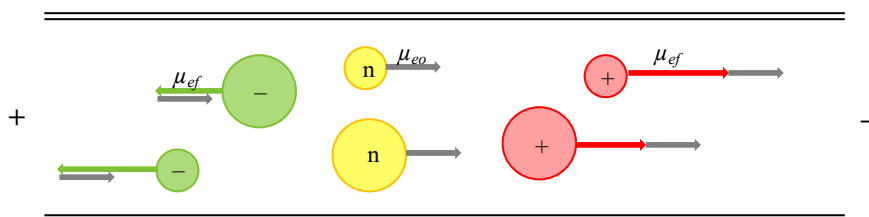
Rys. 7. Wpływ pH na jonizację grup silanolowych wewnętrznej ścianki kapilary.

Ruchliwość elektroosmotyczna ( $\mu_{eo}$  [m<sup>2</sup>/V·s]) jest funkcją stałej dielektrycznej ( $\epsilon$  [F/m]), potencjału elektrokinetycznego (potencjału  $\zeta$  [V]) i lepkości ośrodka, zgodnie z równaniem (4). Potencjał elektrokinetyczny to potencjał charakteryzujący podwójną warstwę elektryczną. Wielkość i znak tego potencjału decydują o wielkości i kierunku EOF [133].

$$\mu_{eo} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \quad (4)$$

Przepływ EOF zaczyna się bezpośrednio przy ściankach kapilary i charakteryzuje się płaskim profilem. Dzięki temu EOF nie powoduje znacznego poszerzenia pasm i pozwala na osiągnięcie wysokiej sprawności rozdzielania [133].

Obserwowana efektywna ruchliwość ruchu kationów, anionów i cząsteczek obojętnych w kapilarze jest zależna od ruchliwości elektroforetycznej ( $\mu_{ef}$ ) i ruchliwości elektroosmotycznej ( $\mu_{eo}$ ). Jeżeli EOF w kierunku od anody do katody jest większy niż ruchliwość elektroforetyczna anionów obecnych we wprowadzonej próbce, to zarówno dodatnio i ujemnie naładowane indywidua, jak i obojętne cząsteczki poruszają się w kierunku tego samego końca kapilary (zgodnie z kierunkiem EOF). Na rysunku 8 przedstawiono ruchliwości elektroforetyczne cząstek oraz efektywne ruchliwości elektroforetyczne w obecności przepływu elektroosmotycznego.



Rys. 8. Ruchliwości elektroforetyczne cząstek i efektywne ruchliwości elektroforetyczne w obecności przepływu elektroosmotycznego.

Zjawisko elektroosmozy nie zawsze jest zjawiskiem korzystnym w elektroforezie kapilarnej. EOF może być całkowicie wyeliminowany lub znacznie ograniczony na skutek zmiany stężenia i / lub pH elektrolitu podstawowego, zmiany przykładanego napięcia i modyfikacji wewnętrznej ściany kapilary [157]. Optymalizacja przepływu EOF pozwala osiągnąć odpowiednią rozdzielczość w krótkim czasie, natomiast zapewnienie stabilności przepływu EOF dostarcza powtarzalnych wyników.

## 7.2. System do elektroforezy kapilarnej

System do elektroforezy kapilarnej cechuje prostota i pełna automatyzacja. Na rysunku 9 przedstawiono schemat układu stosowanego w technice CE z detekcją UV-vis. Składniki mieszaniny rozdzielane są w kwarcowej kapilarze wypełnionej roztworem BGE. W systemach do CE wykorzystuje się głównie kapilary kwarcowe

o wymiarach  $L_t$  20 – 100 cm i i.d. 20 – 100  $\mu\text{m}$  (350 – 400  $\mu\text{m}$  średnica zewnętrzna, o.d.), pokryte z zewnątrz warstwą poliimidu. Po usunięciu warstwy poliimidu, na jednym z końców kapilary znajduje się okienko, służące do detekcji UV-vis rozdzielanych substancji. Kapilara termostatowana jest za pomocą obiegu powietrza bądź bardziej efektywnie, za pomocą płynu chłodzącego, co korzystnie wpływa na powtarzalność dozowanych objętości, sprawność kapilary, czasy migracji składników mieszaniny i ich wykrywalność. W nowoczesnych systemach do CE oddzielnemu termostatowaniu może podlegać również segment z próbkami.

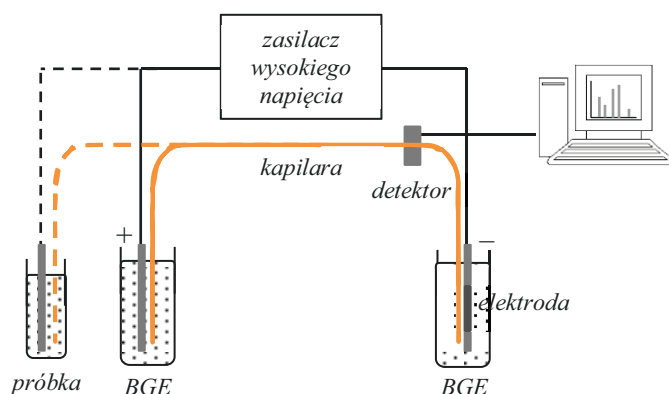
Bardzo małe średnice wewnętrzne stosowanych kapilar i ich termostatowanie sprawiają, że ciepło Joulea (wydzielające się podczas przepływu prądu przez ciecz) odprowadzane jest bardzo wydajnie. Dzięki temu, w metodzie CE możliwe jest stosowanie wysokich napięć rzędu 5 – 30 kV, skutkując tym samym szybkim rozdzieleniem analitów i dużą sprawnością rozdzielania [133,158]. Wysokie napięcie przykładane jest do elektrod platynowych zanurzonych w roztworze elektrolitu podstawowego, w taki sposób by elektroda na wlocie do kapilary stanowiła anodę, a elektroda na wylocie z kapilary była katodą. Bieguny wysokiego napięcia mogą zostać odwrócone, aby umożliwić szybkie rozdzielenie anionów.

Ważnym elementem systemu do CE jest układ do wstrzykiwania analizowanej substancji. Długość strefy próbki nie powinna przekraczać 1 – 2% długości całkowitej kapilary, co w przypadku kapilary o  $L_t$  60 cm i i.d. 50  $\mu\text{m}$ , odpowiada około 10 nl. Próbka może być dozowana w sposób hydrodynamiczny bądź elektrokinetyczny [133]. Nastrzyk hydrodynamiczny odbywa się poprzez: przyłożenie ciśnienia do fiołki z próbką na wlocie do kapilary lub podciśnienia do fiołki z BGE na wylocie kapilary bądź podniesienie fiołki z próbką powyżej fiołki z elektrolitem podstawowym na wylocie kapilary. Ten rodzaj nastrzyku jest nieselektywny, tzn. nastrzykiwany roztwór ma taki sam skład jak analizowana próbka. Przy wprowadzaniu elektrokinetycznym przykładane jest napięcie rzędu kilku kV, dzięki czemu wybrane składniki próbki, w zależności od ruchliwości i ładunku jonów, migrują do kapilary.

Detekcja spektrofotometryczna (UV-vis) w elektroforezie kapilarnej może nastręczać problemów wynikających z minimalizacji komory separacyjnej i bardzo małej objętości dozowanej próbki. Najczęściej wykorzystywanym detektorem jest detektor DAD pozwalający na jednoczesny pomiar przy różnych długościach fali. Wadą tego typu detekcji jest krótka droga optyczna (odpowiadająca średnicy wewnętrznej kapilary). Rozwiązaniami poprawiającymi czułość może być zastosowanie: celki pomiarowej

o zmienionej geometrii bądź techniki załężania analitów przez spiętrzanie w kapilarze (*sample stacking*) [158]. Wykorzystywany jest również detektor fluorescencyjny wzbudzany laserowo (*laser-induced fluorescence, LIF*), o dużej czułości i selektywności [106], a także detektory elektrochemiczne (amperometryczny, potencjometryczny i konduktometryczny) [133]. Jednym z lepszych, a zarazem najdroższym detektorem stosowanym w połączeniu z metodą CE jest spektrometr mas (CE-MS), umożliwiający identyfikację nieznaných związków, ich oznaczenie i określenie struktury cząsteczek. Połączenie technik CE-MS zostanie szerzej omówione w jednym z kolejnych podrozdziałów.

Wyniki analizy zapisywane są w postaci elektroferogramu, na którym piki odpowiadające poszczególnym analitom różnią się czasami migracji. Położenie pików na elektroferogramie charakteryzuje substancję, odpowiadającą temu pikowi, w sposób jakościowy. Wysokość pików lub jego powierzchnia charakteryzują substancję w sposób ilościowy.



Rys. 9. System do elektroforezy kapilarnej z detekcją UV-vis.

### 7.3. Techniki elektroforezy kapilarnej

Olbrzymia rola elektroforezy kapilarnej w wielu dziedzinach chemii analitycznej wynika z możliwości sprzęgania jej z różnymi systemami detekcji i z dostępności wielu mechanizmów rozdzielania, bazujących na różnych właściwościach fizykochemicznych analitów. Skutkiem tego było opracowanie przedstawionych poniżej technik elektroforezy kapilarnej, z których trzy pierwsze zostały omówione bardziej szczegółowo [133,157]:

- strefowa elektroforeza kapilarna (*capillary zone electrophoresis, CZE*),



- micelarna elektrokinetyczna chromatografia kapilarna (*micellar electrokinetic capillary chromatography*, MECC),
- niewodna elektroforeza kapilarna (*non-aqueous capillary electrophoresis*, NACE),
- żelowa elektroforeza kapilarna (*capillary gel electrophoresis*, CGE). Rozdzielenie w technice CGE prowadzone jest w kapilarze wypełnionej żelem, pełniącym funkcję sita molekularnego. Rozdzielenie cząsteczek odbywa się na podstawie różnic w ich wielkości.
- izotachoforeza kapilarna (*capillary isotachopheresis*, CITP). Próbką wprowadzana jest do kapilary między dwa elektrolity: wiodący, o ruchliwości jonów większej niż ruchliwość analitów i kończący, o ruchliwości jonów mniejszej niż ruchliwość analitów. Po przyłożeniu napięcia, rozdzielane jony ustawiają się w kolejności malejących ruchliwości i wędrują z prędkością jonów elektrolitu wiodącego.
- izoelektryczne ogniskowanie kapilarne (*capillary isoelectric focusing*, CIEF). Rozdzielenie w technice CIEF odbywa się w elektrolicie, w którym wytworzony jest gradient pH, na podstawie różnic punktów izoelektrycznych (pI) analitów. Po przyłożeniu napięcia składniki próbki poruszają się w kapilarze do momentu osiągnięcia strefy pH równej ich wartości pI.
- elektrochromatografia kapilarna (*capillary electrochromatography*, CEC). W technice CEC składniki próbki podlegają dwóm mechanizmom rozdzielania: chromatograficznemu i elektroforetycznemu. Pierwszy z nich wynika z wypełnienia kapilary fazą stacjonarną, drugi z występowania przepływu elektroosmotycznego.

### *Strefowa elektroforeza kapilarna*

CZE jest najprostszą i najbardziej rozpowszechnioną techniką elektroforezy kapilarnej. Mechanizmem rozdzielającym są różnice w ruchliwościach jonów w danym środowisku. Technika ta umożliwia rozdzielanie kationów i anionów.

Najważniejszym elementem w technice CZE jest wykorzystywany elektrolit podstawowy. Stosowany BGE powinien być buforem, stąd często wykorzystywane pojęcie buforu separacyjnego w zamian za elektrolit podstawowy. Istotne są również: skład i pH elektrolitu, oddziałujące na ruchliwość elektroforetyczną analitów, a tym samym na jakość rozdzielania składników próbki (czas migracji i kształt pików). Zmiana pH buforu może wpływać na postać analitów, będących słabymi kwasami lub zasadami. Z kolei, duże stężenie buforu redukuje adsorpcję analitu na ścianie kapilary i pozwala na osiągnięcie większej pojemności buforowej kosztem wydzielanego ciepła Joulea i mniejszej prędkości

przepływu elektroosmotycznego [133]. Wprowadzenie dodatkowych substancji do elektrolitu podstawowego pozwala na kontrolowanie selektywności rozdzielania składników próbki przez zmianę ruchliwości poszczególnych analitów. Wśród najważniejszych dodatków stosowanych w CZE znajdują się [133,158]:

- roztwory organiczne (np. MeOH, EtOH, ACN): odpowiedzialne za wzrost rozpuszczalności analitów w elektrolicie, hamowanie ich adsorpcji na ścianie kapilary i zmianę lepkości elektrolitu podstawowego,
- surfaktanty obojętne (np. Brij-35), anionowe (np. SDS) i kationowe (np. bromek tetradecylotrimetyloamoniowy) poniżej krytycznego stężenia micelizacji (*critical micelle concentration*, CMC): zwiększają rozpuszczalność analitów, wpływają na EOF,
- aminy organiczne (np. trietyloamina): powodują zmianę ładunku ścianki kapilary,
- jony metali: redukują adsorpcję analitów na ścianie kapilary,
- selektory chiralne (np. cyklodekstryny): umożliwiają rozdzielenie enancjomerów, solubilizują hydrofobowe anality,
- polimery (np. amid poliakrylowy, metyloceluloza): podnoszą lepkość buforu i redukują adsorpcję na ścianie kapilary.

W przypadku rozdzielania kationów, stosuje się warunki, w których ścianki kapilary nie są modyfikowane. Oznacza to, że EOF i ruch dodatnio naładowanych cząstek są skierowane do katody. Gdy w próbce znajdują się wyłącznie aniony, dobrym rozwiązaniem jest modyfikacja powierzchni wewnętrznej kapilary w celu odwrócenia EOF [133].

### *Micelarna elektrokinetyczna chromatografia kapilarna*

Technika MECC pozwala na równoczesne rozdzielenie substancji obdarzonych ładunkiem i obojętnych. Jest to możliwe dzięki wprowadzeniu do elektrolitu podstawowego substancji powierzchniowo czynnej o stężeniu przekraczającym wartość CMC. Najczęściej wykorzystywanym środkiem powierzchniowo czynnym jest anionowy surfaktant SDS [157]. W takich warunkach surfaktanty grupują się w micide tj. agregaty cząsteczek zorganizowane w ten sposób, że hydrofobowe „ogony” surfaktantów skierowane są do wnętrza miceli, a hydrofilowe „głowy” na zewnątrz miceli. Te sferyczne ugrupowania tworzą w elektrolicie dodatkową pseudostacjonarną fazę – fazę micelarną.

Substancje występujące w analizowanym roztworze, również cząsteczki obojętne, ulegają podziałowi między dwie fazy o różnej polarności: fazę elektrolitu i fazę wnętrza

miceli. O stopniu podziału cząsteczek obojętnych decydują różnice we właściwościach hydrofobowych analitów. Substancje bardziej hydrofobowe przemieszczają się we wnętrzu miceli z inną ruchliwością (zbliżoną do ruchliwości miceli) niż znajdujące się w elektrolicie substancje hydrofilowe (ruchliwość zbliżona do ruchliwości elektroosmotycznej). W przypadku jonów, podział pomiędzy fazę elektrolitu a fazę micelarną odbywa się na podstawie oddziaływań hydrofobowych i elektrostatycznych [133]. Zwiększenie zdolności rozdzielczej techniki MECC może nastąpić poprzez użycie modyfikatorów składu elektrolitu (jak w technice CZE). Wówczas składniki próbki mogą oddziaływać z hydrofobowym wnętrzem miceli, elektrolitem i modyfikatorem o właściwościach pośrednich.

### *Niewodna elektroforeza kapilarna*

Technika NACE wykorzystuje w składzie elektrolitu podstawowego wyłącznie rozpuszczalniki organiczne, bez udziału fazy wodnej. Stosowane są rozpuszczalniki takie, jak MeOH, EtOH, ACN czy propan-1-ol, rzadziej DMF czy DMSO. Spośród wskazanych rozpuszczalników najczęściej wykorzystywany jest ACN, wykazujący największy stosunek stałej dielektrycznej do lepkości ( $\epsilon/\eta$ ), co powoduje zwiększenie szybkości przepływu elektroosmotycznego, zapewniając szybsze rozdzielanie analitów [159]. Rozpuszczalniki organiczne, wpływając na ruchliwość analitów i ruchliwość przepływu elektroosmotycznego, mogą znacznie poprawić selektywność rozdzielania techniki CE w porównaniu z wodnymi buforami. NACE wykorzystuje mechanizm separacji bazujący na oddziaływaniach, które nie mają miejsca bądź są bardzo słabe w układach z wodnymi elektrolitami (oddziaływania elektrostatyczne i donorowo-akceptorowe). Zmiana selektywności metody może być osiągnięta w prosty sposób poprzez zmianę rodzaju i wzajemnych proporcji rozpuszczalników organicznych, a także pH\* (poprzez wpływ na wartości  $pK_a$  związków).

Technika NACE umożliwia analizę substancji hydrofobowych, a także substancji nierozpuszczalnych w wodzie, przy czym jest szczególnie dedykowana do analizy kationów. Analiza anionów jest utrudniona ze względu na niewielką wartość przepływu elektroosmotycznego. W przypadku NACE praktycznie nie następuje adsorpcja analitów do ścianki kapilary, ale zawartość rozpuszczalnika organicznego przekraczająca 40% v/v może być przyczyną zmniejszenia powtarzalności czasów migracji analitów, jak również utraty prądu podczas rozdzielania [159]. Często stosowane w technice wodnej elektroforezy kapilarnej bufory fosforanowy i boranowy nie są wykorzystywane

w technice NACE. Z kolei, duża zawartość rozpuszczalników organicznych uniemożliwia wytworzenie miceli w BGE. Analiza cząsteczek obojętnych jest jednak możliwa w wyniku zastosowania dodatków oddziałujących z analitami z wytworzeniem naładowanych cząsteczek [159,160].

#### 7.4. Technika elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas

Z uwagi na niewielką prędkość przepływu elektroosmotycznego i stosowane wysokie napięcia w elektroforezie kapilarnej, połączenie CE-MS wymaga zastosowania specjalnego łącznika umożliwiającego skuteczne przeniesienie analitów *on-line* z kapilary do spektrometru mas i ich jonizację bez utraty zdolności rozdzielczej. Stosuje się kilka technik jonizacji w połączeniu CE-MS: jonizację chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI), FAB i MALDI, jednak najbardziej popularnym źródłem jonów w komercyjnych połączeniach *on-line* CE-MS jest łagodna jonizacja ESI pod ciśnieniem atmosferycznym, zapewniająca dużą wydajność procesu jonizacji.

Jak dotąd, wykorzystywane są dwa łączniki dedykowane do źródła jonów ESI w połączeniu z techniką elektroforezy kapilarnej: połączenie wykorzystujące przepływ płynu osłonowego (*sheath-flow*) i takie, które nie wymaga płynu osłonowego (*sheathless*) [161]. Połączenie *sheath-flow* CE-ESI-MS jest znacznie częściej stosowane. Jego wadą jest jednak obniżona czułość wynikająca z obecności dodatkowych substancji pochodzących z płynu osłonowego i możliwa zamiana czasów migracji. W przeciwieństwie do interfejsu *sheath-flow*, *sheathless* charakteryzuje się dużą czułością, brakuje jednak informacji na temat sprawności działania tego typu połączenia.

W układzie *sheath-flow* płyn osłonowy pozwala na osiągnięcie wymaganych w ESI przepływów (rzędu kilku  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) zapewniających stabilny prąd. Szybkość przepływu EOF w metodzie CE jest rzędu kilku, kilkudziesięciu  $\text{nL}/\text{min}$  [159]. W celu umożliwienia fizycznego połączenia systemów CE i MS konieczne jest stosowanie długich kapilar, o  $L_t$  około 100 cm.

W źródle jonów ESI, analizowany rozwór wychodzący ze szklanej kapilary ulega rozpyleniu dzięki strumieniowi gazu rozpylającego, w wyniku czego wytwarzane są małe naładowane krople. W polu elektrycznym (wielkości 2500 – 4500 V), pomiędzy łącznikiem CE-MS a gorącą kapilarą źródła ESI, następuje odparowanie rozpuszczalnika i rozpad kropli na mniejsze (w wyniku koncentracji jednoimiennych ładunków, najczęściej

jonów  $H^+$ , na powierzchni kropli; eksplozja Coulomba). Ostateczny rozpad kropeł i wytworzenie zjonizowanego analitu w fazie gazowej następuje w gorącej kapilarze [162]. W zależności od znaku potencjału w polu elektrycznym, do wnętrza MS mogą docierać jony dodatnie (tryb pozytywny) bądź ujemne (tryb negatywny). Wytworzone jony są kierowane do analizatora, gdzie są rozdzielane ze względu na ich stosunek masy do ładunku ( $m/z$ ).

W systemach CE-MS stosowane są różne analizatory: kwadrupol (*quadrupole*, Q), pułapka jonowa (*ion trap*, IT) czy TOF. Analizator TOF, dzięki któremu możliwe jest uzyskanie dokładnych wartości mas analitów (3 ppm) z dużą rozdzielczością ( $> 10000$ ), może być szczególnie przydatny w zastosowaniu do analizy skomplikowanych mieszanin, zawierających wiele nieznanymi związków. W analizatorach TOF jony są rozdzielane w zależności od ich stosunku  $m/z$  na podstawie czasu, w jakim docierają do detektora. Jony wytworzone w źródle jonów są przyspieszane w polu elektrycznym. Ich energia kinetyczna ( $E_{kin}$  [J]), zgodnie z równaniem (5), zależy od przyłożonego napięcia ( $V$  [V]) i ładunku jonu ( $z$  [C]),  $e$  to ładunek elementarny [162].

$$E_{kin} = V \cdot z \cdot e \quad (5)$$

Szybkość poruszających się w polu elektrycznym jonów ( $v$  [m/s]) wyrażona jest za pomocą równania (6), gdzie  $l$  [m] to przebyta droga,  $t$  [s] to czas potrzebny do jej przebycia, a  $m$  [u] to masa jonu.

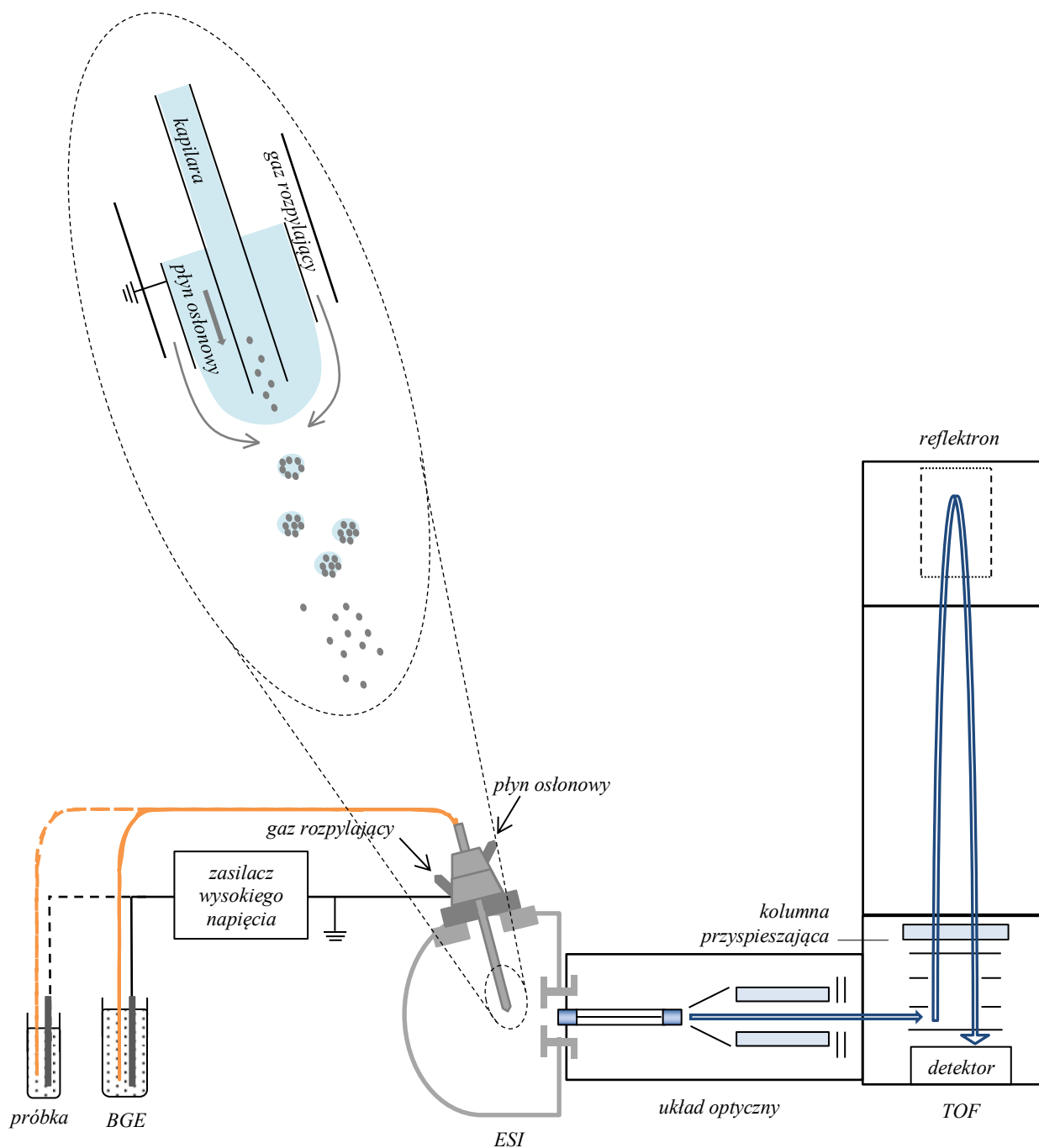
$$v = \frac{l}{t} = \sqrt{\frac{2Vze}{m}} \quad (6)$$

Czas przelotu jonów jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stosunku  $m/z$  zgodnie z równaniem (7). Wartość  $c$  jest charakterystyczna dla danego aparatu.

$$t = c \cdot \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (7)$$

Analizator TOF może pracować w trybie liniowym i w trybie z odbiciem, w którym osiągnięta jest lepsza rozdzielczość widm, ze względu na zastosowanie reflektromu [162]. Reflektrom koryguje różnice w energii kinetycznej jonów. Na rysunku 10 przedstawiono

schemat połączenia technik CE-ESI-TOF-MS z przepływem płynu osłonowego, w którym wylotowy koniec kapilary jest uziemiony.



Rys. 10. Schemat systemu do elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas wyposażonym w źródło jonów ESI i analizator TOF; powiększony fragment przedstawia łącznik pomiędzy elektroforezą kapilarną a spektrometrem mas wykorzystujący przepływ płynu osłonowego.

W technice CE-MS nie obowiązuje zasada, że stosowany BGE musi być buforem, bowiem najważniejsze jest by wykorzystywane elektrolity charakteryzowały się dużą lotnością składników, np. metaniany i etaniany sodu i amonu, węglan amonu. Parametry elektrolitów podstawowych stosowanych w technice NACE (lotność, napięcie powierzchniowe, szybkość przepływu, jonizacja) sprawiają, że technika ta może być z powodzeniem wykorzystana w układzie CE-MS, zapewniając stabilne rozpylenie i dużą czułość [160]. Niemożliwe jest jednak rozdzielanie składników obojętnych z wykorzystaniem elektrolitu zawierającego środek powierzchniowo czynny (m.in. techniką MECC) z uwagi na możliwość zanieczyszczenia źródła jonów, jak również obniżenia wydajności procesu jonizacji. Rozwiązaniem może być częściowe wypełnienie kapilary elektrolitem stosowanym w technice MECC i wypełnienie pozostałej części kapilary elektrolitem kompatybilnym z systemem MS (*partial filling MECC*) [163].

## 7.5. Zastosowanie do badania materiałów kryjących

Elektroforeza kapilarna to metoda dynamicznie rozwijająca się i nieustannie rozszerzająca swoje zastosowania, także na gruncie badań sądowych. Przyczyną tego zjawiska są jej liczne zalety, wśród który jedną z najważniejszych jest niezwykle siła rozdzielcza (liczba pól teoretycznych,  $N > 10^5 - 10^6$  [158]). Nie bez znaczenia jest fakt, że jest to technika przyjazna dla środowiska, zużywająca bardzo małe objętości odczynników, a stosowane roztwory są głównie wodne. Istotna jest bardzo mała objętość próbki wymagana do analizy. Zaletą metody CE jest również wykorzystanie tej samej aparatury i w większości przypadków tej samej kapilary, zmieniając jedynie skład elektrolitu podstawowego do oznaczania różnych indywidualów chemicznych. Duża wszechstronność zastosowań (poczynając od analizy makrocząsteczek, poprzez małe jony, a kończąc na pojedynczych komórkach) wynika z jednej strony z możliwości rozdzielczych różnych technik, z drugiej zaś z możliwości połączenia aparatu CE z różnymi systemami detekcyjnymi takimi, jak DAD, LIF, MS. Największym ograniczeniem CE jest niewielka czułość w układzie z detektorem UV-vis (wynikająca z krótkiej drogi optycznej), a także duża liczba parametrów wpływających na ruchliwość elektroforetyczną analitów i na przepływ elektroosmotyczny.

Metoda CE umożliwia rozdzielanie złożonych mieszanin kationów i anionów, kwasów i zasad organicznych i nieorganicznych oraz analizę związków chiralnych czy ogromnych biocząsteczek, co znalazło zastosowanie głównie w badaniach biochemicznych,

klinicznych i farmaceutycznych, m.in. w kontroli jakości witamin, leków i ich zawartości w płynach ustrojowych oraz w analizie DNA [157]. Aplikacja elektroforezy kapilarnej w typowych analitycznych problemach chemii sądowej, jak analiza narkotyków, czy też związków chemicznych obecnych w pozostałościach po eksplozjach i wystrzałach, jest nieustannie opracowywana i udoskonalana.

Od momentu pierwszego zastosowania techniki planarnej elektroforezy bibułowej w 1954 roku do analizy pisarskich materiałów kryjących przez Brown i Kirk [164], nastąpił ogromny rozwój technik elektroforetycznych, w tym elektroforezy kapilarnej, na gruncie badania materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów. Jej zalety wyróżniają ją spośród innych technik analitycznych wykorzystywanych na tym polu badawczym. Doniesienia literaturowe obejmujące aplikacje metody CE do badania rozmaitych materiałów kryjących, od materiałów kryjących w pisakach poprzez atramenty z piór wiecznych, aż do atramentów drukarkowych, zebrano w tabeli 5. W tabeli 7 zamieszczono natomiast warunki pomiarowe atramentów drukarkowych techniką elektroforezy kapilarnej, dla przytoczonych w poniższym tekście badań.

Pierwszym doniesieniem naukowym na temat badania atramentów drukarkowych metodą CE jest praca Xu i wsp. [97]. Opracowana metoda umożliwiła rozdzielenie kilkudziesięciu różnych barwników i ich pochodnych często występujących w materiałach kryjących. Eksperymentatorzy z powodzeniem zastosowali technikę MECC do analizy, nie tylko atramentów drukarkowych, ale również różnokolorowych pisarskich materiałów kryjących wyekstrahowanych z papieru. Zaproponowany został także sposób porównywania elektroferogramów uzyskanych dla materiałów kryjących o zbliżonym składzie substancji barwiących, poprzez porównywanie stosunków pól powierzchni pików barwników i ich pochodnych lub dwóch różnych barwników dla poszczególnych próbek.

Wstępne badania dotyczące zastosowania techniki elektroforezy kapilarnej do analizy ciekłych atramentów drukarkowych przedstawiła Szafarska i wsp. [112]. Rozdzielenie składników płynnych purpurowych atramentów drukarkowych: atramentu firmy Brother i komercyjnie dostępnego zamiennika, wykazała występowanie istotnych różnic w uzyskanych profilach elektroforetycznych. Kontynuacja badań prowadzonych przez ten zespół zaowocowała opracowaniem metody analizy ekstraktów kolorowych atramentów drukarkowych z papieru z wykorzystaniem techniki MECC-DAD [114].

Metoda zaproponowana przez eksperymentatorów, charakteryzowała się bardzo dobrą precyzją (dla czasów migracji). Użyteczność metody w analizie dokumentów sprawdzono



dla: (i) 22 kolorowych wydruków atramentowych (tęczowych prostokątów) przygotowanych na drukarkach wyposażonych w oryginalne kolorowe atramenty, pochodzące od 5 producentów i sfałszowanego biletu komunikacji miejskiej (koloru niebieskiego) [114], a także (ii) 26 próbek sporządzonych z wykorzystaniem oryginalnych kolorowych atramentów, 11 próbek sporządzonych z wykorzystaniem zamienników oryginalnych atramentów i trzech kwestionowanych dokumentów w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego: znaczka pocztowego, podpisu i pieczęci na fakturze [111]. Na podstawie czasów migracji poszczególnych składników atramentów i widm UV-vis, rozróżniono większość badanych oryginalnych atramentów pomiędzy poszczególnymi producentami oraz w obrębie danego producenta, jak również zamienników oryginalnych atramentów. Dla próbek badanych w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego możliwa była grupowa identyfikacja producenta atramentu.

Metodę analizy ekstraktów czarnych atramentów drukarkowych z papieru techniką MECC-DAD opracowała i sprawdziła grupa badawcza Król i wsp. [113]. Precyzja metody była zadowalająca. Analiza profili elektroforetycznych dla 18 próbek testowych czarnych wydruków wykazała jednoczesne występowanie kolorowych, jak i niekolorowych składników atramentów oraz wyłącznie niekolorowych składników atramentów w badanych ekstraktach. Na tej podstawie wydzielono grupę próbek sporządzonych na drukarkach HP z wykorzystaniem czterech atramentów i grupę wydruków sporządzonych na drukarkach innych producentów (wykorzystujących do czarnego wydruku jedynie czarny atrament). Analiza MECC-DAD dwóch kwestionowanych dokumentów (faktury i pełnomocnictwa) ujawniła występowanie istotnych różnic w profilach elektroforetycznych otrzymanych dla fragmentów oryginalnych dokumentów i tych podejrzanych o dodrukowanie, wskazując na zastosowanie dwóch różnych atramentów drukarkowych dla każdego ze sporządzonych dokumentów.

Alternatywą dla stosowanego detektora DAD w analizie materiałów kryjących może być bardziej czuły i selektywny detektor MS. Istnieją liczne doniesienia literaturowe dotyczące wykorzystania techniki CE-MS do analizy substancji barwiących w kontekście różnych badań: analizy naturalnych barwników [165], analizy barwników pochodzących z włókien [166], analizy barwników szkodliwych dla zdrowia i środowiska [167–170], czy analizy barwników w pożywieniu [163,171]. W tabeli 8 zebrano warunki pomiarowe substancji barwiących techniką CE-MS, dla przytoczonych zastosowań. Połączenie technik CE-MS, jak dotąd, nie ugruntowało swojej pozycji w badaniu materiałów kryjących, w tym także atramentów drukarkowych, dla celów sądowych.

Tabela 7. Warunki pomiarowe dla analizy atramentów drukarkowych techniką CE

<b>Skład buforu separacyjnego</b>	<b>Parametry kapilary: i.d. [<math>\mu\text{m}</math>], <math>L_e</math> (<math>L_d^a</math>) [cm]</b>	<b>Detektor</b>	<b>Napięcie, temperatura pomiaru, parametry nastrzyku</b>	<b>Próbka</b>	<b>Lit.</b>
SDS 60 mmol/l Brij-35 0,5 mmol/l 3-aminopropan-1-ol 15 mmol/l HCl 7,5 mmol/l ACN 30% v/v (pH 10)	50 $\mu\text{m}$ 47 (40) cm	DAD (200-600 nm)	25 kV, 44°C	5 krążków, i.d. 0,45 mm	[97]
SDS 42 mmol/l Brij-35 0,35 mmol/l 3-aminopropan-1-ol 10,5 mmol/l HCl 5,25 mmol/l ACN 30% v/v (pH 10)	50 $\mu\text{m}$ 85 (52) cm	UV-vis (215, 375, 570, 620 nm)	30 kV, 35°C 50 mbar, 6 s	wprost z kartridża	[112]
boran sodu 40 mmol/l SDS 20 mmol/l ACN 10% v/v (pH 9,2)	75 $\mu\text{m}$ 60 (50) cm	DAD (190-600 nm)	30 kV, 25°C 10°C (temp. segmentu z próbkami) 0,7 psi, 6 s	25 krążków, i.d. 0,8 mm	[111,113,114]

<sup>a</sup>  $L_d$  – długość efektywna kapilary

Tabela 8. Warunki pomiarowe dla analizy różnych barwników techniką CE-MS

Rodzaj substancji barwiących	Skład buforu separacyjnego	Parametry pracy CE <sup>a</sup> :	Detektor	Skład gazu osłonowego, prędkość przepływu	Parametry pracy ESI <sup>b</sup> :	Lit.
naturalne barwniki	etanian amonu 40 mmol/l ACN 40% v/v (pH* 9,5)	50 µm, 75 cm 25 kV, 25°C 25 mbar, 10 s	ESI-IT-MS	MeOH:woda 1:1 v/v 5 µl/min	3 kV 4 l/min, 325°C 12,5 psi	[165]
barwniki wyekstrahowane z włókien	etanian amonu 40 mmol/l ACN 60% v/v (pH* 4,7)	50 µm, 50 cm 20 kV, 25°C 1 psi, 5 s	ESI-Q-TOF-MS	MeOH:woda 1:1 v/v kwas metanowy 1% v/v 1,7 µl/min	3,72 kV 8 psi	[166]
	etanian amonu 5 mmol/l ACN 40% v/v (pH* 9)	50 µm, 110 cm 30 kV 0,5 psi, 15 s	ESI-Q-MS tryb negatywny	propan-2-ol:woda 4:1 v/v 2 µl/min	-3,5 kV 50 l/h, 80°C 20 l/h	[167,168]
barwniki szkodliwe dla zdrowia i środowiska	etanian amonu 10 mmol/l (pH* 8,6)	50 µm, 80-100 cm 20 kV, 25°C 0,5 psi, 5 s	ESI-MS tryb negatywny	propan-2-ol:woda 4:1 v/v amoniak 0,1% v/v 10 µl/min	50 l/h, 75°C 25-30 l/h	[169]
	etanian amonu 10 mmol/l (pH* 9)	50 µm, 100 (75 µm, 80 cm) 30 kV 50 mbar, 10 s (50 s)	ESI-IT-MS tryb negatywny	propan-2-ol:woda 4:1 v/v 2 µl/min	4 kV 4 l/min, 150°C 5 psi	[170]

Tabela 8. Warunki pomiarowe dla analizy różnych barwników techniką CE-MS, c.d.

Rodzaj substancji barwiących	Skład buforu separacyjnego	Parametry pracy CE <sup>a</sup> :	Detektor	Skład gazu osłonowego, prędkość przepływu	Parametry pracy ESI <sup>b</sup> :	Lit.
barwniki w pożywieniu	chloroetanian amonu 200 mmol/l (pH* 2)	50 $\mu$ m, 60 cm 50 mbar, 3-18 s	ESI-IT-MS	MeOH:woda 4:1 v/v kwas etanowy 0,25% v/v 3 $\mu$ l/min	5,6 kV 230°C 20 arb. unit	[171]
	boran amonu 200 mmol/l (pH* 9)					
	wodorowęglan amonu 40 mmol/l ACN 32,5% v/v	50 $\mu$ m, 80 cm 25 kV, 25°C 0,5 psi, 6 s	ESI-IT-MS tryb pozytywny	propan-2-ol:woda 1:1 v/v kwas metanowy 0,1% v/v 4 $\mu$ l/min	4,5 kV 4 l/min, 200°C 4 psi	[163]
	wodorowęglan amonu 40 mmol/l ACN 32,5% v/v SDS 25 mm/l	20 psi, 13,2 s (dla strefy MECC)				

<sup>a</sup> i.d. [ $\mu$ m] i  $L_t$  [cm] kapilary, przykładane napięcie, temperatura pomiaru, parametry nastrzyku

<sup>b</sup> napięcie kapilary, przepływ, temperatura i ciśnienie rozpylanego gazu

# **CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

## 8. CEL BADAŃ

Zagadnienie badania wydruków atramentowych, a w szczególności czarnych wydruków atramentowych, dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów nie doczekało się jak dotąd kompleksowego opracowania. Czarne atramenty drukarkowe stanowią trudny materiał badawczy i ich analiza jest problematyczna. Wydaje się zatem, że do badania tego typu materiałów kryjących zasadne jest zastosowanie procedury badawczej wykorzystującej kilka technik analitycznych, dostarczających komplementarnych informacji, umożliwiając tym samym skuteczną analizę czarno-białych wydruków atramentowych.

W związku z powyższym, celem naukowym podjętych badań było opracowanie metodyki chemicznej analizy czarnych atramentów drukarkowych z wykorzystaniem dwóch zaawansowanych metod analitycznych: spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS) i elektroforezy kapilarnej (CE), na potrzeby kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów.

Podjęte badania obejmują, w szczególności:

- opracowanie i sprawdzenie metody badania czarnych atramentów drukarkowych, naniesionych na podłoże papierowe, techniką LIBS, w minimalnym stopniu uszkadzającej badany dokument,
- opracowanie i sprawdzenie metody badania ekstraktów czarnych atramentów drukarkowych z papieru techniką CE-MS,
- analizę wydruków atramentowych z wykorzystaniem opracowanych metod badawczych, w tym metody badania czarnych atramentów drukarkowych techniką elektroforezy kapilarnej z detektorem z matrycą diod (CE-DAD) zgodnie z procedurą zaprezentowaną w pracy Król i wsp. [113],
- porównanie możliwości dyskryminacyjnych metod: LIBS, CE-MS i CE-DAD oraz określenie stopnia komplementarności opracowanych metod i oszacowanie ich przydatności w ekspertyzie dokumentów drukowanych atramentami,
- zbudowanie wieloparametrowej bazy danych dla czarnych atramentów drukarkowych, na podstawie uzyskanych wyników badań,
- zastosowanie opracowanej procedury do weryfikacji autentyczności kwestionowanych dokumentów.

## 9. MATERIAŁY I APARATURA

### 9.1. Odczynniki

W tabeli 9 zebrano informacje o stopniu czystości i pochodzeniu odczynników wykorzystywanych podczas prowadzonych badań.

Tabela 9. Spis odczynników stosowanych w badaniach

Nazwa systematyczna	Skrót nazwy / nazwa zwyczajowa	Stopień czystości	Producent
acetonitryl	ACN	> 99,9%	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
boran sodu – woda (1:10)	boraks	reagent plus	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
dimetylosulfotlenek	DMSO	> 99,9%	Merck Darmstadt, Niemcy
dodecylosiarczan(VI) sodu	SDS	99%	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
etanian amonu	octan amonu	> 99,0%	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
etanol	–	pro analysis	Merck Darmstadt, Niemcy
kwas chlorowodorowy (32%)	kwas solny (32%)	pro analysis, extra pure	Merck Darmstadt, Niemcy
kwas etanowy	kwas octowy	> 99,8%	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
kwas metanowy	kwas mrówkowy	> 99,9%	Merck Darmstadt, Niemcy
metanol	MeOH	> 99,9%	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
pirydyna	–	cz.d.a. (≥ 99,5%)	POCH Gliwice, Polska
propan-2-ol	alkohol izopropylowy	> 99,9%	Sigma-Aldrich Steinheim, Niemcy
wodorotlenek sodu (30%)	–	sp.cz.	POCH Gliwice, Polska

Roztwory 100 mmol/l etanianu amonu, 100 mmol/l boranu sodu oraz 100 mmol/l dodecylosiarczanu(VI) sodu przygotowywano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości substancji stałej w wodzie. Do przygotowania wszystkich roztworów wykorzystywano ultra czystą wodę (18 MΩ·cm) wytwarzaną przez system oczyszczania wody Milli-Q Integral 3 A10 (Merck Millipore, USA). Sporządzone roztwory przechowywano w kolbie zabezpieczonej folią Parafilm®, w miejscu nienarażonym na oddziaływanie promieni

słonecznych. Do odparowywania rozpuszczalników stosowano azot techniczny (Air Products, Polska).

## 9.2. Wzorce

W tabeli 10 zebrano informacje o wykorzystywanych substancjach wzorcowych. Wszystkie stosowane wzorce pochodzą z Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy). Do celów badawczych sporządzono roztwory wzorcowe barwników: błękitu patentowego VF, błękitu Wiktorii B, błękitu Wiktorii R, fioletu metylowego i rodaminu B w metanolu, o stężeniach 1 mg/ml i 3 mg/ml oraz alizaryny, hemateiny, hematoksyliny i kwasu karminowego o stężeniu 3 mg/ml. Przygotowane roztwory przechowywano w ciemnych szklanych buteleczkach w temperaturze 4°C.

Tabela 10. Spis substancji wzorcowych stosowanych w badaniach

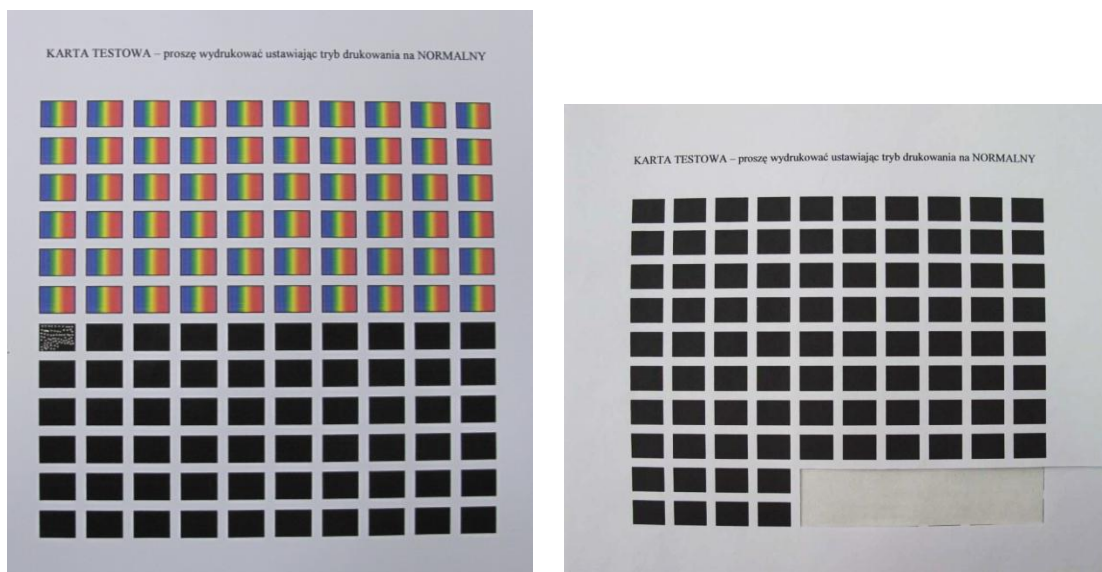
Nazwa i numer CI	Nazwa zwyczajowa	Skrót nazwy	Stopień czystości
Pigment Red 83, CI 58000	alizaryna	A	b.d. <sup>a</sup>
Acid Blue 1, CI 42045	błękit patentowy VF	BP	standard
Basic Blue 26, CI 44045	błękit Wiktorii B	BWB	b.d.
Basic Blue 11, CI 44040	błękit Wiktorii R	BWR	b.d.
Basic Violet 1, CI 42535	fiolet metylowy	FM	85%
b.d., CI 75290	hemateina	HE	b.d.
b.d., CI 75292	hematoksylina	HO	b.d.
Solvent Red 49, CI 45170:1	rodamina B	RB	97%
Acid Red 52, CI 45100	sulforodamina B	SB	75%
Natural Red 4, CI 75470	kwas karminowy	KK	b.d.

<sup>a</sup> b.d. – brak danych

## 9.3. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowiły czyste atramenty drukarkowe pobierane wprost z zasobników marki Hewlett-Packard (1 czarny atrament HP10, 3 kolorowe atramenty HP11) oraz czarne i kolorowe wydruki, w formie prostokątów (9 mm na 12 mm), sporządzone na papierze Polspeed o gramaturze 80 g/m<sup>2</sup> (International Paper, Polska). Zebrana kolekcja wydruków pochodziła z drukarek atramentowych pięciu producentów: Brother, Canon, Epson, Hewlett-Packard i Lexmark wyposażonych w oryginalne atramenty drukarkowe (32 wydruki) i zamienniki oryginalnych atramentów (26 wydruków). Zdjęcia przykładowych kart testowych przedstawiono na rysunku 11.





Rys. 11. Zdjęcia kart testowych stanowiących materiał badawczy.

Listę wykorzystanych w badaniach wydruków, obejmującą producenta i model drukarki, wraz z informacjami na temat stosowanych materiałów eksploatacyjnych (symbole zasobników dla czarnych i kolorowych atramentów) zamieszczono w tabeli 11 dla atramentów oryginalnych, a w tabeli 12 dla zamienników atramentów.

Tabela 11. Lista próbek wydruków, sporządzonych z wykorzystaniem oryginalnych atramentów wykorzystanych w badaniach

<b>Symbol próbki</b>	<b>Producent</b>	<b>Model drukarki</b>	<b>Symbol zasobnika z czarnym atramentem</b>	<b>Symbol zasobnika z kolorowym atramentem</b>
A1	Brother	DCP 135C	LC970	LC970
A2	Brother	DCP 135C	LC970	LC970
A3	Brother	MFC 5440	LC900	LC900
A4	Canon	I 965	BCI6	BCI6
A5	Canon	IP 1800	PG37	CL38
A6	Canon	IP 1900	PG37	CL38
A7	Canon	IP 4500	CLI8bk	CLI8
A8	Canon	MP 210	PG37	CL38
A9	Canon	MP 240	PG510	CL511
A10	Canon	MX 320	PG512	CL513
A11	Canon	S 750	BCI3e	BCI3e
A12	Epson	D 92	T0711	T07(12-14)
A13	Hewlett-Packard	Business Inkjet 1000	HP10	HP11
A14	Hewlett-Packard	Buisness Inkjet 1200	HP10	HP11
A15	Hewlett-Packard	Deskjet 1120C	HP45	HP23
A16	Hewlett-Packard	Deskjet 2280	HP21	HP22
A17	Hewlett-Packard	Deskjet 3550	HP27	HP28
A18	Hewlett-Packard	Deskjet 4260	HP350XL	HP351
A19	Hewlett-Packard	Deskjet 4280F	HP300	HP300
A20	Hewlett-Packard	Deskjet 5500	HP56	HP57
A21	Hewlett-Packard	Deskjet 5550	HP56	HP57
A22	Hewlett-Packard	Deskjet 5652	HP56	HP57
A23	Hewlett-Packard	Deskjet 5940	HP339	HP344
A24	Hewlett-Packard	Deskjet 690C	HP29	HP49
A25	Hewlett-Packard	Deskjet 6980	HP339	HP344
A26	Hewlett-Packard	Deskjet 930	HP45	HP78
A27	Hewlett-Packard	Deskjet Ink Advant 209a	HP703	HP703
A28	Hewlett-Packard	Photosmart 4280C	HP350XL	HP351XL
A29	Hewlett-Packard	Photosmart 5280C	HP74	HP75
A30	Hewlett-Packard	Photosmart B109a	HP364	HP364
A31	Lexmark	X 2530	34	35
A32	Lexmark	Z 615	16	26

Tabela 12. Lista próbek wydruków, sporządzonych z wykorzystaniem zamienników oryginalnych atramentów wykorzystanych w badaniach

Symbol próbki	Producent	Model drukarki	Symbol zasobnika z czarnym atramentem	Symbol zasobnika z kolorowym atramentem
<b>Drukarki wykorzystujące zamiennik czarnego atramentu i oryginalny kolorowy atrament</b>				
B1	Hewlett-Packard	Deskjet 3650	Torx	HP28
B2	Hewlett-Packard	Deskjet 4360D	Vision Tech	HP351XL
B3	Hewlett-Packard	Deskjet 710	Black Point	HP23
B4	Hewlett-Packard	Photosmart 3100	Black Point	HP342
B5	Hewlett-Packard	PSC 1410	Vision Tech	HP22
B6	Hewlett-Packard	PSC 1510	Active Jet AH-362N	HP343
<b>Drukarki wykorzystujące oryginalny czarny atrament i zamiennik kolorowego atramentu</b>				
C1	Hewlett-Packard	Deskjet 3740	HP27	Active Jet AH-728
C2	Hewlett-Packard	Photosmart 3180C	HP338	Alfaprint Cartridge 343
<b>Drukarki wykorzystujące zamienniki czarnego i kolorowych atramentów</b>				
D1	Brother	DCP 115	Vision Tech	Vision Tech
D2	Brother	DCP 130C	Vision tech	Vision tech
D3	Brother	DCP 350C	Brak informacji	Brak informacji
D4	Brother	MFC 215C	Brak informacji	Brak informacji
D5	Canon	IP 1800	Canver	Canver
D6	Canon	IP 4300	Active Jet	Active Jet
D7	Hewlett-Packard	Deskjet 1220	Brak informacji	Brak informacji
D8	Hewlett-Packard	Deskjet 2280F	Printe AH21	Printe AH21
D9	Hewlett-Packard	Deskjet 380F	Vision tech	Vision tech
D10	Hewlett-Packard	Deskjet 845	Cartucho de tina	Cartucho de tina
D11	Hewlett-Packard	Photosmart 5280C	CB335E	CB337E
D12	Lexmark	X 7170	Active Jet	Active Jet
<b>Inne</b>				
E1	Brother	DCP 135C	Vision tech	b.d.
E2	Hewlett-Packard	Deskjet 6980	HP339	b.d.
E3	Hewlett-Packard	Deskjet 6980	HP339	b.d.
E4	Hewlett-Packard	Deskjet 980	b.d. <sup>a</sup>	HP78
E5	Hewlett-Packard	Officejet 7480	HP88	b.d.
E6	Hewlett-Packard	PSC 2355	b.d.	b.d.

<sup>a</sup> brak danych odnośnie zastosowanego zasobnika z atramentem

Próbkę A14 sporządzono w postaci 3 oddzielnych wydruków w trzech różnych dniach, a także w formie tekstu: pisanego czcionką w rozmiarze 12, pisanego dużymi literami, pogrubionego, naśladowującego pismo ręczne. Wszystkie sporządzone wydruki przechowywano w foliowym woreczku w suchym i ciemnym miejscu w temperaturze pokojowej.

Materiał badawczy stanowiły także zadrukowane i niezadrukowane kartki standardowych papierów biurowych pochodzące z różnych dostępnych komercyjnie ryz

papierów od dwóch producentów: Polspeed (80 g/m<sup>2</sup>) o stopniu białości według Międzynarodowej Komisji Oświetleniowej (*Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE) równej 146 (3 gwiazdki / 5 gwiazdek), Pollux (80 g/m<sup>2</sup>) o białości według CIE 161 (4 gwiazdki / 5 gwiazdek), Poljet (90 g/m<sup>2</sup>) o białości według CIE 166 (5 gwiazdek / 5 gwiazdek) i Rey (80 g/m<sup>2</sup>) o białości według CIE 170, wyprodukowane przez International Paper (Polska) oraz papier Presentation (100 g/m<sup>2</sup>) o białości według CIE 169 wyprodukowany przez Navigator (USA).

Dodatkowo, badaniom poddano również 2 niebieskie pasty długopisowe pochodzące z długopisów Easy Oval i Patio Erase It, jeden niebieski materiał kryjący z cienkopisu Pilot FriXion Point, 5 żelowych materiałów kryjących z instrumentów piszących Bic Cristal, Easy Follow, Easy Massy, Handy Gel i Pilot G-1 grip oraz jedną czarną pastę długopisową Paper Mate Stick 2020 F.

Badania przeprowadzone w ramach dwóch testów międzylaboratoryjnych obejmowały analizę czarnych past długopisowych. W pierwszym teście były to trzy czarne pasty długopisowe, każda naniesiona na oddzielną kartkę papieru, oznaczone jako *Suspect 1*, *Suspect 2* i *Reference*. W ramach drugiego testu analizie poddano 45 czarnych past długopisowych naniesionych na podłoże papierowe (20 past na jednej kartce papieru, 25 na drugiej kartce). Listę badanych długopisów zebrano w tabeli 13.

Tabela 13. Lista długopisów badanych w ramach testu międzylaboratoryjnego

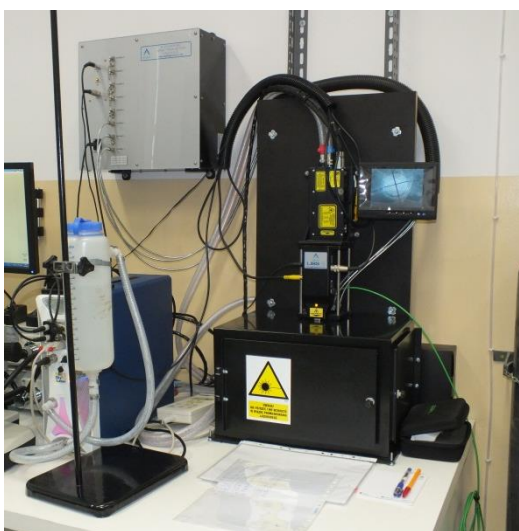
Lp.	Producent i model długopisu	Lp.	Producent i model długopisu
1	Uni Lakubo Fine	24	Zebra Jimmie Light
2	Uni Laknock Fine	25	Pilot BPRG-10R-F-B RexGrip
3	Uni Laknock II Fine SD-108	26	Pentel BK437
4	długopis reklamowy NFI	27	Staedtler Triplus Ball M
5	Bic Fine	28	Penac CH6
6	długopis reklamowy Renishaw	29	Paper Mate Stick 2020 F
7	Bic Medium	30	Paper Mate Click 2020 M
8	Bic N-S Fine	31	Pentel BK77 Superb
9	Pilot BP-S Fine	32	Uni Laknock Fine
10	Pilot BBS-GP hFi	33	Pilot BPRG-10R-F-B RexGrip
11	Pentel Star	34	Zebra Jimmie Light
12	Pentel BK 101-AE	35	Pelikan Stick
13	Pentel BK77 Superb	36	Paper Mate Stick 2020 F
14	Pentel Meteor Fine	37	Rystor Fine Star
15	Rystor Fine Star	38	długopis reklamowy Warwick
16	Pelikan Stick	39	Bic N-S Fine
17	Zebra Jimmie Fine	40	długopis reklamowy Renishaw
18	Sanford Saga Fine	41	Toma Superfine 069
19	Corvina 51	42	Patio Vigo
20	Markant Orange	43	Pentel BK-77 Superb
21	długopis reklamowy Warwick	44	Karin 113 BNP
22	Pilot BPP-GPL-F-B	45	Lexi 5
23	Bic Diamante		

#### 9.4. Aparatura

##### *Spektrometr laserowo indukowanego rozpadu*

W badaniach wykorzystano spektrometr laserowo indukowanego rozpadu, model LIBS-6, wyprodukowany przez firmę Applied Photonics (Wielka Brytania). System wyposażony był w impulsowy laser Nd:YAG Q-Switch Quantel Ultra (Quantel, Francja) umożliwiający pracę przy długościach fali 1064 nm (impulsy laserowe o czasie trwania 6 ns i energii impulsu 150 mJ), 532 nm (6 ns, 100 mJ), 355 nm (5 ns, 50 mJ), 266 nm (5 ns, 30 mJ) i 213 nm (5 ns, 30 mJ). Układ wykorzystywał spektrograf z monochromatorem Czernego-Turnera z matrycą CCD typu Avaspec-2048-2-USB2, wyprodukowany przez firmę Avantes (Holandia). Spektrograf umożliwiał rejestrację widma emisyjnego początkowo jedynie w zakresach długości fali 255 – 416 nm i 496 – 718 nm (3 kanały), a w późniejszym etapie od 185 do 904 nm (6 kanałów) z możliwością rozróżnienia linii widmowych odległych od 0,06 do 0,14 nm w zależności od kanału spektrometru. Minimalny czas opóźnienia rejestracji możliwy do uzyskania

względem impulsu laserowego wynosił 1,27  $\mu$ s, a czas integracji 1,1 ms. W normalnych warunkach pracy spektrometr nie wymagał kalibracji długości fali. System wyposażony był dodatkowo w kamerę ułatwiającą obserwację badanego obiektu i dokładne wycelowanie impulsu laserowego. Badane obiekty umieszczano w miejscu ogniskowej soczewki ogniskującej promieniowanie na próbce (około 70 mm od głowicy optycznej). Pomiar przeprowadzano w atmosferze powietrza. Aparat LIBS-6 sterowany był za pomocą programu LIBSoft V6.0. Do analizy widm pierwiastkowych, w tym identyfikacji poszczególnych linii emisyjnych stosowano program Plusus SpecLine 2.13. Wykorzystywany w trakcie badań systemu LIBS przedstawiono na rysunku 12.

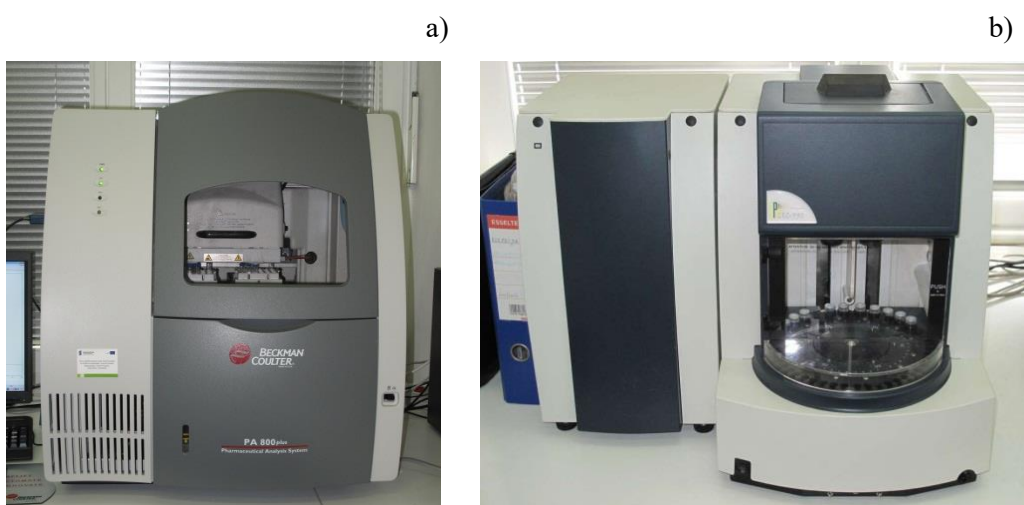


Rys. 12. System LIBS stosowany do badań.

### *Systemy do elektroforezy kapilarnej*

W trakcie realizacji badań do niniejszej pracy wykorzystano dwa systemy do elektroforezy kapilarnej. Pierwszy z zastosowanych systemów do CE to PA800 plus Beckman Coulter (USA), połączony z detektorem DAD pracującym w zakresie 190 – 600 nm (Beckman Coulter, USA) lub sprzężony ze spektrometrem mas micrOTOF II wyprodukowanym przez firmę Bruker Daltonics (Niemcy). Do pomiarów stosowano kapilary ze stopionej krzemionki z otoczką poliimidową (Beckman Coulter, USA). Podczas pomiarów kapilara termostatowana była płynem chłodzącym. Wyniki rejestrowano i opracowywano za pomocą komputera z oprogramowaniem Karat 32 w wersji 9.1 (Beckman Coulter, USA). Na rysunku 13a przedstawiono zdjęcie systemu do elektroforezy kapilarnej PA800 plus z detektorem DAD.

Drugim z zastosowanych aparatów był PrinCE 770 (Prince Technologies, Holandia) wyposażony w detektor DAD PrinCE 170 (Prince Technologies, Holandia). Detektor ten, wyposażony w matrycę 1024 fotodiod (rozdzielczość pomiaru rzędu 1 nm), umożliwiał pracę w zakresie od 200 do 1000 nm. Rozdzielenia elektroforetyczne prowadzono w kapilarach ze stopionej krzemionki z otoczką poliimidową, produkowanych przez Beckman Coulter (USA), które termostatowane były powietrzem. Zdalną obsługę aparatu, kontrolę parametrów jego pracy, a także rejestrację i opracowanie wyników zapewniał program Dax 3D (PP van Mierlo, Holandia). Wykorzystywany w trakcie badań system PrinCE 770 z detektorem PrinCE 170 przedstawia rysunek 13b.

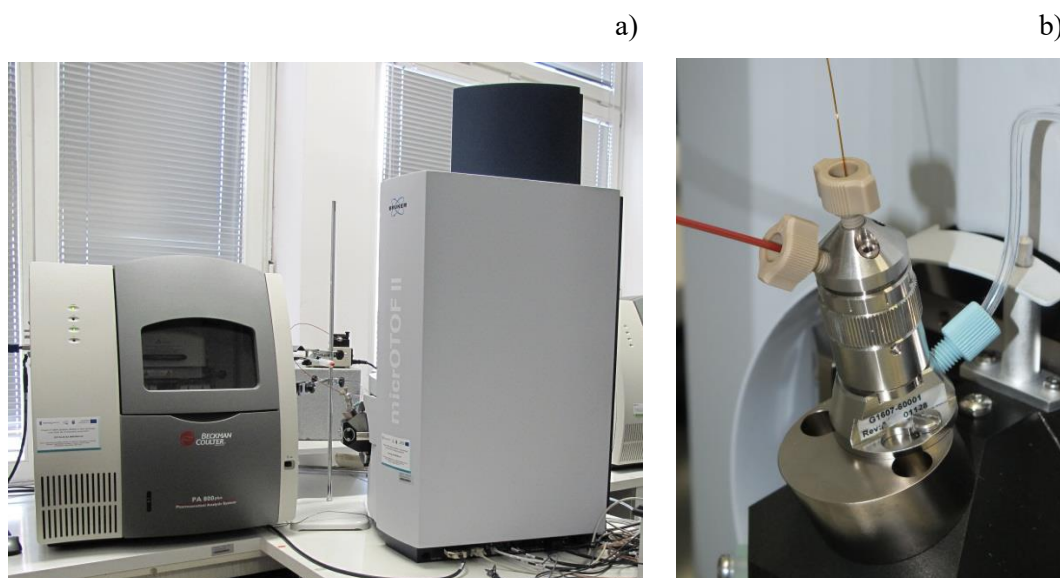


Rys. 13. System do elektroforezy kapilarnej: a) PA800 plus z detektorem DAD, b) PrinCE 770 z detektorem PrinCE 170.

### *Spektrometr mas*

System do elektroforezy kapilarnej PA800 plus sprzężony był ze spektrometrem mas micrOTOF II z analizatorem TOF (Bruker Daltonics, Niemcy). Układ wyposażony był w źródło ESI i pracował w trybie pozytywnym i negatywnym. Za kontrolę systemu MS oraz zbierania i analizowania wyników odpowiedzialny był program Bruker Compass (Bruker Daltonics, Niemcy). Do wyznaczenia teoretycznych wartości  $m/z$  stosowano Compass Isotope Pattern (Bruker Daltonics, Niemcy). Sprzężenie technik CE-MS zagwarantowała igła firmy Agilent (Agilent Technologies, USA) do jonizacji typu ESI roztworu wychodzącego z kapilary. Spektrometr umożliwiał pracę z rozdzielczością przynajmniej 16500 dla mas mniejszych niż 950. Płyn osłonowy, niezbędny podczas rozdzielania elektroforetycznego z detektorem MS, podawany był za pomocą pompy

strzykawkowej, z regulowaną prędkością przepływu, firmy KD Scientific (USA). System do CE-MS i stosowaną igłę do jonizacji ESI przedstawiono na rysunku 14.



Rys. 14. Aparatura wykorzystywana w pomiarach techniką CE-MS: a) system do CE-MS, b) igła do jonizacji ESI.

### *Inna aparatura*

Etap przygotowania elektrolitów podstawowych i próbek do pomiarów techniką CE wymagał użycia kilku specjalistycznych urządzeń laboratoryjnych takich, jak łaźnia ultradźwiękowa Sonic 3 (Polsonic, Polska), wirówki laboratoryjne MPW-250 (MPW Med. Instruments, Polska), Allegra X-30R Centrifuge i Microfuge 16 (Beckman Coulter, USA), blok grzejny z zestawem do odparowywania w strumieniu azotu (Liebish, Niemcy) i wytrząsarka typu vortex (Heidolph Instruments GmbH & Co.KG, Niemcy). Wartości pH\* wykorzystywanych elektrolitów podstawowych wyznaczano wykorzystując przyrząd pH 500 Benchtop Meter (Beckman Coulter, USA) z elektrodą żelową, z wbudowanym czujnikiem temperatury (Beckman Coulter, USA). Do kalibracji pH-metru stosowano bufony kalibracyjne o pH 4 (ftalanowy), 7 (fosforanowy) i 10 (węglanowy).

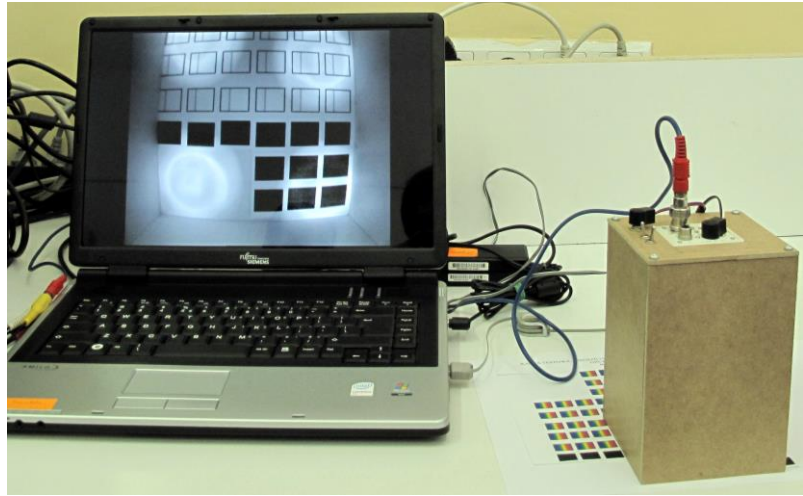
W trakcie badań korzystano z mikroskopu stereoskopowego SMZ-168 (Motic Incorporation LTD., Hong Kong), wyposażonego w kolorową kamerę Moticam 2500 i oprogramowanie Motic Images Plus 2.0 (Motic Incorporation LTD., Hong Kong) umożliwiające rejestrowanie zdjęć obiektów obserwowanych pod mikroskopem. Zdjęcie mikroskopu stosowanego w badaniach zamieszczono na rysunku 15a. Zastosowano także urządzenie „docu-scope” (skonstruowane przez Rafała Kowalskiego) umożliwiające obserwację dokumentów w świetle IR i UV, które przedstawiono na rysunku 15b.



a)



b)



Rys. 15. Urządzenia wykorzystywane do obserwacji badanych próbek: a) mikroskop stereoskopowy, wyposażony w kolorową kamerę, b) „docu-scope” do obserwacji obiektów w świetle IR oraz UV.

## **10. BADANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH TECHNIKĄ LIBS**

### **10.1. Metodyka badań**

Z przeprowadzonych dotychczas badań wiadomo, że technika LIBS może być z powodzeniem zastosowana w analizie pisarskich materiałów kryjących (różnego typu i koloru, pochodzących od różnych producentów) naniesionych na podłoże papierowe zgodnie z wynikami badań zaprezentowanymi w artykule naukowym [67]. Na tej podstawie technikę LIBS postanowiono zastosować również do badania czarnych atramentów nadrukowanych na papier.

W badaniach mających na celu dobranie parametrów analizy wydruków atramentowych i sprawdzenie opracowanej metody wykorzystano układ LIBS wyposażony w impulsowy laser Nd:YAG, emitujący promieniowanie o długości fali 1064 nm, generujący impulsy o energii 150 mJ i czasie trwania 6 s oraz spektrograf pracujący w zakresach 255 – 416 nm i 496 – 723 nm. Materiał badawczy stanowiły wydruki atramentowe A14 (w formie zadrukowanych prostokątów i tekstu), A28 i A2 (zgodnie z tabelą 11). Wydruki nie wymagały wcześniejszego przygotowania do pomiarów. Możliwe było umiejscowienie całego wydruku w komorze pomiarowej (brak konieczności ograniczenia rozmiaru próbki do analizy). Badaniom poddano próbki standardowych papierów biurowych z różnych dostępnych komercyjnie ryz papierów od dwóch producentów: Polspeed, Pollux, Poljet i Rey (International Paper) i Presentation (Navigator).

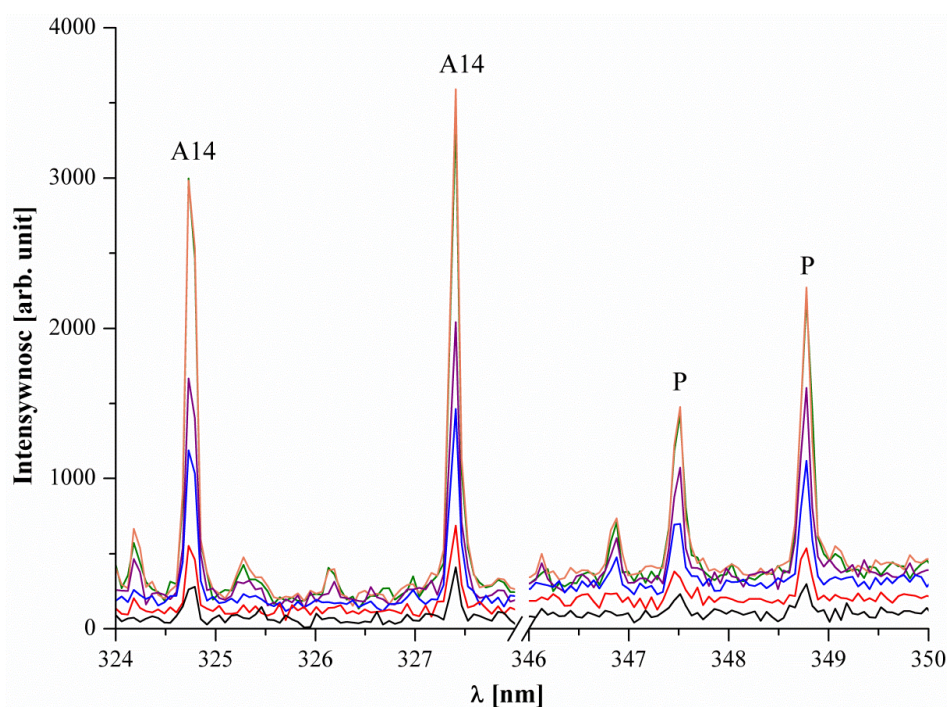
Zastosowanie mikroskopu stereoskopowego wyposażonego w kamerę oraz oprogramowania umożliwiającego pomiar obserwowanych obiektów pozwoliło na wyznaczenie obszaru oddziaływania impulsu laserowego dla badanych wydruków.

### **10.2. Dobranie parametrów analizy**

Podstawowym celem na etapie dobierania parametrów analizy wydruków atramentowych było uzyskanie jak największej intensywności sygnałów pochodzących od składników próbki oraz małej intensywności sygnałów pochodzących od składników papieru. Jest to szczególnie istotne dla pierwiastków obecnych w ilościach śladowych w badanych próbkach. Pod uwagę wzięto również ilość próbki niezbędną do przeprowadzenia pomiarów.

Pierwszym parametrem uwzględnionym w prowadzonych badaniach była moc stosowanego lasera wyrażona jako *Q-switched delay* [ $\mu\text{s}$ ]. Zaobserwowano, iż atrament tworzy tak cienką warstwę na podłożu papierowym, że pojedynczy impuls laserowy, niezależnie od zastosowanej wartości *Q-switched delay*, jest wystarczający do przeniknięcia przez warstwę atramentu i ablacji składników papieru. W konsekwencji, dla każdego pomiaru rejestrowano linie emisyjne składników zarówno atramentu, jak i papieru.

Do monitorowania zmian intensywności sygnałów wybrano linie: 324,7 i 327,4 nm dla atramentu A14 (linie charakterystyczne dla Cu I) oraz 347,5 i 348,8 nm dla papieru Polspeed. Wykonano serię pomiarów w zakresie wartości *Q-switched delay* od 155 do 255  $\mu\text{s}$  z krokiem co 10  $\mu\text{s}$  (wartość 255  $\mu\text{s}$  odpowiada najniższej możliwej mocy lasera). Na rysunku 16 przedstawiono widma emisyjne w zakresach 324 – 328 nm i 346 – 350 nm otrzymane z pomiarów techniką LIBS dla różnych mocy impulsu laserowego.



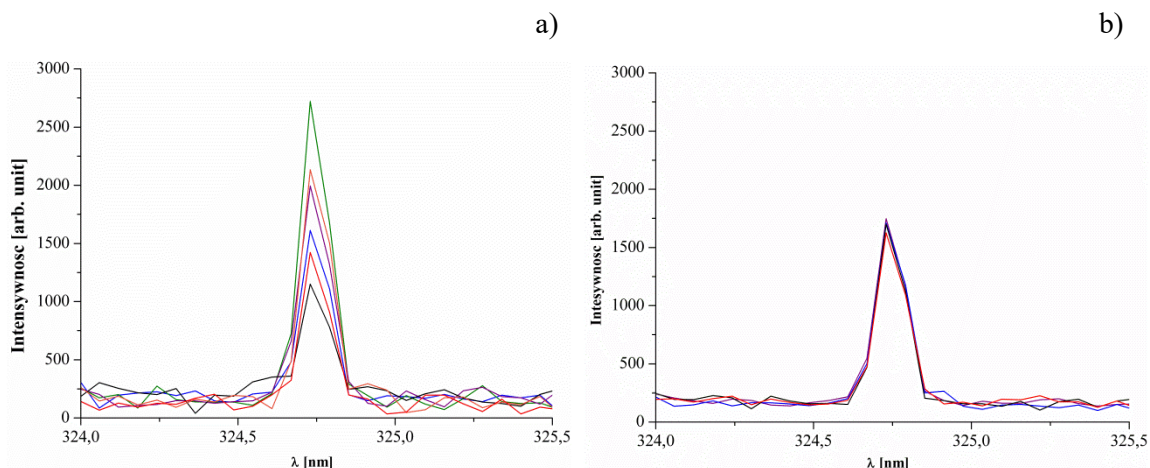
Rys. 16. Widma emisyjne próbki A14 w zakresach 324 – 328 nm i 346 – 350 nm otrzymane techniką LIBS dla mocy impulsu laserowego: 155, 175, 195, 215, 235, 255  $\mu\text{s}$ ; A14 – linie pochodzące od składników atramentu, P – linie pochodzące od składników papieru.

Wraz ze wzrostem mocy lasera (obniżaniem wartości *Q-switched delay*) wzrasta intensywność sygnałów pochodzących zarówno od składników atramentu A14, jak i od składników papieru (zgodnie z rysunkiem 16). Największy przyrost sygnałów dla próbki

A14, przy jednoczesnej niewielkiej zmianie dla papieru, odnotowano dla 175  $\mu$ s. Dla mocy lasera odpowiadającej 155  $\mu$ s nie zaobserwowano dalszej zmiany intensywności monitorowanych linii emisyjnych. Na tej podstawie do dalszych badań wybrano wartość *Q-switched delay* równą 175  $\mu$ s. Wykorzystując urządzenie do pomiaru mocy lasera ustalono, że wartości 175  $\mu$ s odpowiada moc 189 W.

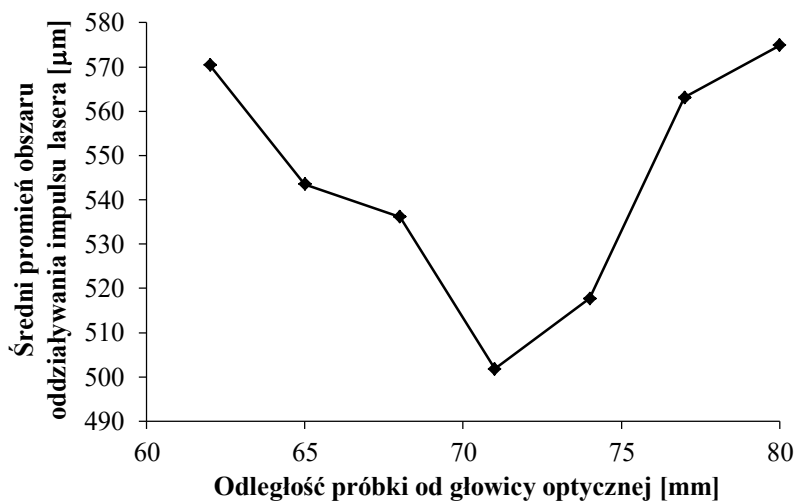
Badaniom poddano parametry pracy detektora:  $t_d$  – czas opóźnienia rejestracji względem momentu generacji plazmy i  $t_b$  – okno czasowe rejestracji widma. Czas opóźnienia rejestracji  $t_d$  analizowano dla wartości 1,27, 5 i 10  $\mu$ s. Po czasie 1,27  $\mu$ s zanikała składowa widma o charakterze ciągłym, zakłócająca pomiar, a promieniowanie liniowe nadal miało wysokie natężenie. Ponieważ dla czasów 5 i 10  $\mu$ s zaobserwowano obniżenie intensywności monitorowanych linii dla wydruku A14, z tego względu wartość 1,27  $\mu$ s wybrano jako optymalną. Stosowany detektor umożliwia rejestrację widma w oknie czasowym nie krótszym niż 1,1 ms. Wartość ta znacznie przekracza czas trwania promieniowania pochodzącego od wzbudzonych atomów i jonów (zgodnie ze schematem czasowym na rysunku 5) i została wybrana bez dalszych badań. Skutkiem tak dużej wartości czasu  $t_b$  była obserwacja intensywnego promieniowania o charakterze ciągłym, pochodzącego od dwuatomowych cząsteczek, zarówno dla badanej próbki atramentu, jak i dla papieru.

Na rysunku 17a przedstawiono fluktuację intensywności linii 324,7 nm dla 6 pomiarów przeprowadzonych w dobranych warunkach w różnych punktach pomiarowych. Jedną z przyczyn tych zmian jest niehomogeniczność próbki, która może być częściowo wyeliminowana poprzez ablację składników próbki w kilku punktach i uśrednienie otrzymanych wartości. W celu wyznaczenia niezbędnej liczby impulsów dla każdej analizy, przeprowadzono serię 20 pomiarów dla próbki A14. Pojedyncze pomiary charakteryzowały się dużymi szumami. Znaczne obniżenie wartości szumów zaobserwowano dla średnich widm z 3 i z 5 pomiarów (zmniejszenie rzędu 28 i 35%). Dodatkowa liczba pomiarów (> 5) skutkowałą zbyt dużym zniszczeniem próbki przy niewielkiej poprawie stosunku sygnału do szumu. Średnie widma z 5 pomiarów dla 4 serii pomiarowych, przeprowadzonych w jednym dniu, zaprezentowano na rysunku 17b. Przyjmując kompromis pomiędzy jakością wyników i zniszczeniem próbki, rejestrowano widma dla 5 pomiarów w różnych pozycjach wzdłuż linii druku z jednym impulsem laserowym dostarczanym w każdym punkcie.



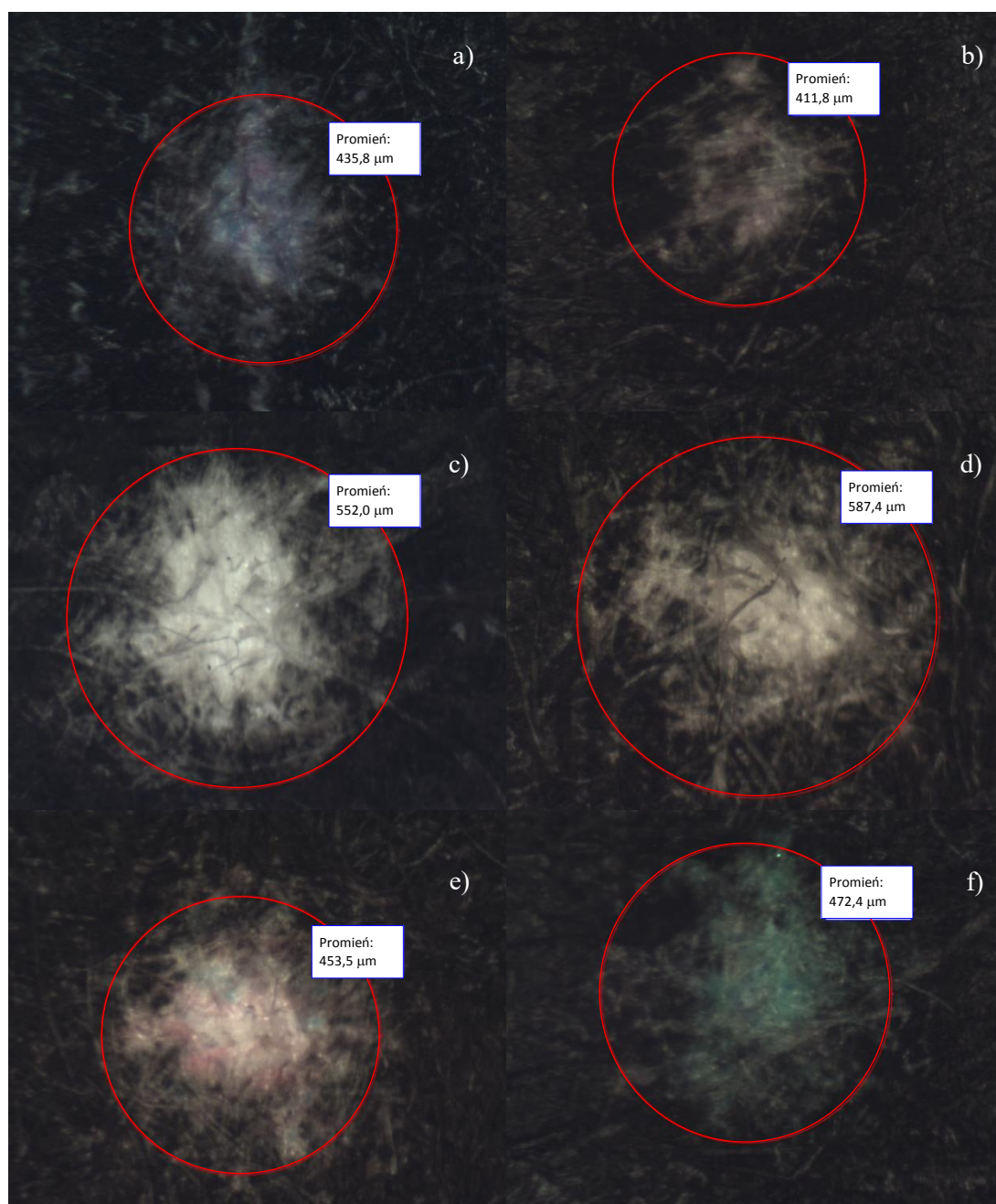
Rys. 17. Widma emisyjne próbki A14 w zakresie 324 – 325,5 nm otrzymane techniką LIBS w dobranych warunkach: a) dla 6 pomiarów w różnych punktach, b) dla 4 serii pomiarowych z 5 pomiarami w różnych punktach.

Ułożenie badanej próbki w miejscu ogniskowej soczewki skupiającej promieniowanie lasera pozwala na zminimalizowanie powierzchni próbki, na której zachodzi ablacja, a tym samym na zmniejszenie stopnia zniszczenia dokumentu w wyniku działania impulsu laserowego. W celu wyznaczenia pozycji ogniskowej soczewki skupiającej wykonano pomiary dla wydruku atramentowego A14 znajdującego się w odległości od 62 do 80 mm od głowicy optycznej (dla 7 pozycji, po 7 pomiarów dla każdej pozycji). Zależność średniego promienia dla śladów pozostawionych przez impulsy laserowe od odległości próbki od głowicy przedstawia rysunek 18. Najmniejszą wartość średniego promienia śladu oddziaływania impulsu lasera otrzymano dla próbki umiejscowionej w odległości 71 mm.



Rys. 18. Zależność średniego promienia obszaru oddziaływania impulsu laserowego w funkcji odległości próbki od głowicy optycznej lasera.

Dla 23 losowo wybranych wydruków atramentowych spośród próbek zebranych w tabelach 11 i 12 wyznaczono obszar oddziaływania impulsu laserowego w dobranych warunkach pomiarowych. Średnia wartość promienia obszaru oddziaływania wynosiła  $504\ \mu\text{m}$  (najniższa wartość –  $292\ \mu\text{m}$ , najwyższa –  $616\ \mu\text{m}$ ). Średnica obszaru oddziaływania jest charakterystyczna dla danej próbki i wynika z jej składu oraz homogeniczności. Przykładowe zdjęcia śladów pozostawionych przez pojedynczy impuls lasera na próbkach sześciu wydruków atramentowych przedstawiono na rysunku 19.



Rys. 19. Mikroskopowe obrazy obszarów oddziaływania pojedynczych impulsów lasera dla próbek: a) A13, b) A20, c) E5, d) A31, e) B6 i f) D10.

### 10.3. Sprawdzenie opracowanej metody analitycznej

Wyznaczono błędy przypadkowe wartości intensywności linii emisyjnych pochodzących od składników atramentów dla: 1 serii pomiarowej przeprowadzonej w ustalonych warunkach (5 kolejno następujących pomiarów) i 3 serii pomiarowych wykonanych w 3 różnych dniach. W tym celu wybrano 3 linie spektralne dla 3 losowo wybranych wydruków atramentowych: 324,7 nm (Cu I) – próbka A14, 341,5 (Ni I) – próbka A28 i 670,7 nm (Li I) – próbka A2. Dodatkowo, wykonano pomiary dla próbki A14 dla 3 kolejno następujących po sobie serii pomiarowych i pomiary dla 3 różnych wydruków próbki A14 przeprowadzone w ciągu jednego dnia. Wartości współczynnika zmienności (*coefficient of variation, CV*) dla omówionych analiz zamieszczono w tabeli 14.

Tabela 14. Powtarzalność intensywności wybranych linii emisyjnych dla przedstawionych analiz LIBS przeprowadzonych w dobranych warunkach

serie	dni	Analizy		CV [%] dla wybranych linii emisyjnych		
		wydruki	pomiary	324,7 (Cu I) próbka A14	341,5 (Ni I) próbka A28	670,7 (Li I) próbka A2
1	1	1	5	14	21	14
3	3	1	15	31	28	31
3	1	1	15	25	–	–
3	1	3	15	29	–	–

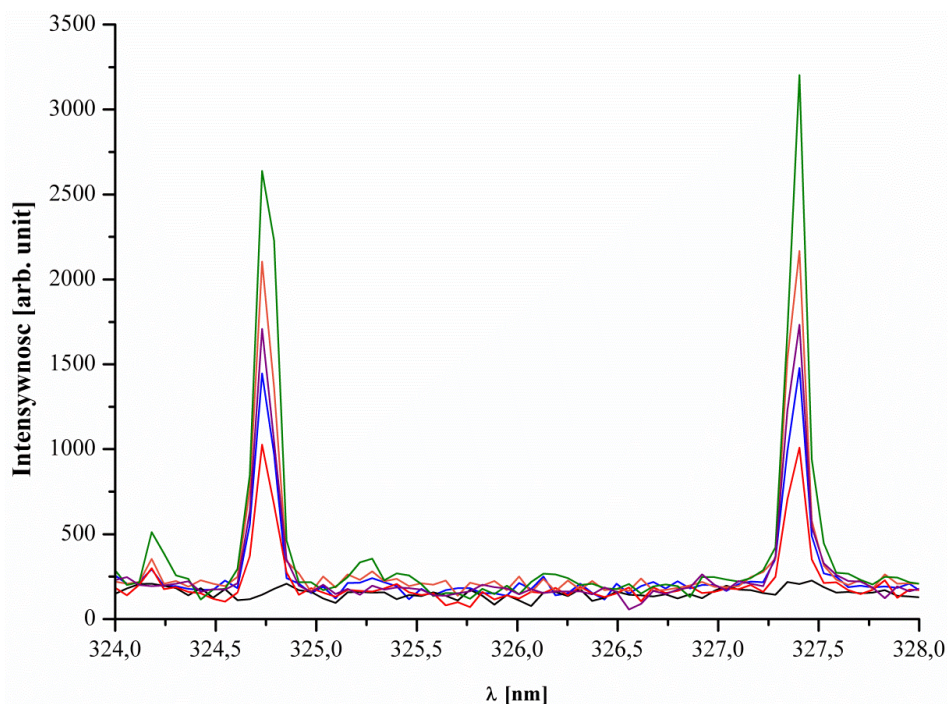
Intensywności monitorowanych linii zmieniały się w szerokim zakresie. Zaobserwowano małą powtarzalność intensywności linii pomiędzy poszczególnymi punktami i dniami pomiarowymi, spowodowaną przede wszystkim niejednorodnością składu atramentu nadrukowanego na papier i fluktuacją pracy aparatury pomiędzy kolejnymi pomiarami. Przeprowadzone badania wskazują, że w celu przeprowadzenia analiz porównawczych atramentów nadrukowanych na papier bardzo ważne jest prowadzenie pomiarów w kolejno następujących po sobie seriach pomiarowych.

Poprawę precyzji osiągnięto wyznaczając względne wartości sygnałów analitycznych – względem linii emisyjnej charakterystycznej dla innego pierwiastka obecnego w próbce, podlegającego takim samym etapom procesu LIBS, w tych samych warunkach. Kierowano się również tym, by wybrany pierwiastek występował w większości bądź, jeśli to możliwe, we wszystkich badanych próbkach, w stałej ilości. Jako linię odniesienia dla próbki A28 wybrano linię 670,7 nm. Pozwoliło to na zmniejszenie wartości CV z 21 do 16%. Nie

w każdym przypadku możliwe jest jednak wskazanie linii emisyjnych pochodzących od innych pierwiastków (np. dla próbki A2), co często uniemożliwia wyznaczenie względnych wartości intensywności linii emisyjnych dla badanych pierwiastków.

W celu wyznaczenia jakościowej zmienności wyników dla różnych serii pomiarowych, opracowaną procedurę pomiarową zastosowano trzykrotnie dla próbek A14, A28 i A2 w odstępach czasowych 5 i 7 miesięcy (względem pierwszego pomiaru). Otrzymane średnie widma LIBS dla badanych próbek różniły się pod względem ilościowym, nie zaobserwowano jednak różnic jakościowych (braku lub występowania dodatkowych linii emisyjnych).

Sprawdzono jaki wpływ na widma LIBS ma forma sporządzonych wydruków atramentowych. Analizie poddano wydruki próbki A14 sporządzone z wykorzystaniem tej samej drukarki i tych samych materiałów eksploatacyjnych, ale w różnej postaci: czarnych prostokątów o wymiarach 9 mm x 12 mm, standardowego tekstu, tekstu pisanego dużymi literami, tekstu pogrubionego i tekstu naśladującego pismo ręczne. Otrzymane widma LIBS w zakresie 324 – 328 nm zamieszczono na rysunku 20.



Rys. 20. Widma emisyjne w zakresie 324 – 328 nm otrzymane metodą LIBS dla próbek A14 sporządzonych w formie: prostokątów, tekstu pisanego dużymi literami, tekstu pogrubionego, standardowego tekstu, tekstu naśladującego pismo ręczne i papieru.

Obserwowane obniżenie intensywności linii 324,7 i 327,4 nm mogło wynikać z niejednorodności składu atramentu nadrukowanego na papier i fluktuacji pracy lasera,



a także ze zmniejszającej się ilości atramentu ulegającego ablacji (zmniejsza się powierzchnia atramentu nadrukowanego na papier dla poszczególnych wydruków próbki A14). Obszar oddziaływania impulsu laserowego dla analizowanych próbek tekstu obejmował linię druku, jak i powierzchnię papieru. Dla każdego widma LIBS stwierdzono zadowalającą wartość stosunku sygnału do szumu. W kontekście badań jakościowych nie ma znaczenia miejsce analizy na wydruku (blisko marginesów czy w centralnej części wydruku) i stopień zużycia głowic drukujących.

Brakuje materiałów odniesienia dla atramentów drukarkowych, które mogłyby posłużyć w ocenie dokładności opracowanej metody analitycznej.

#### 10.4. Podsumowanie

Opracowano i sprawdzono metodykę badania czarnych wydruków atramentowych z wykorzystaniem techniki spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS). Zastosowana metoda umożliwia szybką analizę materiałów kryjących nieniesionych na podłożu papierowe w minimalnym stopniu uszkadzając badany obiekt (ślady pozostawione na papierze po pojedynczym impulsie lasera mają średnicę rzędu 1 mm). Dzięki temu możliwe jest – w razie potrzeby – przeprowadzenie dodatkowych badań z wykorzystaniem tej samej bądź innej techniki analitycznej. Dla każdego z badanych wydruków zbierano średnie widmo pierwiastkowe dla 5 impulsów laserowych, w 5 punktach pomiarowych. Stosowano impulsy laserowe o wartości *Q-switched delay* 175  $\mu$ s. Czas opóźnienia rejestracji względem impulsu laserowego wynosił 1,27  $\mu$ s, a czas integracji – 1,1 ms.

Profile pierwiastkowe trzech badanych próbek były powtarzalne dla trzech oddzielnych procesów analitycznych. Występowały jednak różnice w intensywnościach poszczególnych linii. Fluktuacje natężenia linii emisyjnych wynikały przede wszystkim z nierównomiernego rozłożenia składników atramentów drukarkowych na powierzchni papieru, ze zmienności warunków pracy aparatury pomiarowej oraz z różnic proporcji atrament / papier ulegających ablacji. Ograniczeniem metody jest brak dostępnych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wydruków atramentowych.

Opracowana metoda LIBS może zostać z powodzeniem zastosowana do badania atramentów drukarkowych na potrzeby kryminalistycznych badań dokumentów, ze szczególnym uwzględnieniem atramentów, w skład których wchodzi metaloorganiczne pigmenty.

## 11. BADANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH TECHNIKĄ CE-MS

### 11.1. Metodyka badań

Wiadomo, że elektroforeza kapilarna w połączeniu z detektorem z matrycą diod (CE-DAD) z powodzeniem może zostać zastosowana do badania różnego rodzaju materiałów pisarskich wyekstrahowanych z papieru, a także kolorowych i czarnych atramentów drukarkowych [97,111–114]. Na tej podstawie, podjęto decyzję o opracowaniu wiarygodnej metody badania czarnych atramentów do drukarek z wykorzystaniem nowoczesnego sprzężenia techniki elektroforezy kapilarnej ze spektrometrem mas (CE-MS), o dużej czułości i dużym potencjale identyfikacyjnym analitów.

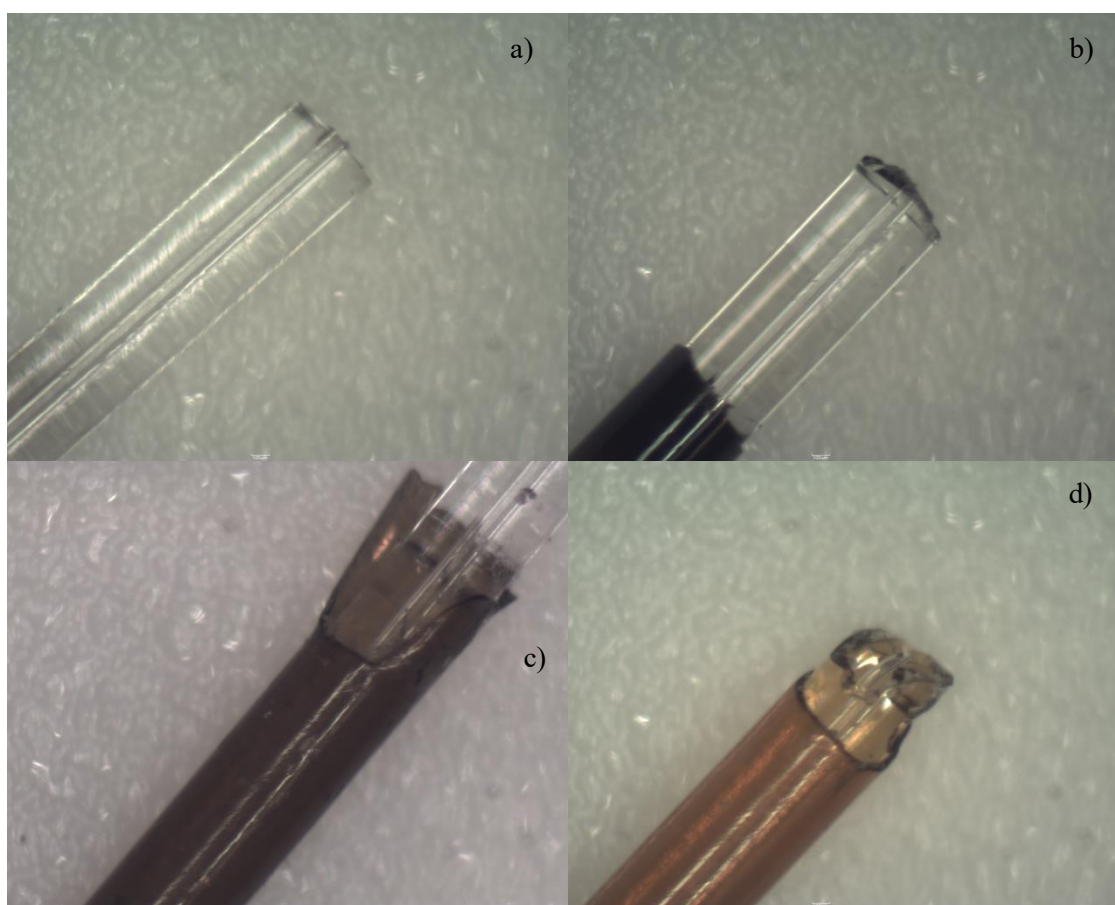
#### 11.1.1. Przygotowanie systemu CE do badań

W badaniach wykorzystano system do elektroforezy kapilarnej PA 800 plus sprzężony ze spektrometrem mas micrOTOF II opisany w podrozdziale 9.4. Badania wstępne, prowadzone techniką NACE, wykonywano w systemie do CE z detektorem z matrycą diod w kapilarze o  $L_t$  60 cm, i.d. 50  $\mu\text{m}$  i o.d. 375  $\mu\text{m}$ . Profile elektroforetyczne rejestrowano przy trzech długościach fali: 220, 370 i 590 nm. Stosowano hydrodynamiczny nastrzyk próbki przez 6 s, pod ciśnieniem 0,7 psi. Temperatura pomiaru wynosiła 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C a przykładane napięcie 15 kV (generując prąd około 12  $\mu\text{A}$ ).

W układzie CE sprzężonym ze spektrometrem mas analiza odbywała się w kapilarze o  $L_t$  100 cm, i.d. 50  $\mu\text{m}$  i o.d. 375  $\mu\text{m}$ . Sprawdzenie metody wykonano na kapilarach pochodzących z dwóch różnych serii (M907565 i M203139). Próbkę nastrzykiwano na kapilarę od strony anody, w sposób hydrodynamiczny przez 7 s, pod ciśnieniem 0,7 psi (lub 4 i 10 s oraz 0,4 i 1,0 psi na etapie opracowywania metody). Rozdziały elektroforetyczne prowadzono przykładając napięcie 30 kV, w temperaturze 25°C (lub 15 i 20°C), natomiast próbki przechowywano w 10°C (lub 18 i 25°C).

Kapilara przycinana była do pożądanej długości, tak by jej końce były płaskie, za pomocą przeznaczanego do tego celu przycinacza, celem uzyskania stabilnego spreju w źródle jonów i uniknięcia niepotrzebnego poszerzenia pików. Poliimid jest nieprzeźroczysty dla promieniowania UV, z tego powodu w układzie CE-DAD konieczne było wypalenie warstwy poliimidu na długości około 2 mm w celu uzyskania okienka pomiarowego dla stosowanego detektora w odległości 50 cm od jednego z końców kapilary ( $L_d$ ). Podczas wielokrotnego zanurzania kapilary w roztworach do

kondycjonowania, w roztworze elektrolitu BGE i w próbkach, jak również w wyniku omywania kapilary płynem osłonowym, warstwa poliimidu może ulegać zniszczeniu i negatywnie wpływać na jakość prowadzonych pomiarów oraz powodować niepożądane przeniesienie składników próbek. Dlatego też, każdorazowo podczas przygotowywania nowej kapilary wypalano warstwę poliimidu na końcach kapilary, na długości około 2 mm. Mikroskopowe zdjęcia prawidłowo i nieprawidłowo przyciętej kapilary oraz uszkodzonej kapilary zamieszczono na rysunku 21.



Rys. 21. Mikroskopowe obrazy: a) prawidłowo przyciętej kapilary, b) nieprawidłowo przyciętej kapilary, c) zniszczonej otoczki poliimidowej w wyniku działania odczynników organicznych, d) złamanej kapilary.

W celu zapewnienia jak najlepszej powtarzalności metody, opracowano procedury przepłukiwania kapilary: nowej, przed każdą serią pomiarową, pomiędzy pomiarami w serii i na zakończenie serii pomiarowej. Nowa kapilara, przed pierwszym użyciem, wymagała specjalnego traktowania. Stosowane procedury przepłukiwania kapilary przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Procedury płukania kapilary dla stosowanych układów pomiarowych CE-DAD i CE-MS

Procedura przepłukiwania kapilary	Odczynnik / roztwór	Przykładane ciśnienie [psi] / napięcie [kV]	Czas trwania etapu [min] w technice	
			CE-DAD	CE-MS
nowej	MeOH	25 / –	5	10
	HCl 1 mol/l	25 / –	5	5
	H <sub>2</sub> O	25 / –	1	3
	NaOH 0,1 mol/l	25 / –	10	30
	H <sub>2</sub> O	25 / –	1	3
	BGE	25 / –	30	30
przed serią pomiarową	MeOH	25 / –	10	5
	HCl 1 mol/l	25 / –	–	7
	H <sub>2</sub> O	25 / –	–	3
	NaOH 0,1 mol/l	25 / –	–	14
	H <sub>2</sub> O	25 / –	–	3
	BGE	25 / –	3	21
po zakończeniu pojedynczego pomiaru	BGE	– / 15	5	–
	MeOH	25 / –	–	3,5
	H <sub>2</sub> O	25 / –	–	2,5
	NaOH 1 mol/l <sup>a</sup>	2 / –	–	0,6
	H <sub>2</sub> O	25 / –	–	4,5
	BGE	25 / –	2	5
po zakończonej serii pomiarowej	BGE	– / 15	5	–
	MeOH	25 / –	5	3
	HCl 1 mol/l <sup>b</sup>	25 / –	2	2
	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	25 / –	1	3
	NaOH 0,1 mol/l <sup>b</sup>	25 / –	2	3
	H <sub>2</sub> O	25 / –	1	4
powietrze	25 / –	1	4	

<sup>a</sup> etap kalibracji spektrometru mas

<sup>b</sup> etapy procedury kończącej serię pomiarową, które nie były stosowane w przypadku braku możliwości wyciągnięcia kapilary ze spektrometru mas

W technice NACE do przepłukiwania kapilary w trakcie serii pomiarów stosowano jedynie niewodne elektrolity podstawowe. Skutkiem tego była szybsza destrukcja wewnętrznej ściany kapilary i konieczność częstszej wymiany kapilary. Zaobserwowano również, że przepłukiwanie kapilary elektrolitem podstawowym w technice NACE przebiegało efektywniej w wyniku przyłożenia napięcia, a nie ciśnienia. W układzie CE-MS etap przepłukiwania kapilary przed serią pomiarową prowadzony był poza systemem MS, tak aby roztwory (głównie wodorotlenek sodu) używane w tym procesie nie trafiały do wnętrza systemu MS. Wydłużone czasy płukania poszczególnymi roztworami dla układu CE-MS wynikają ze stosowania dłuższej kapilary (wypełnienie

kapilary roztworem, przykładając ciśnienie 25 psi, zajmuje około 66 s, podczas gdy w technice CE-DAD zaledwie 24 s). Roztwory BGE wykorzystywane do przepłukiwania i rozdzielania elektroforetycznego oraz MeOH wymieniano po każdej serii 4 pomiarów, wodę po każdym 6 pomiarach.

Roztwory elektrolitów podstawowych na kolejnych etapach opracowywania metody przygotowywano poprzez połączenie odpowiednich proporcji 100 mmol/l roztworu etanianu amonu, kwasu etanowego, acetonitrylu, metanolu i wody. Badaniom poddano BGE zawierające wymienione składniki kolejno w zakresach: 5 – 70 mmol/l, 0,01 – 1,5% v/v, 5 – 60% v/v, 0 – 100% v/v i 0 – 95% v/v. Przed użyciem roztwory BGE filtrowano przez sączi strzykawkowe o średnicy porów 0,45 µm (Cronus, Wielka Brytania) i odwirowywano z prędkością 10000 obr./min przez 5 min w celu usunięcia pęcherzyków powietrza.

### 11.1.2. Przygotowanie systemu MS do badań

Spektrometr ESI-TOF-MS pracował w trybie jonów dodatnich. Kapilara ze stopionej krzemionki wystawała około 0,1 mm poza końcówkę igły do jonizacji ESI. Parametry źródła jonów i transferu jonów w trybie jonizacji pozytywnej zamieszczono w tabeli 16.

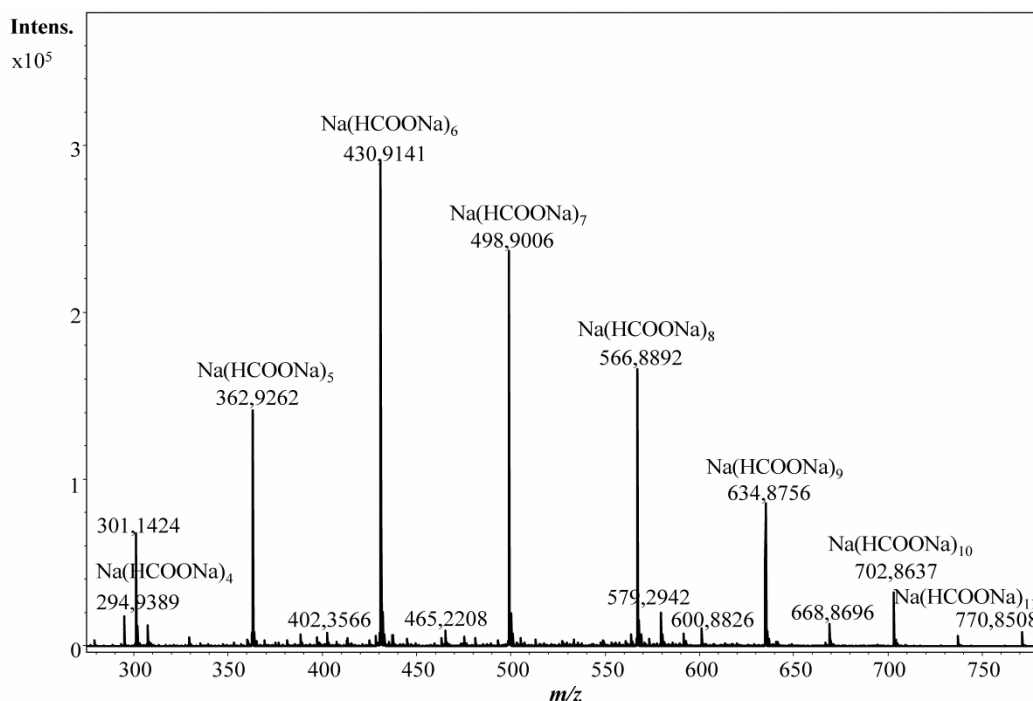
Tabela 16. Parametry pracy systemu ESI-TOF-MS w trybie jonizacji pozytywnej

<b>Parametr</b>	<b>Wartość</b>
temperatura gazu osuszającego	180°C
natężenie przepływu gazu osuszającego (N <sub>2</sub> )	4 l/min
ciśnienie gazu rozpylającego (N <sub>2</sub> )	0,4 bar
napięcie kapilary	4,5 kV
napięcie na wyjściu z kapilary	90 V
napięcie na stożku 1	30 V
napięcie na stożku 2	23 V
napięcie prętów na heksapolu	23 V
napięcie zmienne prętów na heksapolu	190 V <sub>pp</sub>
czas transferu wiązki jonów do analizatora TOF w postaci impulsu	32 µs
czas opóźnienia zbierania jonów	14 µs

Poszczególne parametry zostały dobrane w taki sposób by uzyskać maksymalną czułość dla badanych wzorców barwników. Szczególną uwagę zwrócono na anionowy

barwnik BP, dla którego uzyskiwano sygnał o najmniejszej intensywności. Spektrometr mas pracował w trybie zbierania pełnego widma w zakresie  $m/z$  od 50 do 1000. Płyn osłonowy, stanowiący mieszaninę wody i propan-2-olu (1:1 v/v) z dodatkiem 0,2% kwasu metanowego, dostarczano do sytemu MS z prędkością 3  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Roztwór płynu osłonowego odgazowywano przez 10 min na łaźni ultradźwiękowej.

Wykorzystywany w badaniach spektrometr mas z analizatorem czasu przelotu wymaga kalibracji przed każdym pomiarem. Analizator kalibrowany był na klasteru metanianu sodu  $\text{Na}(\text{HCOONa})_n$  dla  $n$  od 2 do 11. Na rysunku 22 przedstawiono widmo masowe dla roztworu kalibracyjnego. Kryterium kalibracji było uzyskanie wartości odchylenia standardowego poniżej 2 ppm.



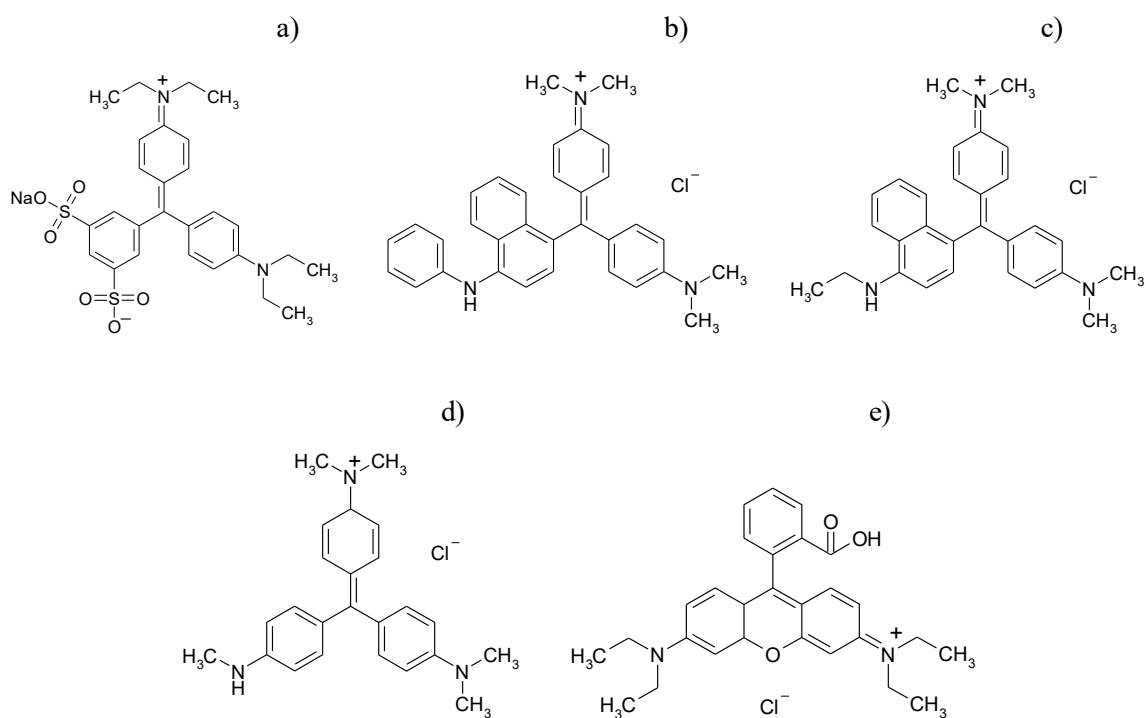
Rys. 22. Widmo masowe roztworu kalibracyjnego otrzymane w trybie jonizacji pozytywnej.

Do prowadzenia rutynowych badań niezbędne było opracowanie zautomatyzowanej metody kalibracji spektrometru ESI-TOF-MS w trybie jonów dodatnich. W tym celu wytwarzano roztwór kalibracyjny na wyjściu z kapilary w wyniku połączenia płynu osłonowego i NaOH nastrzykiwanego na kapilarę. Zbadano działanie roztworów NaOH o stężeniach 0,2, 0,5, 0,7 i 1,0 mol/l, ciśnienia nastrzyku 0,5, 1,0 i 2,0 psi oraz czasy nastrzyku 12, 36 i 60 s. Kryterium doboru parametrów nastrzyku roztworu NaOH było uzyskanie intensywności sygnałów pochodzących od poszczególnych klasterów zbliżonych do wartości uzyskiwanych dla roztworu kalibracyjnego płynącego

bezpośrednio ze strzykawki. Ostatecznie stosowano roztwór o stężeniu NaOH 0,5 mol/l, ciśnienie 2 psi i czas nastrzyku 36 s.

### 11.1.3. Przygotowanie próbek do badań

Opracowanie metody CZE-MS przeprowadzono dla wzorców barwników, często spotykanych w materiałach kryjących: błękitu patentowego VF, błękitów Wiktorii B i R, fioletu metylowego i rodamin B oraz ekstraktu z wydruku atramentowego sporządzonego na drukarce Hewlett-Packard Business Inkjet 1200 wyposażonej w oryginalne atramenty (próbka A14). Na tym etapie badań wykorzystano także ekstrakty z próbek A1, A4, A12, A17 i A31. Struktury wykorzystanych w badaniach barwników przedstawiono na rysunku 23, natomiast masy związków [M] i masy jonów  $[M-Cl]^+$  /  $[M-Na+2H]^+$  wyznaczone za pomocą programu Isotope Pattern dla badanych barwników zebrano w tabeli 17.



Rys. 23. Struktury barwników wykorzystywanych na etapie opracowywania metody: a) błękit patentowy VF, b) błękit Wiktorii B, c) błękit Wiktorii R, d) fiolet metylowy, e) rodamina B.

Tabela 17. Masy  $[M]$  i  $[M-Cl]^+$  /  $[M-Na+2H]^+$  wyznaczone dla badanych barwników

Barwnik	Wzór sumaryczny	$[M]$	$[M-Cl]^+$ / $[M-Na+2H]^+$
BP	$C_{27}H_{31}N_2O_6S_2Na$	566,1516	545,1775
BWB	$C_{33}H_{32}N_3Cl$	505,2279	470,2591
BWR	$C_{29}H_{32}N_3Cl$	475,2279	422,2591
FM	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	393,1966	358,2278
RB	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	478,2018	443,2329

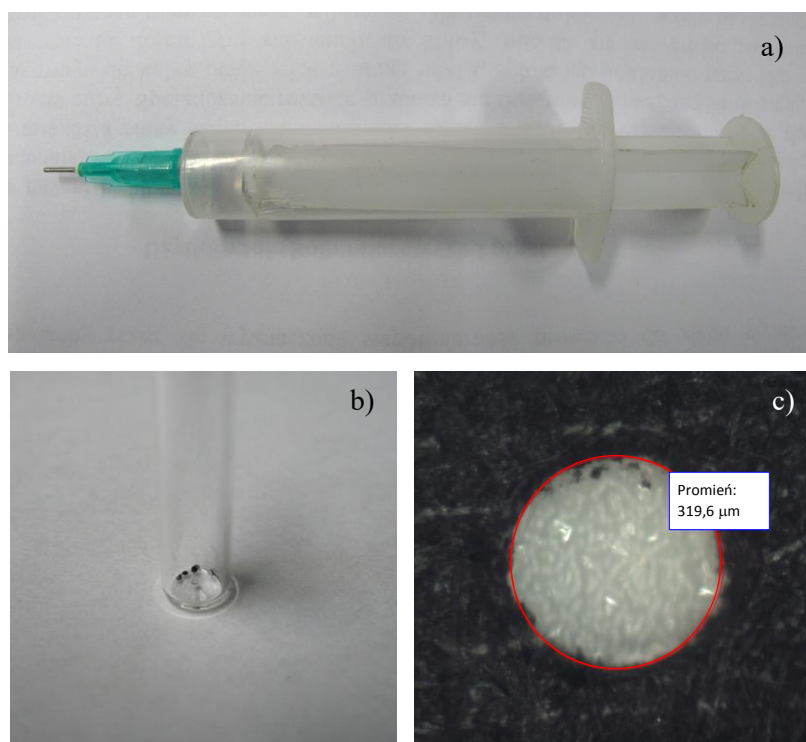
Na etapie sprawdzania metody wykorzystano ekstrakty składników próbki A14 z papieru. Badaniom poddano również próbki różnych standardowych papierów biurowych pochodzących od dwóch producentów: Polspeed, Pollux, Poljet i Rey (International Paper) i Presentation (Navigator).

Etap przygotowania próbki zawierającej wzorce barwników obejmował zmieszanie takich samych objętości metanолоwych roztworów barwników (o stężeniu 3  $\mu\text{g/ml}$ ): BP, BWB, BWR, FM, RB. Do analizy pobierano 1  $\mu\text{l}$  uzyskanej mieszaniny, odparowywano MeOH w strumieniu azotu w temperaturze 60°C i dodawano 200  $\mu\text{l}$  (lub 20  $\mu\text{l}$  w badaniach mających na celu wyznaczenie temperatury segmentu z próbkami) roztworu do nastrzyku próbki.

Do wycinania próbek atramentu A14 z papieru stosowano płasko zakończoną igłę o średnicy wewnętrznej 0,64 mm. Wycięte krążki papieru w liczbie 10 (lub 5, 15, 20, 25) umieszczano w szklanej filce do której dodawano 10  $\mu\text{l}$  (lub 5  $\mu\text{l}$ ) jednego z następujących odczynników / roztworów: DMSO, MeOH, mieszaninę pirydyny z wodą 1:1 v/v lub mieszaninę ACN z wodą 1:3 v/v zawierającą 5 mmol/l etanianu amonu i 0,01% v/v kwasu etanowego. Proces ekstrakcji prowadzono w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 15 min. Roztwór otrzymany po ekstrakcji przenoszono do fiołki o pojemności 200  $\mu\text{l}$  za pomocą mikrostrzykawki i odparowywano do sucha w atmosferze azotu w temperaturze 60°C. Suchą pozostałość po odparowaniu rozpuszczano w 20  $\mu\text{l}$  roztworu do nastrzyku próbki (za pomocą stosowanego systemu do CE można dokonać nastrzyku z próbki o objętości 30  $\mu\text{l}$ , lecz objętość ta została zmniejszona z 30 do 20  $\mu\text{l}$  w celu mniejszego rozcieńczenia próbki; było to możliwe dzięki wyciągnięciu końca kapilary od strony anody o 2 mm). Tak przygotowaną próbkę odwirowywano z prędkością 14800 obr./min przez 5 min w celu opadnięcia na dno nierozpuszczalnych pigmentów bądź ewentualnych włókien papieru, które mogłyby doprowadzić do zablokowania kapilary. Do analizy próbek badanych papierów wycinano po 10 krążków papierowych o średnicy 0,64 mm. Próbki papierów były ekstrahowane w ten sam sposób co próbki atramentu A14.



Narzędzie stosowane do wycinania próbek, wycięte krążki wydruku atramentowego i wydruk atramentowy po wycięciu krążka przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Narzędzie z płasko zakończoną igłą stosowane do wycinania próbek (a), wycięte krążki wydruku atramentowego (b) i mikroskopowy obraz wydruku atramentowego po wycięciu krążka o promieniu 319,6  $\mu\text{m}$  (c).

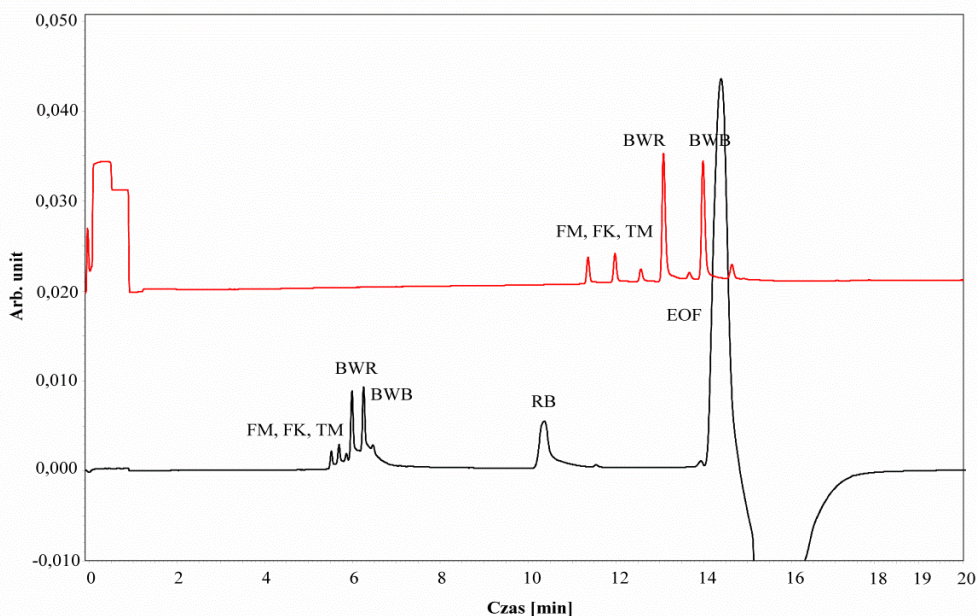
## 11.2. Dobranie parametrów rozdzielania metodą elektroforezy kapilarnej

### 11.2.1. Skład elektrolitu podstawowego

Adaptacja opracowanej metodyki badania atramentów drukarkowych techniką MECC-DAD [113] do badania za pomocą aparatu wyposażonego w spektrometr mas nie była możliwa z uwagi na skład wykorzystywanego buforu separacyjnego. Ograniczeniem połączenia CE-MS jest bowiem konieczność stosowania elektrolitów, które nie krystalizują w źródle jonów. Niemożliwe jest również zastosowanie dodatku substancji powierzchniowo czynnych. W związku z powyższym podjęto próbę opracowania metody badania materiałów kryjących z wykorzystaniem, w pierwszej kolejności, techniki NACE.

Podstawowymi kryteriami doboru składu elektrolitu podstawowego było rozdzielenie pików pochodzących od barwników BP, BWB, BWR, FM i RB do linii bazowej i uzyskanie jak najkrótszego czasu analizy. W technice NACE bardzo ważne jest również, by natężenie prądu generowanego podczas pomiaru nie przekraczało wartości 20  $\mu\text{A}$ .

Na wstępie porównano działanie trójskładnikowego elektrolitu podstawowego, zawierającego etanian amonu, kwas etanowy i metanol oraz czteroskładnikowego elektrolitu z dodatkiem ACN. Profile elektroforetyczne uzyskane techniką NACE-DAD dla obu elektrolitów zamieszczono na rysunku 25.



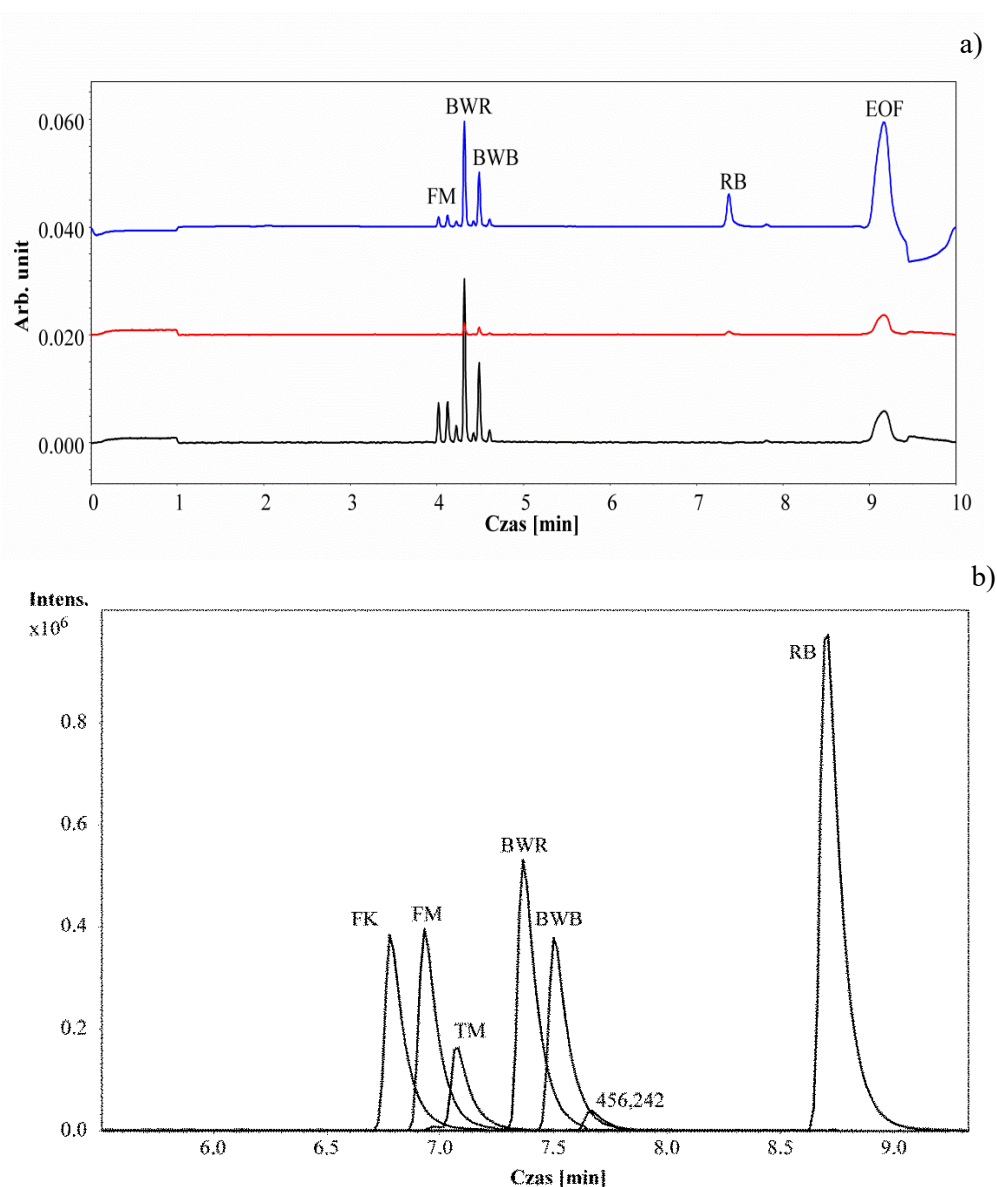
Rys. 25. Profile elektroforetyczne dla mieszaniny barwników otrzymane techniką NACE-DAD przy 220 nm dla BGE o składach: 1% v/v kwas etanowy, 60 mmol/l etanian amonu, MeOH i 1% v/v kwas etanowy, 60 mmol/l etanian amonu, MeOH:ACN 2:3 v/v; próbki rozpuszczone w MeOH.

Na przedstawionym rysunku widać, że w obu przypadkach nastąpiło dobre rozdzielanie składników mieszaniny barwników. Wzorzec FM (chlorek pentametylo-p-rozaniliny) występował w postaci trzech pików, z których dwa pochodzą najprawdopodobniej od pochodnych: hekso- (fiolet krystaliczny, FK) i tetrametylo-p-rozaniliny (TM). Dla wzorców BWR i BWB otrzymano po dwa piki. W przypadku buforu trójskładnikowego dla pomiaru trwającego 20 min nie otrzymano sygnałów pochodzących od barwników BP i RB. Dodatek ACN do elektrolitu spowodował znaczne skrócenie czasów migracji poszczególnych barwników, nie pozwoliło to jednak na uzyskanie piksu od anionowego barwnika BP.

Dalsze badania przeprowadzono zmieniając zawartość jednego z czterech składników w roztworze BGE, zaś stężenia pozostałych komponentów pozostawiając na ustalonej wartości. Stężenia etanianu amonu, zawartość kwasu etanowego i stosunek objętościowy MeOH:ACN zmieniano kolejno w zakresach: 20 – 70 mmol/l, 0,5% – 1,5% v/v oraz 3:2, 1:1, 2:3 i 3:7. Kierując się ustalonymi kryteriami doboru składu elektrolitu podstawowego

wybrano stężenie etanianu amonu równe 40 mmol/l, zawartość kwasu etanowego 0,5% v/v i stosunek objętościowy MeOH:ACN wynoszący 1:1. Dla żadnego z analizowanych roztworów BGE nie otrzymano pików pochodzącego od barwnika PB.

Opracowany elektrolit podstawowy zastosowano do separacji mieszaniny barwników z wykorzystaniem detektora MS. W tym przypadku konieczne było użycie dłuższej kapilary (100 cm), co umożliwiło jednak przyłożenie wyższego napięcia (30 kV). Profile elektroforetyczne otrzymane technikami NACE-DAD i NACE-MS, stosując opracowany skład BGE, dla mieszaniny barwników przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Profile elektroforetyczne otrzymane technikami: a) NACE-DAD przy 220, 370, 590 nm (15 kV) i b) NACE-MS (30 kV) dla BGE o składzie 40 mM etanianu amonu, 0,5% v/v kwasu etanowego w mieszaninie MeOH i ACN 1:1 v/v dla barwników BP, BWB, BWR, FM i RB; próbki rozpuszczone w MeOH.

Do identyfikacji i potwierdzenia obecności barwników w próbkach dla pomiarów wykonanych techniką NACE-MS posłużono się masami:  $[M-Cl]^+$  lub  $[M-Na+2H]^+$  zebranymi w tabeli 17. Technika NACE-MS umożliwiła wykrycie i identyfikację pochodnych barwnika FM (FK –  $m/z$  372,243, TM –  $m/z$  344,212). Zastosowanie detektora MS umożliwiło wyznaczenie wartości  $m/z$  dla pochodnej barwnika BWB – 456,242.

Metoda NACE charakteryzowała się dużą zdolnością rozdzielczą kationów obecnych w analizowanych próbkach, co może być użyteczne w analizie substancji barwiących obecnych w pastach długopisowych. Technika ta nie sprawdziła się jednak w analizie substancji anionowych, co jest szczególnie pożądane w analizie atramentów do drukarek. Zaobserwowano również niestabilność prądu generowanego w kapilarze podczas pomiaru i bardzo szybkie zużywanie się kapilary w wyniku stosowania wyłącznie odczynników organicznych. W konsekwencji, zaniechano dalszych badań z wykorzystaniem techniki NACE i podjęto próbę analizy składników materiałów kryjących z wykorzystaniem wodnego elektrolitu podstawowego.

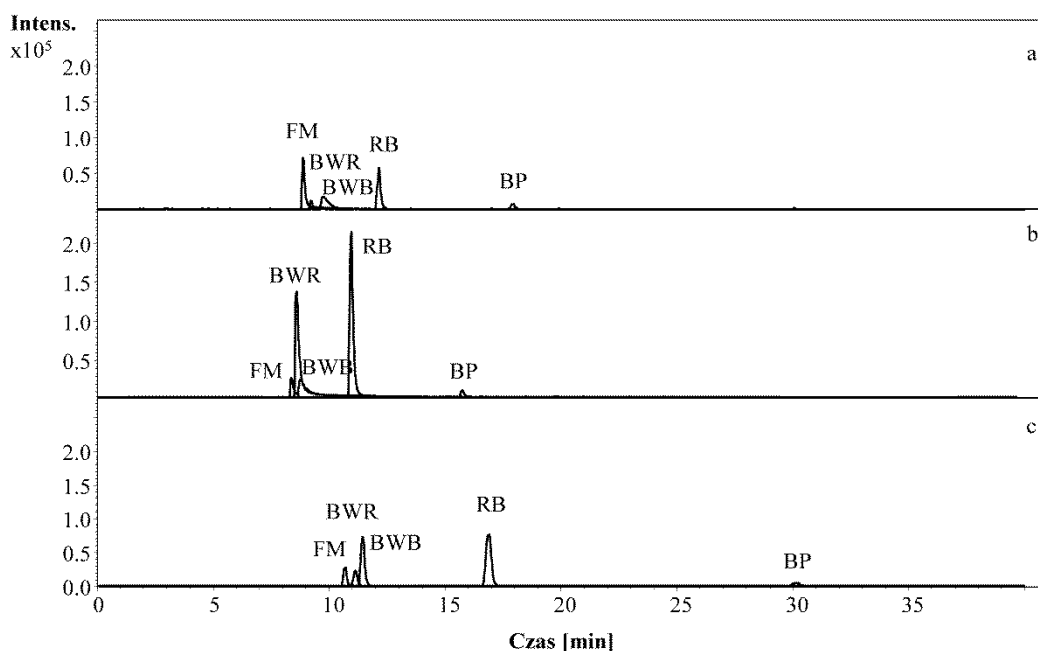
Na podstawie składu wodnych elektrolitów podstawowych stosowanych do analizy różnego rodzaju barwników techniką CZE-MS (tabela 8) wybrano składniki elektrolitu BGE do realizacji podjętych badań: etanian amonu, kwas etanowy, ACN i woda. W tabeli 18 zamieszczono proporcje poszczególnych składników w sporządzonych mieszaninach.

Tabela 18. Skład i pH\* wodnych roztworów elektrolitów podstawowych

Lp.	Etanian amonu [mmol/l]	Kwas etanowy [% v/v]	ACN [% v/v]	Woda [% v/v]	pH*
1	5	0,003	20	80	b.d. <sup>a</sup>
2	5	0,003	50	50	b.d.
3	5	0,01	20	80	b.d.
4	5	0,01	30	70	b.d.
5	5	0,01	40	60	b.d.
6	5	0,01	50	50	5,72
7	5	0,1	50	50	5,15
8	10	0,01	10	90	b.d.
9	10	0,05	30	70	b.d.
10	10	0,1	10	90	b.d.
11	20	0,05	50	50	b.d.
12	25	0,05	25	75	5,40
13	30	0,05	50	50	6,77
14	50	0,01	50	50	6,00
15	50	0,1	50	50	6,00

<sup>a</sup> b.d. – brak danych

Celem prowadzonych analiz była detekcja jak największej liczby składników badanej mieszaniny barwników i uzyskanie pików o symetrycznym kształcie z zadowalającą rozdzielczością pomiędzy poszczególnymi pikami w jak najkrótszym całkowitym czasie analizy. Na rysunku 27 przedstawiono profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla trzech wybranych BGE (o numerach 1, 10, 15 z tabeli 18).



Rys. 27. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla BGE o składzie: a) 1, b) 10 i c) 15 dla mieszaniny barwników; próbki w BGE, przykładane napięcie + 30 kV, temperatura pomiaru 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastryk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50  $\mu$ m i  $L_t$  100 cm.

Dla każdego z analizowanych BGE uzyskano sygnały pochodzące od wszystkich wzorców wchodzących w skład badanej mieszaniny, w tym również od barwnika BP. W każdym z przypadków wykryto pochodne barwnika FM: FK i TM oraz pochodną barwnika BWB o wartości  $m/z$  równej 456,242. W przeciwieństwie do techniki NACE nie udało się jednak rozdzielić pochodnych FM, FK i TM.

Zaobserwowano, że wraz ze zmianą proporcji składników w elektrolitach podstawowych zmieniały się względne intensywności pików pochodzące od poszczególnych barwników. Stosując elektrolity podstawowe zawierające powyżej 30% v/v ACN po przeprowadzeniu kilkunastu pomiarów dochodziło do nieodwracalnych zmian w wewnętrznej ścianie kapilary (nieodwracalne wydłużanie się czasów migracji w obrębie serii pomiarowych i pomiędzy seriami), a także do degradacji powłoki poliimidowej.

W celu ustalenia interakcji pomiędzy poszczególnymi składnikami BGE i ich wpływu na rozdzielanie składników mieszaniny barwników dalsze eksperymenty zaplanowano dla trzech komponentów elektrolitu podstawowego (woda była składnikiem uzupełniającym) na dwóch poziomach stężeń: 5 i 50 mmol/l dla etanianu amonu, 0,01 i 0,1% v/v dla kwasu etanowego oraz 5 i 25% v/v dla ACN (8 pomiarów). Przedziały zmian stężeń składników elektrolitu podstawowego wyznaczono na podstawie przeprowadzonych wcześniej badań. Wartość pH\* badanych elektrolitów zmieniała się w zakresie od 4,23 do 6,34. Wybór najlepszego spośród testowanych składów BGE nastąpił na podstawie trzech odpowiedzi:  $L_R$  – liczby rozdzielonych pików o intensywności przekraczającej 3000 arb. unit (pod uwagę wzięto jedynie wzorce barwników, bez uwzględnienia pochodnych barwników),  $t_n$  – czasu migracji dla najwolniej migrującego składnika mieszaniny, i wartości  $CV$  dla czasu migracji najwolniej migrującego składnika z trzech pomiarów dla każdego BGE. Równanie 8 przedstawia funkcję ( $F$ ), która została wybrana jako podstawowe kryterium doboru składu elektrolitu podstawowego. Listę testowanych BGE oraz wartości odpowiedzi i funkcji  $F$  dla każdego BGE przedstawiono w tabeli 19.

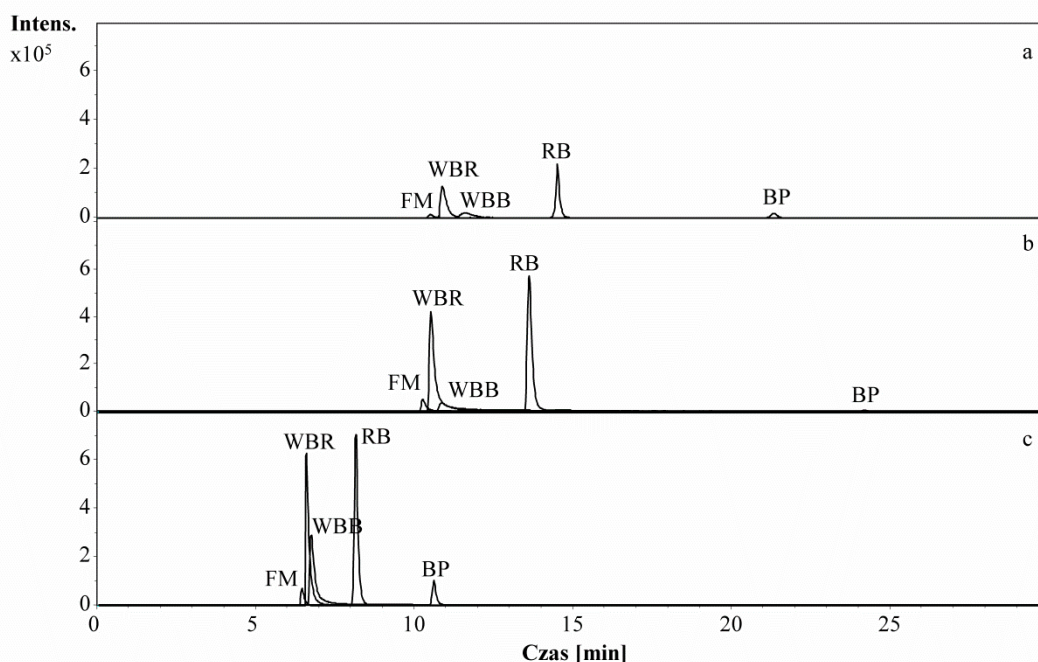
$$F = L_R^2 / (t_n \cdot CV) \quad (8)$$

Tabela 19. Wyniki badania różnych składów BGE w odniesieniu do funkcji  $F$

Lp.	Etanian amonu [mmol/l]	Kwas etanowy [% v/v]	ACN [% v/v]	pH*	$L_R$	$t_n$	$CV$	$F$
16	50	0,1	25	5,31	5	21,12	0,030	39
17	50	0,1	5	5,08	3	30,52	0,014	21
18	50	0,01	25	6,34	5	18,92	0,014	94
19	50	0,01	5	5,88	3	17,87	0,016	31
20	5	0,1	25	4,69	2	16,53	0,003	81
21	5	0,1	5	4,23	2	23,84	0,012	14
22	5	0,01	25	5,41	3	10,53	0,007	122
23	5	0,01	5	5,47	2	13,58	0,027	11

Jako przykład, na rysunku 28 przedstawiono profile elektroforetyczne uzyskane z analizy CZE-MS mieszaniny barwników dla elektrolitów 16, 21 i 22. W przypadku BGE zawierających etanian amonu w stężeniu 50 mmol/l i 25% v/v ACN otrzymano dobrze rozdzielone piki (BGE 16 i 18 w tabeli 19) w przeciwieństwie do elektrolitu 21 (rysunki 28a i 28b, kolejno dla BGE 16 i 21). Najwolniej migrującym składnikiem, bez względu na skład BGE, był kwasowy barwnik BP. Elektrolit podstawowy składający się z etanianu amonu i kwasu etanowego na dolnym poziomie stężeń i ACN na górnym poziomie

pozwoił na ukończenie separacji składników mieszaniny barwników w czasie poniżej 11 min (rysunek 28c).



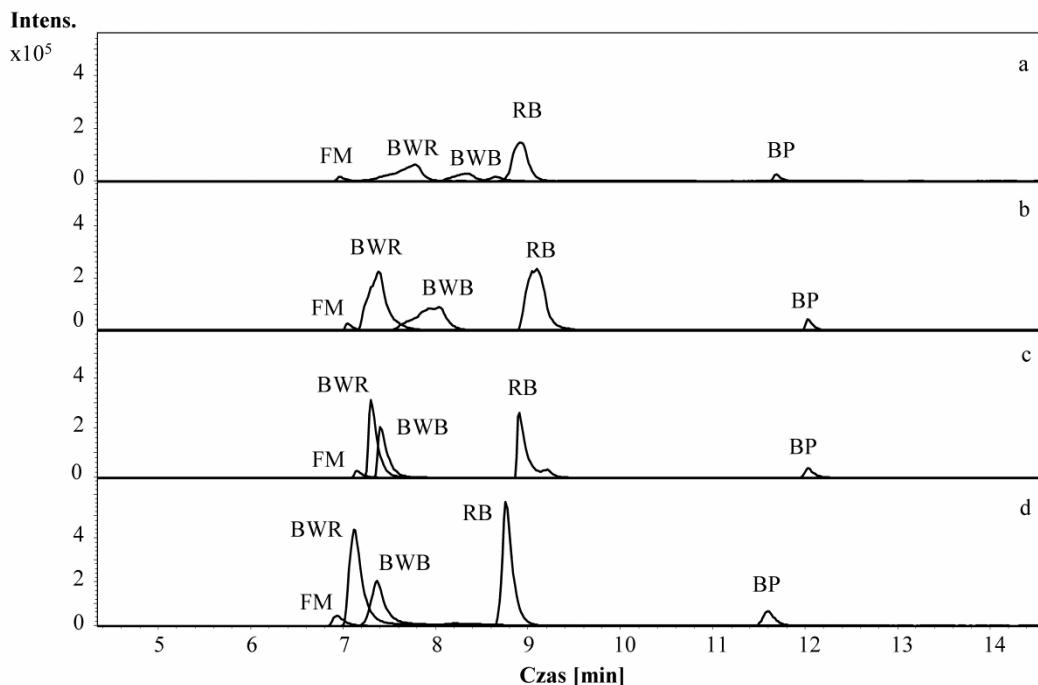
Rys. 28. Profile elektroforetyczne otrzymane dla BGE o składach: a) 16, b) 21 i c) 22 dla mieszaniny barwników, techniką CZE-MS; próbki w BGE, przykładane napięcie + 30 kV, temperatura pomiaru 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50  $\mu$ m i  $L_t$  100 cm.

Bazując na wartościach funkcji  $F$  (tabela 19) stwierdzono, że roztwór BGE 22, składający się z mieszaniny ACN i wody 1:3  $v/v$  zawierającej 5 mmol/l etaninu amonu i 0,01%  $v/v$  kwasu etanowego, wykazywał najbardziej efektywny wpływ na rozdzielanie barwników, zapewniając kompromis pomiędzy rozdzielczością i czasem analizy. Jednocześnie, roztwór ten charakteryzował się większą intensywnością pików w porównaniu z pozostałymi elektrolitami. Ze względu na właściwość detektora MS, umożliwiającego niezależną detekcję analitów o różnych wartościach  $m/z$ , gorsze rozdzielanie składników próbki jest mniej istotna niż długi czas analizy. Krótki czas analizy jest szczególnie ważny z uwagi na możliwość wystąpienia w próbkach atramentów drukarkowych kwasowych barwników migrujących wolniej niż BP.

### 11.2.2. Skład roztworu do nastrzyku próbki

W celu ustalenia optymalnego medium wprowadzającego próbkę do kapilary sprawdzono działanie 8 reagentów: mieszaniny BGE z wodą i ACN z wodą w proporcjach

1:99, 1:9 i 1:3 v/v, wybranego BGE i MeOH. Rysunek 29 przedstawia profile elektroforetyczne otrzymane dla próbek wprowadzonych w mieszaninach BGE:woda 1:9 v/v, ACN:woda 1:9 v/v, MeOH i BGE.



Rys. 29. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla BGE 22 dla próbek barwników wprowadzanych w: a) BGE:woda 1:9 v/v, b) ACN:woda 1:9 v/v, c) MeOH i d) BGE; przykładane napięcie + 30 kV, temperatura pomiaru 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50 μm i  $L_t$  100 cm.

Zastosowanie techniki spiętrzania normalnego (*normal stacking mode*) polegającej na wprowadzeniu próbki w rozcieńczonym elektrolicie podstawowym nie wpłynęło na wzrost intensywności sygnałów analitycznych dla barwników, a uzyskane piki były niesymetryczne (w szczególności piki pochodzące od barwników BWB i BWR, co można zaobserwować na rysunku Rys. 29a). Przyczyną braku zatężenia może być fakt, że nastrzykiwana próbka zajmowała mniej niż 2% objętości kapilary, a metoda zatężania analitów jest szczególnie przydatna przy wprowadzaniu do kapilary większej objętości próbki. W przypadku, stosowanych do nastrzyku próbki mieszanin ACN z wodą zaobserwowano, że wraz ze zwiększeniem zawartości ACN w próbce następuje zmniejszenie szerokości połówkowej pików i zwiększenie ich intensywności, wpływając jednak niekorzystnie na rozdzielanie barwników (rysunek 29b dla próbki w ACN:woda 1:9 v/v).



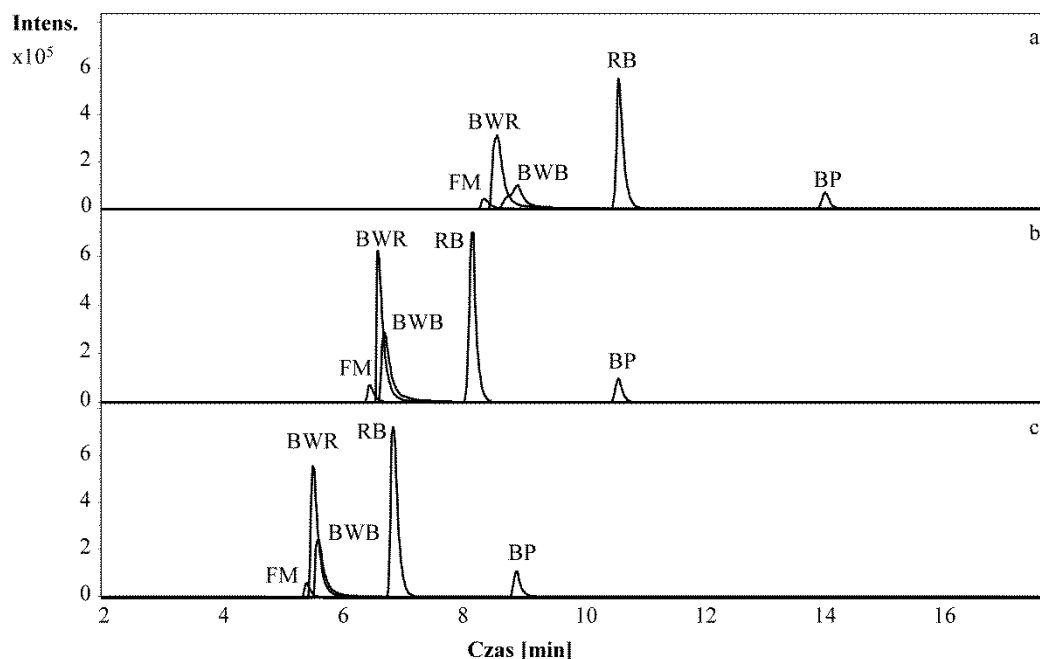
Najlepsze rezultaty pod względem kształtu uzyskanych pików i intensywności dla poszczególnych wzorców otrzymano dla próbek rozpuszczonych w MeOH i BGE (rysunki 29c i 29d). Zastosowanie MeOH do wprowadzenia składników próbki do kapilary może być jednak przyczyną szybkiego odparowywania próbki w czasie długiej serii pomiarów. W związku z powyższym, w następnym etapie badań sprawdzono zachowanie się próbek przygotowanych w metanolu i w elektrolicie podstawowym, w zależności od zaprogramowanej temperatury segmentu z próbkami. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na ostateczne wybranie składu roztworu próbki.

### **11.2.3. *Temperatura segmentu z próbkami i temperatura pomiaru***

Zbadano wpływ temperatury garażu z próbkami na roztwór wprowadzający próbkę do systemu CE (dla próbek rozpuszczonych w 20  $\mu$ l MeOH lub BGE). W tym celu, przeprowadzono rozdzielania elektroforetyczne mieszanin barwników przetrzymywanych w 10, 18 i 25°C po czasie 0, 2, 4, 6, 10, 14 i 18 h dla każdej z temperatur. Dla próbek rozpuszczonych w BGE możliwe było przeprowadzenie pomiarów maksymalnie po 4 h dla próbek w 18°C oraz po 18 h dla próbek w 10°C. W przypadku temperatury segmentu z próbkami 25°C wykonano jedynie pierwszy pomiar dla czasu „0”. Analogiczne rezultaty otrzymano dla mieszaniny barwników wprowadzanej w MeOH, niezależnie od temperatury garażu z próbkami. Przyczyną tego jest częściowe odparowanie roztworu próbki przed upływem 2 h, uniemożliwiające wprowadzenia próbki do kapilary. W rutynowych analizach, trwających kilka, a nawet kilkanaście godzin, wcześniejsze odparowanie próbki, może być przyczyną niepowodzenia eksperymentów. Ostatecznie do prowadzenia próbki do kapilary wybrano elektrolit podstawowy, a próbki przetrzymywano w 10°C.

W celu dobrania najlepszej temperatury pomiaru przeprowadzono analizy w 15, 25 i 35°C. Profile elektroforetyczne uzyskane w warunkach prowadzonego doświadczenia dla mieszaniny barwników zamieszczono na rysunku 30. Zaobserwowano znaczne zmniejszenie czasów migracji dla pomiarów w 35°C, w porównaniu z pomiarami w 15°C (czas migracji dla barwnika BP skrócił się z 14,0 do 8,9 min). Dodatkowo, dla rozdzieleni elektroforetycznych wykonanych w 15°C nastąpił spadek intensywności sygnałów i poszerzenie pików. Zarówno dla temperatury 15°C, jak i w 35°C konieczne było około 15 min odczekanie na uzyskanie pożądanej temperatury przez system do CE. Wyznaczono również wartości *CV* dla barwnika BP dla trzech pomiarów przeprowadzonych w 15, 25

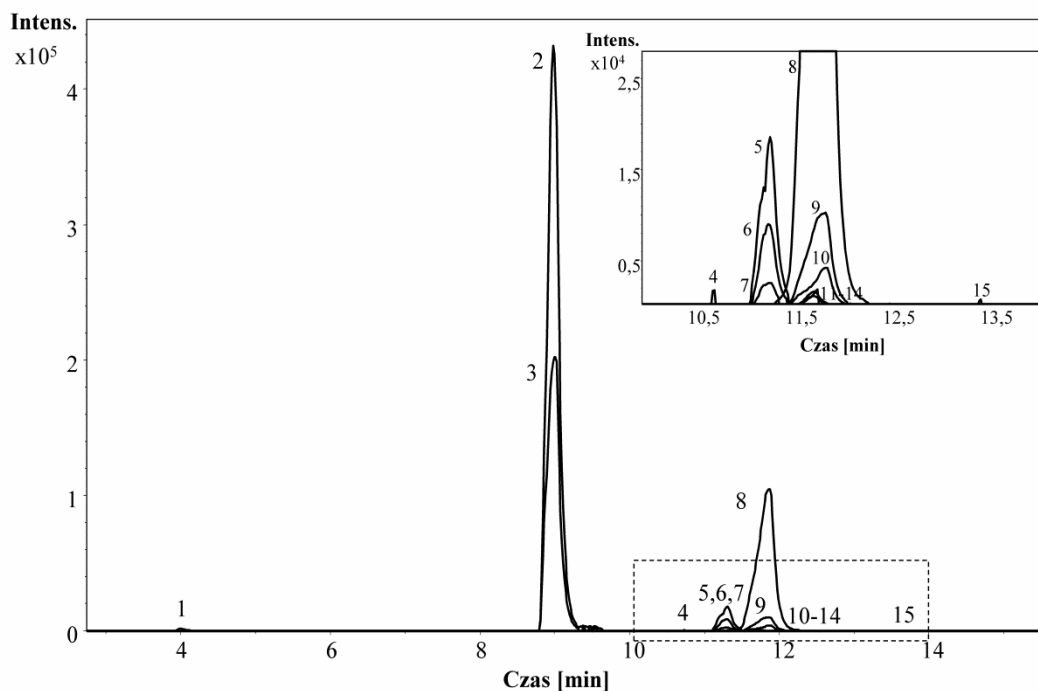
i 35°C, wynoszące kolejno: 0,30, 0,70 i 0,75% (pomimo najmniejszych czasów migracji). Ostatecznie, dla pomiarów prowadzonych w 25°C osiągnięto zadowalający kompromis pomiędzy czasem analizy, a powtarzalnością pomiarów.



Rys. 30. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla BGE 22 w temperaturze: a) 15°C, b) 25°C i c) 35°C dla próbek barwników wprowadzanych w BGE; przykładowe napięcie + 30 kV, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50  $\mu\text{m}$  i  $L_t$  100 cm.

### 11.3. Dobranie odczynnika do ekstrakcji składników atramentów drukarkowych z papieru

W następnym etapie podjęto próbę dobrania odczynnika umożliwiającego ekstrakcję składników atramentu drukarkowego z czarnych wydruków A14 (zgodnie z tabelą 11) z dużą wydajnością, pozwalającego na oznaczenie analitów w niewielkiej ilości pobranej próbki. W tym celu wybrano cztery ekstrahenty: mieszaninę pirydyny z wodą 1:1 v/v, MeOH, DMSO i wybrany elektrolit podstawowy. Otrzymane ekstrakty poddano analizie techniką CZE-MS. Przykładowy profil elektroforetycznych otrzymany dla próbki A14 wyekstrahowanej z wykorzystaniem DMSO zobrazowano na rysunku 31.

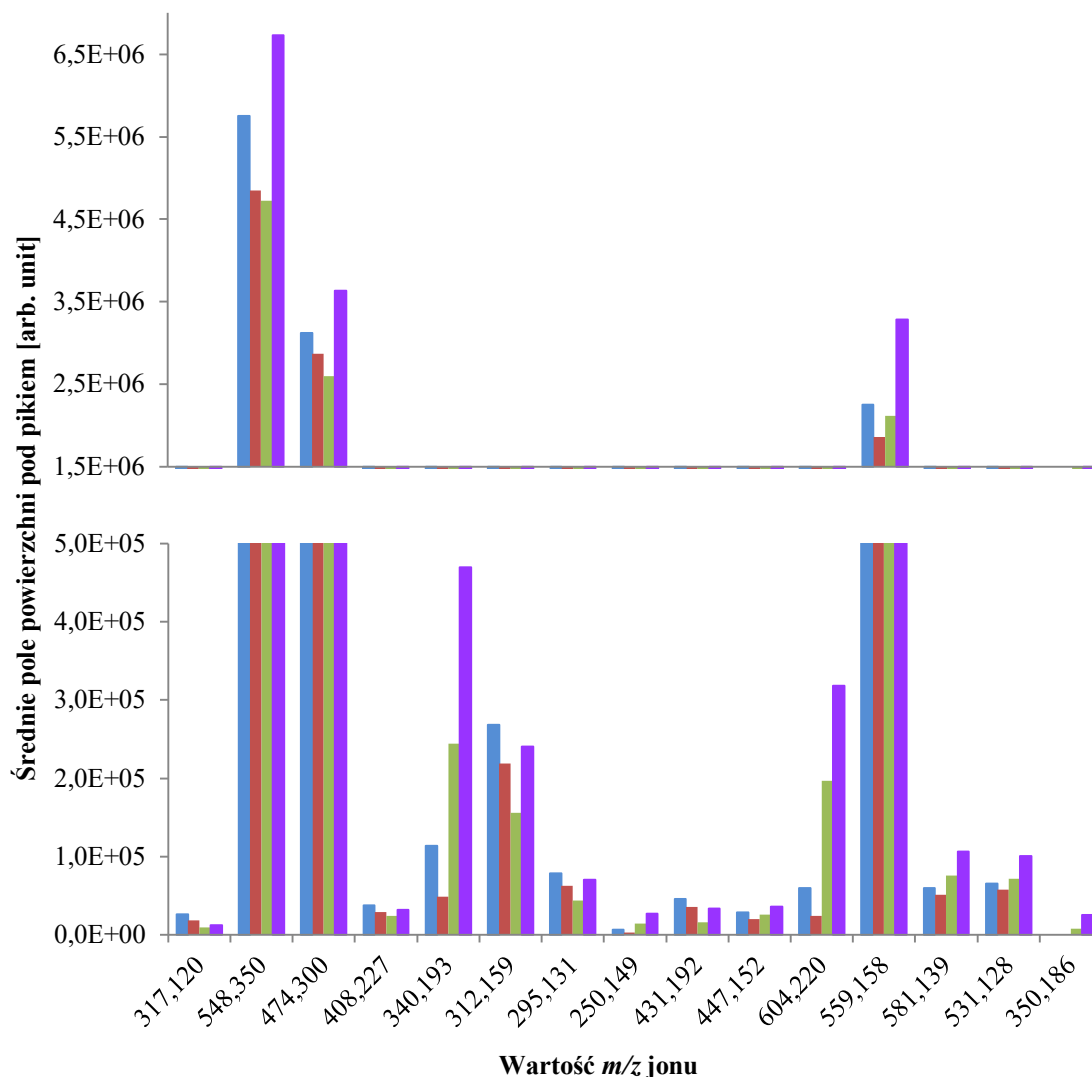


Rys. 31. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla próbki A14 wyekstrahowanej z użyciem DMSO; przykładane napięcie + 30 kV, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50  $\mu\text{m}$  i  $L_t$  100 cm; wartości  $m/z$  dla wyekstrahowanych składników: 1 – 317,120, 2 – 548,350, 3 – 474,300, 4 – 408,227, 5 – 340,193, 6 – 312,159, 7 – 295,131, 8 – 559,158, 9 – 604,220, 10 – 581,139, 11 – 447,152, 12 – 531,128, 13 – 250,169, 14 – 431,192, 15 – 350,186.

Czas migracji około 9 min jest charakterystyczny dla cząsteczek obojętnych. Analiza elektroforetyczna próbki A14 umożliwiła wykrycie bardzo dużej liczby nierozdzielonych cząsteczek obojętnych. Na tym etapie badań pod uwagę wzięto jedynie jony oznaczone na rysunku 31 jako 2 i 3. Na rysunku 32 zobrazowano średnie pola powierzchni analitów, w tym dwóch wybranych obojętnych analitów o wartościach  $m/z$ : 548,350 i 474,300, wyekstrahowanych z próbki A14 dla każdego z badanych ekstrahentów.

Każdy z odczynników / roztworów umożliwił ekstrakcję 12 substancji, analizowanych w postaci jonów i wielu analitów obojętnych. DMSO i BGE wyekstrahowały dodatkowy składnik próbki o wartości  $m/z$  równej 350,186. Większa liczba wyekstrahowanych składników zwiększa moc różnicującą opracowywanej metody. Pod względem ilościowym, porównując wyniki dla DMSO i BGE, większe pola powierzchni otrzymano stosując jako ekstrahent BGE. W przypadku zastosowania jako ekstrahenta DMSO konieczne było wcześniejsze odparowanie próbki przed analizą, co wydłużyło etap przygotowania próbki o około 15 min (w porównaniu do BGE). Z drugiej strony, DMSO został wybrany jako najlepszy ekstrahent w analizie ekstraktów z czarnych wydruków atramentowych z wykorzystaniem techniki MECC-DAD [113] i z uwagi na możliwość

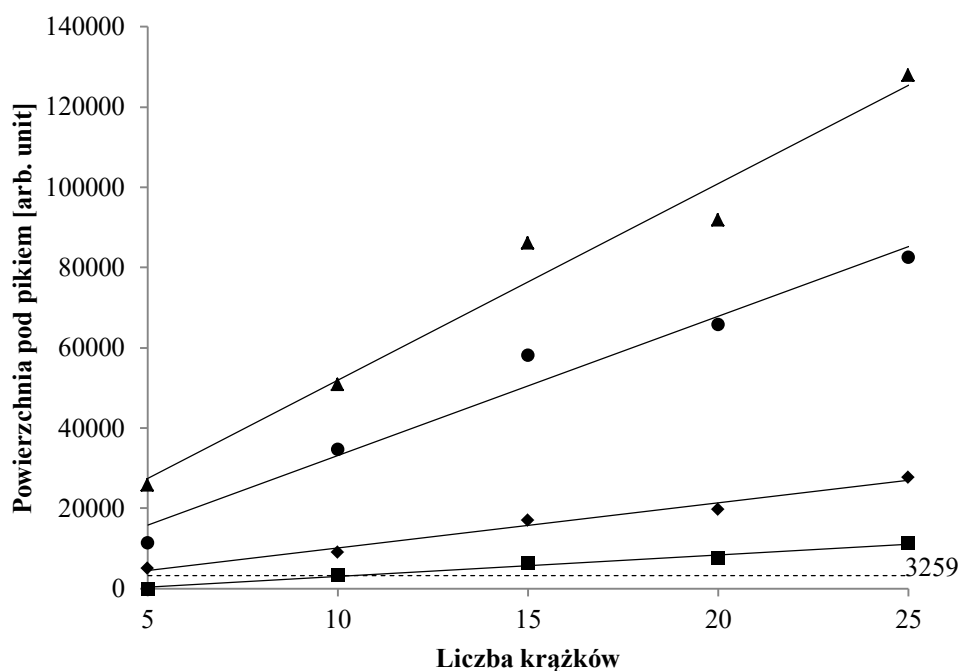
analizy próbki z wykorzystaniem dwóch metod badawczych CZE-MS i MECC-DAD, ostatecznie wybrano DMSO do dalszych badań.



Rys. 32. Średnie pola powierzchni dla substancji wyekstrahowanych z próbki A14 z wykorzystaniem: mieszaniny pirydyny z wodą 1:1 v/v, MeOH, DMSO, BGE.

#### 11.4. Wyznaczenie ilości próbki niezbędnej do analizy

Ilość próbki wymaganą do przeprowadzenia efektywnej ekstrakcji (liczbę krążków papierowych o średnicy 0,64 mm) wyznaczono monitorując zmianę pól powierzchni dla czterech wybranych związków wyekstrahowanych z próbki A14, o wartościach  $m/z$  równych: 340,193, 604,220, 531,128 i 408,227. Na rysunku 33 przedstawiono wykres zmiany pól powierzchni dla wybranych związków w funkcji liczby krążków.



Rys. 33. Zmiana pól powierzchni pod pikami dla wybranych związków wyekstrahowanych z próbki A14: ▲ –  $m/z = 340,193$ , ● –  $m/z = 604,220$ , ◆ –  $m/z = 531,128$ , ■ –  $m/z = 408,227$ .

Pola powierzchni wzrastały proporcjonalnie wraz ze wzrostem liczby krążków (5, 10, 15, 20 i 25) z różną czułością. Ekstrakcja przeprowadzona dla 10 krążków pozwoliła na uzyskanie intensywnych i symetrycznych pików dla monitorowanych związków. Mając na uwadze, że opracowywana metoda jest przeznaczona dla celów sądowych, gdzie wymagane jest jak najmniejsze zniszczenie badanego obiektu, ustalono, że 10 krążków o średnicy 0,64 mm wystarczy do przeprowadzenia procesu ekstrakcji. Wyznaczono również progową wartość pola powierzchni znaczących pików dla ekstrahowanych składników wydruków atramentowych równą 3259 arb. unit.

Liczba 10 krążków wybrana do badań została zweryfikowana w toku dalszych badań dla próbek: A1, A4, A12, A17 i A31, które potwierdziły obecność wszystkich składników próbki, o polach powierzchni większych niż wartość progowa, w porównaniu z ekstraktami z 25 krążków. Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono w tabeli 20. Jedynie dla próbki A4 zaobserwowano brak jednego ze składników w ekstraktach z 25 krążków, w porównaniu z ekstraktami z 10 krążków (składnik o  $m/z = 479,123$ ). Przyczyną tego mogło być przypadkowe zanieczyszczenie próbki A4 sporządzonej z 10 krążków.

Tabela 20. Składniki atramentów: A1, A4, A12, A17 i A31 wyekstrahowane z wykorzystaniem DMSO dla próbek sporządzonych z 10 i 25 krążków

Próbka	Wartości <i>m/z</i> dla składników próbki wyekstrahowanych z:	
	10 krążków	25 krążków
A1	508,384 <sup>a</sup> , 592,381, 562,369	508,382 <sup>a</sup> , 592,383, 562,369
A4	508,385 <sup>a</sup> , 656,141, 678,125, 479,123	508,386 <sup>a</sup> , 656,144, 678,127
A12	508,384 <sup>a</sup>	508,384 <sup>a</sup>
A17	548,350 <sup>a</sup> , 559,160, 581,141, 604,220, 531,128, 506,959, 508,959	548,351 <sup>a</sup> , 559,161, 581,141, 604,220, 531,130, 506,960, 508,960
A31	476,306 <sup>a</sup>	476,307 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> wybrany obojętny składnik ekstraktu

Do wycinania próbek zastosowano także płasko zakończone igły o i.d.: 0,47 i 0,38 mm, pozostawiające mniej widoczne ślady na wydruku atramentowym. W tych przypadkach liczba niezbędnych do analizy krążków okazała się jednak większa i wynosiła odpowiednio 18 i 28 krążków. Zweryfikowano również ilość dodawanego DMSO. Dla 5 µl ekstrahenta możliwe było oddzielenie 72,7% ekstraktu od papieru ( $CV = 4,3\%$ , dla 5 próbek). Dodatek 10 µl DMSO umożliwił oddzielenie aż 83,7% ekstraktu ( $CV = 5,6\%$ , dla 5 próbek). Potwierdziło to konieczność stosowania większej objętości ekstrahenta, wydłużając w niewielkim stopniu czas odparowywania DMSO.

Sprawdzono dwa dodatkowe parametry aparaturowe mające wpływ na ilość próbki wprowadzanej do aparatu: przykładane ciśnienie i czas hydrodynamicznego nastrzyku próbki. Testowano pięć wariantów nastrzyku: 0,4 psi przez 4 i 10 s, 1,0 psi przez 4 i 10 s i 0,7 psi przez 7 s. Dla nastrzyków pod większym ciśnieniem zaobserwowano silne poszerzenie pików, podczas gdy mniejszą powtarzalność powierzchni pod pikami otrzymano dla krótszych czasów nastrzyku próbek (wartość  $CV$  od 29 do 86% dla 0,4 psi i 4 s oraz od 12 do 27% dla 1 psi i 4 s, w zależności od monitorowanego jonu). Wprowadzenie próbki pod ciśnieniem 0,7 psi przez 7 s pozwoliło na uzyskanie mniej poszerzonych pików i większej powtarzalności pól powierzchni składników atramentów (wartości  $CV$  dla trzech pomiarów były w zakresie 0,8 – 18,3%, w zależności od związku).

### 11.5. Sprawdzenie opracowanej metody analitycznej

Opracowaną metodę badania ekstraktów atramentów drukarkowych z papieru z wykorzystaniem techniki CZE-MS w trybie jonizacji pozytywnej sprawdzono dla ekstraktów z wybranego czarno-białego wydruku atramentowego sporządzonego na drukarce marki Hewlett-Packard Business Inkjet 1200 (próbka A14). Podczas badań

wykorzystano 1 arkusz wydruku atramentowego, postępowano zgodnie z tą samą procedurą przygotowania próbki oraz zastosowano tą samą aparaturę i te same odczynniki. Na wstępie badań ustalono, że miejsce pobrania próbki (z brzegu czy ze środka wydruku), nie ma wpływu na skład jakościowy badanych ekstraktów.

Zadaniem opracowanej metody jest analiza jakościowa (na podstawie czasów migracji oraz widm masowych) składników badanych atramentów drukarkowych. Z tego względu, zaplanowane badania obejmowały przede wszystkim określenie powtarzalności i odtwarzalności czasów migracji składników ekstraktu wybranego atramentu. Z uwagi na fakt, że skład badanych atramentów jest tajemnicą producenta i nie ma materiałów odniesienia dla atramentów drukarkowych, zbadanie dokładności metody nie było możliwe.

W pierwszym etapie wyznaczono błąd przypadkowy dla wartości  $m/z$ . W tym celu, próbkę A14 analizowano przez pięć dni po 5 pomiarów każdego dnia (25 pomiarów) w tych samych warunkach metody CZE-MS. Wartość odchylenia standardowego dla pięciu pomiarów w każdym dniu wyznaczono dla analitu 2 (rysunek 31). Największa wartość z pięciu dni pomiarowych, równa 0,003, została ustalona jako wartość graniczna podobieństwa / różnicy wartości  $m/z$ .

W celu wyznaczenia powtarzalności i odtwarzalności czasów migracji wybrano 6 związków pochodzących z ekstraktu próbki A14 o stosunku  $m/z$  równym ( $\pm 0,003$ ): 317,120, 548,350, 312,159 i 559,158 (składniki atramentu), a także 350,895 i 539,105 (składniki papieru). W ramach przeprowadzonych pomiarów wyznaczono powtarzalność czasów migracji: nastryku próbki (5 pomiarów dla jednej próbki), próbkowania (5 pomiarów dla 5 próbek z tego samego ekstraktu) i ekstrakcji (5 pomiarów dla 5 niezależnie przygotowanych ekstraktów). Oceniono również odtwarzalność: próbkowania (25 pomiarów przeprowadzonych w ciągu 5 dni dla 5 próbek każdego dnia z jednego ekstraktu), zmiany analityka (10 pomiarów przeprowadzonych w ciągu 2 dni przez 2 analityków dla 5 niezależnie sporządzanych ekstraktów przez każdego z analityków) i zmiany kapilary (10 pomiarów przeprowadzonych w ciągu dwóch dni na dwóch kapilarach z różnych serii dla 5 próbek pochodzących z jednego ekstraktu dla każdej kapilary). Otrzymane wyniki badań zamieszczono w tabeli 21.

Tabela 21. Precyzja ( $CV$ ) metody, wyznaczona jako powtarzalność (próbkiowania, ekstrakcji, nastrzyku) i odtwarzalność (próbkiowania, zmiany analityka i kapilary) czasów migracji ( $t_{sr}$ ) i względnych czasów migracji, względem składnika papieru o  $m/z = 350,895$  ( $t_{wP}$ )

Analiza	Liczba pomiarów	Parametr	Wartości $m/z$					
			317,120	350,895	548,350	312,159	559,158	539,105
powtarzalność próbkiowania	5	$t_{sr}$ [min]	4,21	4,93	9,74	12,54	13,39	25,54
		$CV$ [%]	1,03	2,12	0,99	0,73	0,68	0,84
		$t_{wP}$	0,86	1,00	1,98	2,55	2,72	5,16
		$CV$ [%]	1,09	–	1,01	0,73	0,57	0,19
powtarzalność ekstrakcji	5	$t_{sr}$ [min]	4,15	5,03	9,55	12,26	13,04	24,52
		$CV$ [%]	0,36	4,17	2,25	2,04	2,33	3,28
		$t_{wP}$	0,82	1,00	1,90	2,44	2,59	4,88
		$CV$ [%]	2,37	–	1,55	1,65	2,04	3,23
powtarzalność nastrzyku	5	$t_{sr}$ [min]	4,23	5,23	9,50	12,38	13,22	25,61
		$CV$ [%]	1,19	2,93	0,14	0,32	0,34	0,23
		$t_{wP}$	0,81	1,00	1,82	2,37	2,53	4,81
		$CV$ [%]	0,72	–	1,23	1,00	1,18	1,17
odtwarzalność próbkiowania	25	$t_{sr}$ [min]	4,23	5,01	9,79	12,70	13,49	26,11
		$CV$ [%]	1,31	2,17	2,48	2,73	2,98	5,27
		$t_{wP}$	0,84	1,00	1,95	2,53	2,69	5,19
		$CV$ [%]	2,13	–	3,25	2,96	3,33	4,06
odtwarzalność zmiany analityka	10	$t_{sr}$ [min]	4,21	5,10	9,68	12,51	13,28	25,50
		$CV$ [%]	1,17	4,61	2,77	3,33	3,13	5,83
		$t_{wP}$	0,84	1,00	1,91	2,53	2,63	5,23
		$CV$ [%]	3,23	–	3,34	2,63	2,86	2,68
odtwarzalność zmiany kapilary	10	$t_{sr}$ [min]	4,19	4,93	9,62	12,70	13,11	24,68
		$CV$ [%]	2,23	3,33	4,34	3,60	6,58	11,96
		$t_{wP}$	0,85	1,00	1,95	2,58	2,66	5,00
		$CV$ [%]	2,53	–	2,58	2,43	2,64	6,92



Precyzja oszacowana na podstawie bezwzględnych wartości czasów migracji była zadowalająca. Wyniki potwierdzają występowanie niewielkich zmian w czasach migracji poszczególnych składników ekstraktów. Zaobserwowano wzrost wartości  $CV$  wraz ze wzrostem czasów migracji związków, a także obniżeniem intensywności sygnałów (np. dla związku o  $m/z = 317,120$ ). W przypadku powtarzalności ekstrakcji otrzymano wartości  $CV$  rzędu 2 – 3% (wyjątek – związek o  $m/z 317,120$ ). Przyczyną tego może być fakt, że dla poszczególnych procesów ekstrakcyjnych, skład próbki może się różnić, co ma wpływ na uzyskiwane czasy migracji poszczególnych składników. Prowadzenie kilku pomiarów dla jednego ekstraktu znacznie poprawia precyzję metody ( $CV < 1\%$ ). Odtwarzalność próbkowania i zmiany analytyka również była satysfakcjonująca (w większości przypadków  $CV < 5\%$ ). Wpływ zastosowania kapilar z różnych serii i na różnym etapie zużycia (nowa kapilara i kapilara po 30 dniach pomiarów) na czasy migracji pików był znacznie silniejszy (wartość  $CV$  przekraczała 11% dla najwolniej migrującego składnika ekstraktu). Dla kapilary pracującej dłużej zaobserwowano spadek przepływu EOF, czego skutkiem było wydłużenie czasów migracji. Ten czynnik powinien być wzięty pod uwagę, w przypadku porównywania wyników pomiarów wykonanych na różnych kapilarach.

W celu poprawy ogólnej precyzji metody, wyznaczono względne czasy migracji ( $t_{wP}$ ) składników ekstraktu zgodnie ze wzorem 9, gdzie  $t_{sr}$  to średni czas migracji, a  $t_{IS}$  to czas migracji dla jednego ze składników ekstraktu – składnika papieru o wartości  $m/z$  równej 350,895. Rezultaty obliczeń przedstawiono również w tabeli 21.

$$t_{wP} = \frac{t_{sr}}{t_{IS}} \quad (9)$$

W zależności od rodzaju analizy i czasu migracji poszczególnych związków zastosowanie składnika papieru jako wzorca wewnętrznego w różny sposób wpłynęło na precyzję opracowanej metody. Nie odnotowano istotnych różnic w precyzji metody, wyrażonej jako powtarzalność próbkowania, ekstrakcji i nastrzyku. Dla analiz przeprowadzonych przez różnych analytyków i za pomocą różnych kapilar zaobserwowano jednak silną redukcję wartości  $CV$  ( $CV$  w zakresie 1,17 – 5,83% ( $t_{sr}$ ) i 2,63 – 3,34% ( $t_{wP}$ ) dla odtwarzalności zmiany analytyka oraz 2,23 – 11,96% ( $t_{sr}$ ) i 2,43 – 6,92% ( $t_{wP}$ ) dla odtwarzalności kapilary). Maksymalna wartość odchylenia standardowego dla pomiarów przeprowadzonych na różnych kapilarach dla względnych czasów migracji wyniosła 0,3.

Wartość tę ustalono jako wartość graniczną podobieństwa / różnicy względnych czasów migracji, względem składnika papieru.

Dla porównania, wykonano także pomiary ze wzorcem wewnętrznym dodawanym do próbki. Jako wzorec wewnętrzny wybrano barwnik BP, który występuje w postaci symetrycznego piku przy czasie około 11 min. Dobrano stężenie barwnika BP – 5 µg/ml. Dla próbek pobranych z jednego ekstraktu, przez jednego analityka i pomiarów wykonanych na jednej kapilarze w ciągu jednego dnia zbadano 3 sposoby dodatku wzorca wewnętrznego: bezpośrednio do próbki oraz wprowadzenie wzorca przed i po wprowadzeniu próbki (po 5 pomiarów dla każdego sposobu). Dla poszczególnych wersji wprowadzenia standardu wewnętrznego wyznaczono względne czasy migracji. Otrzymane wyniki badań, zamieszczone w tabeli 22, pokazują, iż jedynie dla sposobu wprowadzania wzorca przed wprowadzeniem próbki uzyskano poprawę współczynnika zmienności dla każdego z badanych związków. Ostatecznie ten sposób uznano za najlepszy.

Wyznaczono precyzję metody, jako powtarzalność (próbki, ekstrakcji, nastrzyku) i odtwarzalność (próbki i zmiany kapilary) względnych czasów migracji, względem barwnika BP ( $t_{wBP}$ ). Wyniki przedstawionych badań zamieszczono w tabeli 23.

Powtarzalność wyników dla względnych czasów migracji generalnie była poniżej 1%. Odtwarzalność próbkowania zmieniała się w zakresie od 0,29 do 3,53% (dla porównania, dla bezwzględnych wartości czasów migracji, wartości  $CV$  wynosiły od 1,31 do 5,27%). Analogicznie, jak dla czasów migracji względem składnika papieru, największą zmianę współczynników zmienności zaobserwowano dla pomiarów przeprowadzonych przy użyciu różnych kapilar. Wartość  $CV$  dla najwolniej migrującego składnika ekstraktu była mniejsza od 6% (wartość odchylenia standardowego wynosiła 0,1).

Ustalono ostatecznie, że dla pomiarów prowadzonych przez jednego analityka na jednej kapilarze w ciągu jednego dnia precyzja metody bez użycia wzorca wewnętrznego jest zadowalająca i nie ma potrzeby wyznaczania względnych czasów migracji. W przypadku porównywania wyników pochodzących z różnych dni, uzyskanych na różnych kapilarach i przez różnych analityków konieczne może być wyliczenie względnych czasów migracji (względem barwnika BP lub jednego ze składników papieru jako wzorca wewnętrznego), pod warunkiem, że składnik ten występuje w badanych ekstraktach. Nie zaobserwowano bowiem istotnych różnic, we wpływie wzorców na precyzję metody dla wskazanych analiz. Zaletą zastosowania składnika papieru jako wzorca wewnętrznego jest brak potrzeby wprowadzania dodatkowej substancji do kapilary.

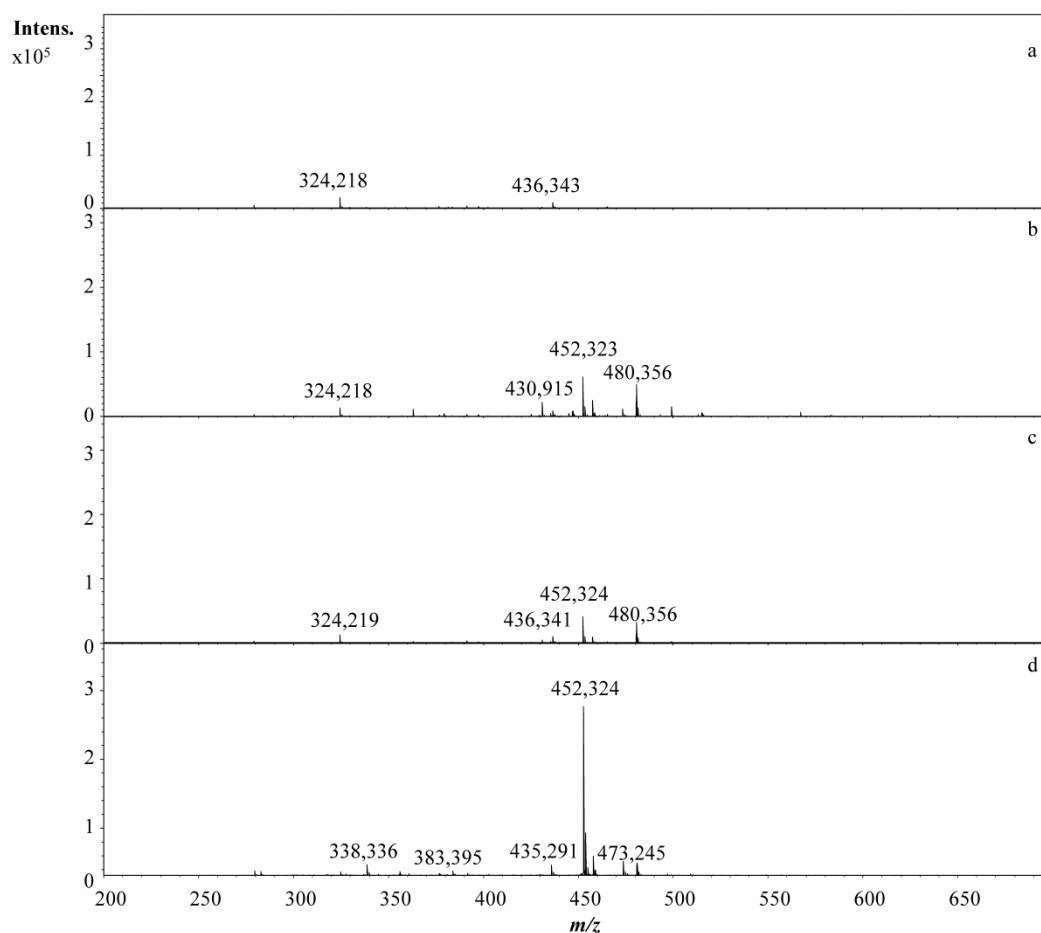
Tabela 22. Precyzja ( $CV$ ) metody, wyznaczona jako powtarzalność różnego rodzaju wprowadzenia wzorca, względem barwnika BP ( $t_{wBP}$ )

Sposób dodatku wzorca wewnętrznego	Parametr	Wartości $m/z$					
		317,120	350,895	548,350	312,159	559,158	539,105
wzorzec dodawany do próbki	$t_{wBP}$	0,35	0,41	0,77	1,03	1,01	1,61
	$CV$ [%]	1,41	1,41	1,35	1,78	0,76	2,61
wzorzec wprowadzany przed próbą	$t_{wBP}$	0,36	0,42	0,78	1,02	1,02	1,71
	$CV$ [%]	0,86	1,09	0,16	0,25	0,12	0,58
wzorzec wprowadzany po próbie	$t_{wBP}$	0,34	0,40	0,78	1,04	0,99	1,59
	$CV$ [%]	1,95	1,11	1,42	0,55	0,02	2,22

Tabela 23. Precyzja ( $CV$ ) metody, wyznaczona jako powtarzalność (próbki, ekstrakcji, nastrzyku) i odtwarzalność (próbki, zmiany kapilary) względnych czasów migracji, względem barwnika BP ( $t_{wBP}$ )

Analiza	Liczba pomiarów	Parametr	Wartości $m/z$					
			317,120	350,895	548,350	312,159	559,158	539,105
powtarzalność próbkowania	5	$t_{wBP}$	0,36	0,43	0,78	1,02	1,02	1,71
		$CV$ [%]	0,86	1,10	0,16	0,25	0,12	0,58
powtarzalność ekstrakcji	5	$t_{wBP}$	0,37	0,43	0,79	1,02	1,02	1,65
		$CV$ [%]	0,60	0,12	0,49	0,29	0,28	1,02
powtarzalność nastrzyku	5	$t_{wBP}$	0,35	0,40	0,77	1,02	1,02	1,78
		$CV$ [%]	0,50	0,09	0,04	0,22	0,07	0,11
odtwarzalność próbkowania	25	$t_{wBP}$	0,36	0,43	0,78	1,03	1,02	1,67
		$CV$ [%]	3,04	3,53	1,57	1,49	0,29	3,08
odtwarzalność zmiany kapilary	10	$t_{wBP}$	0,36	0,43	0,78	1,04	1,02	1,69
		$CV$ [%]	2,92	5,44	2,27	1,96	0,34	5,83

Przeprowadzono także badania mające na celu sprawdzenie stabilności elektrolitu podstawowego. W tym celu, tą samą próbkę analizowano opracowaną metodą CZE-MS wykorzystując elektrolit podstawowy po 1 dniu, 3 dniach, 2 tygodniach, 4 tygodniach, 5 tygodniach i 3 miesiącach od momentu przygotowania. Na rysunku 34 przedstawiono widma MS dla elektrolitu: 1-dniowego, 3-dniowego, 4-tygodniowego i 3-miesięcznego. Nie wykazano występowania istotnych różnic w czasach migracji monitorowanych składników próbki A14 i w powtarzalności czasów migracji pomiędzy pomiarami przeprowadzonymi dla BGE 1- i 3-dniowego oraz 2-, 4- i 5-tygodniowego. Po upływie 3 miesięcy zauważono istotną zmianę składu BGE, co objawiło się znacznym wydłużeniem czasów migracji, a także występowaniem bardzo intensywnego, niezidentyfikowanego składnika o stosunku  $m/z$  równym 452,324, nieobecnego w świeżo sporządzonym buforze. Z tego względu zalecana jest praca ze świeżo sporządzonym elektrolitem, nie starszym niż około jeden miesiąc.



Rys. 34. Widma masowe: a) 1-dniowego, b) 3-dniowego, c) 4-tygodniowego i d) 3-miesięcznego elektrolitu podstawowego.

Ostatnim elementem, który podlegał sprawdzeniu była weryfikacja składu jakościowego (pod względem liczby istotnych składników) próbek pobranych z wydruków A14 sporządzonych w formie czarnych prostokątów i tekstu. Poza niewielkim obniżeniem intensywności sygnałów dla niektórych składników próbki A14 sporządzonej w formie tekstu, uzyskane wyniki wykazały brak różnic jakościowych dla analizowanych próbek.

## 11.6. Podsumowanie

Opracowano i sprawdzono metodę badania ekstraktów atramentów drukarkowych z papieru z wykorzystaniem sprzężenia techniki elektroforezy kapilarnej ze spektrometrem mas z jonizacją typu ESI i analizatorem czasu przelotu TOF (CZE-ESI-TOF-MS). Parametry aparaturowe i warunki rozdzielania opracowanej metody podsumowano w tabeli 24.

Tabela 24. Parametry aparaturowe i warunki rozdzielania metody CZE-ESI-TOF-MS badania ekstraktów atramentów drukarkowych

<b>CZE</b>	
BGE	mieszanina ACN:woda 1:3 v/v, zawierająca 5 mmol/l etanianu amonu i 0,01% v/v kwasu etanowego
kapilara	kapilara ze stopionej krzemionki pokryta warstwą poliimidu, 50 µm i.d., 375 µm o.d., 100 cm $L_t$
rozdzielenie	napięcie +30 kV, temperatura 25°C
temperatura segmentu z próbkami	10°C
nastrzyk	hydrodynamiczny, 0,7 psi, 7 s
<b>MS</b>	
źródło jonów	elektrozpylenie, jonizacja pozytywna
płyn osłonowy	mieszanina propan-2-ol:woda 1:1 v/v, zawierająca 0,2% v/v kwasu metanowego; prędkość przepływu 3 µl/min
gaz rozpylający	N <sub>2</sub> , 0,4 bar
gaz osuszający	N <sub>2</sub> , 4 l/min, 180°C
Napięcie kapilary	4500 V
<b>Próbka atramentu</b>	
ilość próbek	10 krążków papierowych, każdy o średnicy 0,64 mm
ekstrahent	DMSO, 10 µl
proces ekstrakcji	15 min w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej, odparowanie DMSO w strumieniu N <sub>2</sub> w temperaturze 60°C
roztwór do nastrzyku	BGE
odwirowanie próbek	14800 obr./min przez 5 min

Wyznaczone jakościowe parametry sprawdzające opracowaną metodę CZE-MS były zadowalające. Dla pomiarów przeprowadzonych w różnych dniach, z wykorzystaniem różnych kapilar (lub na różnych stopniach zużycia) konieczne było zastosowanie wzorca wewnętrznego: barwnika BP bądź składnika papieru ekstrahowanego razem ze składnikami badanych atramentów. W przypadku stosowania składnika papieru jako wzorca wewnętrznego nie ma potrzeby wprowadzenia dodatkowej substancji do kapilary. Z drugiej strony, eksperci sądowi powinni być świadomi, że w badanych ekstraktach mogą występować dodatkowe składniki, nie pochodzące od atramentów drukarkowych.

Przedstawione badania stanowią uzupełnienie etapu nieniszczącej ekspertyzy dokumentów w opracowywanej kompleksowej metodyce badania czarnych atramentów drukarkowych. Podstawowym wymogiem wobec metod wykorzystywanych w kryminalistycznych badaniach dokumentów jest możliwie jak najmniejsze zniszczenie obiektu badań. Metoda CZE-MS spełnia ten warunek (badana próbka to zaledwie 10 krążków o średnicy 0,64 mm, co stanowi około 3-ch liter z wydruku tekstu w standardowym rozmiarze) i może być z powodzeniem wykorzystywana w analizie atramentów drukarkowych. Efektywność rozdzielania techniki CE połączona z możliwością identyfikacji składników i dużą czułością techniki MS oferuje duży potencjał analizy porównawczej atramentów drukarkowych dla celów sądowych.

Wyniki badań zaprezentowanych w rozdziale 11 niniejszej pracy, zawarto w artykule naukowym [172].

## 12. BADANIE PRÓBEK RZECZYWISTYCH

### 12.1. Wstępne badania wydruków atramentowych

Wstępnym badaniom poddano 57 próbek wydruków atramentowych (próbki zebrane w tabelach 11 i 12, poza próbką B1). Przeprowadzono obserwację mikroskopową analizowanych wydruków. Na rysunku 35 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe dla przykładowych próbek.



Rys. 35. Mikroskopowe obrazy fragmentów wydruków: a) A1, b) A23, c) A13, d) A14, e) A26 i f) B2.

Wykazano występowanie dwóch technologii druku czarnego: z wykorzystaniem jedynie czarnych atramentów (próbki A1 i A23 na rysunkach 35a i 35b) i z zastosowaniem

dotatkowego kolorowego podkładu (próbki na rysunkach 35c-f). Zaobserwowano również odmienny obraz wydruku dla próbki B2 (rysunek 35f), dla którego atrament znacznie bardziej wniknął w podłoże papierowe w porównaniu z pozostałymi próbkami. Przyczyną tego może być wykorzystanie do druku barwników zamiast tak popularnego pigmentu – sadzy technicznej, co może wynikać z użycia do wydruku próbki B2 zamiennika czarnego atramentu, zamiast oryginalnego atramentu.

W kolejnym etapie wykonano obserwację próbek czarnych i kolorowych wydruków w świetle podczerwonym (nie dla wszystkich próbek dysponowano kolorowym wydrukiem). Wyniki obserwacji zamieszczono w tabeli 25 (znakiem „+” oznaczono wydruki, które obserwowano w IR, znakiem „-” wydruki niewidoczne w IR).

Tabela 25. Wyniki obserwacji wydruków atramentowych w świetle IR

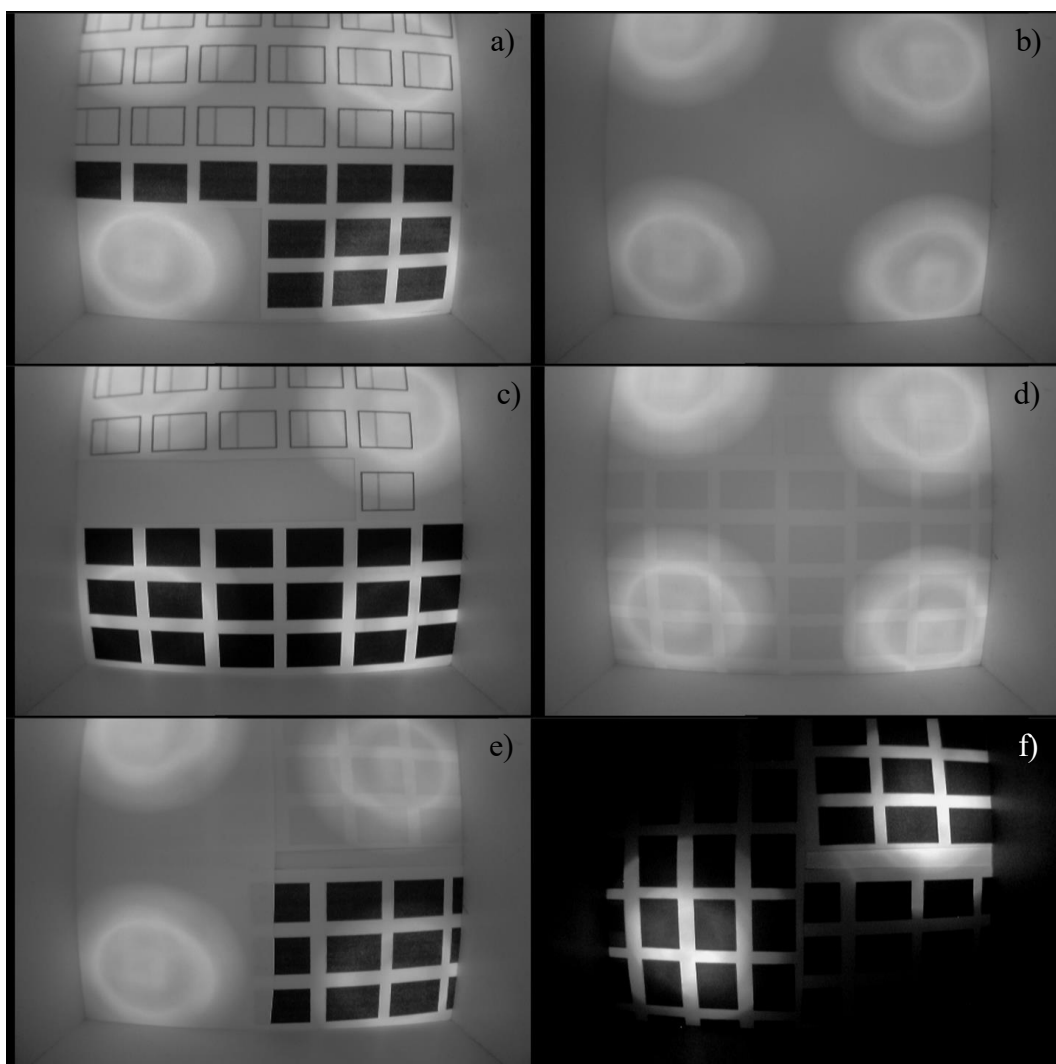
<b>Próbki</b>	<b>Czarny wydruk</b>	<b>Kolorowy wydruk (ciemne kolory)</b>
A1, A2, A12, A14, A15, A17, A18, A19, A27, A28, A30, A32	+	+
A3, A10, A11, A13, A16, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A29	+	bw <sup>a</sup>
A4	-	-
A5, A6, A7, A8, A9, A31	+	-
B2	-	-
B3	+	bw
B4, B5, B6	+	+
C1, C2	+	+
D1	-	bw
D2, D3, D4, D9	-	-
D5	+/-	-
D6, D12	+	-
D7, D8, D10, D11	+	+
E1	-	-
E2, E3, E4, E5, E6	+	bw

<sup>a</sup> bw – brak kolorowego wydruku

Na rysunku 36 przedstawiono obrazy wybranych próbek w świetle IR i UV. Wszystkie próbki czarnych wydruków sporządzone z wykorzystaniem oryginalnych atramentów drukarkowych, z wyjątkiem próbki A4, absorbowały światło z zakresu IR, co może wskazywać, że do ich sporządzenia wykorzystano jako substancje barwiące pigmenty bądź mieszaniny pigmentów i barwników (np. próbka A17 na rysunku 36a). Na



niektórych kolorowych wydrukach obserwowano obraz w miejscu występowania ciemnych kolorów (rysunki 36a i 36c), wybrane modele drukarek stosują bowiem podkład z czarnego atramentu do uzyskania ciemnych kolorów. Żaden z kolorowych wydruków A4 – A9, sporządzonych na drukarkach wyposażonych w oryginalne atramenty marki Canon, nie absorbował promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni.



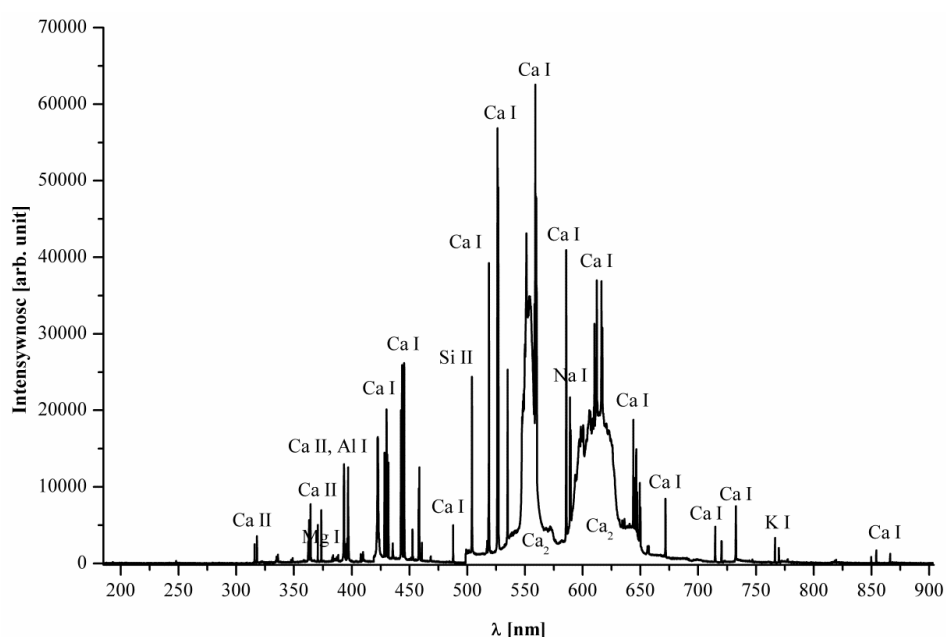
Rys. 36. Zdjęcia fragmentów wydruków w świetle IR dla próbek: a) A17, b) B2, c) B5, d) D5, e) B2, B5, D5 i w świetle UV dla próbek: f) B2, B5 i D5.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wstępne podzielenie badanych próbek czarnych wydruków na trzy grupy: próbki absorbujące promieniowania IR (48 wydruków), próbki nie absorbujące promieniowania IR (4 wydruki) i próbka wykazująca częściową absorpcję promieniowania IR (próbka D5, rysunek 36d).

## 12.2. Zastosowanie metody LIBS do badania wydruków atramentowych

### 12.2.1. Analiza papieru

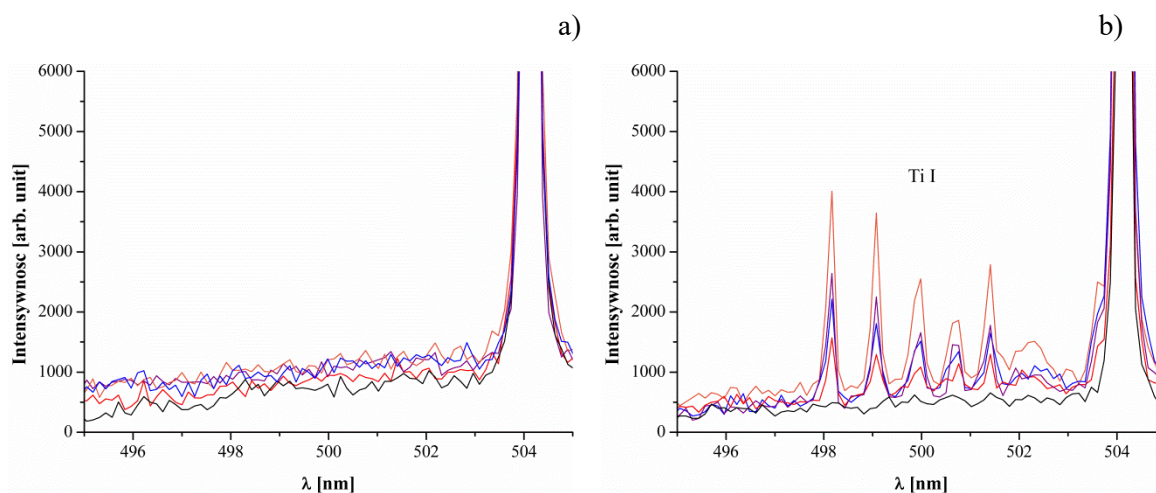
Zarejestrowano widma emisyjne dla 5 papierów różnych typów, pochodzących od dwóch producentów w dobranych warunkach metody LIBS. Widmo dla przykładowego papieru Polspeed w zakresie 185 – 904 nm (dla 6 kanałów spektrometru) przedstawiono na rysunku 37.



Rys. 37. Widmo emisyjne papieru Polspeed otrzymane metodą LIBS w zakresie 185 – 904 nm.

Widma otrzymane dla badanych papierów były bardzo bogate, zawierały linie emisyjne od obojętnych atomów (I), pojedynczo zjonizowanych jonów (II) i dwuatomowych cząsteczek. W zakresach 255 – 416 nm i 496 – 723 nm (3 kanały spektrometru) na widmach wszystkich papierów ujawniono występowanie wapnia, glinu, magnezu, sodu i krzemu. Dodatkowo, dla pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem aparatury wyposażonej w 6 kanałów zaobserwowano linie pochodzące od potasu. Linie emisyjne tytanu wykazano jedynie dla papierów: Polspeed, Pollux, Rey i Presentation. Dla wskazanych podłoży papierowych obecność linii tytanu zależała od miejsca pomiaru, potwierdzając tym samym, że tytan jest nierównomiernie rozłożony na kartce papieru (w takiej sytuacji należy zachować szczególną ostrożność, gdy obecność Ti nie zostaje lub zostaje stwierdzona). Widma LIBS w zakresie 495 – 505 nm obrazujące brak linii

pochodzących od Ti dla papieru Poljet i nierównomierne rozłożenie Ti dla papieru Pollux przedstawiono na rysunku 38.



Rys. 38. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS dla papierów: a) Poljet i b) Pollux w zakresie: 495 – 505 nm dla serii 5 pomiarów.

Występowanie linii emisyjnych pochodzących od Ca i Ti w badanych papierach może być przypisane wypełniaczowi  $\text{CaCO}_3$  i białemu pigmentowi  $\text{TiO}_2$ , z kolei Al i Si mogą pochodzić z kaolinu, a Mg i Si – z talku. Dla wszystkich rodzajów badanych papierów stwierdzono emisje dwuatomowych cząstek CN w zakresie 382 – 389 nm i  $\text{Ca}_2$  w zakresach 545 – 558 nm i 592 – 613 nm.

Do dalszych badań wydruków atramentowych wybrano papier Polspeed. Zbadano zmienność składu pierwiastkowego w obrębie 5 kartek pochodzących z 1 ryzy wybranego papieru. Nie wykazano żadnych różnic jakościowych, co znacznie ułatwiło analizę widm emisyjnych próbek atramentów naniesionych w postaci linii druku na różne kartki papieru Polspeed.

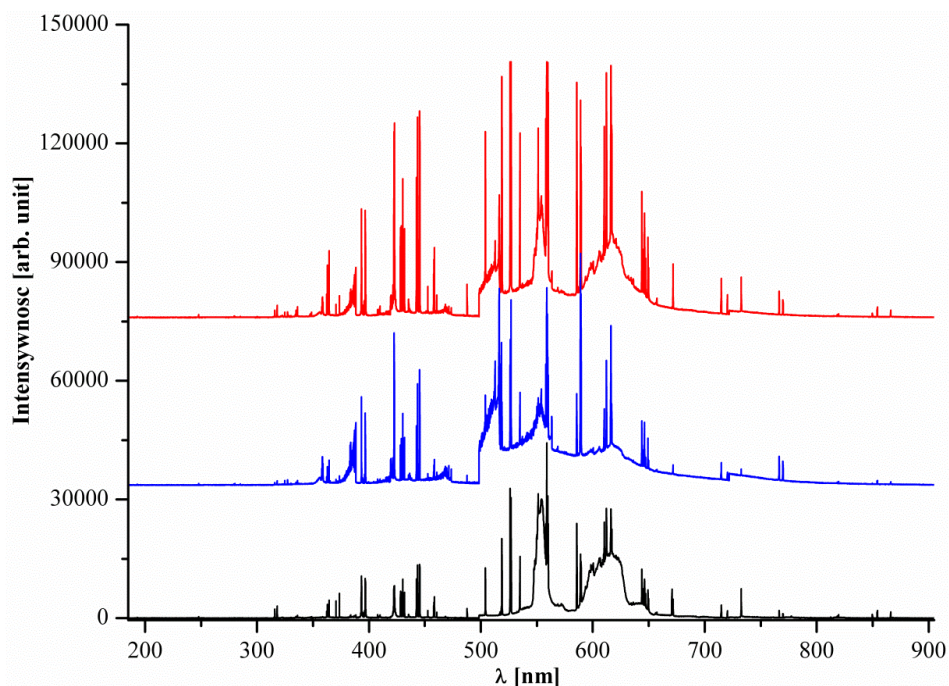
W celu wyeliminowania wpływu widma papieru na widma emisyjne badanych próbek, wyszukiwano linie emisyjne różnicujące (pochodzące wyłącznie od składników atramentów) w zakresach długości fali względnie wolnych od emisji składników papieru (z pominięciem zakresów 530 – 560 i 600 – 660 nm). Nie zmienia to faktu, że tak bogate widmo emisyjne papieru może być przyczyną maskowania linii pochodzących od pierwiastków obecnych w atramentach. Co więcej, pierwiastki wykryte w papierze musiały zostać wyeliminowane z jakościowej analizy badanych atramentów.

### 12.2.2. *Analiza wydruków atramentowych*

Opracowaną metodę LIBS zastosowano do badania 57 czarnych wydruków atramentowych sporządzonych na drukarkach 5 producentów (Brother, Canon, Epson, Hewlett-Packard, Lexmark), wykorzystujących oryginalne atramenty drukarkowe i zamienniki oryginalnych atramentów (zgodnie z tabelami 11 i 12, z pominięciem próbki B1), naniesionych na takie samo podłoże papierowe (Polspeed). Do przeprowadzenia badań zastosowano spektrometr LIBS pracujący w zakresie od 185 do 904 nm (6 kanałów). Każdą z próbek badano 4 razy w odstępach czasowych: 5, 7 i 17 miesięcy, licząc od pierwszego pomiaru.

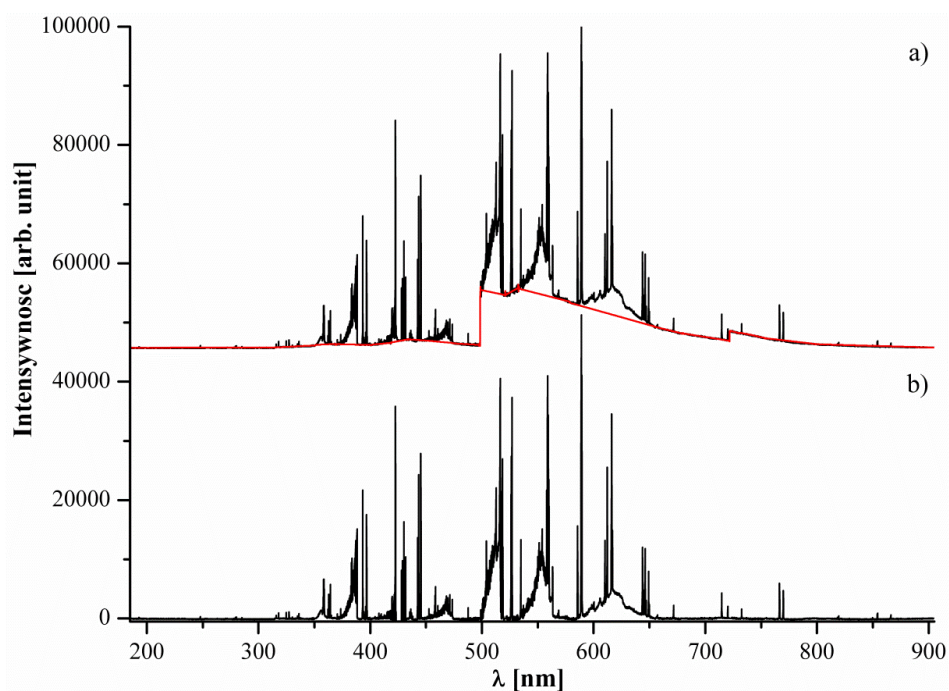
Uzyskane widma emisyjne badanych atramentów charakteryzowało występowanie pierwiastkowych linii emisyjnych, jak również pików pochodzących od cząsteczek dwuatomowych:  $Ca_2$ ,  $C_2$  i CN, których źródłem były zarówno składniki papieru, jak i składniki atramentów. Intensywność linii pochodzących od składników atramentów była znacznie mniejsza w porównaniu z intensywnością sygnałów dla składników papieru.

Widma LIBS w zakresie od 185 do 904 nm uzyskane dla trzech przykładowych próbek wydruków zamieszczono na rysunku 39. Dla próbek A17 i A26 można zaobserwować znaczne podniesienie linii bazowej dla długości fali powyżej 500 nm (w porównaniu z widmem otrzymanym dla próbki D2). Przyczyną tego jest występowanie emisji charakterystycznych dla amorficznej postaci węgla w zakresie 500 – 517 nm, co może być przypisane jednemu ze składników czarnych atramentów drukarkowych – sadzy technicznej. Obecność pigmentu sadzy technicznej w próbkach A17 i A26 spowodowała obniżenie emisji pochodzących od dwuatomowych cząsteczek, typowych dla widm podłoża papierowego. Wynika to z większego krycia powierzchni papieru przez pigmentowe składniki atramentu, w porównaniu do atramentów barwnikowych. Dodatkowo, zaobserwowano również skok sygnału około 500 i 720 nm, w miejscu przejścia pomiędzy kolejnymi kanałami spektrometru.



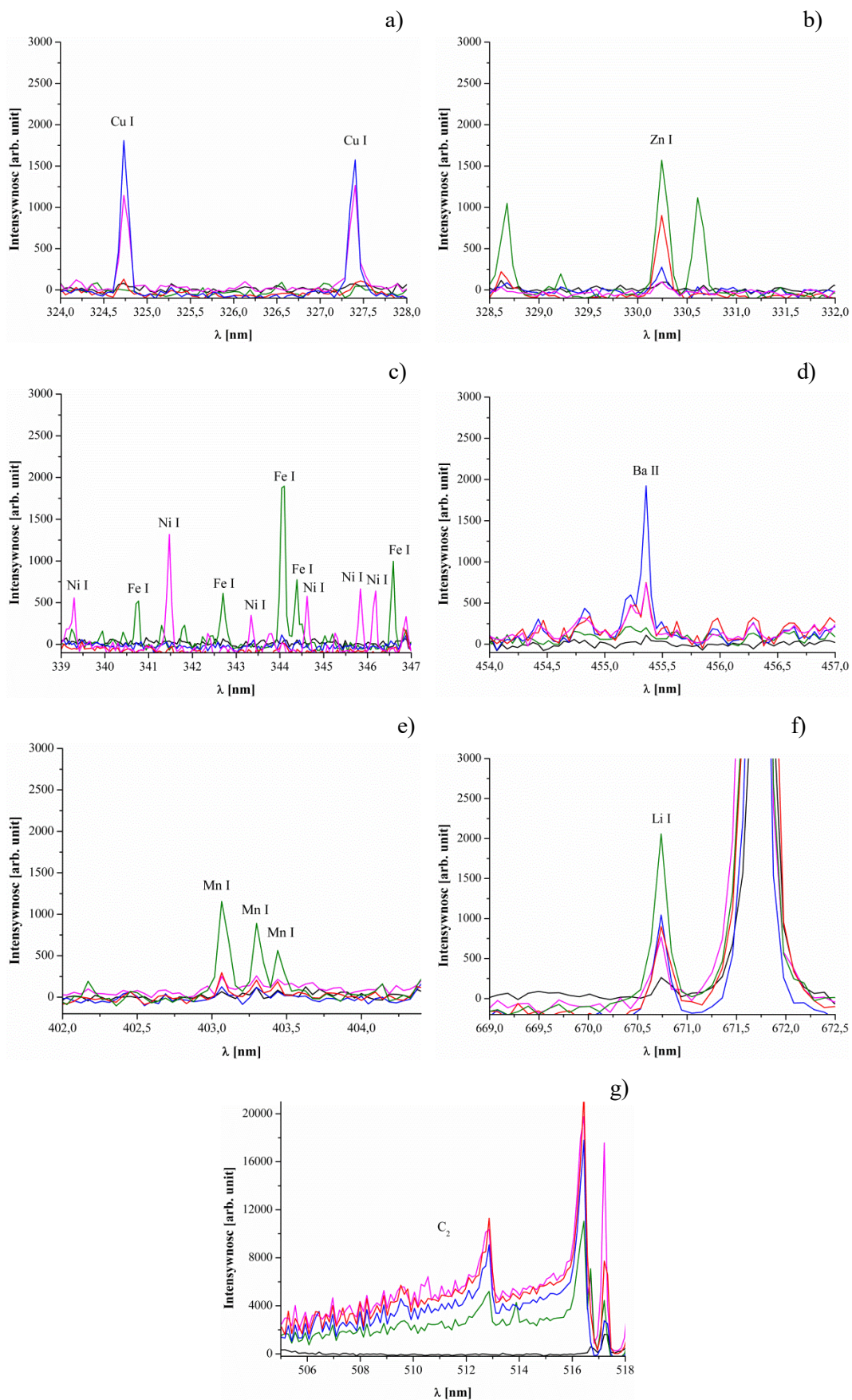
Rys. 39. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS dla próbek: **A17**, **A26** i **D2** w zakresie 185 – 904 nm.

Analizę uzyskanych widm LIBS rozpoczęto od dopasowania linii bazowej do każdego z widm w programie OriginPro8 (OriginLab Corporation, Wielka Brytania) i odjęciu dopasowanych linii od poszczególnych widm, co przedstawiono na rysunkach 40a i 40b dla przykładowej próbki A26. Dobranie linii bazowej polegało na podzieleniu badanych widm LIBS na 21 fragmentów i dopasowaniu do nich prostych. Linia bazowa pozwoliła na wyeliminowanie uskoków występujących na granicy kanałów spektrometru oraz podniesionego tła spowodowanego nakładaniem się emisji cząsteczkowych. Każde z badanych widm podzielono na fragmenty o tych samych zakresach długości fali.



Rys. 40. Widma emisyjne próbki A26: a) z dopasowaną linią bazową i b) po odjęciu linii bazowej.

Otrzymane skorygowane widma pierwiastkowe wydruków atramentowych porównano ze skorygowanymi widmami uzyskanymi dla czystego papieru, w celu wybrania linii pochodzących od składników atramentów. Wyznaczone linie zidentyfikowano na podstawie bazy danych NIST z tolerancją dla każdej linii równoważną rozdzielczości widmowej – 0,1 nm. Przeprowadzone badania pozwoliły na wykrycie 9 pierwiastków w badanych próbkach atramentów: Ba II (455,4, 493,4 nm), C ( $C_2$  – *Swan bands*: 500 – 517 nm), Cu I (324,7, 327,4 nm), Fe I (344,1, 404,6 nm), Li I (670,7 nm), Mn I (403,1, 403,3 i 403,4 nm), Ni I (341,5, 352,4 nm) i Zn I (330,3, 334,5 nm). Li w badanych próbkach został zidentyfikowany na podstawie występowania tylko jednej linii emisyjnej, jednak linia ta została przypisana jedynie do litu. Pierwiastki, często spotykane w atramentach, a występujące również w papierze, jak Ca, Al, Mg, Na, Si, K i Ti nie zostały uwzględnione w analizie porównawczej wydruków. Na rysunku 41 zamieszczono widma emisyjne obrazujące występowanie trwałych linii emisyjnych Cu, Zn, Ni, Fe, Ba, Mn, Li i widmo emisyjne  $C_2$  dla czterech wybranych próbek: A7, A14, B3 i B6 oraz papieru.



Rys. 41. Trwałe linie emisyjne dla a) Cu, b) Zn, c) Ni i Fe, d) Ba, e) Mn, f) Li i widmo emisyjne dla g)  $C_2$  przedstawione dla czterech wybranych próbek: A7, A14, B3 i B6 oraz papieru.

W celu wyznaczenia progu intensywności istotnych linii emisyjnych wyliczono wartość szumu aparaturowego w trzech zakresach długości fali: 337 – 340, 508 – 515 i 660 – 666 nm. Jako wartość progową uznano największą potrójną wartość odchylenia standardowego dla sygnałów na poziomie szumów, dla pięciu próbek papierów. Otrzymano wartość 684 arb. unit. W analizie porównawczej wydruków atramentowych zostały więc wzięte pod uwagę linie emisyjne o intensywności większej o 684 arb. unit od intensywności sygnału dla papieru. W tabeli 26 zebrano wyznaczone profile pierwiastkowe dla badanych atramentów.

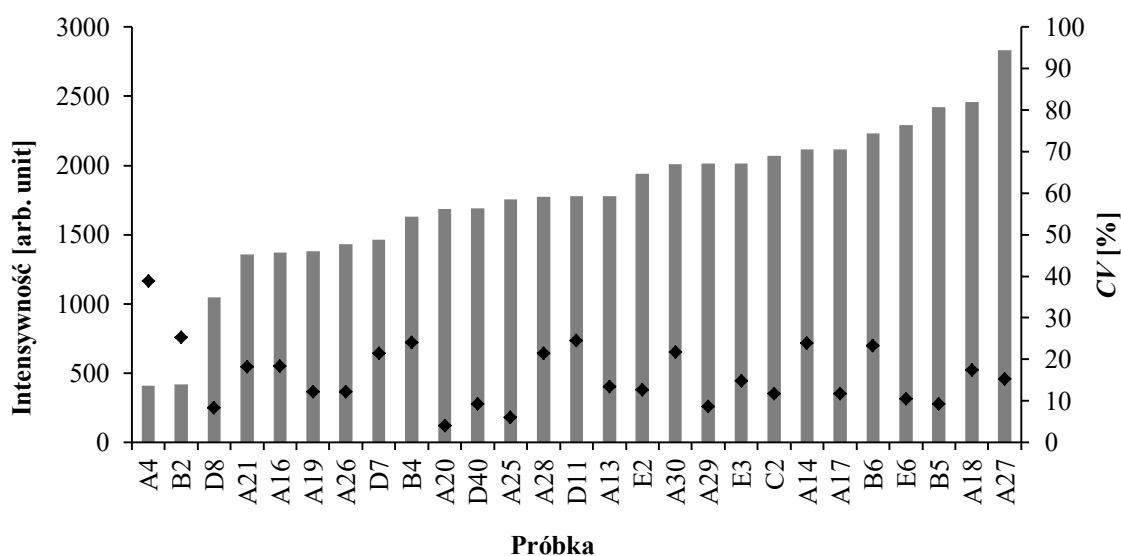
Tabela 26. Profile pierwiastkowe otrzymane w wyniku analizy badanych próbek opracowaną metodą LIBS

<b>Profile pierwiastkowe</b>	<b>Próbki</b>	<b>Liczba próbek</b>
C, Cu, Li, Ni	A18, A25, A29	3
C, Cu, Li	A19, A27, A28, A30	4
Ba, C, Cu	A14	1
C, Li	A1, A2, A3, A12, A23, A31, A32	7
C, Cu	A13, A16, A17, A20, A21, A26	6
C, Zn	A7	1
C	A5, A6, A8, A9, A10, A11, A15, A22, A24	9
Li	A4	1
C, Fe, Li, Mn, Zn	B3	1
C, Cu, Ni	B4, B6	2
C, Cu	B5	1
Brak pierwiastków	B2	1
C, Cu, Li, Zn	C2	1
C	C1	1
C, Cu, Li	D8, D11	2
C, Cu, Fe	D7	1
C, Cu	D10	1
C, Li	D12	1
Li	D1, D2, D3, D4, D5, D9	6
C	D6	1
C, Cu, Li, Ni	E2, E3	2
C, Cu, Li	E6	1
C, Li, Zn	E5	1
C	E4	1
Li	E1	1

Uzyskane profile pierwiastkowe były powtarzalne dla 4 pomiarów przeprowadzonych w odstępach czasu. Bezwzględne wartości średnich intensywności linii emisyjnej charakterystycznej dla Cu I (324,7 nm) i wartości *CV* dla 25 próbek, w przypadku których



stwierdzono występowanie miedzi oraz dwóch próbek, dla których intensywności sygnałów były poniżej wyznaczonego progu zamieszczono na rysunku 42. Powtarzalność intensywności sygnałów dla przeprowadzonych pomiarów była rzędu 10 – 20%, w zależności od próbki. Niemożliwe było wskazanie atomowych linii emisyjnych pochodzących od innego pierwiastka (poza sygnałami pochodzącymi od emisji cząsteczkowych C<sub>2</sub>), który występowałby we wszystkich badanych próbkach, uniemożliwiając tym samym wyznaczenie względnych wartości intensywności linii emisyjnych badanych pierwiastków.



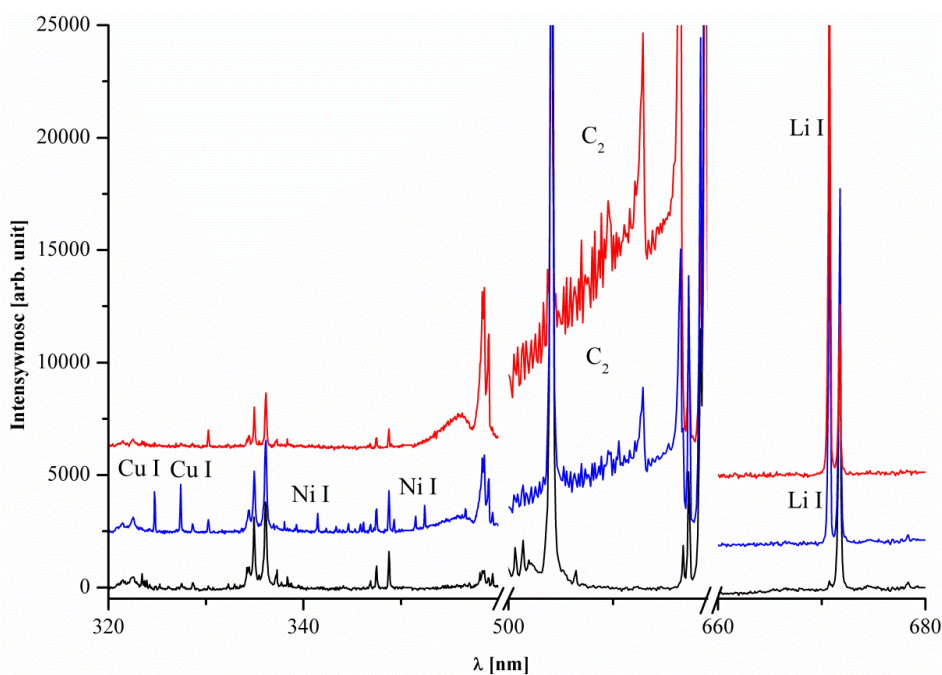
Rys. 42. Bezwzględne wartości średniej intensywności linii emisyjnej 324,7 nm charakterystycznej dla Cu (wykres kolumnowy) i wartości CV (♦) dla 27 badanych próbek (oznaczenia zgodne z tabelami 11 i 12).

Przeprowadzone badania ujawniły różnice w jakościowym składzie pierwiastkowym badanych próbek oryginalnych atramentów. Na podstawie wykonanych analiz utworzono 8 grup atramentów o różnym składzie chemicznym, przy czym 3 grupy występowały jedynie dla oryginalnych atramentów. Wśród wykrytych pierwiastków znajdowały się: Ba, C, Cu, Li, Ni i Zn. Najliczniejszą grupę (9 próbek) stanowiły próbki zawierające jedynie węgiel pochodzący od pigmentu sadzy technicznej. Spośród wszystkich przebadanych oryginalnych atramentów drukarkowych tylko dla jednego nie ujawniono występowania sadzy (próbka A4).

Przebadane oryginalne atramenty marki Brother, Epson i Lexmark charakteryzowało występowanie wyłącznie pigmentu sadzy i litu. Dla atramentów marki Canon (poza próbka A4) wykryto sadzę techniczną. Jedna próbka atramentu Canon (A7) zawierała dodatkowo

Zn. Najbardziej zróżnicowane profile otrzymano dla atramentów HP. We wszystkich atramentach tego producenta występowała sadza, w większości (14 z 18 próbek) stwierdzono obecność Cu, a dla niektórych próbek – Ba, Li i Ni.

Analiza próbek Brother A1 i A2 nie ujawniła różnic w składzie pierwiastkowym takich samych atramentów pochodzących z różnych partii produkcyjnych, wykorzystywanych przez różne drukarki tego samego modelu. Również próbki A5, A6 i A8 sporządzone takimi samymi atramentami przez różne modele drukarek Canon były nieodróżnialne. Inaczej było w przypadku takich samych atramentów marki HP pochodzących z różnych serii (próbki A13 i A14; A20, A21 i A22 oraz A23 i A25), dla których odnotowano odmienne profile pierwiastkowe, z wyjątkiem próbek A20 i A21. Jako przykład, na rysunku 43, przedstawiono widma emisyjne dla próbek A23 i A25 oraz papieru.



Rys. 43. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS w zakresach: 320 – 360 nm, 500 – 520 nm i 660 – 680 nm dla a) próbki A23, b) próbki A25 i c) czystego papieru.

Wśród wydruków sporządzonych z użyciem zamienników oryginalnych atramentów (próbki B, C i D) była próbka, w której występowało aż pięć pierwiastków, w tym Mn, obecny wyłącznie w tej próbce (próbka B3), jak również próbka której widmo emisyjne było nieodróżnialne od widma dla czystego papieru (próbka B2). Charakterystycznej emisji  $C_2$  nie zaobserwowano aż dla 6 próbek zamienników atramentów, w tym atramentów od tego samego producenta kompatybilnych zarówno a drukarkami marki HP,

jak i Brother. Można się spodziewać, że za czarną barwę tych atramentów odpowiedzialne są barwniki. Dla każdego z omawianych atramentów wykryto Li. Przedstawione wyniki są w zgodzie z wynikami przeprowadzonych badań wstępnych w zakresie światła IR.

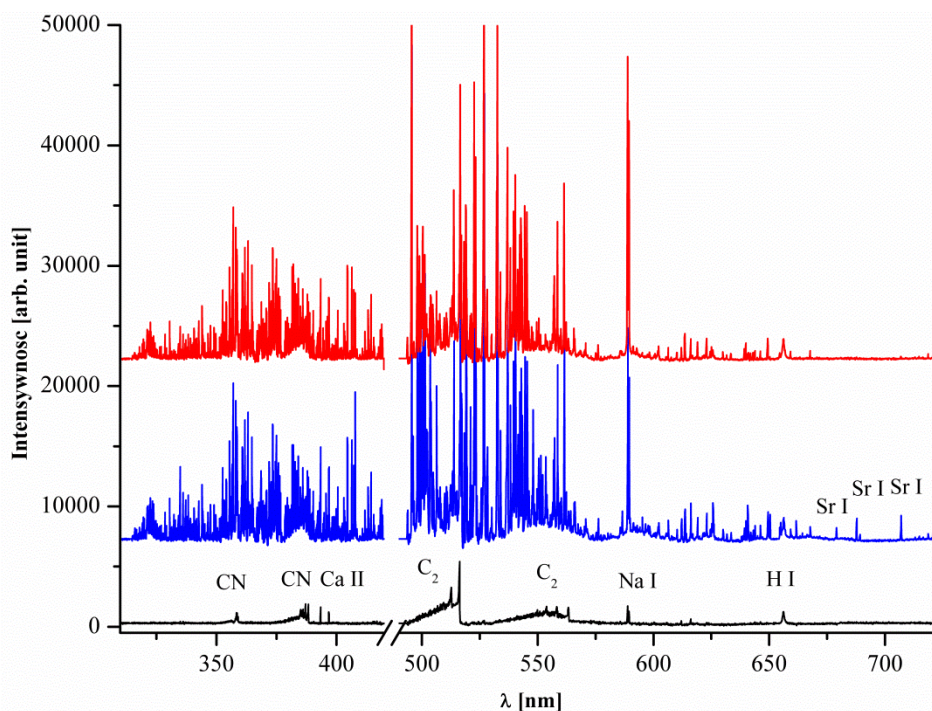
Rozpatrując łącznie próbki z grup A, B, C i D, wyliczono, że lit i miedź wystąpiły odpowiednio w 26 i 22 próbkach. Lit jest często wykorzystywany zamiast sodu czy potasu jako przeciwjon barwników anionowych, dzięki czemu uzyskiwana jest większa rozpuszczalność barwników w wodzie. Z kolei miedź może pochodzić od pigmentów takich, jak Pigment Blue 15 czy Direct Blue 199, które są obecnie najczęściej stosowanymi związkami odpowiedzialnymi za niebieską barwę atramentów drukarkowych. Pozostałe pierwiastki, których źródłem mogą być pigmenty bądź dodatki odpowiedzialne za różnorodne właściwości fizykochemiczne atramentów, charakteryzowały znacznie mniejszą liczbę próbek.

Analizie poddano również próbki E, odnośnie których nie dysponowano wcale bądź dysponowano jedynie częściowymi informacjami na temat wykorzystanych do druku atramentów. Próbki E2 i E3 wykazały taki sam profil pierwiastkowy jak próbka A25, do wydruku której użyto czarny atrament z zasobnika o tym samym numerze. W próbce E1 – jedynej co do której wiadomo, że do jej sporządzenia zastosowano zamiennik czarnego atramentu – nie występowała sadza techniczna, co wskazuje na barwnikowy skład tej próbki. Z kolei profil pierwiastkowy próbki E5 występował wyłącznie dla tej próbki (spośród próbek A – E).

### **12.2.3. *Analiza innych czarnych wydruków***

Badaniom z wykorzystaniem opracowanej metody LIBS poddano również dokumenty sporządzone na drukarkach wykorzystujących druk innego rodzaju niż druk atramentowy, mianowicie druk laserowy i termiczny. Wydruki laserowe sporządzone były na trzech drukarkach, wyposażonych w oryginalne tonery pochodzące od różnych producentów: HP LaserJet P3015, Brother MFC-7440N i Canon ImageRunner 2520. Na drukarkach termicznych zostały wydrukowane inne badane dokumenty: paragon, kwit parkingowy i bilet komunikacji miejskiej z automatu biletowego.

Widma emisyjne dla trzech analizowanych wydruków laserowych zestawiono na rysunku 44.



Rys. 44. Widma emisyjne w zakresach: 310 – 420 nm i 490 – 725 nm dla wydruków laserowych sporządzonych na drukarkach: a) **HP Laserjet P3015**, b) **Canon ImageRunner 2520** i c) **Brother MFC-7440N**.

Prezentowane widma charakteryzują się występowaniem tylko sygnałów pochodzących od badanych tonerów (brak sygnałów od papieru). W próbce wydruku laserowego z drukarki HP wykryto liczne pierwiastki, w tym Ce, Fe, La, Mn, Th, Zr, U i pierwiastki charakterystyczne dla papieru (Al, Ca, K, Na, Ti), które w tym przypadku z dużym prawdopodobieństwem pochodzą z badanego tonera. Te same pierwiastki ujawniono w próbce sporządzonej na drukarce Canon. Dodatkowe linie przy 679,0, 687,8 i 707,0 nm pochodzą od strontu. Obserwowane emisje dwuatomowe CN i C<sub>2</sub> w tonerze marki Brother sugerują obecność sadzy w jego składzie.

W przeciwieństwie do wydruków laserowych, widma LIBS wydruków termicznych, zawierały jedynie linie charakterystyczne dla papieru, na którym sporządzono wydruk. Wszystkie papiery zawierały pierwiastki typowe dla papierów biurowych, włącznie z Ti dla papierów wykorzystanych do sporządzenia kwitu i biletu. Dodatkowo, w badanych próbkach podłoży papierowych kwitu i biletu wykazano Li, a we wszystkich trzech papierach sygnały pochodzące od emisji C<sub>2</sub>.

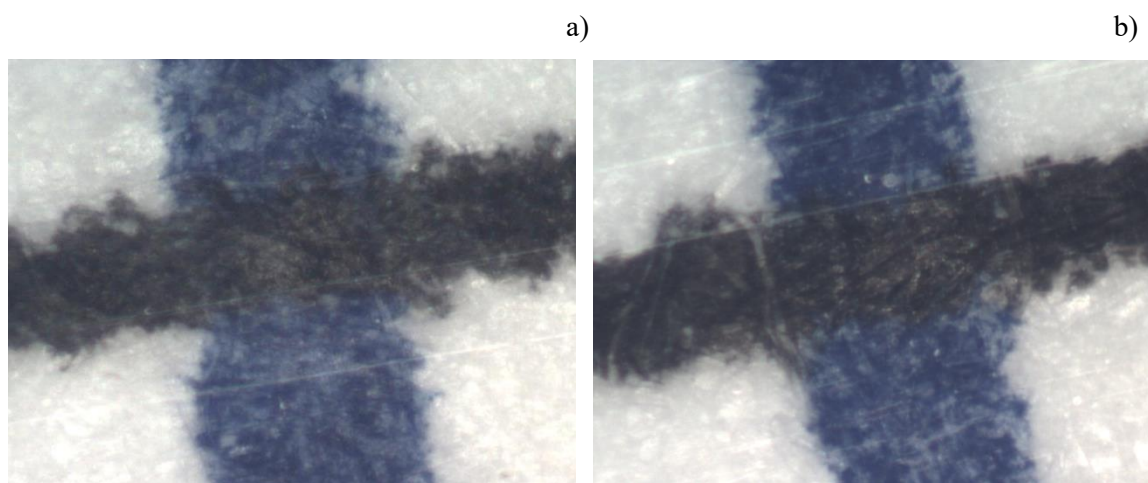
Porównując widma LIBS uzyskane dla wydruków atramentowych i trzech analizowanych wydruków laserowych odnotowano istotne różnice w składzie jakościowym wskazanych materiałów kryjących. Czynnikiem różnicującym był m.in. brak obecności sygnałów pochodzących od papieru dla wydruków laserowych, świadczący

o występowaniu grubszej warstwy materiału kryjącego na podłożu papierowym. Z kolei, papier wydruków termicznych wykazywał odmienny skład chemiczny od typowego papieru biurowego, stosowanego w druku atramentowym.

#### **12.2.4. *Badanie kolejności nałożenia linii druku i pisma***

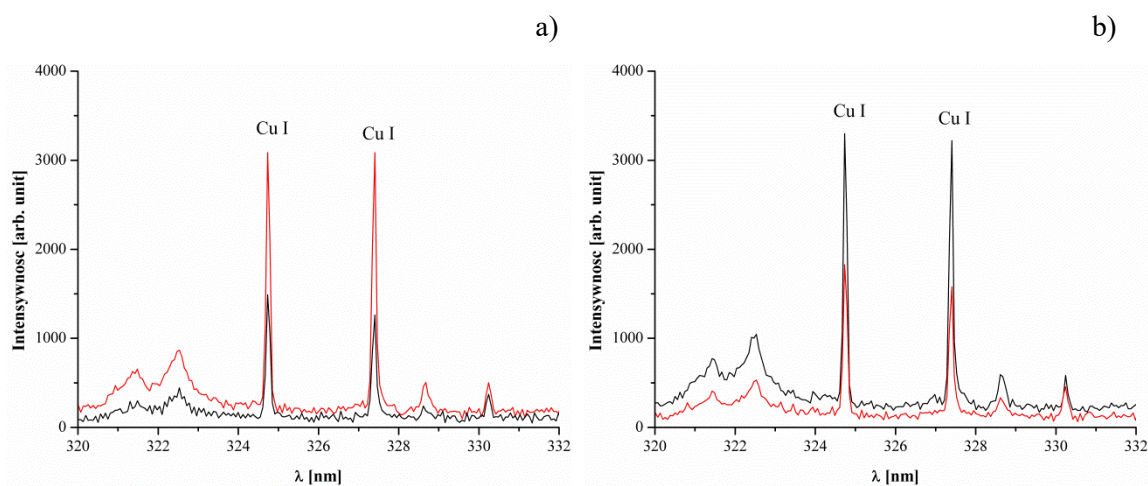
Podjęto próbę wykorzystania metody LIBS w kontekście badania kolejności naniesienia krzyżujących się linii w przypadkach krzyżowania się linii druku i pisma ręcznego. Badania przeprowadzono dla 3 drukarek atramentowych wyposażonych w oryginalne atramenty drukarkowe (Brother DCP 135C, Canon IP4500 i HP Business Inkjet 1200) i 8 niebieskich pisarskich materiałów kryjących (Bic Cristal, Easy Follow, Massy i Oval, Handy Gel, Pilot Frixion Point i G-1 grip oraz Patio Erase It). Materiał badawczy stanowiły próbki przygotowane w dwóch wersjach: linia druku nad oraz pod linią pisma. Widma emisyjne zbierano w zakresach 255 – 416 nm i 496 – 723 nm. Dla każdej pary atrament – pasta długopisowa wykonano po 5 krzyżujących się linii dla każdej wersji. W punktach przecięcia deponowano po dwa impulsy laserowe. Uśrednieniu podlegały oddzielnie widma pochodzące z pierwszego i drugiego impulsu dla pięciu krzyżujących się linii.

Przygotowane próbki wstępnie obserwowano pod mikroskopem. Zdjęcia wybranych skrzyżowań linii przedstawiono na rysunku 45. Różnica koloru zastosowanych materiałów kryjących (czarna linia druku i niebieska linia pisma) spowodowała, że bez względu na kolejność nałożonych linii, linia druku sprawiała wrażenie występowania na linii pisma.

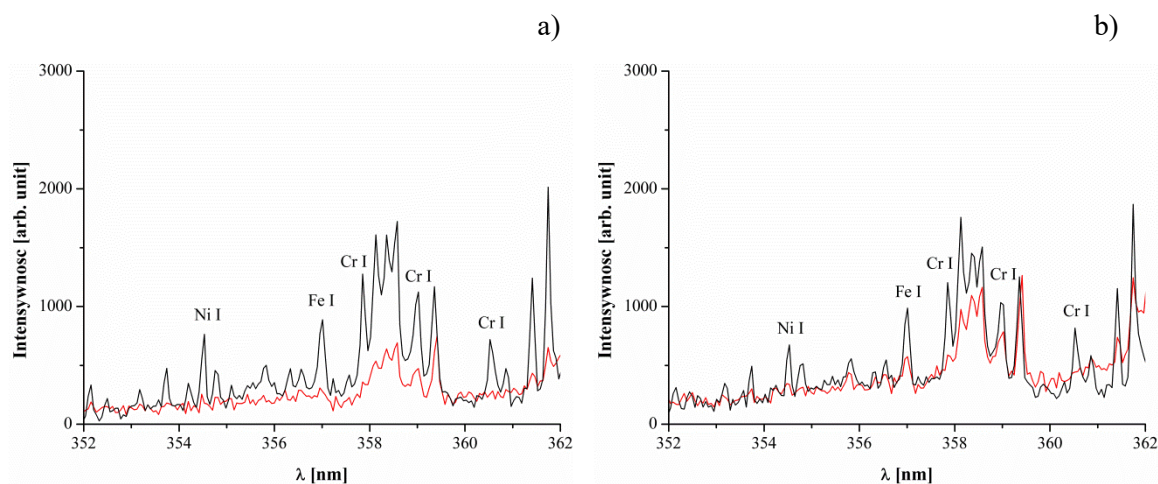


Rys. 45. Zdjęcia krzyżujących się linii atramentu Canon i pasty długopisowej Patio Erase It w wersji: a) linia druku na linii pisma, b) linia pisma na linii druku.

Niezależnie od kolejności nałożenia poszczególnych warstw materiałów kryjących, na widmach LIBS dla pierwszego impulsu laserowego występowały linie emisyjne charakterystyczne dla atramentu, pisarskiego materiału kryjącego i papieru. Sygnały pochodzące od sadzy technicznej, pigmentu obecnego we wszystkich badanych atramentach, były obecne wyłącznie na widmach LIBS dla pierwszego impulsu. Wynika to z faktu tworzenia przez czarny pigment warstwy na powierzchni podłoża papierowego, podczas gdy barwniki występujące w pisarskich materiałach kryjących silnie penetrują warstwę atramentu i papier. Stąd, w niektórych przypadkach, odnotowano obecność linii emisyjnych składników pisarskich materiałów kryjących na widmach dla pierwszego i drugiego impulsu laserowego, bez względu na wersję skrzyżowania. Wyłącznie wówczas możliwe było ustalenie kolejności nałożenia linii, na podstawie względnej zmiany intensywności linii emisyjnych pomiędzy pierwszym a drugim impulsem. Jako przykład, na rysunku 46 przedstawiono widma emisyjne dla skrzyżowań linii sporządzonej na drukarce Canon (C, Zn) z linią żelowego materiału kryjącego Bic Cristal (Cu). Rysunek 47 obrazuje przypadek, w którym niemożliwe było ustalenie kolejności nałożenia linii (dla skrzyżowań linii sporządzonych przez drukarkę Brother (C, Li) i linii wykonanych długopisem Erase It (Ba, Cr, Cu, Fe, Li, Mo, Mn, W)).



Rys. 46. Widma emisyjne w zakresie 320 – 332 nm dla skrzyżowania linii sporządzonej na drukarce Canon z linią żelowego materiału kryjącego Bic Cristal w wersji: a) druk na linii pisma, b) linia pisma na druku, dla pierwszego i **drugiego** impulsu laserowego.



Rys. 47. Widma emisyjne w zakresie 352 – 362 nm dla skrzyżowania linii sporządzonej przez drukarkę Brother z linią pasty długopisowej Erase It w wersji: a) druk na linii pisma, b) linia pisma na druku, dla pierwszego i **drugiego** impulsu laserowego.

W celu oszacowania skuteczności techniki LIBS w analizie krzyżujących się linii, wykonano test, w którym badaniom poddano 20 krzyżujących się linii pisma i druku, wykorzystując te same modele drukarek i instrumentów piszących. Przygotowanie próbek odbyło się bez wiedzy osoby wykonującej badania, co zabezpieczyło przed samosugerowaniem się w trakcie interpretacji wyników. Błędnie wskazano kolejność linii aż dla 7 próbek.

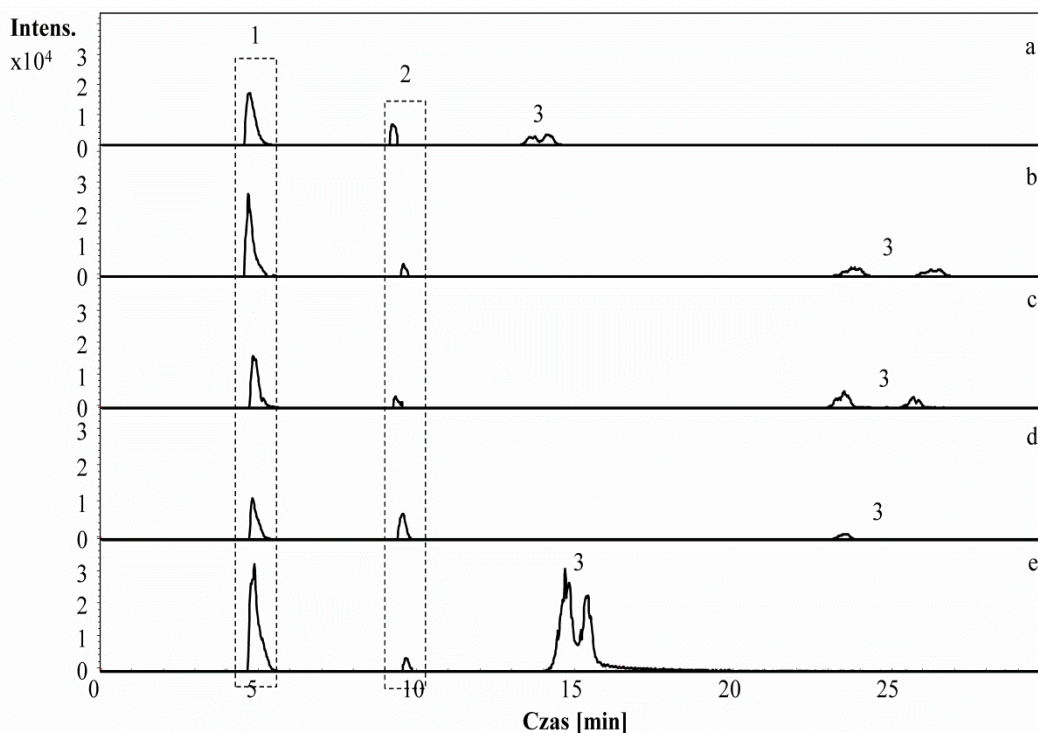
Ostatecznie stwierdzono, że technika LIBS nie jest odpowiednim narzędziem do określania kolejności nałożenia linii druku atramentowego i pisma. Powodem tego są zbyt cienkie warstwy materiałów kryjących nakładane podczas druku / pisma, przez co nie ma możliwości uzyskania oddzielnych widm dla poszczególnych warstw materiałów kryjących. Bez znaczenia jest również rodzaj zastosowanych pisarskich materiałów kryjących, istotne są natomiast wzajemne interakcje dla konkretnej pary atrament / pisarski materiał kryjący. Ważna jest także intensywność linii emisyjnych pochodzących od składników badanych materiałów kryjących: nie popełniono błędów w wykonanym teście sprawdzającym dla widm charakteryzujących się dużą intensywnością sygnałów pochodzących od materiałów kryjących.

### 12.3. Zastosowanie metody CE-MS do badania wydruków atramentowych

#### 12.3.1. Analiza papieru

Zbadano wpływ składników papieru na uzyskiwane wyniki badania ekstraktów wydruków atramentowych. W tym celu, analizie opracowaną metodą CZE-ESI-TOF-MS

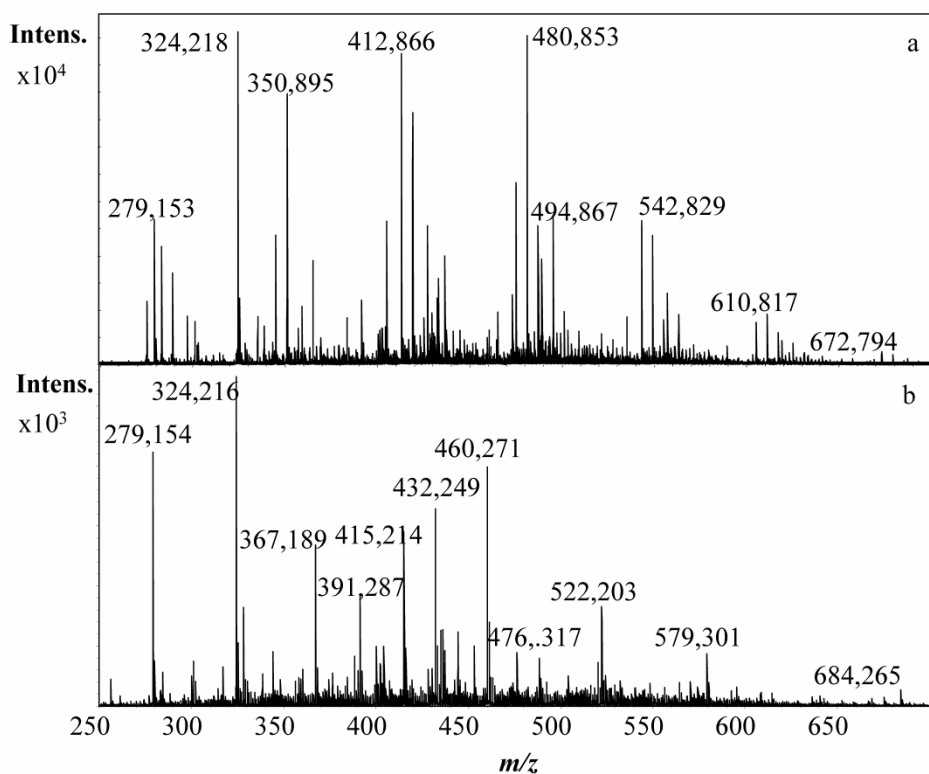
poddano 5 standardowych papierów biurowych, dla których uzyskano 3 różne profile elektroforetyczne (jeden z profili otrzymano dla 3 różnych papierów pochodzących od tego samego producenta). Profile elektroforetyczne dla badanych papierów przedstawiono na rysunku 48.



Rys. 48. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-MS dla ekstraktów papierów: a) Navigator Presentation, b) International Paper Pollux, c) International Paper Rey, d) International Paper Polspeed i e) International Paper Poljet.

Trzy z pięciu badanych papierów: Pollux, Rey i Polspeed o gramaturze  $80 \text{ g/cm}^2$ , wszystkie pochodzące od tego samego producenta, wykazały taki sam profil elektroforetyczny, przedstawiony na rysunkach 48b-d, w przeciwieństwie do papierów Poljet (od tego samego producenta) i Presentation (od innego producenta), z profilami zaprezentowanymi kolejno na rysunkach 48e i 48a. W każdym z badanych papierów wykryto grupę związków oznaczonych na rysunku 48 jako 1 i 2 kolejno przy czasach migracji około 5 i 10 min. Widma masowe dla składników ekstraktów z papieru oznaczonych cyframi 1 i 2 przedstawiono na rysunku 49. Przy czasie migracji cząsteczek obojętnych zaobserwowano występowanie składników papieru o wartościach  $m/z$  ( $\pm 0,003$ ) wynoszących m.in: 391,287, 415,214, 432,249, 460,271 i 522,203. Może to mieć negatywny wpływ na analizę obojętnych składników pochodzących od atramentów.





Rys. 49. Widma masowe otrzymane dla ekstraktów z analizowanych papierów przy czasach migracji: a) 4,74 min i b) 9,69 min.

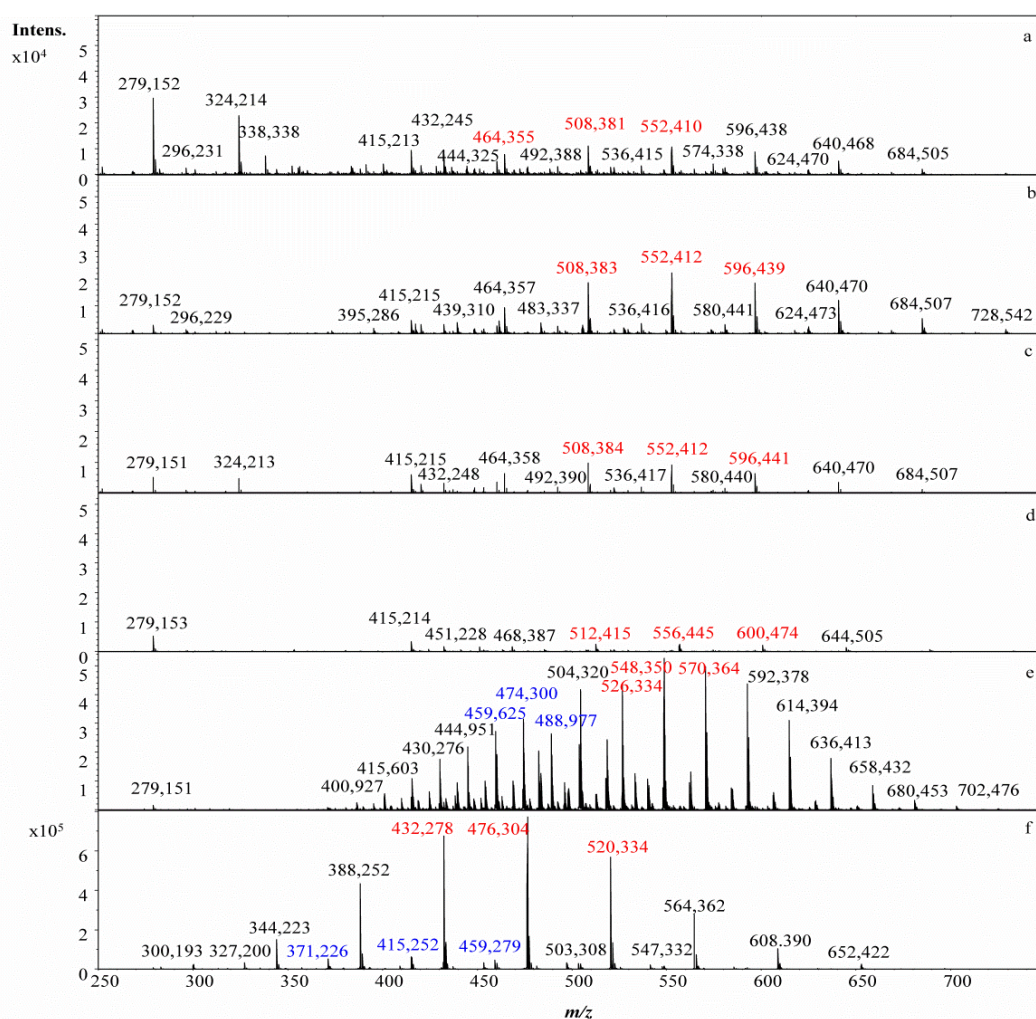
Poza wspólnymi jonami obecnymi w każdej z badanych próbek wykryto dodatkowe jony – anality oznaczone na rysunku 48 cyfrą 3 – o wartościach  $m/z$  równych 486,157 i 459,147 dla papierów odpowiednio Presentation i Poljet oraz 539,105 dla pozostałych trzech papierów. Dodatkowe składniki pochodzą najprawdopodobniej od wybielaczy optycznych. Świadomość występowania na profilach elektroforetycznych próbek atramentowych sygnałów analitycznych pochodzących od papieru jest bardzo ważna w procesie różnicowania próbek materiałów kryjących, które mogły zostać sporządzone na różnych podłożach papierowych. Z drugiej strony, detektor MS umożliwia uwzględnienie jedynie składników atramentów drukarkowych, z pominięciem innych składników ekstraktów.

Papier Polspeed, który wykazał taki sam profil elektroforetyczny jak dwa inne papiery i dla którego odnotowano najmniejsze intensywności pików pochodzących od wybielaczy optycznych, został wybrany do dalszych badań. Analiza 20 kartek pochodzących z dwóch ryz (po 10 kartek dla każdej ryzy) papieru Polspeed nie ujawniła różnic jakościowych pomiędzy ryzami i kartkami badanego papieru.

### 12.3.2. Analiza wydruków atramentowych

Opracowana metoda badawcza CZE-ESI-TOF-MS została zweryfikowana na podstawie jakościowej analizy ekstraktów atramentów pochodzących z 57 czarnych wydruków sporządzonych na drukarkach pięciu najbardziej popularnych w Polsce producentów (próbki A – E zgodnie z tabelami 11 i 12, poza próbką B1). Analizie poddano oryginalne atramenty, jak i zamienniki oryginalnych atramentów. Każdy ekstrakt wydruku atramentowego analizowano 3 razy.

Dla wszystkich oryginalnych atramentów najbardziej intensywne piki zaobserwowano przy czasie migracji związków obojętnych (około 9 min). Widma masowe tych związków otrzymane dla przykładowych próbek przedstawiono na rysunku 50. Na czerwono i niebiesko wyróżniono wartości  $m/z$  sygnałów o największej intensywności dla wykrytych charakterystycznych rozkładów wartości  $m/z$  na poszczególnych widmach masowych.



Rys. 50. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktów z próbek: a) A2, b) A12, c) A7, d) A11, e) A25 i f) A32.

Prezentowane rozkłady mas sugerują występowanie składników polimerowych lub środków powierzchniowo czynnych w badanych atramentach. Widma przedstawione na rysunkach 50e i 50f były charakterystyczne dla wszystkich oryginalnych atramentów pochodzących od producentów odpowiednio HP i Lexmark. W grupie atramentów Canon wyróżniono występowanie dwóch różnych profili przedstawionych na rysunkach 50c i 50d, przy czym widmo dla próbki A7 było charakterystyczne także dla próbki A12 (atrament Epson) i próbek atramentów Brother (dla próbki A3 uzyskano profil o bardzo małej intensywności sygnałów).

Dla atramentów marki HP charakterystyczne są dwa, częściowo nakładające się rozkłady mas z różnicami pomiędzy poszczególnymi wartościami  $m/z$  wynoszącymi  $16,675 \pm 0,003$  i  $22,015 \pm 0,003$ . Widma masowe dla atramentów pozostałych producentów wskazują na obecność polimeru z różnymi grupami końcowymi i z różną liczbą grup  $C_2H_4O$  (wartości  $m/z$  różnią się o  $44,028 \pm 0,003$ ). W przypadku większości atramentów, oprócz sygnałów pochodzących od składników papieru i tych charakterystycznych dla polimeru, zaobserwowano dodatkowe sygnały.

Wyniki analizy metodą CZE-ESI-TOF-MS wydruków sporządzonych z wykorzystaniem oryginalnych atramentów (próbki A1 – A32 w tabeli 1134) zamieszczono w tabeli 27. Każdy z wyekstrahowanych składników próbki został scharakteryzowany poprzez wartość  $m/z$  i względny czas migracji ( $t_{wP}$ , względem składnika papieru o stosunku  $m/z$  równym  $350,895 \pm 0,003$ ).

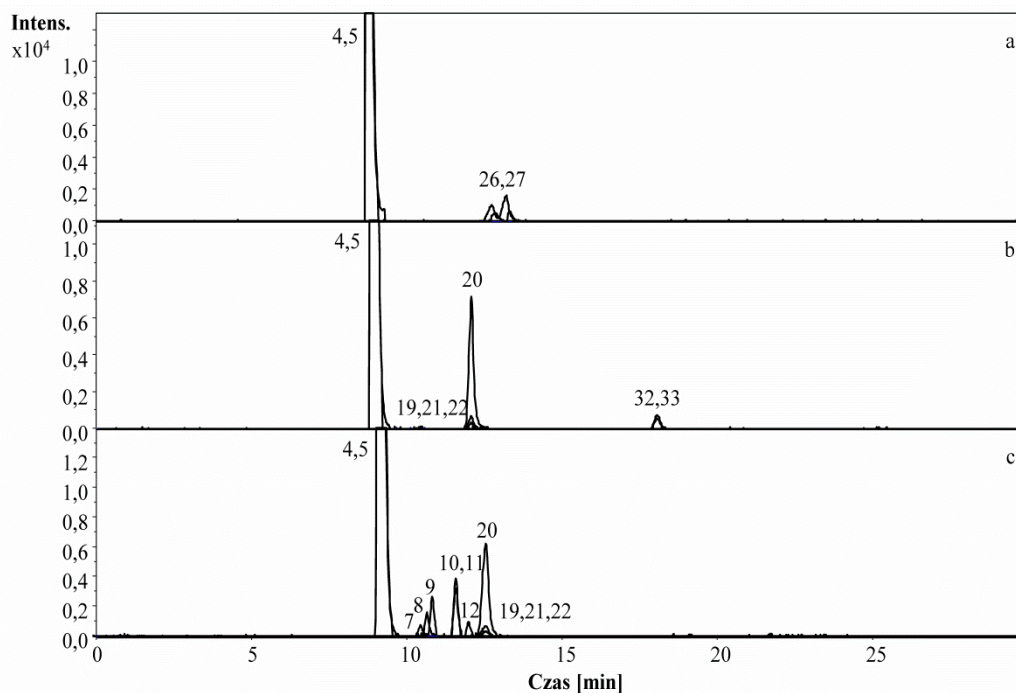


Rezultaty dla poszczególnych próbek porównano pomiędzy sobą. Kryterium porównawczym była liczba istotnych pików (dla których pole powierzchni przekraczało wartość 3259 arb. unit), stosunki  $m/z$ , względne czasy migracji i charakterystyczne widma masowe. Anality uważano za nieodróżnialne, jeśli różnica pomiędzy wartościami  $m/z$  i względnymi czasami migracji była mniejsza lub równa niż wyznaczone wartości odchylenia standardowego (w podrozdziale 11.5), równe kolejno 0,003 i 0,1.

Największą liczbę dodatkowych substancji wykstrahowanych z papieru stwierdzono dla atramentów marki Hewlett-Packard. Atramenty Epson i Lexmark, w przeciwieństwie do atramentów HP, nie wykazały występowania żadnych dodatkowych sygnałów poza sygnałami pochodzącymi od cząsteczek obojętnych. Na podstawie wyników badań zamieszczonych w tabeli 27 można z łatwością odróżnić oryginalne atramenty pochodzące od różnych producentów dla wydruków Brother (próbki A1 – A3), HP (próbki A13 – A30) i Lexmark (próbki A31 i A32). Odwrotną sytuację odnotowano dla próbek A5 – A8 i A11 (atramenty Canon), które są nieodróżnialne od wydruku A12 sporządzonego na drukarce marki Epson.

W odniesieniu do atramentów pochodzących od tego samego producenta, największą różnorodność profili elektroforetycznych ujawniono dla wydruków sporządzonych z wykorzystaniem technologii HP. Profile elektroforetyczne otrzymane z analizy CZE-MS wybranych atramentów HP zamieszczono na rysunku 51. Na elektroferogramach uwzględniono jedynie dwa piki od cząsteczek obojętnych. Bazując na wartościach  $m/z$  i względnych czasach migracji zamieszczonych w tabeli 27, wśród atramentów HP wyróżniono 8 grup, w tym 5 grup jednoelementowych (np. próbki A19 i A28 na rysunkach 51a i 51c) i czteroelementową grupę atramentów, dla których nie wykazano występowania dodatkowych substancji, poza cząsteczkami obojętnymi. Dla 12 wydruków (spośród 18 próbek) wykryto grupę czterech analitów o wartościach  $m/z$  ( $\pm 0,003$ ) 604,222, 581,139, 559,159 i 531,128.

Wśród wydruków sporządzonych na drukarkach Canon wyróżniono 3 grupy atramentów, z których tylko w jednej wykazano występowanie dodatkowych związków poza cząsteczkami obojętnymi pochodzącymi od polimerowych składników próbek (próbka A4).



Rys. 51. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów próbek: a) A19, b) A20 i c) A28; oznaczenia pików dla poszczególnych wartości  $m/z$  zgodnie z tabelą 27.

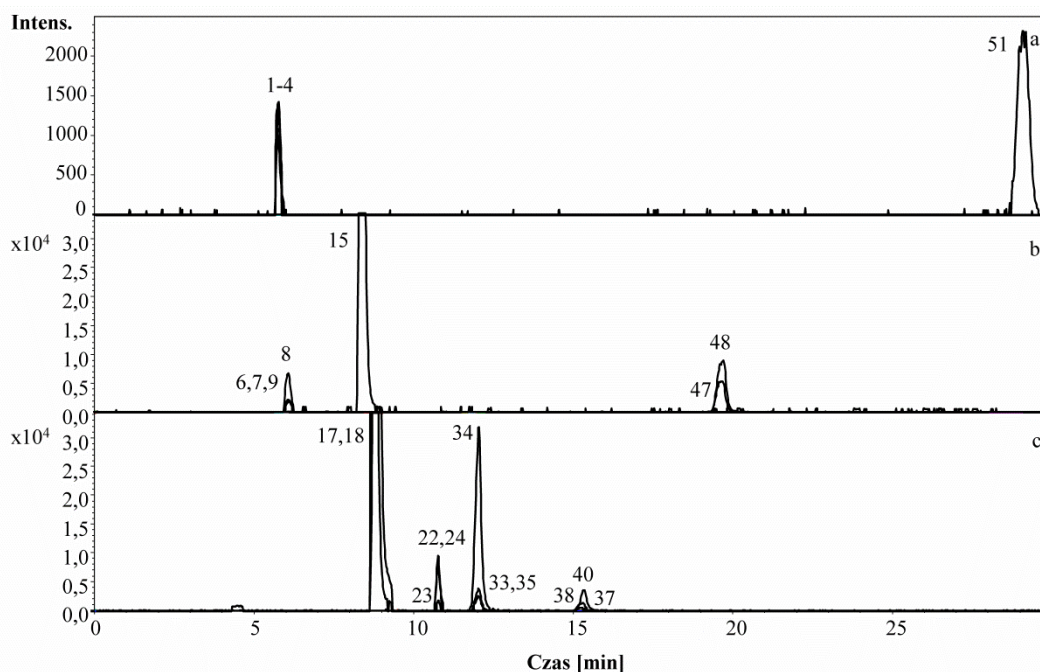
Analizując próbki takich samych atramentów pochodzących z różnych partii produkcyjnych marki Brother (A1 i A2) i Canon (A5, A6 i A8) nie stwierdzono różnicy w ich składach chemicznych. Inaczej było dla takich samych atramentów marki Hewlett-Packard – próbki A13 i A14 oraz A23 i A25 – dla których zaobserwowano odmienne elektroferogramy. Wskazane różnice mogą wynikać z zastosowania do druku atramentów pochodzących z różnych partii produkcyjnych bądź też mogą być wynikiem wykorzystania drukarek różnych modeli, stosujących np. różne proporcje atramentu czarnego i atramentów kolorowych do druku czarnego. W przypadku wydruków A23 i A25 różnica polegała na braku analitów o stosunku  $m/z$  ( $\pm 0,003$ ): 604,222, 581,139, 559,159 i 531,128 dla próbki A23, co może wskazywać na używanie przez drukarkę Deskjet 5940 technologii druku czarnego z wykorzystaniem wyłącznie zasobnika z czarnym atramentem. Jedynie próbki A20, A21 i A22 charakteryzował taki sam profil elektroforetyczny.

Badania obejmowały również analizę próbek wydrukowanych z wykorzystaniem zamienników oryginalnych atramentów w różnych wariantach (próbki B2 – B6, C1, C2 i D1 – D12). Wyniki analizy CZE-ESI-TOF-MS wydruków, do których sporządzenia zastosowano nieoryginalne atramenty zebrano w tabeli 28. Elektroferogramy dla przykładowych wydruków D1, D2 i D8 przedstawiono na rysunku 52.

Tabela 28. Wyniki analizy wydruków atramentowych B2 – B6, C1, C2 i D1 – D12 z wykorzystaniem metody CZE-ESI-TOF-MS

Lp.	$m/z$	$t_{wP}$	Próbki																			
			B2	B3	B4	B5	B6	C1	C2	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	
1	269,158	1,26								+		+	+	+								
2	247,177	1,26								+		+	+	+								
3	479,408	1,26								+		+	+	+								
4	420,253	1,26								+		+	+	+								
5	490,386	1,30				+																
6	562,367	1,31										+	+		+							
7	307,202	1,33	+									+			+							
8	329,186	1,31	+									+			+			+				
9	450,247	1,31										+			+				+			
10	379,163	1,35																	+			
11	389,189	1,35																	+			
12	457,177	1,35																	+			
13	500,282	1,36																	+			
14	362,318	1,49																			+	
15	508,384 <sup>a</sup>	1,90		+								+	+		+							
16	546,393 <sup>a</sup>	1,90													+							
17	401,260 <sup>a</sup>	1,89			+		+										+		+			
18	476,306 <sup>a</sup>	1,90			+		+										+	+	+			+
19	526,434 <sup>a</sup>	1,90	+																			
20	548,350 <sup>a</sup>	1,95				+		+	+						+	+				+	+	
21	474,302 <sup>a</sup>	1,95				+		+	+						+	+				+		
22	496,274	2,19					+										+					
23	473,197	2,19					+										+					
24	468,241	2,19					+										+					
25	331,189	2,23					+															
26	348,215	2,23					+															
27	315,190	2,23					+															
28	649,311	2,48	+																			
29	637,768	2,48	+																			
30	632,281	2,48	+																			
31	626,767	2,48	+																			
32	290,053	2,44																	+			
33	604,222	2,47	+			+	+		+							+	+	+	+	+	+	
34	559,159	2,47	+		+	+	+		+							+	+	+	+	+	+	+
35	581,139	2,48	+		+	+	+		+							+	+	+	+	+	+	+
36	749,224	3,03	+						+							+			+			
37	442,673	3,04	+						+							+	+		+			
38	386,075	3,03	+						+							+	+		+			
39	375,584	3,09	+																+			
40	641,112	3,06	+						+							+	+		+			
41	658,175	3,19	+																			
42	663,134	3,19	+																			
43	508,957	3,84				+	+															
44	506,959	3,84				+	+															
45	386,080	3,83																	+			
46	676,185	3,85																	+			
47	466,033	4,25										+										
48	483,059	4,25										+										
49	458,515	4,43	+																			
50	469,011	6,11							+							+			+			
51	697,105	6,29								+		+	+	+								

<sup>a</sup> wartości  $m/z$  dla wybranych związków występujących na charakterystycznych widmach masowych przy czasie migracji cząsteczek obojętnych

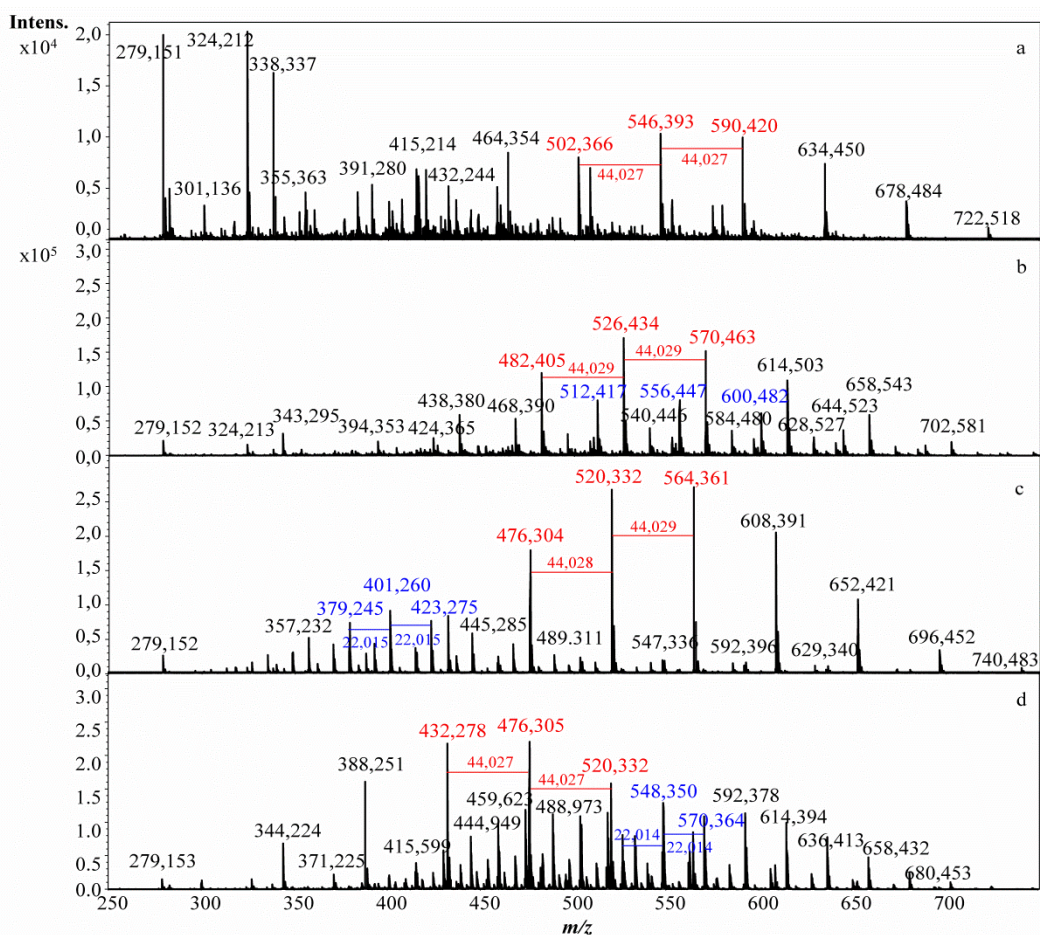


Rys. 52. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów próbek: a) D1, b) D2 i c) D8; oznaczenia pików dla poszczególnych wartości  $m/z$  zgodne z tabelą 28.

Widma masowe przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla próbek z grup B, C i D (zgodnie z tabelą 12) wykazały brak charakterystycznego dla polimerów rozkładu mas w przypadku dwóch wydruków: D1 i D4, pochodzących z drukarki Brother. Próbki te odznaczały się występowaniem takiego samego profilu elektroforetycznego (rysunek 52a). Dla 7 wydruków zaobserwowano natomiast widma masowe, które nie wstępowały dla oryginalnych atramentów. Rysunek 53 przedstawia widma masowe zebrane przy czasie migracji około 9 min dla wybranych zamienników atramentów.

Spośród 19 próbek, aż 13 ujawniło niepowtarzalny profil elektroforetyczny (np. próbki D2 i D8 na rysunkach 52b i 52c). Pozostałe próbki utworzyły trzy dwuelementowe grupy (próbki: C1 i D6; C2 i D7; D1 i D4). Większość próbek, poza próbkami B3, C1 i D6, była odróżnialna od oryginalnych atramentów drukarkowych. Próbka B3 wykazała widmo masowe dla obojętnych analitów obecne również w atramentach Brother, Canon i Epson oraz żadnych dodatkowych składników, uniemożliwiając jej odróżnienia od atramentów A5 – A8, A11 i A12. Próbki C1 i D6 były z kolei nieodróżnialne od atramentów HP A15, A23, A24 i A30.





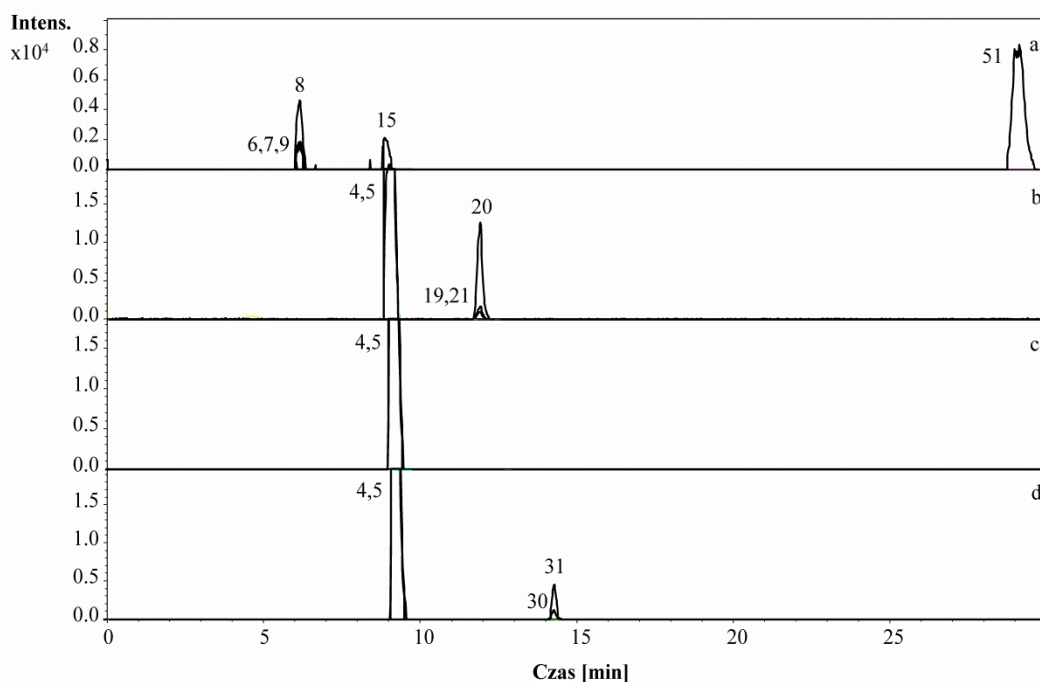
Rys. 53. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktów z próbek: a) D5, b) B2, c) B4 i d) D12.

Porównując wyniki zamieszczone w tabelach 27 i 28 stwierdzono znacznie większą liczbę różnorodnych składników wyekstrahowanych z wydruków sporządzonych za pomocą zamienników atramentów (np. próbka D8 na rysunku 52c). Przyczyną jest stosowanie w tego typu atramentach głównie barwników jako substancji nadających barwę (możliwych do analizy techniką CE), a nie jak w przypadku oryginalnych atramentów czarnego pigmentu – sadzy technicznej.

Dwie pary próbek A28 i B2 oraz A16 i B5, do których wydrukowania użyto zasobnik z kolorowym atramentem o tym samym symbolu, odznaczają się występowaniem wspólnych jonów (o wartościach  $m/z$  ( $\pm 0,003$ ): 604,222, 559,159 i 581,139 dla próbek A28 i B2 oraz 604,222, 559,159, 581,139, 508,957 i 506,959 dla próbek A16 i B5), potwierdzając tym samym pochodzenie wskazanych związków z kolorowych atramentów marki HP. W przypadku większości próbek, do których sporządzenia wykorzystano zamienniki atramentów tego samego producenta, otrzymano odmienne elektroferogramy. Może to wynikać z mniejszej uwagi przykładanej do kontroli jakości w procesie

produkcyjnym tego typu materiałów kryjących, czy też zmiany składników w celu obniżenia kosztów produkcji.

W badaniach uwzględniono również sześć wydruków (E1 – E6), dla których nie dysponowano informacjami odnośnie zastosowanych atramentów. Elektroferogramy dla próbek E1, E3, E4 i E6 przedstawiono na rysunku 54.



Rys. 54. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów próbek: a) E1, b) E3, c) E4 i d) E6; oznaczenia pików dla poszczególnych wartości  $m/z$  zgodnie z tabelą 28 dla próbki E1 i tabelą 27 dla pozostałych próbek.

Wiadomo, że do sporządzenia wydruku E1 zastosowano zamiennik czarnego atramentu, co potwierdziła analiza CZE-MS, która wykazała występowanie wspólnych związków z próbką D5 (rysunek 54a i tabela 28). W przeciwieństwie do próbki E1, dla wydruków E2 – E6 wykryto związki chemiczne typowe dla oryginalnych atramentów marki HP i zaliczono je do wspólnych grup z wybranymi próbkami tego producenta (rysunki 54b-d i tabela 27).

### 12.3.3. Identyfikacja składników atramentów drukarkowych

Podjęto próbę identyfikacji wykrytych składników atramentów drukarkowych. W tym celu zastosowano m.in. funkcję Smart Formula programu Compass Data Analysis. Podstawą pracy funkcji Smart Formula są skalibrowane wartości  $m/z$  i rozkłady izotopowe

poszczególnych związków. Efektem było przypisanie przykładowych wzorów sumarycznych do wybranych wartości  $m/z$  zamieszczonych w tabelach 27 i 28. Przypisane wzory sumaryczne wraz z błędem wartości  $m/z$  wyrażonym w ppm i wartością mSigma zestawiono w tabeli 29. Wartość mSigma obrazuje różnicę pomiędzy zmierzonym a teoretycznym rozkładem izotopowym. Im niższa wartość mSigma tym lepsze dopasowanie izotopowe ( $mSigma \leq 10$  – bardzo dobre dopasowanie,  $10 < mSigma \leq 20$  – dobre dopasowanie,  $20 < mSigma < 50$  – średnie dopasowanie). W tabeli 29 zebrano jedynie dopasowania, dla których uzyskana wartość mSigma była poniżej 20 ppm. W dwóch przypadkach wygenerowanym wzorom sumarycznym przypisano konkretne związki często spotykane w atramentach drukarkowych.

Tabela 29. Dopasowanie wzorów sumarycznych do jonów wykrytych w atramentach drukarkowych

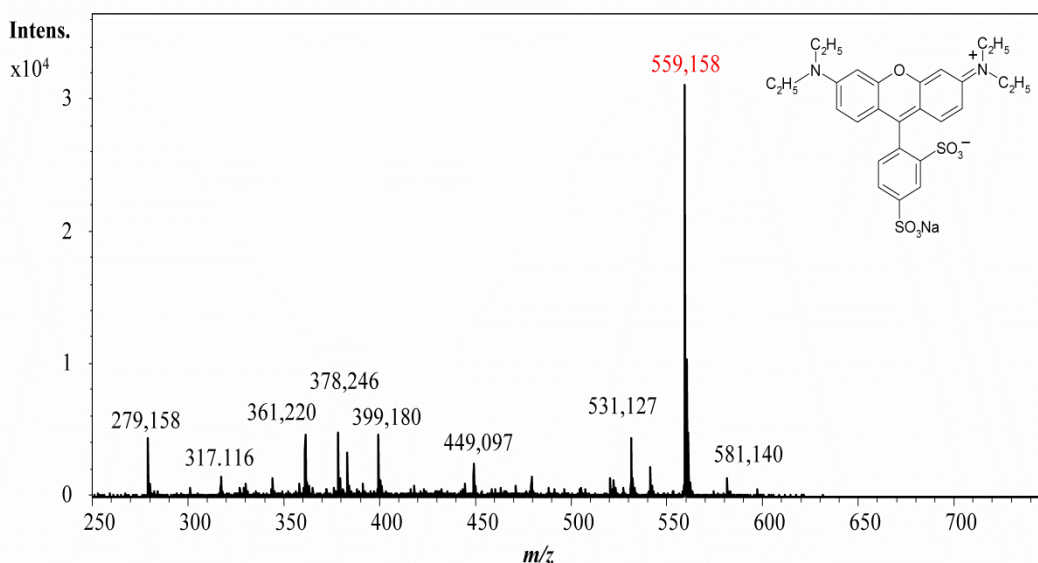
Zmierzona wartość $m/z$	Dopasowany wzór sumaryczny	Związek chemiczny	Teoretyczna wartość $m/z$	Błąd [ppm]	mSigma
295,1299	$C_{14}H_{19}N_2O_5$	m.w.z. <sup>a</sup>	295,1288	-3,6	16,7
312,1610	$C_{12}H_{22}N_7OS$	m.w.z.	312,1601	-3,0	11,6
340,1955	$C_{14}H_{30}NO_8$	m.w.z.	340,1966	3,4	14,2
389,1894	$C_{13}H_{25}N_8O_6$	m.w.z.	389,1892	-0,6	15,3
389,1875	$C_9H_{21}N_{14}O_4$	m.w.z.	389,1865	-2,7	11,1
	$C_9H_{17}N_{18}$	m.w.z.	389,1878	0,7	12,5
457,1776	$C_{15}H_{29}N_4O_{12}$	m.w.z.	457,1776	0,1	16,2
	$C_{16}H_{25}N_8O_8$	m.w.z.	457,1790	3,0	19,6
468,2425	$C_{18}H_{26}N_{15}O$	m.w.z.	468,2439	3,0	16,9
469,0107	$C_{16}H_{13}N_4O_9S_2$	CI Acid Yellow 23	469,0118	2,5	5,6
496,2858	$C_{19}H_{30}N_{17}$	m.w.z.	496,2865	1,4	16,3
567,3055	$C_{13}H_{35}N_{20}O_6$	m.w.z.	567,3043	-2,1	19,5
641,1120	$C_{27}H_{25}N_6O_9S_2$	CI Direct Yellow 132	641,1119	-0,2	10,7
656,1390	$C_{26}H_{30}N_3O_{15}S$	m.w.z.	656,1392	0,3	6,1
	$C_{27}H_{26}N_7O_{11}S$	m.w.z.	656,1406	2,3	6,8
678,1285	$C_{30}H_{20}N_{11}O_7S$	m.w.z.	678,1262	-3,4	16,3
697,1056	$C_{29}H_{25}N_6O_{11}S_2$	m.w.z.	697,1017	-3,1	6,2
	$C_{30}H_{25}N_4O_{14}S$	m.w.z.	697,1082	3,8	12,1
697,1059	$C_{33}H_{29}O_{13}S_2$	m.w.z.	697,1044	-2,2	5,3

<sup>a</sup> m.w.z. – możliwych wiele związków

Wartości  $m/z$ , pochodzące z typowego dla zbadanych atramentów marki Lexmark widma masowego, oznaczone kolorem niebieskim i czerwonym na rysunku 50f przypisano

odpowiednio jonom  $[M+H]^+$  dla  $n = 5 \div 14$  i  $[M+NH_4]^+$  dla  $n = 5 \div 15$  pochodzącym od glikolu polietylenowego  $(H-(OCH_2CH_2)_n-OH)$ . Widmo jonów  $[M+NH_4]^+$  glikolu polietylenowego występuje również dla zamienników oryginalnych atramentów (próbki B4 i B6 dla  $n = 7 \div 17$ , D8 dla  $n = 5 \div 17$ , D9 dla  $n = 5 \div 15$ , D10 i D12 dla  $n = 6 \div 16$ ).

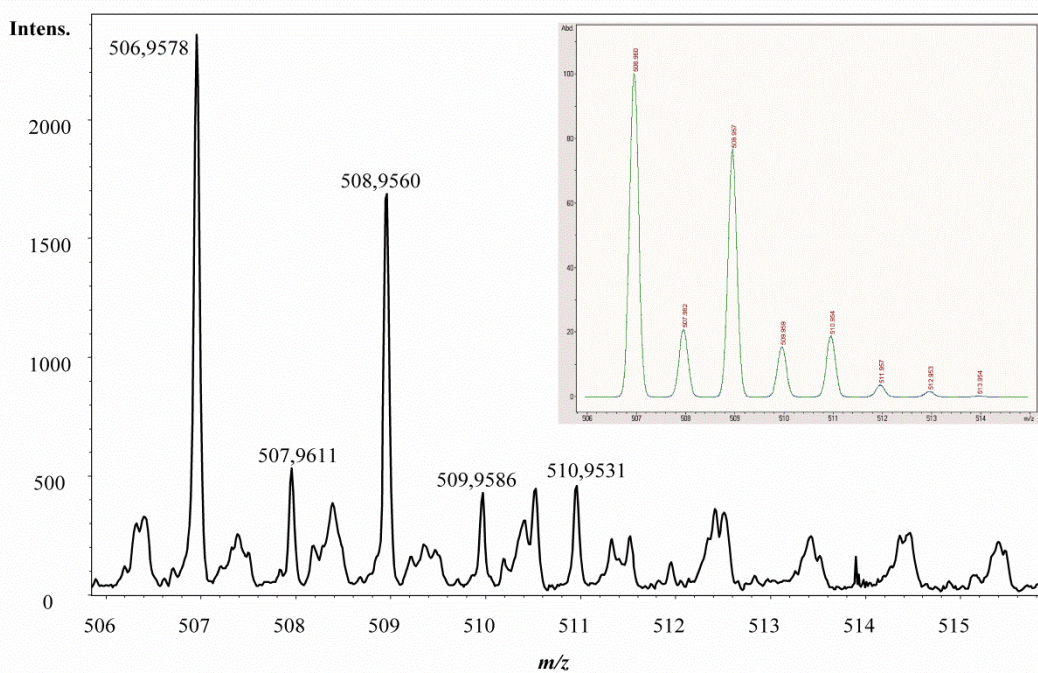
Analiza ciekłego oryginalnego atramentu purpurowego marki HP (zasobnik HP11) ujawniła obecność jonów 559,159 i 581,139, których występowania nie stwierdzono na widmach dla pozostałych ciekłych atramentów HP11 (niebieskiego i żółtego) i czarnego atramentu HP10. Jon 559,159 przypisano, z dużym prawdopodobieństwem, czerwonemu barwnikowi – CI Acid Red 52 (sulforodamina B, wzór sumaryczny  $C_{27}H_{29}N_2O_7S_2Na$ ), a jon 581,139 jego adduktowi z sodem. Wyliczone teoretyczne wartości  $m/z$  dla jonów  $[M-Na+2H]^+$  i  $[M+H]^+$  wynoszą kolejno 559,1567 i 581,1387. Widmo masowe dla czystej substancji wzorcowej, przedstawione na rysunku 55, potwierdza, że źródłem jonu 559,159 jest czerwony barwnik sulforodamina B (dodatkowe jony obecne na widmie masowym wzorca pochodzą od składników elektrolitu podstawowego i płynu osłonowego).



Rys. 55. Widma MS otrzymane dla czystej substancji wzorcowej sulforodaminy B.

Pochodzenie jonów 506,959 i 508,957 można przypisać substancji barwiącej CI Acid Yellow 17 o wzorze sumarycznym  $C_{18}H_{10}Cl_2N_4O_7S_2Na_2$  i strukturze zaprezentowanej w tabeli 3. Na rysunku 56 przedstawiono zmierzony rozkład izotopowy (dla próbki A21) i teoretyczny rozkład izotopowy (wyznaczony w programie Isotope Pattern) dla jonu  $[M-2Na+3H]^+$  pochodzącego od zaproponowanej struktury. Pomimo małych

intensywności sygnałów można stwierdzić, że wygenerowany i teoretyczny rozkład izotopowy wykazują bardzo zbliżony i charakterystyczny profil.



Rys. 56. Zmierzony rozkład izotopowy dla składnika próbki A21 i teoretyczny rozkład izotopowy dla jonu  $[M-2Na+3H]^+$  pochodzącego od barwnika CI Acid Yellow 17.

Niezwykle przydany na etapie identyfikacji nieznanymi związkami jest proces fragmentacji. Jednak w przypadku spektrometru mas z analizatorem TOF, możliwe jest przeprowadzenie fragmentacji jedynie dla wszystkich jonów które się tam znajdują. Prowadząc fragmentację dla poszczególnych niezidentyfikowanych związków przy danym czasie migracji otrzymywano trudne w interpretacji widma masowe, zawierające fragmenty, zarówno badanego związku, jak i składników plyn osłonowego i elektrolitu podstawowego.

#### 12.3.4. Analiza innych czarnych wydruków i materiałów kryjących

Opracowaną metodę CZE-MS wykorzystano także do analizy dokumentów sporządzonych na drukarkach stosujących technologię druku laserowego i termicznego. Analizie poddano te same dokumenty, które badano metodą LIBS (podrozdział 12.2.3). W tabeli 30 zamieszczono wyniki analizy wydruków laserowych z drukarek marki HP, Brother i Canon, uwzględniając wartości  $m/z$  poszczególnych składników oraz bezwzględne ( $t$ ) i względne ( $t_{wP}$ ) czasy migracji. Na uwagę zasługuje duża liczba

wykrytych związków (zwłaszcza dla próbek tonerów Canon), jednak o stosunkowo małej intensywności. Jony o takich samych wartościach  $m/z$  ( $\pm 0,003$ ) występujące w tonerach HP i Canon oznaczono kolorem czerwonym, a w tonerach Brother i Canon – kolorem niebieskim.

Tabela 30. Wyniki analizy metodą CZE-ESI-TOF-MS wydruków laserowych pochodzących z drukarek marki HP, Brother i Canon

HP Laserjet P3015			Brother MFC-7440N			Canon ImageRunner 2520		
$m/z$	$t$ [min]	$t_{wP}$	$m/z$	$t$ [min]	$t_{wP}$	$m/z$	$t$ [min]	$t_{wP}$
448,304	8,9	1,89	478,381	6,3	1,36	362,230	8,5	1,89
362,232	8,9	1,89	464,265	11,5	2,49	596,322	10,6	2,36
478,317	8,9	1,89	436,236	11,5	2,49	568,291	10,6	2,36
506,346	9,0	1,91				510,249	10,8	2,40
654,372	11,2	2,38				538,276	10,8	2,40
626,340	11,2	2,38				493,217	10,8	2,40
596,320	11,4	2,43				482,212	10,9	2,44
568,293	11,4	2,43				552,323	11,0	2,46
510,249	11,6	2,47				536,224	11,2	2,50
	12,9	2,74				519,197	11,2	2,50
612,286	14,3	3,04				436,236	11,5	2,57
	13,3	2,83				409,237	11,8	2,64
554,243	14,9	3,17				251,163	12,5	2,77
						612,278	13,1	2,92
						554,234	13,6	3,03
						537,207	13,6	3,03
						582,262	13,7	3,05
						526,204	14,1	3,13

Porównując uzyskane wyniki z wynikami przedstawionymi dla oryginalnych atramentów i zamienników atramentów (tabele 27, 28, 30), nie stwierdzono występowania tych samych jonów w próbkach tonerów i atramentów. Również charakterystyczne dla większości atramentów drukarkowych (poza próbkami D1 i D4) rozkłady wartości  $m/z$  przy czasie migracji związków obojętnych nie występują dla zbadanych próbek tonerów. Pomimo wykrycia jonów o takich samych wartościach  $m/z$  dla próbek tonerów HP i Canon oraz Brother i Canon, których źródłem mogą być te same związki chemiczne, ich profile elektroforetyczne są z łatwością odróżnialne.

Analizie został także poddany druk termiczny, który również może stać się przedmiotem fałszerstwa m.in. na drukarkach atramentowych. Badania obejmowały trzy próbki druku: kwit parkingowy, bilet komunikacji miejskiej z automatu biletowego i paragon. W tabeli 31 zamieszczono wyniki z przeprowadzonych badań obejmujące

wartości  $m/z$ , czasy migracji ( $t$ ) i względne czasy migracji ( $t_{wP}$ ) dla składników obecnych w badanych próbkach (na czerwono zaznaczono wspólne jony dla badanych wydruków).

Tabela 31. Wyniki analizy metodą CZE-ESI-TOF-MS wydruków termicznych: kwitu parkingowego, biletu komunikacji miejskiej i paragonu

Kwit parkingowy			Bilet			Paragon		
$m/z$	$t$ [min]	$t_{wP}$	$m/z$	$t$ [min]	$t_{wP}$	$m/z$	$t$ [min]	$t_{wP}$
522,208	9,1	1,88	334,156	6,9	1,43	485,360	7,3	1,50
457,297	12,8	2,65	362,188	7,0	1,46	432,268 <sup>a</sup>	9,1	1,88
440,270	12,8	2,66	429,219	7,7	1,58	519,268	9,2	1,89
423,247	12,9	2,66	513,361	12,5	2,60	533,283	9,3	1,92
			467,212	12,5	2,59	552,327	12,1	2,50
			457,297	12,5	2,60	440,272	12,8	2,64
			440,270	12,6	2,60			
			423,247	12,5	2,60			

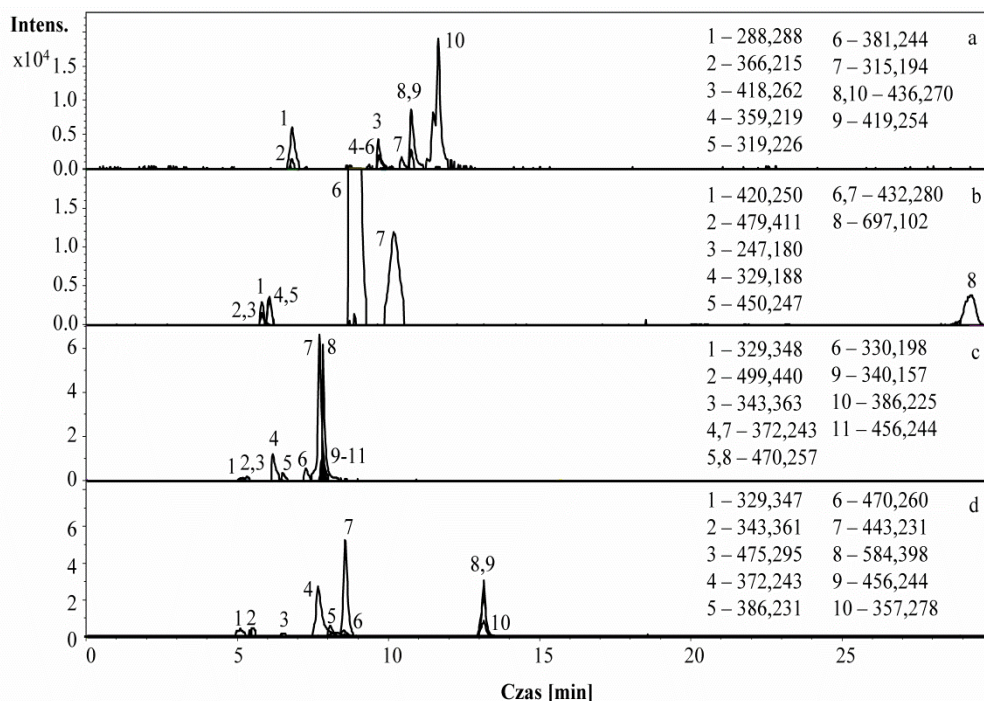
<sup>a</sup> wartość  $m/z$  dla wybranego związku występującego na charakterystycznym widmie masowym przy czasie migracji cząsteczek obojętnych

Wykryte związki znacznie różnią się od tych spotykanych w atramentach drukarkowych, jak również w przebadanych tonerach. Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie wykryte związki obecne były zarówno w druku, jak i w papierze, co wynika ze specyfiki druku termicznego i stosowanego w tym procesie papieru. Cechą charakterystyczną dla wydruku paragonu było występowanie rozkładu mas przy czasie migracji cząsteczek obojętnych obecnego również w atramentach Lexmark, przedstawionego na rysunku 50f.

Podrobieniu może podlegać także bilet komunikacji miejskiej nie pochodzący z automatu biletowego, do którego produkcji nie jest stosowana technologia druku termicznego, czy też czarna pieczęć bądź odręczny podpis. Wyniki separacji elektroforetycznej metodą CZE-ESI-TOF-MS próbki takiego biletu, przykładowego tuszu do pieczęci i dwóch czarnych pisarskich materiałów kryjących naniesionych na podłoże papierowe zamieszczono na rysunkach 57a-d.

Wszystkie składniki znajdujące się w analizowanym czarnym tuszu do pieczęci występują również w zamiennikach atramentów drukarkowych (porównanie tabeli 28 i rysunku 57b). Z kolei składy chemiczne czarnych past długopisowych znacznie różnią się od składów chemicznych badanych atramentów. W pastach długopisowych dominują przede wszystkim kationowe barwniki takie, jak fiolet krystaliczny, błękit Wiktorii B czy rodamina B (jony ( $\pm 0,003$ ): 372,243, 470,259 i 443,231 na rysunkach 57c i 57d) oraz liczne inne niezidentyfikowane związki. Analiza biletu komunikacji miejskiej (rysunek

57a) ujawniła występowanie związków charakterystycznych dla zastosowanego w procesie produkcyjnym papieru. Nie stwierdzono występowania jonów, które pochodziłyby od materiału kryjącego.



Rys. 57. Profile elektroforetyczne otrzymane dla ekstraktów z próbek: a) druku biletu komunikacji miejskiej, b) tuszu do pieczęci, c) pasty długopisowej z długopisu reklamowego i d) pasty długopisowej Paper Mate.

Przeprowadzone badania świadczą o dużej uniwersalności opracowanej metody, która umożliwia analizę identyfikacyjną i porównawczą różnego rodzaju materiałów kryjących. Pozwoliło to m.in. na zastosowanie opracowanej metody CZE-ESI-TOF-MS do analizy większej liczby, kolorowych tuszów do pieczęci. Wyniki z przeprowadzonych badań przedstawiono w pracy [173].

## 12.4. Zastosowanie metody CE-DAD do badania wydruków atramentowych

### 12.4.1. *Metodyka badań*

W ramach przeprowadzonych badań zweryfikowano skuteczność badania czarnych atramentów drukarkowych metodą CE z wykorzystaniem techniki elektroforetycznej MECC. Do tego celu zastosowano procedurę MECC-DAD opracowaną w Pracowni Chemii Sądowej UJ w ramach pracy doktorskiej przez Małgorzatę Szafarską na potrzeby kryminalistycznej ekspertyzy wydruków atramentowych [113].



### Przygotowanie systemu CE do badań

Pomiary prowadzono w systemie do elektroforezy kapilarnej PrinCE 770, który opisano w podrozdziale 9.3. Stosowano kapilary o i.d. 75  $\mu\text{m}$  i o.d. 375  $\mu\text{m}$  oraz  $L_t$  60 cm i  $L_d$  53 cm. W celu uzyskania okienka pomiarowego dla stosowanego detektora, konieczne było wypalenie warstwy poliimidu na długości około 2 mm w odległości 53 cm od jednego z końców kapilary ( $L_d$ ). Kapilarę przepłukiwano zgodnie z procedurami przedstawionymi w tabeli 32, przykładając za każdym razem ciśnienie 2000 mbar. Profile elektroforetyczne rejestrowano przy czterech długościach fali: 220, 370, 590 i 650 nm. Próbkę nastrzykiwano na kapilarę od strony anody, w sposób hydrodynamiczny przez 6 s, pod ciśnieniem 50 mbar. Pomiary prowadzono w 25°C, przykładając napięcie 30 kV. Próbki przechowywane były w temperaturze 25°C.

Tabela 32. Procedury płukania kapilary dla stosowanego układu pomiarowego CE-DAD

Procedura płukania kapilary	Czas przepłukiwania [min]					
	MeOH	1 mol/l HCl	H <sub>2</sub> O	0,1 mol/l NaOH	H <sub>2</sub> O	BGE
nowej	5	5	1	10	1	30
przed serią pomiarów	2	2	2	5	–	10
pomiędzy pomiarami w serii	5	2	0,5	2	–	5
na zakończenie serii pomiarowej	2	2	0,5	2	2 <sup>a</sup>	–

<sup>a</sup> przepłukiwanie wodą z dodatkiem 1 kropli 0,1 mol/l NaOH

Elektrolit podstawowy stanowił wodny roztwór 40 mmol/l boranu sodu, 20 mmol/l SDS z dodatkiem 20% v/v ACN. Przed użyciem roztwory BGE filtrowano przez sączi strzykawkowe o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ . Roztwory BGE wykorzystywane do przepłukiwania i rozdzielania elektroforetycznego wymieniano po każdej serii 6 pomiarów.

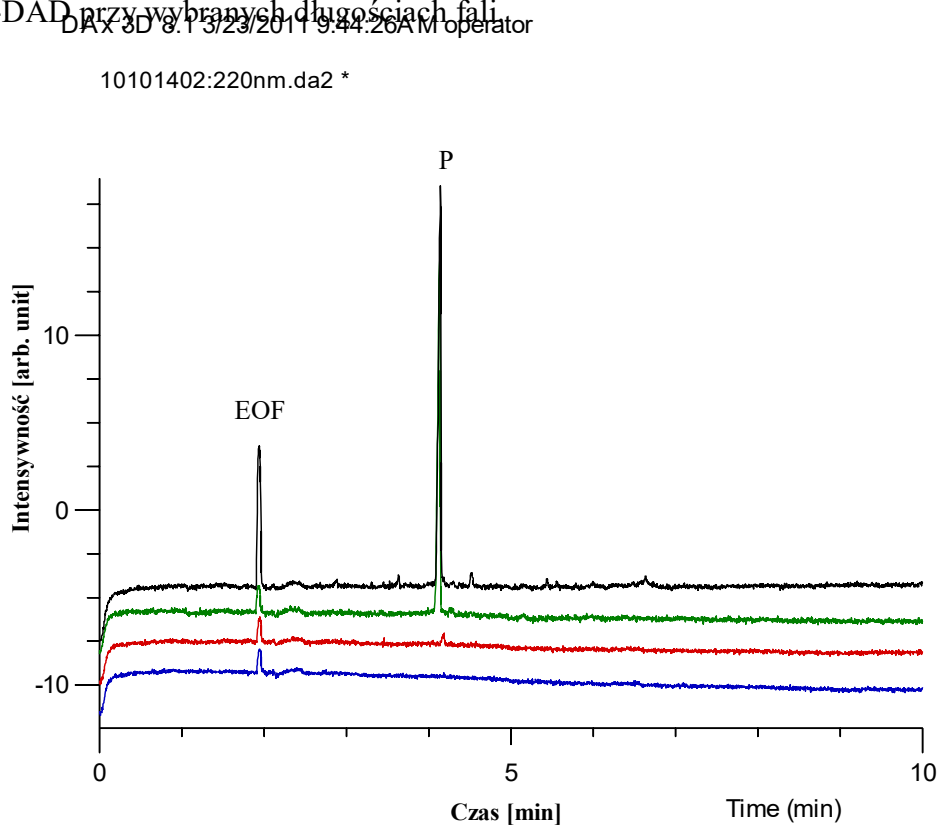
### Przygotowanie próbek do badań

Badaną próbkę stanowiło 12 zadrukowanych na czarno prostokątów o wymiarach 9 na 12 mm. Wycięte prostokąty umieszczano w szklanej fiolce do której dodawano 0,5 ml DMSO. Przedstawione proporcje odpowiadały 25 krążkom papierowym o średnicy 0,8 mm i dodatkowi DMSO w ilości 5  $\mu\text{l}$ . Proces ekstrakcji prowadzono w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 15 min. Ekstrakt, po przeniesieniu do probówek typu *eppendorf*, odwirowywano przez 5 min z prędkością 13000 obr./min w celu

opadnięcia cząstek pigmentu i włókien papieru na dno probówki. Następnie, do szklanej fiolki dostosowanej do systemu CE, pobierano 5  $\mu$ l ekstraktu, który odparowywano do sucha w atmosferze azotu w temperaturze 190°C. Suchą pozostałość po odparowaniu rozpuszczano w 10  $\mu$ l dwukrotnie rozcieńczonego elektrolitu podstawowego (roztwór do nastrzyku). W analogiczny sposób przygotowano do badań próbki niezadrukowanego papieru.

#### 12.4.2. Analiza papieru

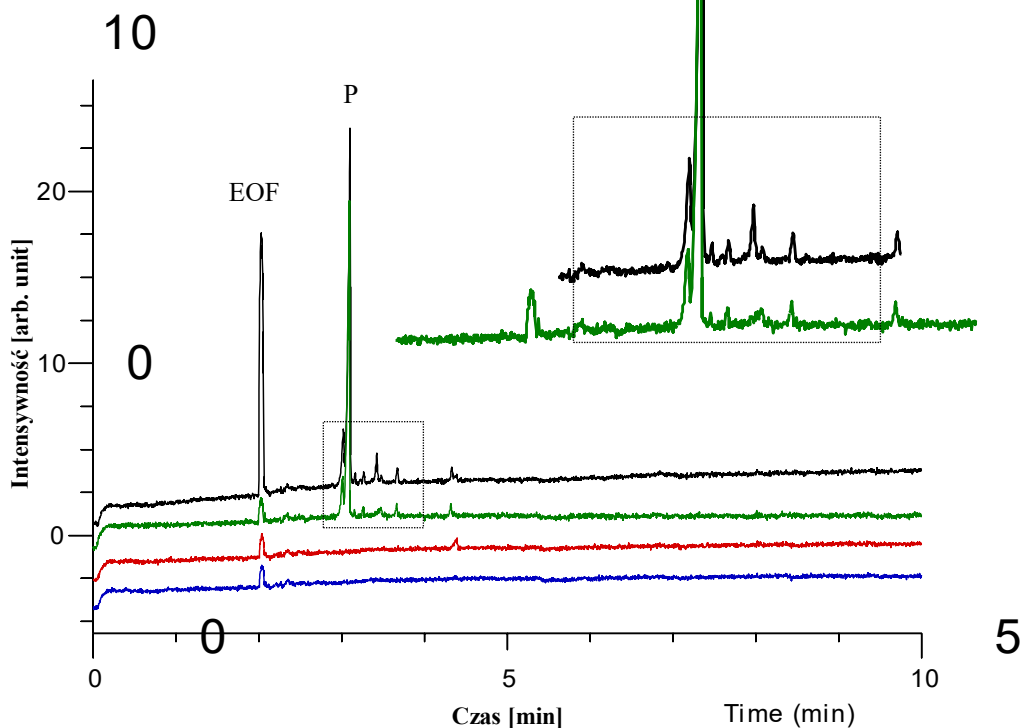
W pierwszym etapie badań przeprowadzono pomiary dla niezadrukowanych fragmentów kart testowych – papieru Polspeed. Pozwoliło to na uzyskanie informacji na temat liczby składników papieru przechodzących do ekstraktu. Na rysunku 58 przedstawiono elektroferogramy uzyskane dla papieru Polspeed z wykorzystaniem metody MECC-DAD przy wybranych długościach fali



Rys. 58. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktu papieru International Paper Polspeed.

Pik opisany jako EOF to pik występujący na wszystkich elektroferogramach, powstający w wyniku zmiany składu elektrolitu podstawowego po dotarciu roztworu do nastrzyku próbki do detektora. Pik o największej intensywności, oznaczony jako P,

29  
 pochodzi od jednego ze składników papieru, najprawdopodobniej wybielacza optycznego. Pozostałe, mniej intensywne piki, również pochodzące od składników papieru, występowały jedynie dla wybranych próbek ekstraktów z papieru. Dla porównania, na rysunku 59 przedstawiono profile elektroforetyczne dla ekstraktu z niezadrukowanego papieru Pollux, o większym stopniu białej, w porównaniu z papierem Polspeed. Uzyskany elektroferogram charakteryzuje się występowaniem dodatkowego pików przed pikiem P.



Rys. 59. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktu papieru International Paper Pollux.

### 12.4.3. Analiza wydruków atramentowych

W trakcie prowadzonych eksperymentów zweryfikowano przydatność opracowanej metody w zakresie badania ekstraktów czarnych atramentów uzyskanych z 51 wydruków wykonanych z wykorzystaniem drukarek atramentowych pochodzących od pięciu różnych producentów. Materiał badawczy stanowiły wydruki atramentowe zadrukowane oryginalnymi atramentami (próbki: A1, A3, A4, A6 – A29, A31 i A32) i powszechnie dostępnymi zamiennikami atramentów (próbki: B1, B3 – B6; C1; D1 – D7, D9, D10, D12) sporządzone na papierze Polspeed. Dla każdego ekstraktu wykonano po 4 separacje elektroforetyczne.

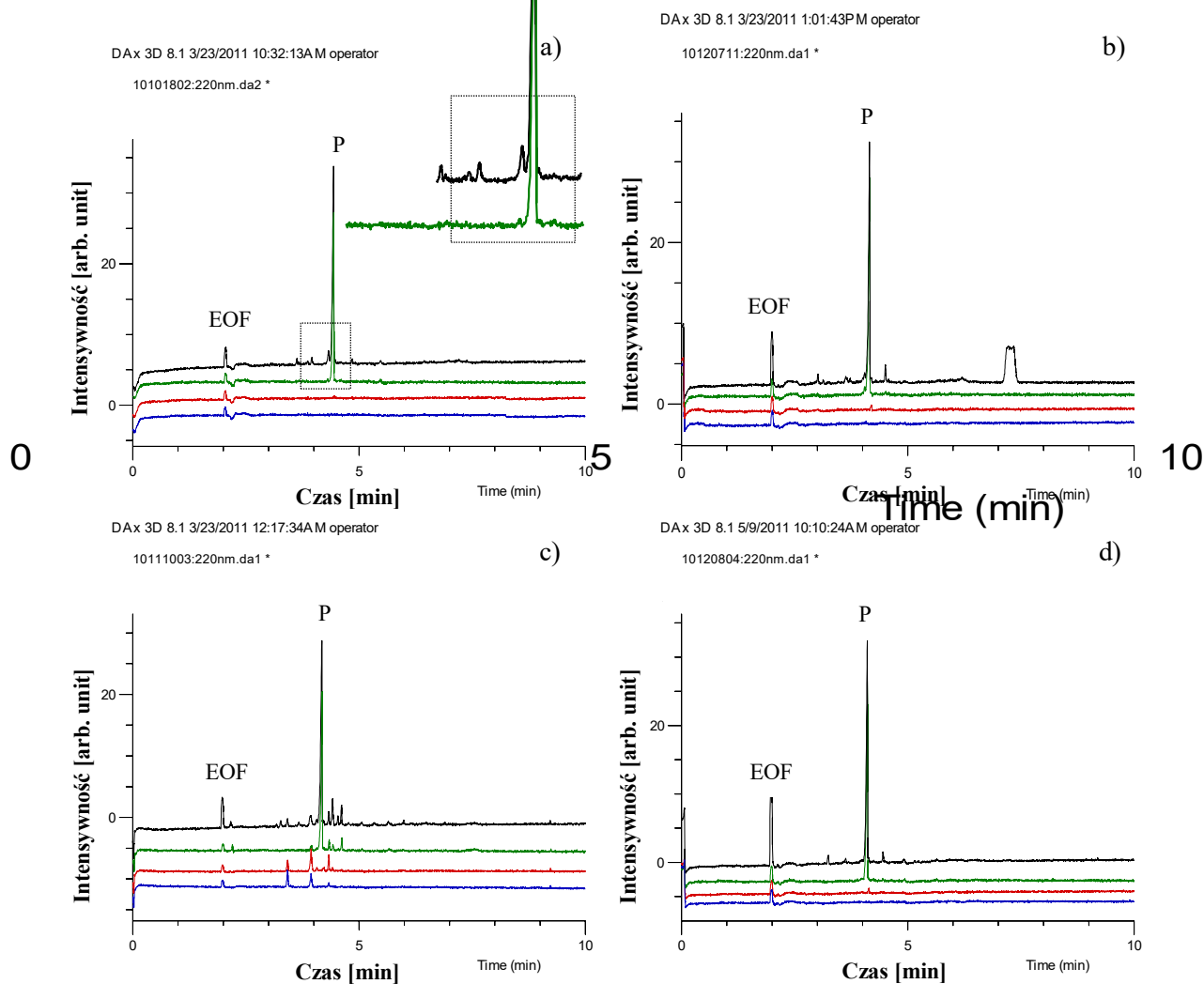
Analiza otrzymanych wyników obejmowała w pierwszej kolejności wybór istotnych pików, tzn. takich dla których intensywność była co najmniej trzy razy większa od

poziomu szumów (wyznaczonego pomiędzy 15 a 20 min). W celu wyeliminowania przesunięć pików przy kolejnych pomiarach znormalizowano czasy migracji istotnych pików względem pików pochodzącego od składnika papieru, występującego przy około 4 min (rysunek 58). Uzyskane wyniki porównano pod względem liczby i względnych czasów migracji pików przy czterech wybranych długościach fali, z uwzględnieniem granic podobieństwa względnych czasów migracji. Jako granice podobieństwa / różnicy przyjęto wartość odchylenia standardowego względnych czasów migracji pików pochodzącego od składnika papieru dla pomiarów przeprowadzonych na jednej kapilarze. Obliczona wartość odchylenia standardowego wyniosła 0,04. Wyniki analizy obejmujące względne czasy migracji ( $t_{wp}$ ) związków wykrytych przy 220, 370, 590 i 650 nm w próbkach oryginalnych atramentów drukarkowych zamieszczono w tabeli 33.

Zgodnie z tabelą 33 badane próbki podzielono na 18 grup atramentów różniących się składem chemicznym, w tym aż 13 grup jednoelementowych i grupę trzech próbek, dla których nie wykryto żadnych związków. Dwie spośród wydzielonych grup zawierały próbki różnych producentów (próbki: A1, A11, A15 i A23 oraz A12, A24 i A32). Najwięcej związków wykryto przy 220 nm, natomiast dla 16 próbek wykryto związki przy 370, 590 i / lub 650 nm. Sygnały rejestrowane w zakresie światła widzialnego świadczą o występowaniu barwnych składników w badanych ekstraktach, pochodzących najprawdopodobniej z kolorowych atramentów. Przykładowe profile elektroforetyczne dla próbek sporządzonych z wykorzystaniem oryginalnych atramentów pochodzących od czterech różnych producentów przedstawiono na rysunku 60.

Tabela 33. Wyniki analizy próbek oryginalnych atramentów drukarkowych (A1, A3, A4, A6 – A29, A31, A32) techniką MECC-DAD przy czterech wybranych długościach fali

Długość fali [nm]	<i>t<sub>wP</sub></i> związków wykrytych w badanych próbkach																		
	A1 A11 A15 A23	A3	A4	A6 A7 A8	A9	A10	A12 A24 A32	A13	A14	A16 A20 A21 A26	A17	A18 A25	A19	A22	A27	A28	A29	A31	
220	0,96	0,97	0,88	1,76	0,90	0,97	–	0,82	0,82	0,82	0,83	0,94	0,72	0,96	0,78	0,96	0,78	0,79	
		1,08	1,05		1,84	1,84		0,95	1,05	0,96	0,86	0,96	0,79	1,05	0,96	1,37	0,82		
			1,12					1,05		1,05	0,95	1,39	1,08	1,35	1,17	1,40	0,94		
			1,45							1,38	1,05	1,41	1,16	1,39	1,28	1,42	1,04		
										1,42	1,08	1,42	1,33		1,38		1,06		
											1,10		1,89		1,46		1,09		
											1,38		2,55				1,10		
370	–	–	0,88	–	–	0,97	–	1,05	1,05	1,05	0,83	1,39	0,72	1,35	1,17	1,37	0,94	–	
			1,05							1,38	1,08	1,41	1,16	1,39	1,38	1,40	1,04		
			1,12							1,42	1,10	1,42	1,33		1,46	1,42	1,06		
										1,76		1,89					1,10		
590	–	–	0,65	–	–	–	–	0,82	0,82	0,82	0,83	0,94	–	1,05	1,46	0,96	0,82	–	
			1,05					0,95	1,00	0,96	0,86						0,94		
			1,13								0,95						1,04		
650	–	–	1,05	–	–	–	–	0,82	0,82	0,82	0,83	–	–	–	0,82	–	0,82	–	
			1,13							1,10	0,86				1,17		0,94		
														1,46					

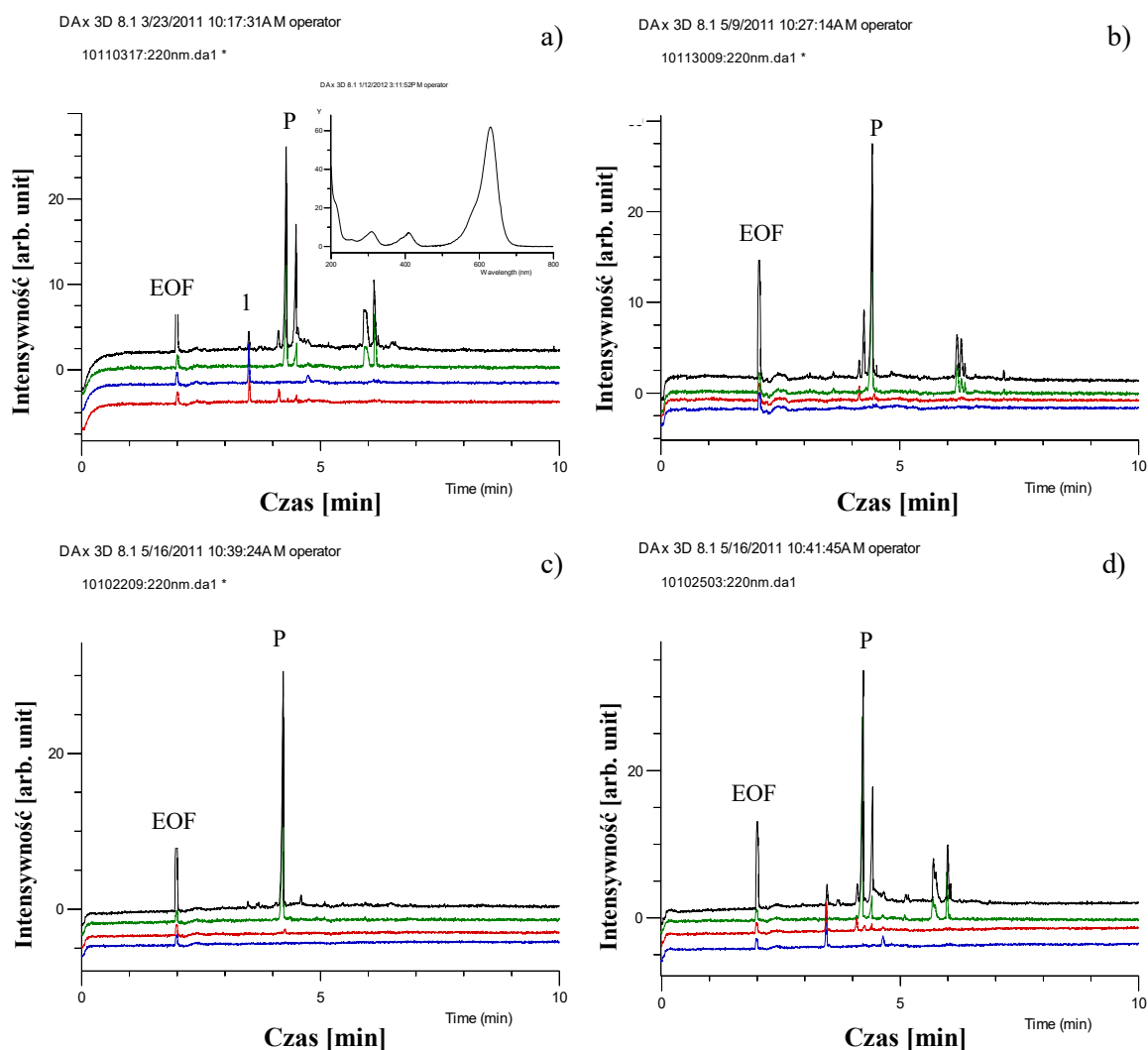


Rys. 60. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktów próbek: a) A1, b) A8, c) A29 i d) A32.

Elektroferogram zarejestrowany dla próbki A29 sporządzonej na drukarce marki HP (rysunek 60c) charakteryzował się występowaniem pików przy wszystkich czterech długościach fali, dzięki czemu był z łatwością odróżnialny od pozostałych profili. W przypadku próbek dla atramentów Brother i Lexmark (rysunki 60a i 60d), stwierdzono występowanie jedynie mało intensywnych pików przy 220 nm, przez co uzyskane profile były bardzo zbliżone do profilu otrzymanego dla ekstraktu z czystego papieru. Na powiększonym fragmencie rysunku 60a można jednak zaobserwować obecność istotnego pików położonego tuż przed pikiem pochodzącym od składnika papieru, co odróżnia profil próbki A1 od profilu dla próbki A32 i od profilu dla papieru Polspeed. Profile elektroforetyczne otrzymane dla atramentu marki Canon nie wykazywały cech wspólnych z atramentami innych producentów.

W grupie atramentów pochodzących od producenta Hewlett-Packard występowało aż 12 różnych profili elektroforetycznych. Elektroferogramy dla ekstraktów atramentów

drukarkowych sporządzonych z wykorzystaniem różnych modeli drukarek marki HP, wyposażonych w atramenty oznaczone różnymi symbolami przedstawiono na rysunku 61.



Rys. 61. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktów próbek: a) A16, b) A18, c) A24 i d) A20.

Duża liczba wykrytych związków przy różnych długościach fali (np. próbki A16 i A18 na rysunkach 61a i 61b), ułatwia ich różnicowanie. Dla próbki A16 zarejestrowano widmo UV-vis dla związku oznaczonego na rysunku 61a cyfrą 1, z pasmem wykazującym maksimum absorpcji przy około 630 nm, co wskazuje na występowanie niebieskich substancji barwiących w analizowanym ekstrakcie. Również w grupie atramentów tego producenta zarejestrowano elektroferogram, dla którego nie wykazano występowania żadnego pików pochodzącego od składników atramentu (próbka A24, rysunek 61c), jednak jest on odróżnialny od pozostałych profili elektroforetycznych dla atramentów marki HP. Z kolei elektroferogramy dla atramentów A16 i A20 (rysunki 61a i 61d) potwierdzają, iż

producent najprawdopodobniej zastosował atrament o takim samym składzie w zasobnikach oznaczonych różnym symbolem, przeznaczonych do różnych modeli drukarek.

W grupie atramentów marki Canon aż dla 5 próbek (z 7 badanych) uzyskano profil elektroforetyczny z charakterystycznym pikiem o dużej szerokości połówkowej, występującym pomiędzy 7 a 8 min (jak dla próbki A8 przedstawionej na rysunku 60b). Trzy spośród tych pięciu próbek były nierozróżnialne, a dwie pozostałe odróżniono na podstawie mało intensywnych, ale istotnych pików występujących przed pikiem pochodzącym od składnika papieru. Próbki A4 i A11 charakteryzowały się odmiennym profilem w porównaniu z pozostałymi atramentami marki Canon.

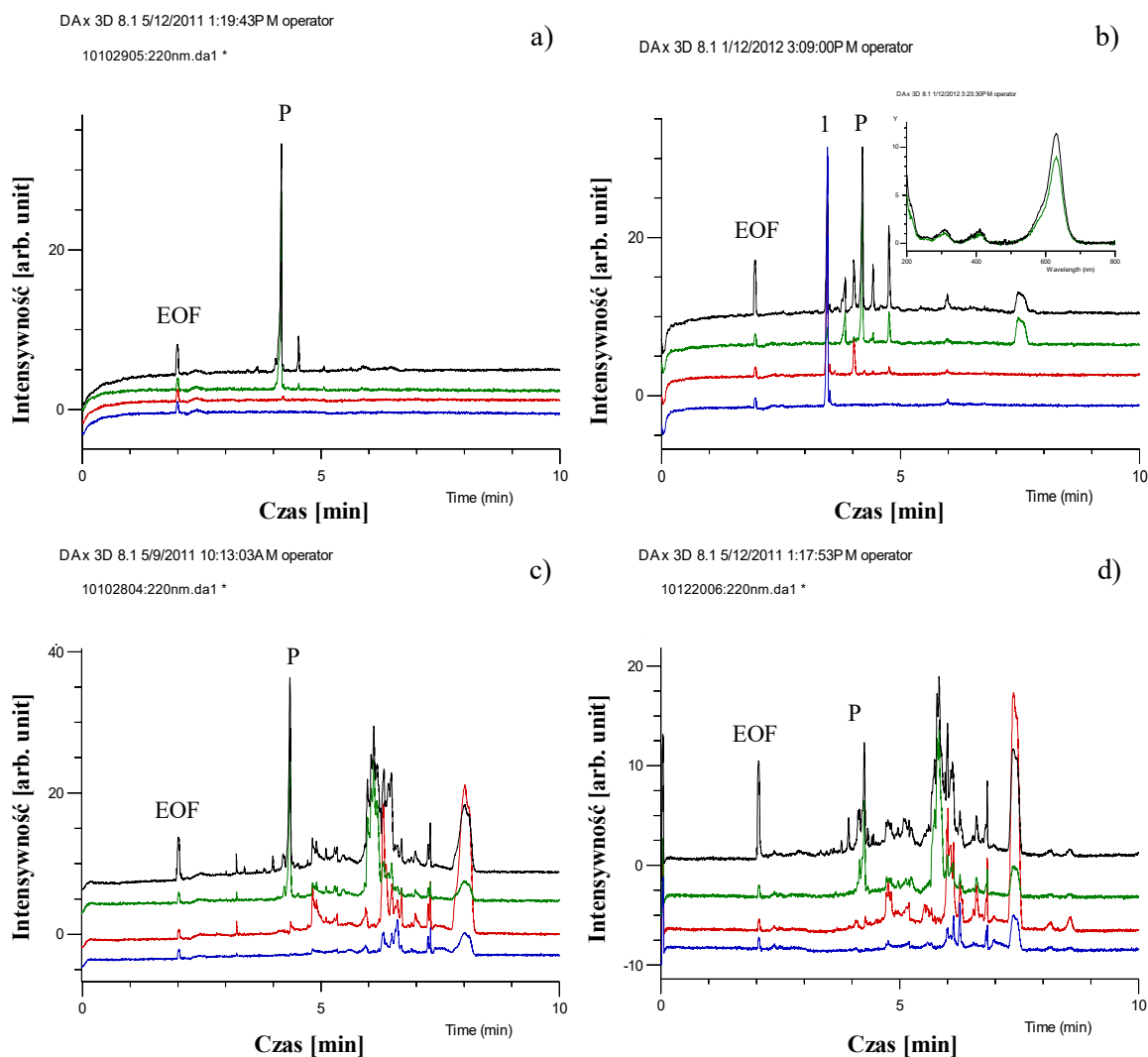
Spośród próbek sporządzonych przy użyciu różnych modeli drukarek ale z wykorzystaniem zasobników z takim samym symbolem (próbki: A6 i A8; A13 i A14; A20, A21 i A22 oraz A23 i A25), próbki sporządzone na drukarkach marki Canon i próbki HP A20 i A21 wykazały taki sam profil elektroforetyczny, co może świadczyć o braku różnic w składzie atramentów pomiędzy kolejnymi partiami w tych przypadkach.

Analizę zamienników oryginalnych atramentów przeprowadzono dla wydruków: B1, B3 – B6, C1, D1 – D7, D9, D10 i D12 (zgodnie z tabelą 12). Wyniki analizy MECC-DAD wydruków sporządzonych z wykorzystaniem zamienników oryginalnych atramentów zamieszczono w tabeli 34. Profile elektroforetyczne dla czterech przykładowych próbek wydrukowanych z użyciem nieoryginalnych atramentów przedstawiono na rysunku 62.



Tabela 34. Wyniki analizy próbek zamienników oryginalnych atramentów drukarkowych (B1, B3 – B6, C1, D1 – D7, D9, D10, D12) techniką MECC-DAD przy czterech wybranych długościach fali

Długość fali [nm]	<i>t<sub>wp</sub></i> związków wykrytych w badanych próbkach									
	B1 B5	B3	B4 B6	C1	D1 D3 D4 D5	D2	D6	D7 D10	D9	D12
220	0,82	–	0,95	0,82	0,92	0,92	0,97	0,83	0,73	1,41
	0,95		1,35	1,05	1,12	1,01	1,09	0,91	0,82	
	1,05		1,38	1,54	1,35	1,12		0,96	0,92	
	1,35		1,41	1,55	1,40	1,35		1,05	0,95	
	1,39				1,60	1,40		1,13	1,12	
					1,76	1,43		1,58	1,42	
								1,73	1,46	
									1,65	
									1,84	
370	1,05	–	1,35	0,82	1,12	1,01	1,09	0,83	0,82	1,41
	1,35		1,38		1,35	1,12		0,91	1,12	
	1,39		1,41		1,40	1,35		0,98	1,42	
					1,60	1,40		1,13	1,46	
					1,76	1,62		1,73	1,65	
						1,77			1,84	
590	0,82	–	0,95	0,82	1,12	1,12	–	0,83	0,73	0,94
	0,95			0,86	1,40	1,40		0,87	0,82	1,43
					1,52	1,43		0,96	0,95	
					1,60	1,62			1,12	
					1,76	1,77			1,46	
									1,52	
650	0,82	–	–	0,82	1,40	1,40	–	0,83	0,82	0,94
	1,10				1,52	1,43			1,46	
					1,60	1,62			1,52	
					1,76	1,77			1,65	
									1,84	



Rys. 62. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktów próbek: a) D6, b) D10, c) D1 i d) D5.

Badane próbki podzielono na 10 grup różniących się liczbą i czasem migracji związków wykrytych przy czterech wybranych długościach fali. Sześć próbek (spośród 16) wykazało niepowtarzalny profil elektroforetyczny, natomiast pozostałe próbki utworzyły trzy dwuelementowe grupy i jedną czteroelementową grupę. Próbki oznaczone literą B, do których sporządzenia wykorzystano zamiennik czarnego atramentu, są nieodróżnialne od oryginalnych atramentów drukarkowych: próbki B1 i B5 tworzą grupę z próbkami A16, A20, A21 i A26; próbka B3 z próbkami A12, A24 i A32, a próbki B4 i B6 z próbką A28.

Próbki zamienników atramentów, poza próbkami B3, D6 (rysunek 62a) i D12, charakteryzowały się występowaniem dużej liczby pików przy różnych długościach fali. Badania przeprowadzone techniką MECC-DAD potwierdzają wcześniejsze obserwacje na temat wykorzystania podczas produkcji zamienników atramentów barwników lub mieszanin barwników i pigmentów jako substancji nadających barwę. Elektroferogram

przedstawiony na rysunku 62b, zarejestrowany dla zamienników atramentów drukarkowych, wykazuje występowanie takich samych związków lub związków o podobnych strukturach, jakie występują w próbkach atramentów oryginalnych (np. w próbce A16 przedstawionej na rysunku 61a). Potwierdzeniem tego są piki oznaczone cyfrą 1 na rysunkach 61a i 62b, występujące przy tym samym czasie migracji i charakteryzujące się takim samym widmem UV-vis (porównanie widm przedstawiono na rysunku 62b). Dla próbek D1 – D5 i D9 uzyskano natomiast bardzo skomplikowane profile elektroforetyczne w całym badanym zakresie, z dużą liczą nierozdzielonych pików (np. profile na rysunkach 62c i 62d). W tabeli 34 zebrano względne czasy migracji jedynie dla najbardziej intensywnych związków występujących we wskazanych próbkach. Pomimo występowania różnic w obrysie profili elektroforetycznych, profile te uznano za nieodróżnialne. Próbki sporządzone z wykorzystaniem zamienników pochodzących od tego samego producenta (próbki D1, D2 i D9 oraz D6 i D12) wykazały odmienne składy chemiczne.

Metoda MECC-DAD posłużyła również do analizy próbek oznaczonych literą E. Dla próbki E1 (do której sporządzenia zastosowano zamiennik czarnego atramentu) zarejestrowano skomplikowany profil, z obrysem zbliżonym do profili dla próbek D1, D3 – D5 (rysunki 62c i 62d), zawierający dodatkowy pik przy 220 i 370 nm około 5 min. Parę próbek E2 i E3 zaliczono do wspólnej grupy z próbkami A28, B4 i B6, natomiast próbki E4 i E5 do grupy z próbkami, dla których otrzymano profile elektroforetyczne nieodróżnialne od profilu dla ekstraktu z papieru. Dla ostatniej z badanych próbek wykazano profil analogiczny jak w przypadku próbki A27.

## 12.5. Siła dyskryminacji metod LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD

Znajomość siły dyskryminacji (DP) metod badawczych stosowanych podczas rozróżniania materiałów kryjących jest bardzo ważna dla eksperta podczas planowania kolejności przebiegu badań. Z tego względu, wyznaczono siłę dyskryminacji dla trzech wykorzystanych w badaniach metod: LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD. W każdym przypadku DP wyliczono na podstawie wzoru 10 zaproponowanego przez Smalllona i Moffata [174], gdzie liczba możliwych par próbek dla  $n$  próbek wynosi  $n \cdot (n - 1) / 2$ :

$$DP = \frac{\text{liczba rozróżnialnych par próbek}}{\text{liczba możliwych par próbek}} \quad (10)$$

Wartość siły dyskryminacji wyliczono dla próbek, do których sporządzenia zastosowano oryginalne atramenty i zamienniki atramentów, uwzględniając jedynie te próbki, które zostały przebadane wszystkimi trzema metodami: A1, A3, A4, A6 – A29, A31, A32, B3 – B6, C1, D1 – D7, D9, D10, D12 (29 próbek atramentów oryginalnych, 15 próbek zamienników atramentów oryginalnych). Siłę dyskryminacji w grupie atramentów pochodzących od tego samego producenta oszacowano dla oryginalnych atramentów marki HP. W tabeli 35 zamieszczono wyliczone wartości DP wyrażone w procentach.

Tabela 35. Wartości siły dyskryminacji atramentów oryginalnych i zamienników oryginalnych atramentów dla metod LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD wyrażone w procentach

Metoda	DP [%]			
	atramenty oryginalne	zamienniki atramentów	atramenty oryginalne i zamienniki atramentów	oryginalne atramenty HP
LIBS	84,2	82,9	87,1	82,4
CE-ESI-TOF-MS	91,6	98,1	95,0	84,6
MECC-DAD	95,3	92,4	96,2	94,1
LIBS	95,1	94,3	97,3	89,7
CE-ESI-TOF-MS	95,1	94,3	97,3	89,7
LIBS	97,3	89,5	97,6	93,4
MECC-DAD	97,3	89,5	97,6	93,4
CE-ESI-TOF-MS	97,3	98,1	98,6	94,1
MECC-DAD	97,3	98,1	98,6	94,1
LIBS	98,0	99,0	99,0	94,9
CE-ESI-TOF-MS	98,0	99,0	99,0	94,9
MECC-DAD	98,0	99,0	99,0	94,9

Dla każdej z zastosowanych metod uzyskano dużą siłę dyskryminacji, co potwierdza zasadność wyboru wskazanych technik analitycznych do badania atramentów drukarkowych. Najlepszą siłę dyskryminacji otrzymano dla metody MECC-DAD, jednak przy zdecydowanie największym, w porównaniu z pozostałymi metodami, zniszczeniu badanych dokumentów. Najniższe wartości DP wykazała metoda LIBS, zaliczana do metod praktycznie nieniszczących badany dokument. Metoda CZE-ESI-TOF-MS umożliwiła zdecydowanie największe rozróżnienie zamienników oryginalnych atramentów. Połączenie metod LIBS i CE-ESI-TOF-MS i metody MECC-DAD pozwoliło na uzyskanie komplementarnych informacji w analizie atramentów drukarkowych. Na 946 możliwych par próbek tylko 26 par próbek nie zostało rozróżnionych z wykorzystaniem

dwóch opracowanych metod badawczych (LIBS i CE-ESI-TOF-MS), natomiast zaledwie 9 par próbek z wykorzystaniem wszystkich trzech zastosowanych metod.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, iż żadna z użytych metod badawczych nie jest metodą stuprocentowo skuteczną. Dla każdej z metod występowały próbki nierozróżnialne, możliwe do rozróżnienia z wykorzystaniem przynajmniej jednej z pozostałych metod. Potwierdza się fakt, że konieczne jest stosowanie kilku technik badawczych, a w trakcie interpretacji otrzymanych wyników należy zachować daleko posuniętą ostrożność i – o ile to możliwe – wykonywać dodatkowe badania kontrolne.

#### **12.6. Protokół postępowania w analizie porównawczej atramentów z wykorzystaniem metod LIBS, CZE-ESI-TOF-MS, MECC-DAD**

Na podstawie przeprowadzonych badań możliwe było opracowanie metodyki postępowania w analizę porównawczej atramentów drukarkowych z wykorzystaniem metod LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów. Należy zaznaczyć, że każdy następny etap badawczy (z użyciem kolejnej techniki analitycznej) rozpoczynany jest wówczas, gdy poprzedni etap nie daje jednoznacznej oceny braku podobieństwa badanych próbek.

Wstępne badania czarnych wydruków atramentowych powinna rozpoczynać obserwacja mikroskopowa dokumentu. Tego typu badania pozwolą odpowiedzieć na pytanie, czy badane dokumenty faktycznie zostały sporządzone technologią druku atramentowego i czy do ich sporządzenia zastosowano wyłącznie zasobnik z czarnym atramentem czy też zasobniki z czarnym i kolorowymi atramentami. Dodatkowa obserwacja dokumentów w zakresie światła IR pozwoli na ustalenie typu atramentów (atramenty pigmentowe, barwnikowe, mieszanina atramentów pigmentowych i barwnikowych) zastosowanych do sporządzenia wydruku.

Po przeprowadzeniu badań wstępnych proponowane jest zastosowanie opracowanej metody LIBS, która dostarczy informacji o składzie pierwiastkowym próbki. Metoda LIBS umożliwia przeprowadzenie bardzo szybkich pomiarów, w minimalnym stopniu uszkadza badany dokument (5 impulsów lasera, każdy w innym miejscu próbki), nie wymaga ekstrakcji składników atramentów drukarkowych z papieru oraz wycięcia próbki. Obszar oddziaływania dla pojedynczego impulsu lasera ma średnicę około 1 mm. W zależności od badanego atramentu, pozostawione ślady mogą być niewidoczne nieuzbrojonym okiem lub

widoczne w bardzo niewielkim stopniu. Wydruki atramentowe po analizie metodą LIBS mogą zostać poddane dalszym badaniom.

Opracowana metoda CZE-ESI-TOF-MS może zostać wykorzystana w kolejnym etapie, pod warunkiem uzyskania zgody zleceniodawcy na pobranie próbki do badań (10 krążków o średnicy 0,64 mm). Celem badań może być potwierdzenie, że porównywane atramenty mają różny skład chemiczny bądź weryfikacji, czy faktycznie nie występują różnice w składzie badanych próbek. Opracowana metoda pozwala na badanie atramentów barwnikowych, informacje uzyskiwane wówczas pochodzą od substancji barwiących i stosowanych dodatków, jak również atramentów pigmentowych, dla których analizie podlegają dodatki obecne w ekstrakcie. Możliwe jest przeprowadzenie identyfikacji składników obecnych w atramentach drukarkowych na podstawie dokładnych wartości  $m/z$ , jednak w celu ostatecznej identyfikacji związku niezbędne są odpowiednie materiały odniesienia.

W razie konieczności, ekstrakt pozostały z badań metodą CZE-ESI-TOF-MS po odparowaniu i rozpuszczeniu w roztworze do nastrzyku próbki dla metody MECC-DAD i uzupełnieniu o ekstrakt z dodatkowych 15 krążków (do badań wymagany jest ekstrakt z 25 krążków o średnicy 0,64 mm) może zostać poddany dalszej analizie z wykorzystaniem metody MECC-DAD. W wyjątkowych sytuacjach, prowadzono również badania dla mniejszej niż 25 liczby krążków, z pozytywnym skutkiem, co przedstawiono w pracy [113] w badaniach mających na celu weryfikację autentyczności faktury. Widma UV-vis dla związków wykrytych w badanych próbkach mogą dostarczyć dodatkowych informacji.

## **12.7. Badanie czarnych wydruków w teście wewnątrzlaboratoryjnym**

W celu zaprezentowania możliwości opracowanego podejścia badawczego do rozróżniania i/lub ewentualnej identyfikacji grupowej nieznanymi atramentów drukarkowych przeprowadzono test wewnątrzlaboratoryjny. Najpierw zaprojektowano i sporządzono kwestionowane dokumenty z wykorzystaniem różnego rodzaju drukarek. Przygotowanie tych wydruków odbyło się bez wiedzy osoby wykonującej badania, co zabezpieczyło przed samosugerowaniem się w trakcie interpretacji wyników. Dokumenty te zostały przedłożone do badań bez żadnych dodatkowych pytań.

Badaniom poddano trzy dokumenty: dokument stwierdzający przyznanie nagrody (oznaczony literą N) i dokument deklaracji wekslowej (oznaczony literą W), każdy

sporządzony w trzech egzemplarzach (próbki N1, N2, N3 i W1, W2, W3) oraz dokument upoważnienia (oznaczony literą U) sporządzony w dwóch egzemplarzach (próbki U1 i U2).

#### *Dokument N*

Przedmiotem badań był dokument z czarną treścią zapisów, niebieskim znakiem graficznym i niebieskim podpisem odręcznym. Obserwacja mikroskopowa wykazała, że najprawdopodobniej żaden z badanych egzemplarzy nie został poddany przeróbkom, natomiast stwierdzono, iż jeden z dokumentów jest prawdopodobnie oryginalny, a dwa pozostałe egzemplarze to jego kopie. Dodatkowo ustalono, że z dużym prawdopodobieństwem próbkę N3 sporządzono na drukarce laserowej, a dokumenty N1 i N2 wydrukowano na drukarce atramentowej. W zakresie światła IR na wszystkich dokumentach widoczny był czarny druk. Niebieski znak graficzny był bardzo słabo widoczny na egzemplarzach N1 i N2, a niebieskiego podpisu nie ujawniono na żadnym z dokumentów.

Analizę dokumentów N1, N2 i N3 metodą LIBS przeprowadzono dla czarnego druku, znaku graficznego, podpisu i papieru. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 36. Dla próbki N3 stwierdzono, że tekst dokumentu, znak graficzny i podpis zostały sporządzone różnymi materiałami kryjącymi. Dodatkowo, widma otrzymane dla tekstu czarnego wydruku nie zawierały sygnałów od składników papieru, co może wskazywać, że zapis sporządzono na drukarce laserowej.

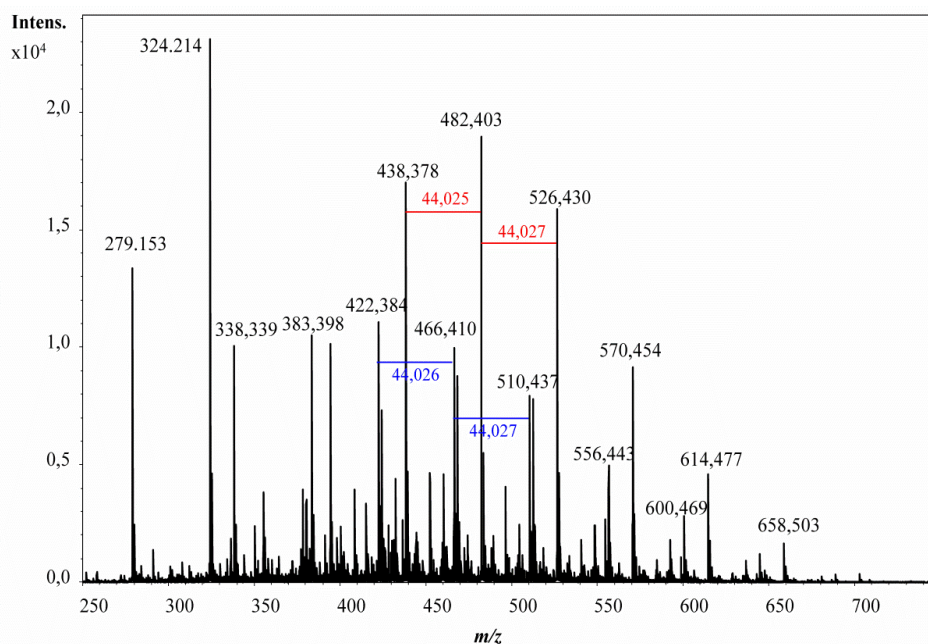
Tabela 36. Wyniki badania dokumentów N1, N2 i N3 metodą LIBS

Badany fragment dokumentu	Pierwiastki wykryte w próbkach		
	N1	N2	N3
czarny wydruk	C, Cu	C, Cu	C
niebieski znak graficzny	C, Cu	Cu	C, Cu
niebieski podpis	C, Cu	Cu	Cu

Próbki N poddano dalszej analizie metodą CZE-ESI-TOF-MS. Nie stwierdzono różnic w składzie chemicznym materiałów kryjących wykorzystanych do sporządzenia treści dokumentu, znaku graficznego i podpisu dla dokumentu N1. Wszystkie badane próbki dla dokumentu N1 wykazały charakterystyczny rozkład mas przy czasie migracji cząsteczek obojętnych, typowy dla atramentów Brother, niektórych atramentów Canon, Epson i zamienników atramentów. Wykryte związki o wartościach  $m/z$  ( $\pm 0,003$ ) 329,186,

307,205 i 450,248 wskazują na zastosowanie zamienników atramentów drukarkowych do sporządzenia dokumentu N1.

W przypadku czarnego wydruku dla próbki N2 przy około 9 min otrzymano widmo masowe charakterystyczne dla atramentów HP. Dodatkowo na elektroferogramach wszystkich próbek pochodzących z dokumentu N2 występowały piki od związków o wartościach  $m/z$  oznaczonych od 15 do 25 i związek 29, zgodnie z tabelą 27, również występujące w atramentach HP. W próbkach obecny był także dodatkowy jon o  $m/z$  równym 641,112. Tekst podpisu nie zawierał widma MS typowego dla atramentów HP przy czasie migracji cząsteczek obojętnych, z kolei, znak graficzny zawierał widmo o całkowicie odmiennym rozkładzie wartości  $m/z$ , przedstawione na rysunku 63. Tego typu widmo może być charakterystyczne dla niebieskich atramentów marki HP, ale ze względu na stosunkowo niewielką intensywność sygnałów może nie być widoczne na widmie przy około 9 min dla ekstraktu z czarnego wydruku sporządzonego z wykorzystaniem atramentów HP.

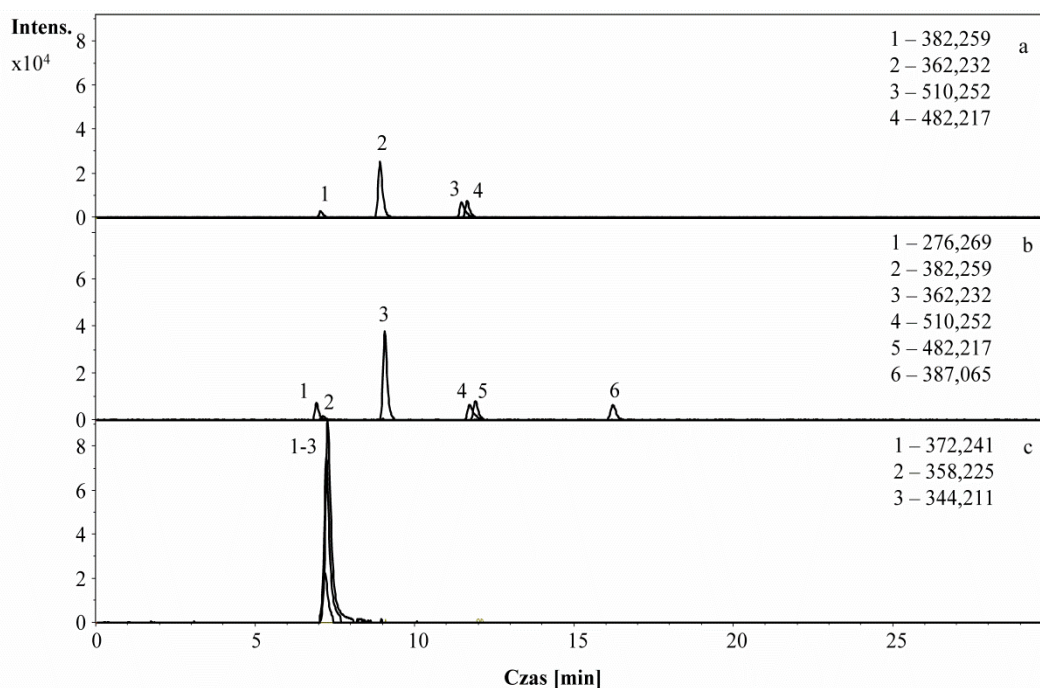


Rys. 63. Widmo masowe otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktu pochodzącego z niebieskiego znaku graficznego na dokumencie N2.

Analiza CZE-ESI-TOF-MS dokumentu N3 wykazała całkowitą odmienność profili elektroforetycznych dla próbek pobranych z tekstu dokumentu i podpisu. Na rysunku 64 przedstawiono elektroferogramy otrzymane dla próbek pochodzących z dokumentu N3. Elektroferogramy na rysunkach 64a i 64b wskazują, że z dużym prawdopodobieństwem,



czarny wydruk i znak graficzny sporządzono na drukarce laserowej, o czym może świadczyć obecność jonów 362,232 i 510,252, wykrytych także w tonerach marki HP i Canon (tabela 30). W ekstrakcie z podpisu występowały jony pochodzące od tetra-, penta- i heksametylowej pochodnej chlorowodoru pararozaniliny (TM, FM i FK), barwników występujących w pisarskich materiałach kryjących.



Rys. 64. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów z: a) czarnego wydruku, b) niebieskiego znaku graficznego i c) podpisu z dokumentu N3.

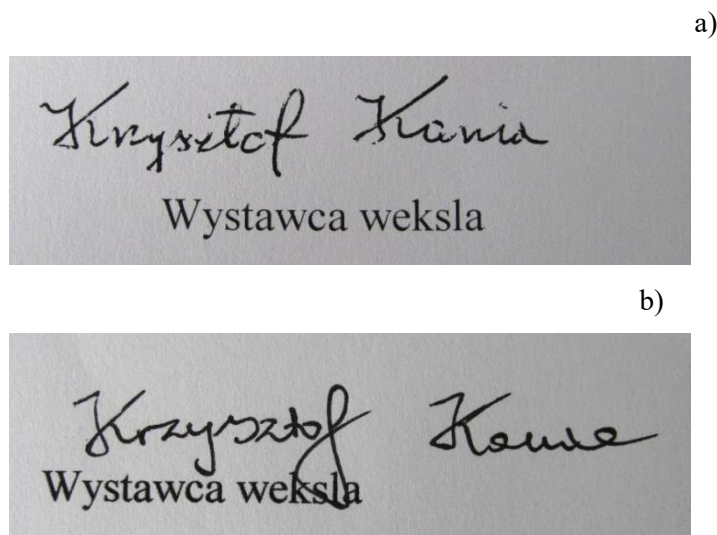
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dokumentem oryginalnym jest dokument N3, sporządzony na drukarce laserowej z odręcznym podpisem. Dwa pozostałe dokumenty skopiowano / zeskanowano i wydrukowano na drukarkach atramentowych. Do sporządzenia próbki N2 zastosowano atramenty marki HP. Korzystając ze stworzonej bazy atramentów, stwierdzono, że do sporządzenia wydruku N2 mogła zostać wykorzystana drukarka HP Business Inkjet 1200. Obecność jonu 641,112 lub brak jonu 317,120 może wynikać z odmienności składów chemicznych atramentów pomiędzy partiami produkcyjnymi. Częściowym potwierdzeniem są wyniki otrzymane techniką LIBS, bowiem w przypadku atramentu A14 niemożliwe było ustalenie braku / obecności Ba, ze względu na zastosowanie w analizie kwestionowanych próbek spektrometru 3-kanalowego, a w analizie wydruków atramentowych – spektrometru 6-kanalowego). Do

sporządzenia dokumentu N1 na pewno nie zastosowano atramentów marki HP i Lexmark. Nie ujawniono różnic w składzie chemicznym zastosowanych papierów.

Dla porównania, w tabeli 37 (zamieszczonej na końcu tego podrozdziału) przedstawiono informacje na temat wszystkich próbek badanych w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego.

#### *Dokument W*

Przedmiotem badania był zapis dokumentu i czarny podpis na dokumencie. Oględziny dokumentu wykazały, że dokument W1 jest z dużym prawdopodobieństwem odbitką kserograficzną pochodzącą z drukarki laserowej, treść i podpis dokumentu W2 zostały wydrukowane na drukarce atramentowej, natomiast do ich sporządzenia prawdopodobnie zastosowano różne podłoża papierowe. Z kolei egzemplarz W3, prawdopodobnie jako jedyny, posiada podpis wykonany czarnym instrumentem pisarskim. W zakresie światła podczerwonego na dokumentach W1 i W2 widoczny był zarówno tekst, jak i podpis, natomiast na dokumencie W3 zaobserwowano wyraźną treść zapisu, ale bardzo słabo widoczny był podpis, co wskazuje, że do sporządzenia tekstu i podpisu na dokumencie W3 zastosowano różne materiały kryjące. Na rysunku 65 przedstawiono zdjęcia podpisu dla próbek W2 i W3.

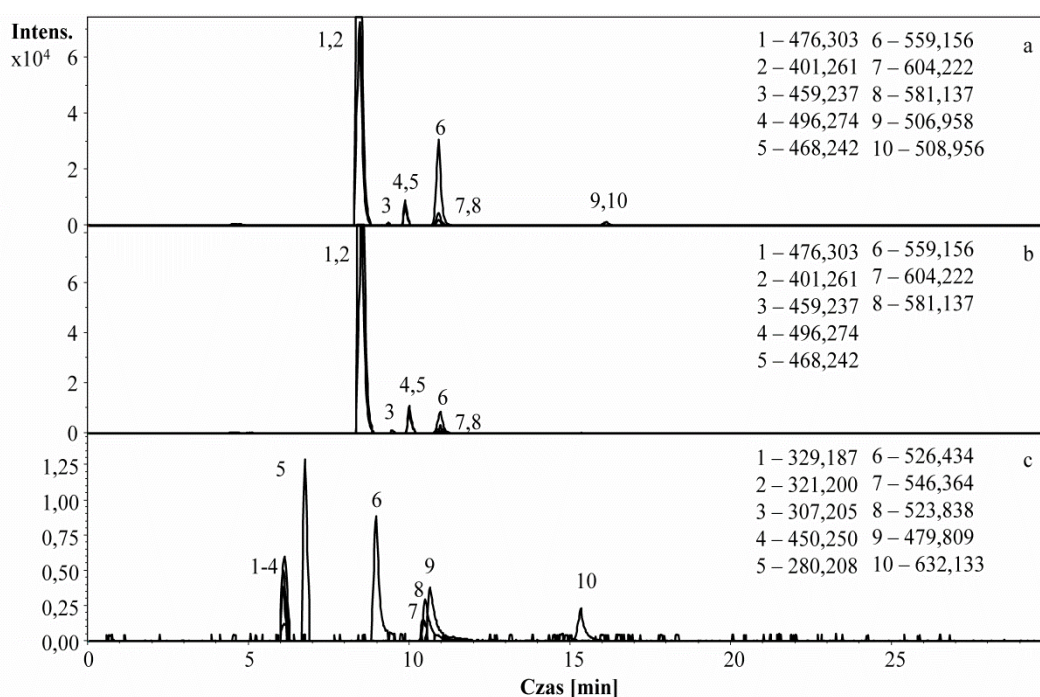


Rys. 65. Zdjęcia podpisu wystawcy weksla dla próbek: a) W2 i b) W3.

Analiza techniką LIBS dokumentu W1 ujawniła występowanie sadzy technicznej zarówno w materiale kryjącym tekst, jak i podpisu, a uzyskane widma, niezawierające sygnałów od składników papieru były charakterystyczne dla tonerów drukarkowych.

Również materiały kryjące zastosowane do sporządzenia dokumentu W2 były nieodróżnialne, a ich widma potwierdziły obecność C, Cu i Li oraz silnych linii emisyjnych od składników papieru. W przypadku ostatniej z badanych próbek odnotowano linie pochodzące od C, Cu i Li dla tekstu oraz brak dodatkowych linii poza sygnałami od składników papieru dla podpisu wystawcy weksla.

Profile elektroforetyczne próbek z dokumentu W1 zawierały wyłącznie piki od składników zawartych w papierze i były nieodróżnialne od profilu papieru Polspeed. Na rysunku 66 przedstawiono elektroferogramy otrzymane dla próbek pochodzących z dokumentu W2 i z podpisu na dokumencie W3.



Rys. 66. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów z: a) czarnego podpisu i b) czarnego wydruku z dokumentu W2 oraz c) podpisu z dokumentu W3.

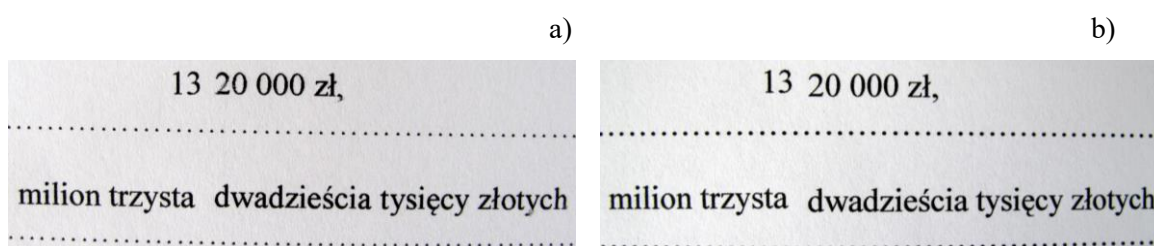
Próbki pobrane z tekstu i podpisu dla dokumentu W2 charakteryzowało takie samo widmo masowe około 9 min, które również obserwowano dla zamienników atramentów (rysunek 53c). Jony 496,274 i 468,241 dodatkowo wspierają tezę o zastosowaniu zamienników do druku dokumentu W2. Niezależnie od tego, zaobserwowano występowanie w badanych próbkach jonów typowych dla atramentów HP, przy czym jony oznaczone jako 9 i 10 na rysunku 66a występowały tylko dla próbki z podpisu. Badania ostatniego egzemplarza dowodzą, że tekst został wydrukowany z wykorzystaniem atramentu nieodróżnialnego od atramentu wykorzystanego do wydruku tekstu w próbce

W2. Podpis natomiast sporządzono z użyciem nieznanego materiału kryjącego, w którego składzie nie odnotowano istotnych cech wspólnych z atramentami drukarkowymi czy tonerami, poza widmem masowym spotykanym w zamiennikach atramentów drukarkowych (rysunek 53b) i jonami oznaczonymi 1, 3 i 4 na rysunku 66c.

Ostatecznie stwierdzono, że dokument W1 (tekst i podpis) sporządzono, z prawdopodobieństwem graniczącym z pewnością, na drukarce laserowej, na co wskazują przede wszystkim widma emisyjne uzyskane techniką LIBS. Tekst i podpis na egzemplarzu W2 został sporządzony na drukarce HP wykorzystującej atrament marki HP i zamiennik atramentu oryginalnego. Obecność jonów pochodzących najprawdopodobniej od żółtego barwnika CI Acid Yellow 17 dla próbki z podpisu na dokumencie W2 wskazuje, że podpis był skanowany i edytowany w programie do obróbki obrazu, przez co konieczne było zastosowanie odpowiednio większej ilości kolorowych atramentów do jego wydruku, w porównaniu z wydrukiem tekstu. Tekst dokumentu W3 sporządzono z wykorzystaniem takich samych atramentów, jak w przypadku dokumentu W2. Do sporządzenia podpisu zastosowano jednak inny materiał kryjący, najprawdopodobniej pisarski. Z dużym prawdopodobieństwem nie była to pasta długopisowa, ze względu na brak charakterystycznych jonów od grupy barwników FK, FM i TM. Nie wykazano różnic w składzie papieru dla dokumentów W1 i W2. Prawdziwe informacje na temat badanych próbek W przedstawiono w tabeli 37.

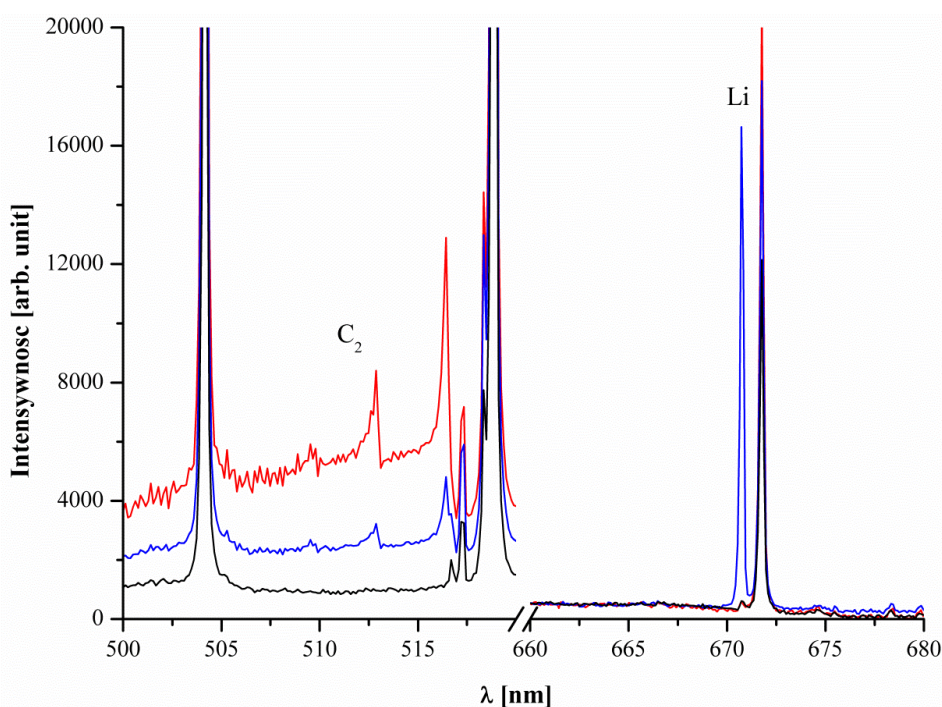
#### *Dokument U*

W przypadku dokumentów U, analizie poddano zapis kwoty „13 20 000 zł” na dokumentach U1 i U2. Obserwacja dokumentów ujawniła zbyt duży odstęp pomiędzy „milion trzysta” a „dwadzieścia tysięcy złotych” w zapisie słownym kwoty dla dokumentu U1 i przesunięcie pionowe „13” względem „20 000” w zapisie kwoty dla egzemplarza U2, co przedstawiono na rysunku 67. W świetle podczerwonym widoczna była cała treść upoważnienia badanych dokumentów, poza podpisami.



Rys. 67. Zdjęcia zapisu kwoty na upoważnieniu dla próbek: a) U1 i b) U2.

Analiza widm emisyjnych dla próbki U1 ujawniła obecność sadzy technicznej i Li dla cyfry 3 i sadzy technicznej dla cyfry 2, co przedstawiono na rysunku 68. Na widmach LIBS próbki U2 występowały linie od sadzy technicznej i Li dla cyfr 3 i 2. Na tej podstawie stwierdzono, że dokument U1 sporządzony był z wykorzystaniem dwóch materiałów kryjących o różnym składzie chemicznym.



Rys. 68. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS w zakresach 500 – 520 nm i 660 – 680 nm dla cyfry 2, cyfry 3 i papieru z próbki U1.

Metoda CZE-ESI-TOF-MS potwierdziła, iż do sporządzenia zapisu kwoty na każdym z dokumentów U zastosowano dwa różne atramenty drukarkowe. W przypadku liczby „13” był to atrament marki HP, dla którego wykazano występowanie charakterystycznego widma przy czasie migracji cząsteczek obojętnych i żadnych dodatkowych związków, natomiast zapis „20 000” był sporządzony atramentem, dla którego ujawniono występowanie rozkładu wartości  $m/z$  o niewielkiej intensywności przy około 9 min, typowego dla atramentów Brother, niektórych atramentów Canon, Epson i zamienników atramentów. Dodatkowa obecność jonów 592,381 i 562,369 wyraźnie wskazuje na atrament marki Brother (zgodnie z tabelą 27).

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że zarówno w przypadku dokumentu U1, jak i dokumentu U2 zapis kwoty „13 20 000” został sporządzonych dwoma różnymi atramentami drukarkowymi. Liczbę „20 000” dla jednego i drugiego

dokumentu sporządzono, z dużym prawdopodobieństwem, z wykorzystaniem atramentów Brother. Odwołując się do wyników zamieszczonych w stworzonej bazie, możliwe jest wskazanie przykładowych modeli drukarek i stosowanych przez nie atramentów, które mogły zostać wykorzystane do sporządzenia tego zapisu: Brother DCP 135C (atramenty LC970) i Brother MFC 5440 (atramenty LC900). Do zapisu liczby „13” na dokumentach U1 i U2 zastosowano atramenty HP, jednak o różnym składzie chemicznym, co potwierdziła technika LIBS. Również w tych przypadkach możliwe było wskazanie przykładowych modeli drukarek, dla dokumentu U1: HP Deskjet 1120C (atramenty HP45 i HP23) i HP Deskjet 690C (atramenty HP29 i HP45), natomiast dla dokumentu U2: HP Deskjet 5940 (atramenty HP339 i HP344). Dla porównania w tabeli 37 zamieszczono rzeczywiste informacje na temat badanych próbek U.

Tabela 37. Klucz odpowiedzi dla testu wewnątrzlaboratoryjnego

<b>Dokument</b>	<b>Informacje dotyczące dokumentu</b>
N1	dokument sporządzony na drukarce Epson Stylus Office BX525WD na papierze Poljet, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup>
N2	dokument sporządzony na drukarce HP Business Inkjet 1200 na papierze Polspeed, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup>
N3	dokument oryginalny, brak informacji dotyczących drukarki i papieru
W1	dokument (tekst i podpis) sporządzony na drukarce laserowej OKI Printing Solution B430 dn na papierze Polspeed, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup>
W2	dokument (tekst i podpis) sporządzony na drukarce HP Office Jet 5610 All-in-One (atrament kolorowy HP22 tricolor, zamiennik czarnego atramentu Lambda L-HE N656), na papierze Polspeed, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup>
W3	tekst dokumentu sporządzony na drukarce HP Office Jet 5610 All-in-One (atrament kolorowy HP22 tricolor, zamiennik czarnego atramentu Lambda L-HE N656), na papierze Polspeed, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup> ; podpis sporządzony czarnym żelowym materiałem kryjącym
U1	dokument sporządzony na drukarkach HP Deskjet 3515 (atrament HP650) i Brother DCP-135C (atramenty LC970), na papierze Polspeed, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup>
U2	dokument sporządzony na drukarkach HP Photosmart Print Scan Copy B109a-m (atramenty HP 364XL) i Brother DCP-135C (atramenty LC970), na papierze Polspeed, International Paper, 80 g/m <sup>2</sup>

Na podstawie uzyskanych wyników, w większości przypadków udało się zidentyfikować grupowo i podać producenta zastosowanego w teście atramentu drukarkowego. Dla wybranych próbek możliwe było również wskazanie przykładowych modeli drukarek kompatybilnych z zasobnikami atramentów o takim samym bądź nieodróżnialnym, z wykorzystaniem opracowanych metod analitycznych, składzie

chemicznym. Udało się zidentyfikować jeden model zastosowanej drukarki atramentowej. Poprawnie wskazano wykorzystanie do druku zamienników atramentów w przypadku dwóch próbek, tonerów dla jednej próbki i pisarskich materiałów kryjących dla jednej próbki. Wyniki uzyskiwane dla podłoży papierowych były takie same dla każdego z analizowanych dokumentów.

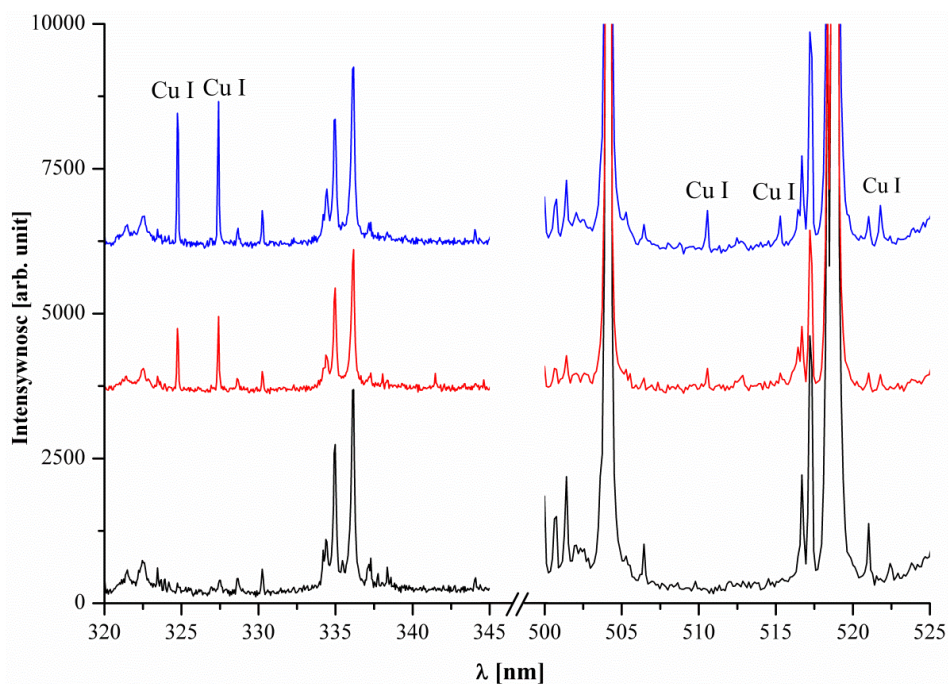
## 12.8. Badanie czarnych past długopisowych w teście międzylaboratoryjnym

Metody LIBS i CZE-ESI-TOF-MS użyto do analizy czarnych past długopisowych w ramach dwóch testów międzylaboratoryjnych. Ponieważ badaniom podlegał inny niż atramenty drukarkowe materiał kryjący, do analizy zastosowano w niewielkim stopniu zmodyfikowane metody LIBS i CZE-MS. Badania z wykorzystaniem metody LIBS prowadzono dla zwiększonej mocy pojedynczego impulsu laserowego, wynoszącej 165  $\mu\text{s}$  (*Q-Switched delay*), przy takich samych pozostałych parametrach, zgodnie z metodą LIBS opracowaną do analizy pisarskich materiałów kryjących [67]. W przypadku badań metodą CZE-MS, ekstrakcję past długopisowych prowadzono dla 6 krążków o średnicy 0,64 mm w mieszaninie pirydyny z wodą 1:1 v/v, na podstawie badań przedstawionych przez Manię i wsp. [175].

Pierwszy z testów międzylaboratoryjnych to zakupiony komercyjny test firmy LGC Standards. Badaniom poddano trzy czarne pisarskie materiały kryjące naniesione na podłoże papierowe (próbki: *Suspect 1*, *Suspect 2* i *Reference*). Celem badań była odpowiedź na 2 pytania:

- *Czy próbka Suspect 1 została sporządzona tym samym materiałem kryjącym co próbka Reference?*
- *Czy próbka Suspect 2 została sporządzona tym samym materiałem kryjącym co próbka Reference?*

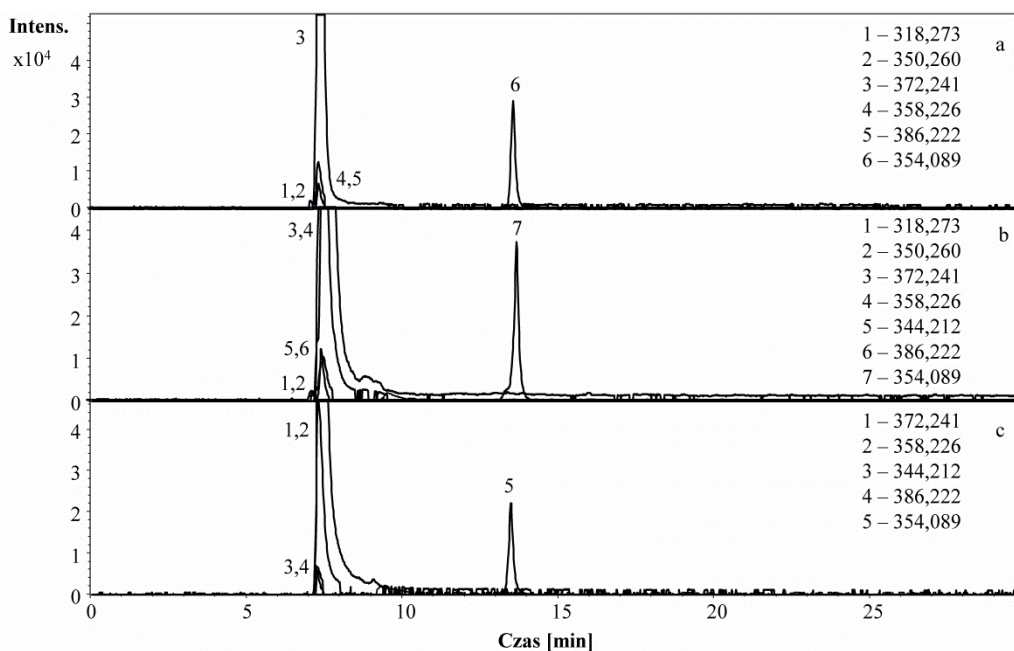
Naniesione na papier linie pisarskich materiałów kryjących nie były widoczne w zakresie światła IR dla żadnej z analizowanych próbek. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS, przedstawiono na rysunku 69. Analiza próbek *Suspect 1* i *Suspect 2* wykazała występowanie stałych linii emisyjnych pochodzących od miedzi. W przypadku widma emisyjnego próbki *Reference* nie ujawniono miedzi.



Rys. 69. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS w zakresach 320 – 345 nm i 500 – 525 nm dla próbek *Sample 1*, *Sample 2* i *Reference*.

Na rysunku 70 przedstawiono profile elektroforetyczne z analizy CZE-ESI-TOF-MS próbek *Suspect 1*, *Suspect 2* i *Reference*. Metoda CZE-MS wykazała występowanie subtelnych, ale istotnych różnic w składzie chemicznym badanych próbek *Suspect 1* i *Reference* oraz *Suspect 2* i *Reference*. Przeprowadzone rozdzielania elektroforetyczne pozwoliły również na odróżnienie próbek *Suspect 1* i *Suspect 2* (brak jonu pochodzącego od barwnika TM dla próbki *Suspect 1*).





Rys. 70. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów z próbek: a) *Suspect 1*, b) *Suspect 2* i c) *Reference*.,.

Na podstawie przeprowadzonych badań udzielono negatywne odpowiedzi na postawione pytania. Zgodnie z informacjami pochodzącymi od producenta testu, każda z próbek została wykonana z wykorzystaniem pasty długopisowej o innym składzie chemicznym, czego potwierdzeniem były wyniki analizy próbek techniką TLC.

Drugi test został przeprowadzony wspólnie z Instytutem Ekspertyz Sądowych (IES) w Krakowie. Materiał badawczy stanowiło 45 czarnych past długopisowych naniesionych na podłoże papierowe. Listę badanych past zamieszczono w tabeli 13, w podrozdziale 9.3. Analizy wykonało dwóch analityków w dwóch oddzielnych laboratoriach. Badania w IES w Krakowie przeprowadzono z wykorzystaniem techniki spektrometrii Ramana (RS), natomiast w Pracowni Chemii Sądowej zastosowano dwie opracowane metody: LIBS i CZE-MS. Metoda RS, rutynowo stosowana w IES do badania materiałów kryjących, stanowiła metodę referencyjną dla opracowanych metod badawczych. Wyniki analizy past długopisowych wszystkimi trzema metodami zamieszczono kolejno na rysunkach 71, 72, 73.







Badania z wykorzystaniem opracowanych metody LIBS i CZE-ESI-TOF-MS, w większości przypadków, ujawniły występowanie istotnych różnic w składzie badanych past pomiędzy poszczególnymi producentami. W niektórych przypadkach możliwe było rozróżnienie pomiędzy modelami długopisów danego producenta (długopisy marki Uni, Bic, Pentel, Zebra i Paper Mate metodą LIBS oraz Bic, Pentel i Zebra metodą CZE-MS).

Metodą LIBS wykryto linie emisyjne pochodzące od Co, Cr, Cu Fe, Mn, Ni, Pb, Zn i od sadzy technicznej. Najczęściej występującym pierwiastkiem była miedź, którą wykryto aż w 33 pastach długopisowych, z kolei żelazo tylko w jednej próbce. Kobalt wykryto jedynie w pastach marki Uni. Zastosowana metoda CZE-MS umożliwiła identyfikację głównych składników występujących w badanych pastach długopisowych. Grupa barwników FK, FM i TM występowała we wszystkich próbkach, barwnik BWB w 11, a rodamina 6G w dwóch. Obecne były także inne niezidentyfikowane związki o dużym potencjale różnicującym, dla których występowały jony o wartościach  $m/z$  równych ( $\pm 0,003$ ) 340,157, 516,212, 715,148, 348,424 czy 320,295 i wiele innych. Dla dwóch past długopisowych występował typowy dla polimerów rozkład wartości  $m/z$  (próbki 17 i 41), przy czym różnice pomiędzy kolejnymi wartościami  $m/z$  wynosiły średnio 44,026 dla próbki 17 i 58,044 dla pasty 41.

Zastosowane w badaniach metody porównano pod względem wartości DP i liczby błędów fałszywie pozytywnych na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 38. Wyznaczenie liczby błędów fałszywie pozytywnych było możliwe, ponieważ 10 past długopisowych naniesiono dwukrotnie na podłoże papierowe (próbki 2 i 32, 6 i 40, 8 i 39, 13 i 31, 15 i 37, 16 i 35, 21 i 38, 24 i 34, 25 i 33, 29 i 36). Z kolei, próbki 13 (31) i 43 sporządzono pastami długopisowymi wykorzystywanymi przez długopisy Pentel BK77 Superb, pochodzącymi z różnych serii produkcyjnych.

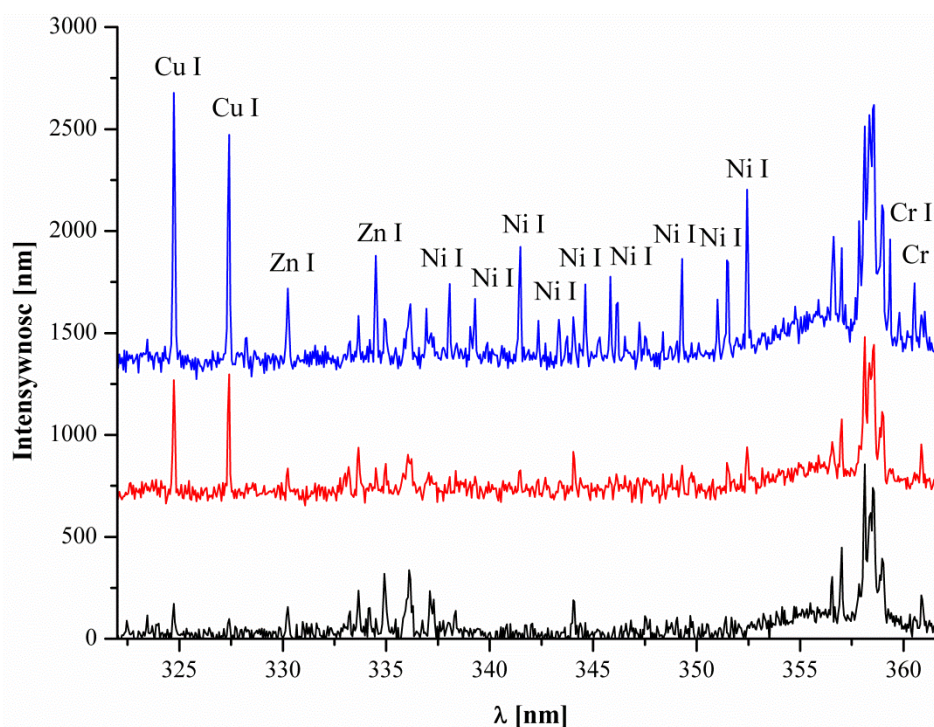
Tabela 38. Wartości DP i liczba błędów fałszywie pozytywnych dla metod LIBS, CZE-MS i RS

<b>Metoda</b>	<b>DP [%]</b>	<b>Liczba błędów fałszywie pozytywnych</b>
LIBS	92,5	2
CZE-ESI-TOF-MS	93,5	0
RS	94,6	0

Otrzymano bardzo wysoką siłę dyskryminacji dla metod analitycznych LIBS i CZE-MS. Dodatkowo, dla metody CE-ESI-TOF-MS nie wykazano występowania wyników fałszywie pozytywnych. Potwierdza to użyteczność wykorzystanej metody

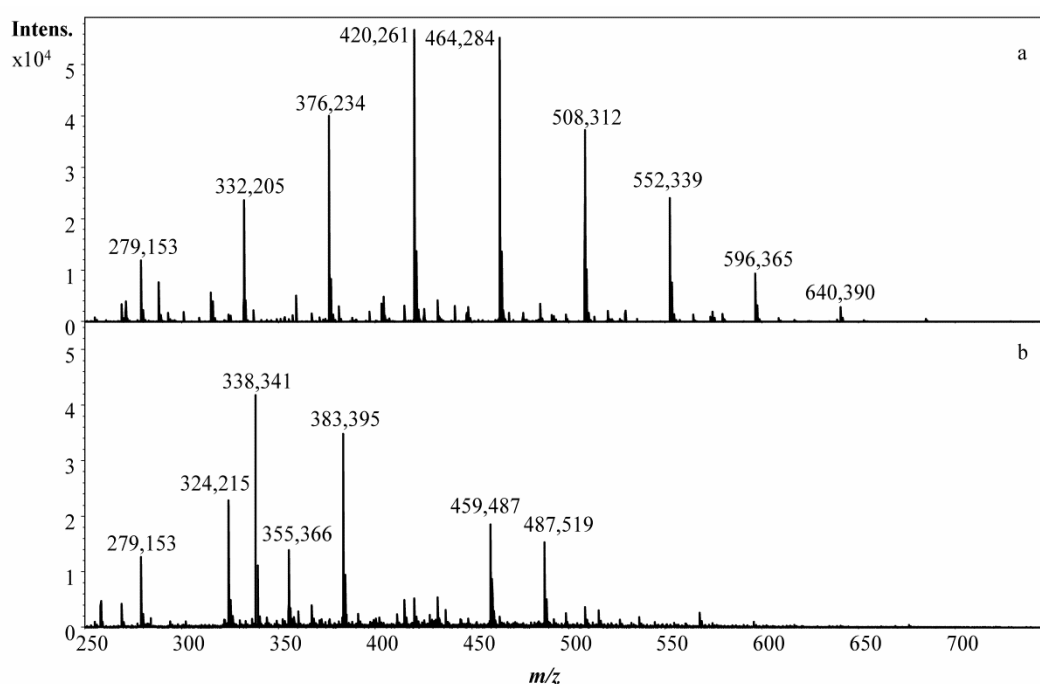
rozdzielczej w rutynowych analizach materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów. Metodą LIBS rozróżniono 2 pary próbek sporządzone tą samą pastą długopisową: 15 i 37 oraz 24 i 34. W paśmie 15 wykryto Cu, Zn i Ni, podczas gdy w próbce 37 jedynie Cu. Linie emisyjne dla wykrytych w próbce 15 pierwiastków były intensywne, natomiast w próbce 37 znajdowały się niewiele poniżej progu intensywności, od którego dana linia uznawana jest za istotną. W drugim przypadku występowały linie pochodzące od Cr, Fe i Mn dla pasty 24 oraz Cr i Mn dla próbki 34 (w próbce 34 nie stwierdzono obecności linii pochodzących od Fe). Przyczyną występujących błędów może być nierównomierne rozłożenie składników pasty na podłożu papierowym bądź fluktuacja pracy lasera. Wyeliminowano nieumyślne zanieczyszczenie badanych próbek, zwłaszcza dla pary próbek 24 i 34. Próbkę 24 badano jako dwudziesto-czwartą w serii kolejno następujących po sobie pomiarów, a obecność Fe stwierdzono wyłącznie w tej próbce.

Różne podstawy fizykochemiczne metod LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i RS sprawiły, że uzyskane wyniki były komplementarne. Analiza pierwiastkowa pozwoliła na rozróżnienie 28 par próbek nierozróżnialnych metodą RS. Jako przykład, na rysunku 74 przedstawiono widmo papieru i różne widma emisyjne dla próbek 6 i 38, których nie udało się odróżnić dwoma pozostałym metodami badawczymi. Z kolei techniką RS rozróżniono aż 51 par nieodróżnialnych past długopisowych metodą LIBS.



Rys. 74. Widma emisyjne otrzymane techniką LIBS w dobranych warunkach pomiarowych w zakresie 322 – 362 nm dla próbek 6, 36 i papieru.

Metoda CE-ESI-TOF-MS pozwoliła na rozróżnienie 9 par próbek nierozróżnialnych techniką RS. Przykładem są próbki 17 i 24 (34) pochodzące od tego samego producenta, ale z różnych modeli długopisów. Na rysunku 75 przedstawiono widma MS przy czasie migracji cząsteczek obojętnych otrzymane dla próbek 17 i 24. Z porównania widm przedstawionych na rysunkach 75a i 75b, wynika, że próbka 17 zawiera w składzie polimery, których występowania nie stwierdzono w próbce 24. Odwrotną sytuację, w której technika RS umożliwiła rozróżnienie próbek nierozróżnialnych techniką CZE-ESI-TOF-MS, odnotowano dla 20 par próbek. Potwierdza to ogromny potencjał metody RS w badaniu past długopisowych.



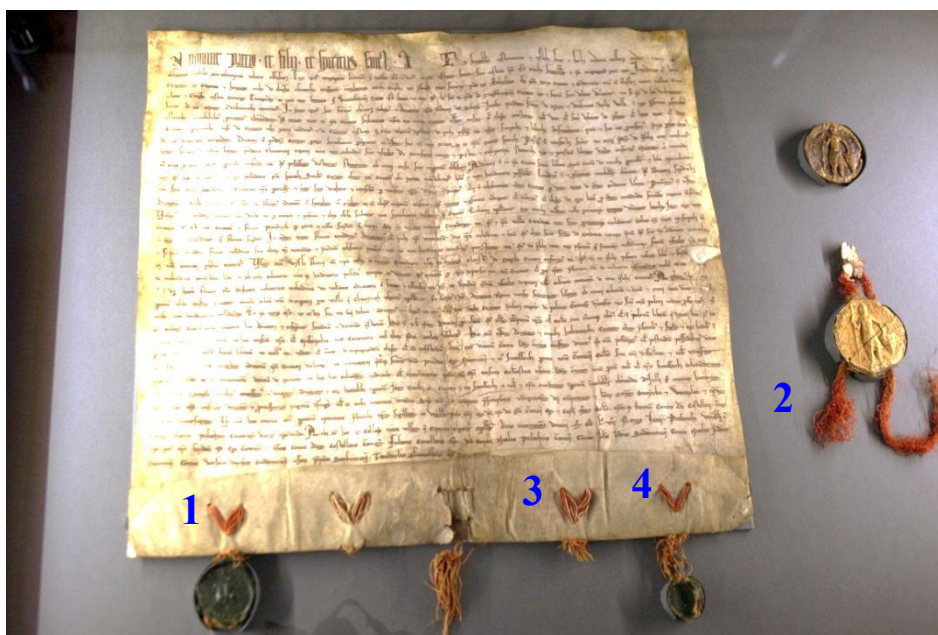
Rys. 75. Widma MS otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktów z próbek: a) 17 i b) 24.

## 12.9. Badanie Aktu Lokacyjnego Krakowa

### 12.9.1. *Metodyka badań*

Do Pracowni Chemii Sądowej zostały dostarczone cztery próbki jedwabnych nici koloru czerwonego, pochodzących ze sznurów, na których dołączone były pieczęci do Aktu Lokacyjnego Krakowa. Na rysunku 76 przedstawiono zdjęcie Aktu Lokacyjnego z dołączonymi pieczęciami oraz numeracją badanych próbek. Dwie próbki pochodziły ze sznurów, na których dowieszono były pieczęcie do Aktu Lokacyjnego Krakowa (próbki 1

i 4). Jedna próbka pochodziła z luźnej pieczęci dołączonej do dokumentu (próbka 3), a ostatnia z luźnej pieczęci wystawcy (próbka 2).



Rys. 76. Zdjęcie Aktu Lokacyjnego Krakowa z naniesioną numeracją badanych próbek (fotograf – Andrzej Banaś, źródło – <http://krakow.naszemiasto.pl/galeria/opis/1888330,zobacz-akt-lokacyjny-krakowa-zdjecia,galeria,id,t,tm.html>).

Celem analizy była próba identyfikacji barwników pochodzących z badanych nici i odpowiedź na pytanie, czy jedną z zastosowanych do barwienia substancji był kwas karminowy. Celem badań było również stwierdzenie, czy próbka pobrana z luźnej pieczęci wystawcy pochodzi z Aktu Lokacyjnego Krakowa. Do realizacji celu wybrano technikę elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas.

Próbki 2 i 3 w ilości  $> 0,1$  mg i próbki 1 i 4 w ilości około 0,5 mg podzielono na dwie części. Każdą próbkę poddano dwóm procesom ekstrakcyjnym: (i) ekstrakcja w  $100^{\circ}\text{C}$  w mieszaninie 3 mol/l HCl:metanol 1:1 v/v i (ii) ekstrakcja w mieszaninie 5 mol/l HCOOH:metanol:woda:0,5 mmol/l kwas etylenodiaminotetraoctowy 2:1:1:4 v/v zgodnie z procedurami opisanymi przez Valianou i wsp. [176]. Po procesie ekstrakcji, otrzymane roztwory przeniesiono do fiolek dostosowanych do systemu CE i odparowano w temperaturze  $65^{\circ}\text{C}$  w strumieniu azotu. Następnie do fiolek dodawano dobrany roztwór do nastrzyku, zgodnie z badaniami przedstawionymi w rozdziale 11. Tak przygotowane próbki odwirowywano z prędkością 14800 obr./min przez 5 min.

Przygotowanie próbek roztworów wzorcowych obejmowało pobranie do oddzielnych fiolek po 1  $\mu\text{l}$  metanolowych roztworów barwników o stężeniu 3 mg/ml, odparowanie

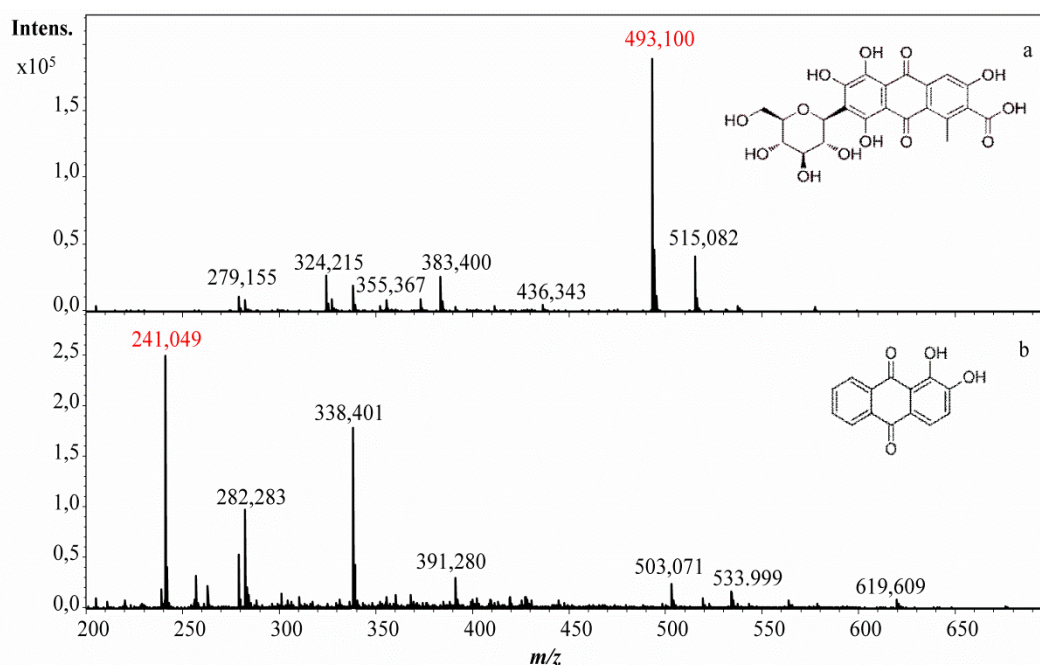


próbek w temperaturze 60°C w strumieniu azotu, dodanie do fiolek 200 µl roztworu do nastrzyku i odwirowanie próbek z prędkością 14800 obr./min przez 5 min.

Analizy ekstraktów z nici jedwabnych i czystych substancji wzorcowych prowadzono zgodnie z opracowaną metodą strefowej elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas, z jonizacją ESI, w trybie jonów dodatnich.

### 12.9.2. Analiza ekstraktów z nici pochodzących z Aktu Lokacyjnego Krakowa

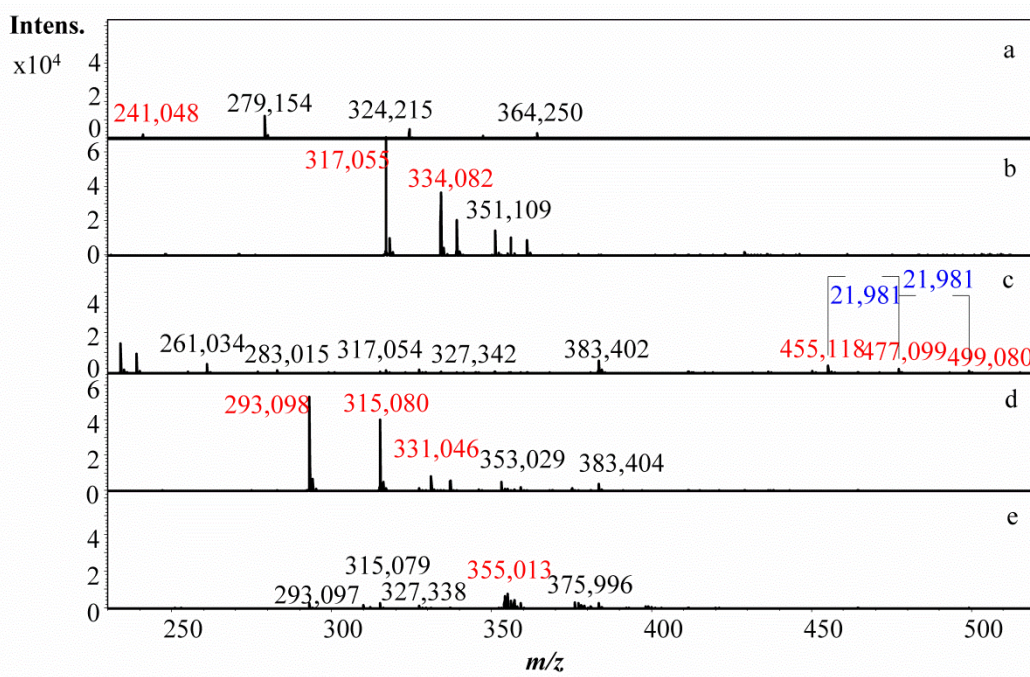
Analizę ekstraktów z nici jedwabnych poprzedzono analizą elektroforetyczną czystych substancji wzorcowych. Widma masowe otrzymane dla kwasu karminowego (przy czasie migracji 16,0 min) i alizaryny (przy czasie migracji 9,8 min) przedstawiono na rysunku 77.



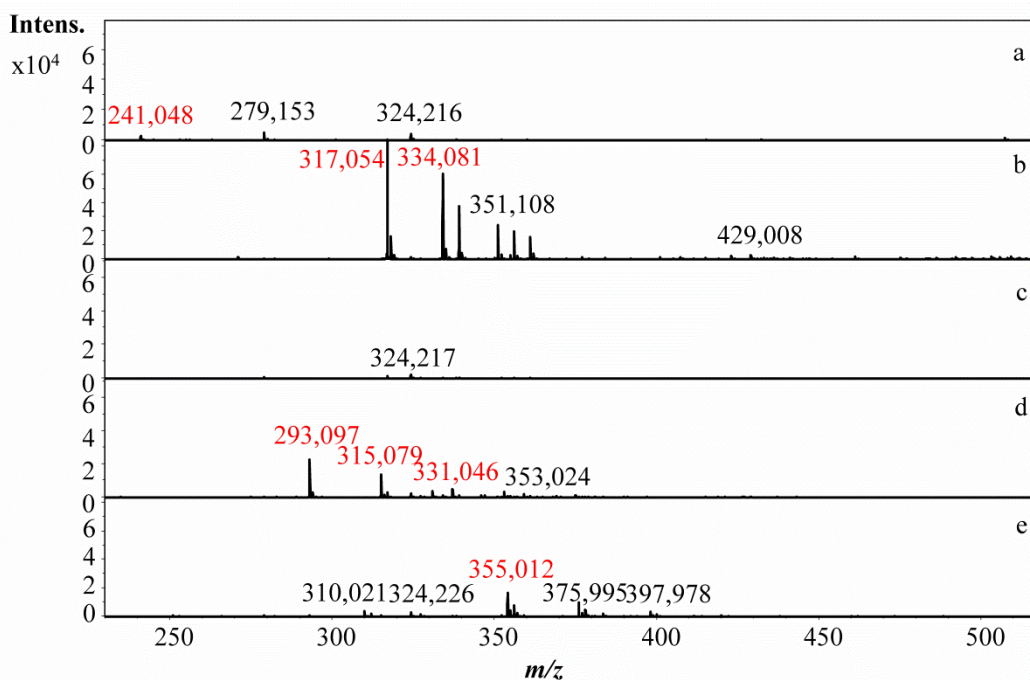
Rys. 77. Widma MS otrzymane dla czystych substancji wzorcowych a) kwasu karminowego i b) alizaryny.

Analiza ekstraktów pochodzących z pierwszego procesu ekstrakcyjnego nie umożliwiła wykrycia barwników zastosowanych do zabarwienia próbek nici jedwabnych. Analiza ekstraktów pochodzących z drugiego procesu ekstrakcyjnego, ujawniła obecność jonów pochodzących od związków wyekstrahowanych z badanych próbek nici. Widma masowe przy czasach migracji około 10, 17, 24, 27 i 28 min dla próbek 2 i 4 przedstawiono kolejno na rysunkach 78 i 79. Dla próbek 1 i 3 uzyskano analogiczne widma masowe jak dla

próbki 4 (jony pochodzące od wykrytych związków zaznaczono na czerwono). Pozostałe jony pochodzą od składników stosowanego buforu separacyjnego lub płynu osłonowego.



Rys. 78. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji około: a) 10 min, b) 17 min, c) 24 min, d) 27 min i e) 28 min dla ekstraktu z próbki 2.



Rys. 79. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji około: a) 10 min, b) 17 min, c) 24 min, d) 27 min i e) 28 min dla ekstraktu z próbki 4.

W toku przeprowadzonych analiz potwierdzono obecność alizaryny we wszystkich badanych próbkach ekstraktów (rysunki 78a i 79a). Wykluczono natomiast obecność kwasu karminowego, a także hemateiny i hematoksyliny. Związki wykryte przy czasach migracji 17, 24, 27 i 28 min dla próbki 2 oraz 17, 27 i 28 min dla próbek 1, 3 i 4 pozostały niezidentyfikowane. Jedynie jon o stosunku  $m/z$  równym 331,046 (rysunki 78d i 79d) może pochodzić od barwnika CI Natural Red 3 (*kermesic acid*), nie dysponowano jednak wzorcem barwnika w celu weryfikacji tego przypuszczenia.

Analiza porównawcza badanych ekstraktów próbek wykazała różnice w składzie chemicznym pomiędzy próbkami 1, 3, 4, a próbą 2. Skład badanego ekstraktu próbki 2 charakteryzował się występowaniem dodatkowych niezidentyfikowanych substancji (rysunki 78c i 79c).

## 12.10. Podsumowanie

Przeprowadzone badania próbek atramentów drukarkowych metodami LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD pozwoliły na wyznaczenie zmienności składu chemicznego pomiędzy poszczególnymi producentami, modelami i typami (oryginalne atramenty i zamienniki atramentów). Wyznaczone wartości siły dyskryminacji dla atramentów oryginalnych i zamienników atramentów były duże i wynosiły 87,1, 95,0 i 96,2% kolejno dla metod LIBS, CE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD.

Metoda LIBS umożliwiła różnicowanie atramentów na podstawie pierwiastków: Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Zn i sadzy technicznej. Metoda CZE-MS wykazała występowanie charakterystycznych dla niektórych producentów atramentów rozkładów wartości  $m/z$  na widmach masowych dla cząsteczek obojętnych. Dzięki temu możliwe było wskazanie konkretnego producenta atramentu bądź zawężenie grupy producentów, a także określenie oryginalności atramentów. Analiza różnicująca w grupie atramentów tego samego producenta odbywała się w głównej mierze na podstawie niezidentyfikowanych związków, ale także takich, które udało się zidentyfikować (na podstawie dokładnych wartości  $m/z$ ), wśród których występowały substancje barwiące CI Acid Red 52, CI Acid Yellow 17, CI Acid Yellow 23 i CI Direct Yellow 132 oraz związki polimerowe: glikol polietylenowy.

Metody LIBS i CZE-MS z powodzeniem zastosowano, w celach porównawczych, do analizy dokumentów sporządzonych z wykorzystaniem innych technologii druku, czy innego rodzaju materiałów kryjących, stwierdzając w większości przypadków odróżnialność od składów chemicznych atramentów drukarkowych.

Utworzona baza widm emisyjnych, profili elektroforetycznych oraz widm UV-vis i masowych dla poszczególnych składników atramentów wraz z informacjami odnośnie producenta i modelu poszczególnych drukarek atramentowych i sosowanych przez nie zasobników została, z powodzeniem, wykorzystana podczas analizy wyników uzyskanych w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego. Analiza próbek wydruków oznaczonych literą E (próbki sporządzone z użyciem nieznanymi atramentów) pokazuje jednak jak trudnym zagadnieniem jest próba identyfikacji konkretnego atramentu (rozumianego jako symbol zastosowanego do wydruku zasobnika).

Wyniki przeprowadzonych testów wewnątrzlaboratoryjnych i międzylaboratoryjnych były satysfakcjonujące i potwierdziły skuteczność i wiarygodność opracowanych metod badawczych. Dla większości dokumentów analizowanych w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego możliwa była identyfikacja grupowa atramentów i podanie producenta. W jednym przypadku poprawnie zidentyfikowano model drukarki i symbole zasobników z atramentami. Testy międzylaboratoryjne potwierdziły dużą uniwersalność opracowanych metod badawczych, które sprawdziły się nie tylko w analizie czarnych atramentów drukarkowych, ale także w analizie innego rodzaju materiałów kryjących. Świadczy to o bardzo dużym potencjale informacyjnym opracowanej kompleksowej metodyki badania, otwierającym możliwość efektywnego określania różnic i podobieństw składu chemicznego materiałów kryjących, a w konsekwencji ustalania stopnia podobieństwa między materiałem dowodowym i porównawczym.

Z porównania metod elektroforetycznych, wynika, że zastosowanie jako detektora spektrometru mas pozwoliło na znaczne zmniejszenie liczby krążków niezbędnej do badań (do 10 krążków o średnicy 0,64 mm w porównaniu z 25 krążkami dla metody MECC-DAD) przy jednoczesnym utrzymaniu siły dyskryminacji na podobnym poziomie. Skutkiem zastosowania różnych systemów detekcji było uzyskanie komplementarnych informacji na temat badanych próbek. Metoda MECC-DAD umożliwiła rozróżnienie większej liczby próbek oryginalnych atramentów marki HP, podczas gdy metoda CZE-MS znacznie lepiej sprawdziła się w analizie próbek zamienników atramentów drukarkowych. Metoda MECC-DAD z powodzeniem może stanowić kolejny etap badań w opracowanej kompleksowej metodyce badania czarnych wydruków atramentowych.

### 13. WNIOSKI

Nowoczesne techniki spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS) i elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas (CE-MS) z powodzeniem zostały zastosowane do badania składników czarnych atramentów drukarkowych dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów. Opracowane i sprawdzone metody badania LIBS i CZE-ESI-TOF-MS, zarówno jako samodzielne metody analityczne, jak i komplementarne narzędzia badawcze, odznaczają się dużym potencjałem informacyjnym i dużą uniwersalnością, dostarczają rzetelnych wyników analitycznych umożliwiających analizę porównawczą i identyfikacyjną czarnych atramentów drukarkowych przy spełnieniu podstawowych wymagań badania dokumentów.

Metoda LIBS, dostarczająca informacji o składzie pierwiastkowym badanych próbek, pozwala na przeprowadzenie praktycznie nieniszczącej analizy w bardzo krótkim czasie. Powtarzalność intensywności sygnałów dla pomiarów prowadzonych w różnych dniach, rzędu 10 – 20%, wynikająca z fluktuacji pracy lasera, wskazuje na konieczność pracy z danym materiałem badawczym w ciągu jednego dnia, co przy czasie pojedynczego pomiaru trwającym ułamki sekund nie powinno stanowić problemu. Ograniczenia, wynikające z jednoczesnej ablacji składników pochodzących z papieru i z badanych materiałów kryjących, nie przeszkodziły w uzyskaniu dużych wartości siły dyskryminacji atramentów dla tej metody.

Metoda CZE-ESI-TOF-MS, łącząca ogromne możliwości rozdzielcze techniki elektroforezy kapilarnej z bardzo czułym spektrometrem mas, pozwalającym na uzyskanie dokładnych wartości  $m/z$  dla jonów pochodzących od poszczególnych składników próbek, jest nieocenionym narzędziem w badaniu atramentów drukarkowych. Zastosowanie nowoczesnego systemu do CE i staranne opracowanie metody pozwalają na uzyskanie satysfakcjonującej precyzji. W przypadku braku rozdzielenia składników atramentów (np. barwników o zbliżonych strukturach) niezwykle cenna jest właściwość spektrometru mas, umożliwiająca niezależną detekcję analitów o różnych wartościach  $m/z$ . Stanowi to ogromną przewagę w porównaniu z detekcją spektrofotometryczną.

Dużą zaletą opracowanych metod badawczych jest ich uniwersalność, dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie, w razie konieczności, analiz porównawczych czarnych atramentów drukarkowych z innego rodzaju materiałami kryjącymi (np. tonerami, tuszami do pieczęci, pisarskimi materiałami kryjącymi).

Zastosowanie dwóch metod analitycznych LIBS i CZE-ESI-TOF-MS o tak różnych podstawach fizykochemicznych pozwala na uzyskanie pełnej charakterystyki badanych materiałów kryjących, na podstawie analizy metaloorganicznych pigmentów (LIBS), jak i barwnikowych substancji barwiących (CE), a także dodatków obecnych w atramentach (LIBS, CE). Dzięki komplementarności uzyskiwanych wyników analitycznych siła dyskryminacyjna takiego podejścia badawczego jest bardzo duża.

Osobnym zagadnieniem jest analiza identyfikacyjna atramentów drukarkowych, która może być rozumiana w różny sposób: jako wyznaczenie producenta atramentu, konkretnego modelu drukarki czy też konkretnych atramentów. Przeprowadzone badania potwierdzają, że identyfikacja grupowa polegająca na wyznaczeniu producenta atramentu jest możliwa do przeprowadzenia z wykorzystaniem opracowanych metod badawczych. Innym problemem jest określenie modelu drukarki, konkretnych zasobników z atramentami, czy serii produkcyjnych, bowiem poszczególni producenci często stosują atrament o takim samym składzie w kilku różnych typach drukarek, a co gorsze, w kilku różnych zasobnikach. Dlatego też niezbędne jest dysponowanie rozbudowaną i reprezentatywną bazą danych, obejmującą atramenty oryginalne i zamienniki atramentów, pochodzące z różnych partii produkcyjnych oraz uwzględniającą ich statystyczne rozpowszechnienie w społeczeństwie, co wydaje się być możliwe jedynie w teorii.

W ujęciu analitycznym, przeprowadzone badania przyczyniają się do rozwoju i rozszerzenia zakresu użyteczności zastosowanych technik instrumentalnych, a także wzbogacają warsztat biegłych sądowych zajmujących się badaniem dokumentów, wypełniając lukę w metodyce badania wydruków atramentowych.

Opracowane podejście badawcze powinno być dalej uzupełniane i rozwijane, przede wszystkim ze względów naukowych, jednak również w celu nadążenia za coraz bardziej wyrafinowanymi przestępstwami skierowanymi przeciwko wydrukom atramentowym. W tym celu proponowane jest:

- przeprowadzenie analizy próbek wydruków metodą CE-MS w trybie jonów ujemnych, co może być szczególnie użyteczne w analizie anionowych substancji barwiących,
- przeprowadzenie analizy identyfikacyjnej większej liczby składników atramentów drukarkowych, na podstawie rozszerzonej bazy czystych substancji wzorcowych,
- poszerzenie zebranej kolekcji wydruków atramentowych i analiza nowych próbek z wykorzystaniem opracowanych metod badawczych, w celu utworzenia bardziej reprezentatywnej bazy danych,

- zastosowanie metod statystycznych do analizy i interpretacji otrzymanych wyników analitycznych, a w szczególności do analizy widm masowych rejestrowanych przy czasie migracji cząsteczek obojętnych, co dodatkowo wzmocni wiarygodność uzyskiwanych wyników.

## SPIS ILUSTRACJI

Rys. 1. Schematy dysz wykorzystywanych w druku: a) termicznym przez m.in. Hewlett-Packard i Lexmark, b) piezoelektrycznym przez m.in. Epson.....	16
Rys. 2. Przykładowe grupy funkcyjne zawierające atom tlenu, występujące na powierzchni pigmentu sadzy technicznej.....	28
Rys. 3. Liczba przestępstw przeciwko: (◆) art. 270 § 1-3 k.k. i (■) art. 310 § 1-4 k.k., na przestrzeni 14 lat (od 1999 do 2013 roku) zgodnie ze statystykami policyjnymi.....	31
Rys. 4. Diagram obrazujący główne etapy procesu LIBS. ....	54
Rys. 5. Typowy schemat czasowy emisji plazmy w technice LIBS [137,139]; promieniowanie: 1 – ciągłe, 2 – pochodzące od wzbudzonych jonów, 3 – pochodzące od wzbudzonych atomów, 4 – pochodzące od dwuatomowych cząsteczek. ....	55
Rys. 6. System do spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu.....	58
Rys. 7. Wpływ pH na jonizację grup silanolowych wewnętrznej ścianki kapilary.....	61
Rys. 8. Ruchliwości elektroforetyczne cząstek i efektywne ruchliwości elektroforetyczne w obecności przepływu elektroosmotycznego.....	62
Rys. 9. System do elektroforezy kapilarnej z detekcją UV-vis.....	64
Rys. 10. Schemat systemu do elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas wyposażonym w źródło jonów ESI i analizator TOF; powiększony fragment przedstawia łącznik pomiędzy elektroforezą kapilarną a spektrometrem mas wykorzystujący przepływ płynu osłonowego.....	70
Rys. 11. Zdjęcia kart testowych stanowiących materiał badawczy.....	81
Rys. 12. System LIBS stosowany do badań.....	86
Rys. 13. System do elektroforezy kapilarnej: a) PA800 plus z detektorem DAD, b) PrinCE 770 z detektorem PrinCE 170.....	87
Rys. 14. Aparatura wykorzystywana w pomiarach techniką CE-MS: a) system do CE-MS, b) igła do jonizacji ESI.....	88
Rys. 15. Urządzenia wykorzystywane do obserwacji badanych próbek: a) mikroskop stereoskopowy, wyposażony w kolorową kamerę, b) „docu-scope” do obserwacji obiektów w świetle IR oraz UV.....	89
Rys. 16. Widma emisyjne próbki A14 w zakresach 324 – 328 nm i 346 – 350 nm otrzymane techniką LIBS dla mocy impulsu laserowego: 155, 175, 195, 215, 235, 255 $\mu$ s; A14 – linie pochodzące od składników atramentu, P – linie pochodzące od składników papieru.....	91
Rys. 17. Widma emisyjne próbki A14 w zakresie 324 – 325,5 nm otrzymane techniką LIBS w dobranych warunkach: a) dla 6 pomiarów w różnych punktach, b) dla 4 serii pomiarowych z 5 pomiarami w różnych punktach.....	93
Rys. 18. Zależność średniego promienia obszaru oddziaływania impulsu laserowego w funkcji odległości próbki od głowicy optycznej lasera.....	93
Rys. 19. Mikroskopowe obrazy obszarów oddziaływania pojedynczych impulsów lasera dla próbek: a) A13, b) A20, c) E5, d) A31, e) B6 i f) D10.....	94
Rys. 20. Widma emisyjne w zakresie 324 – 328 nm otrzymane metodą LIBS dla próbek A14 sporządzonych w formie: prostokątów, tekstu pisanego dużymi literami, tekstu pogrubionego, standardowego tekstu, tekstu naśladowującego pismo ręczne i papieru.....	96
Rys. 21. Mikroskopowe obrazy: a) prawidłowo przyciętej kapilary, b) nieprawidłowo przyciętej kapilary, c) zniszczonej otoczki poliimidowej w wyniku działania odczynników organicznych, d) złamanej kapilary.....	99
Rys. 22. Widmo masowe roztworu kalibracyjnego otrzymane w trybie jonizacji pozytywnej.....	102
Rys. 23. Struktury barwników wykorzystywanych na etapie opracowywania metody: a) błękit patentowy VF, b) błękit Wiktorii B, c) błękit Wiktorii R, d) fiolet metylowy, e) rodamina B. .	103
Rys. 24. Narzędzie z płasko zakończoną igłą stosowane do wycinania próbek (a), wycięte krążki wydruku atramentowego (b) i mikroskopowy obraz wydruku atramentowego po wycięciu krążka o promieniu 319,6 $\mu$ m (c). ....	105
Rys. 25. Profile elektroforetyczne dla mieszaniny barwników otrzymane techniką NACE-DAD przy 220 nm dla BGE o składach: 1% v/v kwas etanowy, 60 mmol/l etanian amonu, MeOH i 1% v/v	



kwas etanowy, 60 mmol/l etanian amonu, MeOH:ACN 2:3 v/v, próbki rozpuszczone w MeOH.....	106
Rys. 26. Profile elektroforetyczne otrzymane technikami: a) NACE-DAD przy 220, 370, 590 nm (15 kV) i b) NACE-MS (30 kV) dla BGE o składzie 40 mM etanian amonu, 0,5% v/v kwas etanowy w mieszaninie MeOH i ACN 1:1 v/v dla barwników BP, BWB, BWR, FM i RB; próbki rozpuszczone w MeOH. ....	107
Rys. 27. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla BGE o składzie: a) 1, b) 10 i c) 15 dla mieszaniny barwników; próbki w BGE, przykładane napięcie + 30 kV, temperatura pomiaru 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50 µm i L <sub>t</sub> 100 cm.....	109
Rys. 28. Profile elektroforetyczne otrzymane dla BGE o składach: a) 16, b) 21 i c) 22 dla mieszaniny barwników, techniką CZE-MS; próbki w BGE, przykładane napięcie + 30 kV, temperatura pomiaru 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50 µm i L <sub>t</sub> 100 cm.....	111
Rys. 29. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla BGE 22 dla próbek barwników wprowadzanych w: a) BGE:woda 1:9 v/v, b) ACN:woda 1:9 v/v, c) MeOH i d) BGE; przykładane napięcie + 30 kV, temperatura pomiaru 25°C, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50 µm i L <sub>t</sub> 100 cm. ....	112
Rys. 30. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla BGE 22 w temperaturze: a) 15°C, b) 25°C i c) 35°C dla próbek barwników wprowadzanych w BGE; przykładane napięcie + 30 kV, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50 µm i L <sub>t</sub> 100 cm.....	114
Rys. 31. Profile elektroforetyczne otrzymane techniką CZE-MS dla próbki A14 wyekstrahowanej z użyciem DMSO; przykładane napięcie + 30 kV, temperatura segmentu z próbkami 10°C, nastrzyk: 0,7 psi, 7 s, kapilara: i.d. 50 µm i L <sub>t</sub> 100 cm; wartości m/z dla wyekstrahowanych składników: 1 – 317,120, 2 – 548,350, 3 – 474,300, 4 – 408,227, 5 – 340,193, 6 – 312,159, 7 – 295,131, 8 – 559,158, 9 – 604,220, 10 – 581,139, 11 – 447,152, 12 – 531,128, 13 – 250,169, 14 – 431,192, 15 – 350,186.....	115
Rys. 32. Średnie pola powierzchni dla substancji wyekstrahowanych z próbki A14 z wykorzystaniem: mieszaniny pirydyny z wodą 1:1 v/v, MeOH, DMSO, BGE.....	116
Rys. 33. Zmiana pól powierzchni pod pikami dla wybranych związków wyekstrahowanych z próbki A14: ▲ – m/z = 340,193, ● – m/z = 604,220, ◆ – m/z = 531,128, ■ – m/z = 408,227.....	117
Rys. 34. Widma masowe: a) 1-dniowego, b) 3-dniowego, c) 4-tygodniowego i d) 3-miesięcznego elektrolitu podstawowego.....	124
Rys. 35. Mikroskopowe obrazy fragmentów wydruków: a) A1, b) A23, c) A13, d) A14, e) A26 i f) B2.....	127
Rys. 36. Zdjęcia fragmentów wydruków w świetle IR dla próbek: a) A17, b) B2, c) B5, d) D5, e) B2, B5, D5 i w świetle UV dla próbek: f) B2, B5 i D5.....	129
Rys. 37. Widmo emisyjne papieru Polspeed otrzymane metodą LIBS w zakresie 185 – 904 nm.....	130
Rys. 38. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS dla papierów: a) Poljet i b) Pollux w zakresie: 495 – 505 nm dla serii 5 pomiarów.....	131
Rys. 39. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS dla próbek: A17, A26 i D2 w zakresie 185 – 904 nm.....	133
Rys. 40. Widma emisyjne próbki A26: a) z dopasowaną linią bazową i b) po odjęciu linii bazowej.....	134
Rys. 41. Trwałe linie emisyjne dla a) Cu, b) Zn, c) Ni i Fe, d) Ba, e) Mn, f) Li i widmo emisyjne dla g) C <sub>2</sub> przedstawione dla czterech wybranych próbek: A7, A14, B3 i B6 oraz papieru.....	135
Rys. 42. Bezwzględne wartości średniej intensywności linii emisyjnej 324,7 nm charakterystycznej dla Cu (wykres kolumnowy) i wartości CV (◆) dla 27 badanych próbek (oznaczenia zgodne z tabelami 11 i 12).....	137
Rys. 43. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS w zakresach: 320 – 360 nm, 500 – 520 nm i 660 – 680 nm dla a) próbki A23, b) próbki A25 i c) czystego papieru.....	138
Rys. 44. Widma emisyjne w zakresach: 310 – 420 nm i 490 – 725 nm dla wydruków laserowych sporządzonych na drukarkach: a) HP Laserjet P3015, b) Canon ImageRunner 2520 i c) Brother MFC-7440N.....	140
Rys. 45. Zdjęcia krzyżujących się linii atramentu Canon i pasty długopisowej Patio Erase It w wersji: a) linia druku na linii pisma, b) linia pisma na linii druku.....	141

Rys. 46. Widma emisyjne w zakresie 320 – 332 nm dla skrzyżowania linii sporządzonej na drukarce Canon z linią żelowego materiału kryjącego Bic Cristal w wersji: a) druk na linii pisma, b) linia pisma na druku, dla pierwszego i drugiego impulsu laserowego.....	142
Rys. 47. Widma emisyjne w zakresie 352 – 362 nm dla skrzyżowania linii sporządzonej przez drukarkę Brother z linią pasty długopisowej Erase It w wersji: a) druk na linii pisma, b) linia pisma na druku, dla pierwszego i drugiego impulsu laserowego.....	143
Rys. 48. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-MS dla ekstraktów papierów: a) Navigator Presentation, b) International Paper Pollux, c) International Paper Rey, d) International Paper Polspeed i e) International Paper Poljet.....	144
Rys. 49. Widma masowe otrzymane dla ekstraktów z analizowanych papierów przy czasach migracji: a) 4,74 min i b) 9,69 min.....	145
Rys. 50. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktów z próbek: a) A2, b) A12, c) A7, d) A11, e) A25 i f) A32. ....	146
Rys. 51. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów próbek: a) A19, b) A20 i c) A28; oznaczenia pików dla poszczególnych wartości m/z zgodne z tabelą 27. ....	150
Rys. 52. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów próbek: a) D1, b) D2 i c) D8; oznaczenia pików dla poszczególnych wartości m/z zgodne z tabelą 28. ....	152
Rys. 53. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktów z próbek: a) D5, b) B2, c) B4 i d) D12.....	153
Rys. 54. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów próbek: a) E1, b) E3, c) E4 i d) E6; oznaczenia pików dla poszczególnych wartości m/z zgodne z tabelą 28 dla próbki E1 i tabelą 27 dla pozostałych próbek.....	154
Rys. 55. Widma MS otrzymane dla czystej substancji wzorcowej sulforodaminy B. ....	156
Rys. 56. Zmierzony rozkład izotopowy dla składnika próbki A21 i teoretyczny rozkład izotopowy dla jonu $[M-2Na+3H]^+$ pochodzącego od barwnika CI Acid Yellow 17.....	157
Rys. 57. Profile elektroforetyczne otrzymane dla ekstraktów z próbek: a) druku biletu komunikacji miejskiej, b) tuszu do pieczęci, c) pasty długopisowej z długopisu reklamowego i d) pasty długopisowej Paper Mate. ....	160
Rys. 58. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktu papieru International Paper Polspeed.....	162
Rys. 59. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktu papieru International Paper Pollux. ....	163
Rys. 60. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktów próbek: a) A1, b) A8, c) A29 i d) A32.....	166
Rys. 61. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktów próbek: a) A16, b) A18, c) A24 i d) A20.....	167
Rys. 62. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody MECC-DAD przy 220, 370, 590 i 650 nm dla ekstraktów próbek: a) D6, b) D10, c) D1 i d) D5.....	170
Rys. 63. Widmo masowe otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktu pochodzącego z niebieskiego znaku graficznego na dokumencie N2.....	176
Rys. 64. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów z: a) czarnego wydruku, b) niebieskiego znaku graficznego i c) podpisu z dokumentu N3. ....	177
Rys. 65. Zdjęcia podpisu wystawcy weksła dla próbek: a) W2 i b) W3.....	178
Rys. 66. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów z: a) czarnego podpisu i b) czarnego wydruku z dokumentu W2 oraz c) podpisu z dokumentu W3.....	179
Rys. 67. Zdjęcia zapisu kwoty na upoważnieniu dla próbek: a) U1 i b) U2.....	180
Rys. 68. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS w zakresach 500 – 520 nm i 660 – 680 nm dla cyfry 2, cyfry 3 i papieru z próbki U1.....	181
Rys. 69. Widma emisyjne otrzymane metodą LIBS w zakresach 320 – 345 nm i 500 – 525 nm dla próbek Sample 1, Sample 2 i Reference.....	184
Rys. 70. Profile elektroforetyczne otrzymane z użyciem metody CZE-ESI-TOF-MS dla ekstraktów z próbek: a) Suspect 1, b) Suspect 2 i c) Reference, .....	185

Rys. 71. Wyniki analizy metodą LIBS 45 past długopisowych, przeprowadzonej w ramach testu międzylaboratoryjnego. ....	186
Rys. 72. Wyniki analizy metodą CZE-ESI-TOF-MS 45 past długopisowych, przeprowadzonej w ramach testu międzylaboratoryjnego. ....	187
Rys. 73. Wyniki analizy metodą RS 45 past długopisowych, przeprowadzonej w ramach testu międzylaboratoryjnego. ....	188
Rys. 74. Widma emisyjne otrzymane techniką LIBS w dobranych warunkach pomiarowych w zakresie 322 – 362 nm dla próbek 6, 36 i papieru.....	190
Rys. 75. Widma MS otrzymane przy czasie migracji cząsteczek obojętnych dla ekstraktów z próbek: a) 17 i b) 24. ....	191
Rys. 76. Zdjęcie Aktu Lokacyjnego Krakowa z naniesioną numeracją badanych próbek (fotograf – Andrzej Banaś, źródło – <a href="http://krakow.naszemiasto.pl/galeria/opis/1888330,zobacz-akt-lokacyjny-krakowa-zdjecia,galeria,id,t,tm.html">http://krakow.naszemiasto.pl/galeria/opis/1888330,zobacz-akt-lokacyjny-krakowa-zdjecia,galeria,id,t,tm.html</a> ). ....	192
Rys. 77. Widma MS otrzymane dla czystych substancji wzorcowych a) kwasu karminowego i b) alizaryny. ....	193
Rys. 78. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji około: a) 10 min, b) 17 min, c) 24 min, d) 27 min i e) 28 min dla ekstraktu z próbki 2.....	194
Rys. 79. Widma masowe otrzymane przy czasie migracji około: a) 10 min, b) 17 min, c) 24 min, d) 27 min i e) 28 min dla ekstraktu z próbki 4.....	194

## SPIS TABEL

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne atramentów wodnych wykorzystywanych w druku termicznym i piezoelektrycznym.....	18
Tabela 2. Składniki najczęściej spotykane w wodnych atramentach drukarkowych wraz z procentowymi zawartościami.....	23
Tabela 3. Przykładowe substancje barwiące stosowane w atramentach drukarkowych.....	25
Tabela 4. Dodatki stosowane w atramentach drukarkowych.....	29
Tabela 5. Techniki analityczne stosowane w analizie materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów .....	40
Tabela 6. Ekstrahenty stosowane do ekstrakcji składników atramentów drukarkowych z papieru.....	52
Tabela 7. Warunki pomiarowe dla analizy atramentów drukarkowych techniką CE .....	74
Tabela 8. Warunki pomiarowe dla analizy różnych barwników techniką CE-MS.....	75
Tabela 9. Spis odczynników stosowanych w badaniach .....	79
Tabela 10. Spis substancji wzorcowych stosowanych w badaniach.....	80
Tabela 11. Lista próbek wydruków, sporządzonych z wykorzystaniem oryginalnych atramentów wykorzystanych w badaniach .....	82
Tabela 12. Lista próbek wydruków, sporządzonych z wykorzystaniem zamienników oryginalnych atramentów wykorzystanych w badaniach.....	83
Tabela 13. Lista długopisów badanych w ramach testu międzylaboratoryjnego .....	85
Tabela 14. Powtarzalność intensywności wybranych linii emisyjnych dla przedstawionych analiz LIBS przeprowadzonych w dobranych warunkach .....	95
Tabela 15. Procedury płukania kapilary dla stosowanych układów pomiarowych CE-DAD i CE-MS...	100
Tabela 16. Parametry pracy systemu ESI-TOF-MS w trybie jonizacji pozytywnej .....	101
Tabela 17. Masy $[M]$ i $[M-Cl]^+$ / $[M-Na+2H]^+$ wyznaczone dla badanych barwników .....	104
Tabela 18. Skład i pH* wodnych roztworów elektrolitów podstawowych .....	108
Tabela 19. Wyniki badania różnych składów BGE w odniesieniu do funkcji F .....	110
Tabela 20. Składniki atramentów: A1, A4, A12, A17 i A31 wyekstrahowane z wykorzystaniem DMSO dla próbek sporządzonych z 10 i 25 krążków .....	118
Tabela 21. Precyzja ( $CV$ ) metody, wyznaczona jako powtarzalność (próbki, ekstrakcji, nastryku) i odtwarzalność (próbki, zmiany analityka i kapilary) czasów migracji ( $t_{sr}$ ) i względnych czasów migracji, względem składnika papieru o $m/z = 350,895$ ( $t_{wP}$ ) .....	120
Tabela 22. Precyzja ( $CV$ ) metody, wyznaczona jako powtarzalność różnego rodzaju wprowadzenia wzorca, względem barwnika BP ( $t_{wBP}$ ) .....	123
Tabela 23. Precyzja ( $CV$ ) metody, wyznaczona jako powtarzalność (próbki, ekstrakcji, nastryku) i odtwarzalność (próbki, zmiany kapilary) względnych czasów migracji, względem barwnika BP ( $t_{wBP}$ ).....	123
Tabela 24. Parametry aparaturowe i warunki rozdzielania metody CZE-ESI-TOF-MS badania ekstraktów atramentów drukarkowych.....	125
Tabela 25. Wyniki obserwacji wydruków atramentowych w świetle IR .....	128
Tabela 26. Profile pierwiastkowe otrzymane w wyniku analizy badanych próbek opracowaną metodą LIBS .....	136
Tabela 27. Wyniki analizy wydruków atramentowych A1 – A32 z wykorzystaniem metody CZE-ESI-TOF-MS.....	148
Tabela 28. Wyniki analizy wydruków atramentowych B2 – B6, C1, C2 i D1 – D12 z wykorzystaniem metody CZE-ESI-TOF-MS .....	151
Tabela 29. Dopasowanie wzorów sumarycznych do jonów wykrytych w atramentach drukarkowych .....	155
Tabela 30. Wyniki analizy metodą CZE-ESI-TOF-MS wydruków laserowych pochodzących z drukarek marki HP, Brother i Canon.....	158
Tabela 31. Wyniki analizy metodą CZE-ESI-TOF-MS wydruków termicznych: kwitu parkingowego, biletu komunikacji miejskiej i paragonu.....	159
Tabela 32. Procedury płukania kapilary dla stosowanego układu pomiarowego CE-DAD .....	161

Tabela 33. Wyniki analizy próbek oryginalnych atramentów drukarkowych (A1, A3, A4, A6 – A29, A31, A32) techniką MECC-DAD przy czterech wybranych długościach fali.....	165
Tabela 34. Wyniki analizy próbek zamienników oryginalnych atramentów drukarkowych (B1, B3 – B6, C1, D1 – D7, D9, D10, D12) techniką MECC-DAD przy czterech wybranych długościach fali..	169
Tabela 35. Wartości siły dyskryminacji atramentów oryginalnych i zamienników oryginalnych atramentów dla metod LIBS, CZE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD wyrażone w procentach .....	172
Tabela 36. Wyniki badania dokumentów N1, N2 i N3 metodą LIBS.....	175
Tabela 37. Klucz odpowiedzi dla testu wewnątrzlaboratoryjnego .....	182
Tabela 38. Wartości DP i liczba błędów fałszywie pozytywnych dla metod LIBS, CZE-MS i RS.....	189

## LITERATURA

- [1] Przepisy przeciwko art. 270 k.k. Statystyki policyjne, dostępny on-line: 02.2014, <http://statystyka.policja.pl/st/kodeks-karny/przestępstwa-przeciwko-15/63643,Podrabianie-dokumentow-art-270.html>.
- [2] G. Zapotoczny, Fałszerstwa dokumentów i nowoczesne zabezpieczenia przed nimi, Stud. Iurid. XLVI (2006).
- [3] B. Hołyst, Kryminalistyka, Wydawnictwa Prawnicze PWN, Warszawa, 1996.
- [4] B.M. Trzcicka, Badanie materiałów kryjących, w: P. Kościelniak, W. Piekoszewski (red.), Chemia sądowa, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków, 2002: s. 301–308.
- [5] K.M. Koppenhaver, Forensic Document Examination, Humana Press Inc., Totowa, 2007.
- [6] R.L. Brunelle, Ink Analysis, w: J. Siegel, G. Knupfer, P. Saukko (red.), Encycl. Forensic Sci., Elsevier Ltd., 2000: s. 591–597.
- [7] S. Bell, Forensic chemistry, Pearson Education, Upper Saddle River, 2006.
- [8] W. Bauer, Ink dyes, w: K. Hunger (red.), Industrial dyes. Chemistry, properties, applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2003: s. 495–508.
- [9] G.M. LaPorte, J.C. Stephens, Analysis techniques used for the forensic examination of writing and printing inks, w: L.F. Kobilinsky (red.), Forensic chemistry handbook, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2012: s. 225–250.
- [10] W.D. Mazzella, A. Khanmy-Vital, A study to investigate the evidential value of blue gel pen inks, J. Forensic Sci. 48 (2003) 419–424.
- [11] M. Kunicki, E. Fabiańska, A. Parczewski, Raman spectroscopy supported by optical methods of examination for the purpose of differentiating blue gel pen inks, Probl. Forensic Sci. 95 (2013) 627–641.
- [12] R. Cieśla, G. Rusek, Fałszerstwo doskonałe?, Człowiek i Dokumenty. 22 (2011) 35–42.
- [13] W. Czerniawski, Urządzenia drukujące małej poligrafii nowej generacji, w: A. Filewicz (red.), Możliwości badawcze dokumentów wytwarzanych technicznie, Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP, Warszawa, 2002: s. 49–103.
- [14] J. Sokołowska, Barwniki w nowoczesnych technikach, Łódzkie Towarzystwo Naukowe, Łódź, 2005.
- [15] J. Zięba-Palus, Podstawy fizykochemii kryminalistycznej, w: P. Kościelniak, W. Piekoszewski (red.), Chemia sądowa, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków, 2002: s. 238–240.
- [16] M.D. Croucher, M.L. Hair, Design criteria and future directions in inkjet ink technology, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1712–1718.
- [17] M.C. Jurgens, Preservation of ink jet hardcopies, Rochester, 1999.
- [18] H.P. Le, Progress and trends in ink-jet printing technology, J. Imaging Sci. Technol. 42 (1998) 49–62.
- [19] A. Hudd, Inkjet printing technologies, w: S. Magdassi (red.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2009: s. 3–18.
- [20] S.P. Day, L. Shufflebottom, Evidential value from ink-jet printers, Probl. Forensic Sci. XLVI (2001) 356–374.
- [21] C. Schmid, Formulation and properties of waterborne inkjet inks, w: S. Magdassi (red.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2009: s. 122–140.
- [22] S. Magdassi, Ink requirements and formulations guidelines, w: S. Magdassi (red.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2009: s. 19–41.
- [23] J. Samuel, P. Edwards, Solvent-based inkjet inks, w: S. Magdassi (red.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2009: s. 141–159.
- [24] S.E. Edison, Formulating UV curable inkjet inks, w: S. Magdassi (red.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2009: s. 161–176.
- [25] K. Nassau, The fifteen causes of color: The physics and chemistry of color, Color Res. Appl. 12 (1987) 4–26.
- [26] A. Shakhnovich, J. Belmont, Pigments for inkjet applications, w: S. Magdassi (red.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2009: s. 98–122.
- [27] P. Gregory, Ink jet printing: joining the jet set, Proc. RMS. 36 (2001) 232–238.

- [28] L. Koźmiński, Dokument jako ślad kryminalistyczny: wybrane aspekty, Wydawnictwo Szkoły Policji w Pile, Piła, 2010.
- [29] M. Nowicki, Techniki i metody fałszowania dokumentów na przykładzie ujawnionego ośrodka fałszerskiego, w: P. Rybicki (red.), Wybrane zagadnienia z zakresu badań dokumentów, Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP, Warszawa, 2007: s. 5–39.
- [30] A. Deringas, Traces of forgery in digitally manipulated documents, *Probl. Forensic Sci.* XLVI (2001) 375–382.
- [31] P.W. Pfefferli, Forgery/Counterfeits, w: J. Siegel, G. Knupfer, P. Saukko (red.), *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Elsevier Ltd., 2000: s. 580–584.
- [32] E. Fabiańska, Ekspertyza dokumentów, w: J. Wójcikiewicz (red.), *Ekspertyza sądowa*, Zakamycze, Kraków, 2002: pp. 167–182.
- [33] B. Mazur, Zabezpieczenia dokumentów przed fałszerstwem stosowane w podłożu papierowym i próby ich imitacji, w: A. Filewicz (red.), *Możliwości badawcze dokumentów wytwarzanych technicznie*, Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP, Warszawa, 2002: s. 105–154.
- [34] C. Evans, *The casebook of forensic detection: how science solved 100 of the world's most baffling crimes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [35] A.A. Cantu, Analytical methods for detecting fraudulent documents, *Anal. Chem.* 63 (1991) 847–854.
- [36] C. Neumann, P. Margot, Considerations on the ASTM standards 1789-04 and 1422-05 on the forensic examination of ink, *J. Forensic Sci.* 55 (2010) 1304–1310.
- [37] M. Ezcurra, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper, *Forensic Sci. Int.* 197 (2010) 1–20.
- [38] R.L. Brunelle, K.R. Crawford, *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*, Charles C. Thomas Publisher Ltd., Springfield, 2003.
- [39] M. Claybourn, M. Ansell, Using Raman spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud, *Sci. Justice.* 40 (2000) 261–271.
- [40] N. Ozbek, A. Braz, M. López-López, C. García-Ruiz, A study to visualize and determine the sequencing of intersecting ink lines, *Forensic Sci. Int.* 234 (2014) 39–44.
- [41] P. Doherty, Classification of ink jet printers and inks, *J. Am. Soc. Quest. Doc. Exam.* 1 (1998) 88–106.
- [42] G. Reed, K. Savage, D. Edwards, N. Nic Daeid, Hyperspectral imaging of gel pen inks: an emerging tool in document analysis, *Sci. Justice.* 54 (2014) 71–80.
- [43] C. Neumann, P. Margot, New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC, *Forensic Sci. Int.* 185 (2009) 29–37.
- [44] C. Neumann, P. Margot, New perspectives in the use of ink evidence in forensic science Part II. Development and testing of mathematical algorithms for the automatic comparison of ink samples analysed by HPTLC, *Forensic Sci. Int.* 185 (2009) 38–50.
- [45] C. Neumann, P. Margot, New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part III: Operational applications and evaluation, *Forensic Sci. Int.* 192 (2009) 29–42.
- [46] A. Kher, M. Mulholland, E. Green, B. Reedy, Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis, *Vib. Spectrosc.* 40 (2006) 270–277.
- [47] N.C. Thanasoulas, N. a Parisi, N.P. Evmiridis, Multivariate chemometrics for the forensic discrimination of blue ball-point pen inks based on their Vis spectra, *Forensic Sci. Int.* 138 (2003) 75–84.
- [48] C.D. Adam, S.L. Sherratt, V.L. Zholobenko, Classification and individualization of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra, *Forensic Sci. Int.* 174 (2008) 16–25.
- [49] C. Roux, M. Novotny, I. Evans, C. Lennard, A study to investigate the evidential value of blue and black ballpoint pen inks in Australia, 101 (1999) 167–176.
- [50] J. Zięba-Palus, B.M. Trzcńska, Establishing of chemical composition of printing ink, *J. Forensic Sci.* 56 (2011) 819–821.

- [51] W.D. Mazzella, Diode array micro spectrometry of colour ink-jet printers, *J. Am. Soc. Quest. Doc. Exam.* 2 (1999) 65–73.
- [52] W.D. Mazzella, P. Buzzini, Raman spectroscopy of blue gel pen inks, *Forensic Sci. Int.* 152 (2005) 241–247.
- [53] S.E.J. Bell, S.P. Stewart, Y.C. Ho, B.W. Craythorne, S.J. Speers, Comparison of the discriminating power of Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy with established techniques for the examination of liquid and gel inks, *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 509–517.
- [54] J. Zięba-Palus, M. Kunicki, Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks, *Forensic Sci. Int.* 158 (2006) 164–172.
- [55] J. Zięba-Palus, R. Borusiewicz, M. Kunicki, PRAXIS - combined micro-Raman and micro-XRF spectrometers in the examination of forensic samples, *Forensic Sci. Int.* 175 (2008) 1–10.
- [56] S. Savioli, D. Bersani, P.P. Lottici, Forensic application of Raman spectroscopy - investigation of different inks and toners, w: G. Messina, S. Santangelo (red.), *GNSR 2001. State of art and future development in Raman spectroscopy and related techniques*, IOS Press, Amsterdam, 2002: s. 36–42.
- [57] L. Heudt, D. Debois, T.A. Zimmerman, L. Köhler, F. Bano, F. Partouche, A.S. Duwez, B. Gilbert, E. De Pauw, Raman spectroscopy and laser desorption mass spectrometry for minimal destructive forensic analysis of black and color inkjet printed documents, *Forensic Sci. Int.* 219 (2012) 64–75.
- [58] A. Raza, B. Saha, Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks, *Sci. Justice.* 53 (2013) 332–338.
- [59] M. Hoehse, A. Paul, I. Gornushkin, U. Panne, Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 1443–1450.
- [60] B.M. Trzcicńska, Classification of black powder toners on the basis of integrated analytical information provided by Fourier transform infrared spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry, *J. Forensic Sci.* 51 (2006) 919–924.
- [61] C. Vogt, J. Vogt, a. Becker, E. Rohde, Separation, comparison and identification of fountain pen inks by capillary electrophoresis with UV-visible and fluorescence detection and by proton-induced X-ray emission, *J. Chromatogr. A.* 781 (1997) 391–405.
- [62] C. Vogt, A. Becker, J. Vogt, Investigation of ball point pen inks by capillary electrophoresis (CE) with UV/Vis absorbance and laser induced fluorescence detection and particle induced X-ray emission (PIXE), *J. Forensic Sci.* 44 (1999) 819–831.
- [63] M.F. Cassidy, D.E. Allen, Application of the microdroplet method of X-ray analysis to the characterization of inks, *J. Forensic Sci.* 38 (1993) 40–47.
- [64] T. Trejos, R. Corzo, K. Subedi, J. Almirall, Characterization of toners and inkjets by laser ablation spectrochemical methods and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B.* 92 (2014) 9–22.
- [65] W.J. Egan, R.C. Galipo, B.K. Kochanowski, S.L. Morgan, E.G. Bartick, M.L. Miller, D.C. Ward, R.F. Mothershead, Forensic discrimination of photocopy and printer toners. III. Multivariate statistics applied to scanning electron microscopy and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 1286–1297.
- [66] T. Trejos, A. Flores, J.R. Almirall, Micro-spectrochemical analysis of document paper and gel inks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B.* 65 (2010) 884–895.
- [67] A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, K. Pasionek, M. Król, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes, *Sci. Justice.* 54 (2014) 118–125.
- [68] F. Alamilla, M. Calcerrada, C. García-Ruiz, M. Torre, Forensic discrimination of blue ballpoint pens on documents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multivariate analysis, *Forensic Sci. Int.* 228 (2013) 1–7.
- [69] M.I. Szykowska, K. Czernski, T. Paryjczak, A. Parczewski, Ablative analysis of black and colored toners using LA-ICP-TOF-MS for the forensic discrimination of photocopy and printer toners, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 429–437.
- [70] J. Coumbaros, K.P. Kirkbride, G. Klass, W. Skinner, Application of time of flight secondary ion mass spectrometry to the in situ analysis of ballpoint pen inks on paper, *Forensic Sci. Int.* 193 (2009) 42–46.



- [71] J.A. Denman, W.M. Skinner, K.P. Kirkbride, I.M. Kempson, Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2155–2163.
- [72] S.J. Pachuta, J.S. Staral, Nondestructive analysis of colorants on paper by time-of-flight secondary ion mass spectrometry, *Anal. Chem.* 66 (1994) 276–284.
- [73] D.M. Grim, J. Siegel, J. Allison, Evaluation of desorption/ionization mass spectrometric methods in the forensic applications of the analysis of inks on paper, *J. Forensic Sci.* 46 (2001) 1411–1420.
- [74] C. Weyermann, R. Marquis, W. Mazzella, B. Spengler, Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin-layer chromatography, *J. Forensic Sci.* 52 (2007) 216–220.
- [75] M. Gallidabino, C. Weyermann, R. Marquis, Differentiation of blue ballpoint pen inks by positive and negative mode LDI-MS, *Forensic Sci. Int.* 204 (2011) 169–178.
- [76] C. Weyermann, L. Bucher, P. Majcherczyk, A statistical methodology for the comparison of blue gel pen inks analyzed by laser desorption/ionization mass spectrometry, *Sci. Justice.* 51 (2011) 122–130.
- [77] B. Matthews, G.S. Walker, H. Kobus, P. Pigou, C. Bird, G. Smith, The analysis of dyes in ball point pen inks on single paper fibres using laser desorption ionisation time of flight mass spectrometry (LDI-TOFMS), *Forensic Sci. Int.* 209 (2011) e26–e30.
- [78] S. Donnelly, J.E. Marrero, T. Cornell, K. Fowler, J. Allison, Analysis of pigmented inkjet printer inks and printed documents by laser desorption/mass spectrometry, *J. Forensic Sci.* 55 (2010) 129–135.
- [79] D.R. Ifa, L.M. Gumaelius, L.S. Eberlin, N.E. Manicke, R.G. Cooks, Forensic analysis of inks by imaging desorption electrospray ionization (DESI) mass spectrometry, *Analyst.* 132 (2007) 461–467.
- [80] L.S. Eberlin, R. Haddad, R.C. Sarabia Neto, R.G. Cosso, D.R.J. Maia, A.O. Maldaner, J.J. Zacca, G.B. Sanvido, W. Romão, B.G. Vaz, D.R. Ifa, A. Dill, R.G. Cooks, M.N. Eberlin, Instantaneous chemical profiles of banknotes by ambient mass spectrometry, *Analyst.* 135 (2010) 2533–2539.
- [81] R.W. Jones, R.B. Cody, J.F. McClelland, Differentiating writing inks using direct analysis in real time mass spectrometry, *J. Forensic Sci.* 51 (2006) 915–918.
- [82] S. Houlgrave, G.M. Laporte, J.C. Stephens, J.L. Wilson, The classification of inkjet inks using AccuTOF™ DART™ (direct analysis in real time) mass spectrometry - a preliminary study, *J. Forensic Sci.* 58 (2013) 813–821.
- [83] V. Causin, R. Casamassima, C. Marega, P. Maida, S. Schiavone, A. Marigo, A. Villari, The discrimination potential of ultraviolet-visible spectrophotometry, thin layer chromatography, and Fourier transform infrared spectroscopy for the forensic analysis of black and blue ballpoint inks, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 1468–1473.
- [84] R.A. Merrill, E.G. Bartick, Analysis of ballpoint pen inks by diffuse reflectance infrared spectrometry, *J. Forensic Sci.* 37 (1992) 528–541.
- [85] K. Tsutsumi, K. Ohga, Analysis of writing ink dyestuffs by TLC and FT-IR and its application to forensic science, *Anal. Sci.* 14 (1998) 269–274.
- [86] R.A. Merrill, E.G. Bartick, J.H. Taylor, Forensic discrimination of photocopy and printer toners I. The development of an infrared spectral library, *Anal. Bioanalytical Chem.* 376 (2003) 1272–1278.
- [87] J.A. de Koeijer, J.J.M. de Moel, Identifying black toners using FTIR and pyrolysis-GC/MS, *Probl. Forensic Sci.* XLVI (2001) 413–427.
- [88] J.D. Wilson, G.M. LaPorte, A.A. Cantu, Differentiation of black gel inks using optical and chemical techniques, *J. Forensic Sci.* 49 (2004) 364–370.
- [89] S. Houlgrave, G.M. LaPorte, J.C. Stephens, The use of filtered light for the evaluation of writing inks analyzed using thin layer chromatography, *J. Forensic Sci.* 56 (2011) 778–782.
- [90] G.M. Laporte, M.D. Arredondo, T.S. McConnell, J.C. Stephens, A.A. Cantu, D.K. Shaffer, An evaluation of matching unknown writing inks with the United States International Ink Library, *J. Forensic Sci.* 51 (2006) 689–692.

- [91] C. Neumann, R. Ramotowski, T. Genessay, Forensic examination of ink by high-performance thin layer chromatography - the United States Secret Service Digital Ink Library, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 2793–2811.
- [92] V.N. Aginsky, Forensic examination of “slightly soluble” ink pigments using thin-layer chromatography, *J. Forensic Sci.* 38 (1993) 1131–1133.
- [93] D. Djozan, T. Baheri, G. Karimian, M. Shahidi, Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis, *Forensic Sci. Int.* 179 (2008) 199–205.
- [94] O.P. Jasuja, R. Sharma, Thin layer chromatographic analysis of some printing inks, *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 3 (1997) 356–359.
- [95] N.L. Poon, S.S.H. Ho, C.K. Li, Differentiation of coloured inks of inkjet printer cartridges by thin layer chromatography and high performance liquid chromatography, *Sci. Justice.* 45 (2005) 187–194.
- [96] A. Lofgren, J. Andrasko, HPLC analysis of printing inks, *J. Forensic Sci.* 38 (1993) 1151–1160.
- [97] X. Xu, J.A. de Koeijer, J.J.M. Moel, H. Logtenberg, Ink analysis for forensic science applications by micellar electrokinetic capillary chromatography with photo-diode array detection, *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 3 (1997) 240–260.
- [98] J. Zlotnick, F. Smith, Separation of some black rollerball pen inks by capillary electrophoresis: preliminary data, *Forensic Sci. Int.* 92 (1998) 269–280.
- [99] E. Rohde, A.C. McManus, C. Vogt, W.R. Heineman, Separation and comparison of fountain pen inks by capillary zone electrophoresis, *J. Forensic Sci.* 42 (1997) 1004–1011.
- [100] K. Tsutsumi, K. Ohga, Capillary zone electrophoresis of water-soluble black pen inks, *Anal. Sci.* 12 (1996) 997–1000.
- [101] S. Fanali, M. Schudel, Some separations of black and red water-soluble fiber-tip pen inks by capillary electrophoresis and thin-layer chromatography, *J. Forensic Sci.* 36 (1991) 1192–1197.
- [102] J.M. Egan, K.A. Hagan, J.D. Brewer, Forensic analysis of black ballpoint pen inks using capillary electrophoresis, *Forensic Sci. Commun.* 7 (2005), dostępny on-line: 03.2014, <http://www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-c>.
- [103] J.D. Brewer, K.A. Hagan, J.M. Egan, Forensic analysis of blue ballpoint pen inks using capillary electrophoresis, *Forensic Sci. Commun.* 7 (2005), dostępny on-line: 03.2014, <http://www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-c>.
- [104] P. Zhao, Y. Wang, Y. Xu, L. Yao, Analysis of roller pen inks by capillary zone electrophoresis, *Front. Chem. China.* 2 (2007) 89–92.
- [105] J. Mania, K. Madej, P. Kościelniak, Inks analysis by capillary electrophoresis - analytical conditions optimisation, *Chem. Anal.* 47 (2002) 585–594.
- [106] E. Rohde, C. Vogt, W.R. Heineman, The analysis of fountain pen inks by capillary electrophoresis with ultraviolet/visible absorbance and laser-induced fluorescence detection, *Electrophoresis.* 19 (1998) 31–41.
- [107] C.-M. Shih, J.-T. Liu, B.-H. Chen, C.-H. Lin, Separation of crystal violet dyes and its application to pen ink analysis using CZE and MEKC methods, *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 893–897.
- [108] J. Su, J. Xu, S. Zhong, L. Chen, X. Li, H. Zou, Analysis of dye components in red ballpoint pen inks by nonaqueous micellar electrokinetic chromatography with LIF detection, *Chromatographia.* (2014), 10.1007/s10337-013-2619-z.
- [109] H. Zou, Z. Wang, N. Ye, R. Xu, R. Zhu, B. Wang, X. Gu, NACE discrimination of black ballpoint pen inks, *Chromatographia.* 67 (2008) 483–486.
- [110] A.R. Fakhari, M.C. Breadmore, M. Macka, P.R. Haddad, Non-aqueous capillary electrophoresis with red light emitting diode absorbance detection for the analysis of basic dyes, *Anal. Chim. Acta.* 580 (2006) 188–193.
- [111] M. Szafarska, R. Więtecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Application of capillary electrophoresis to examination of color inkjet printing inks for forensic purposes, *Forensic Sci. Int.* 212 (2011) 78–85.
- [112] M. Szafarska, R. Więtecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Elektroforyza kapilarna jako alternatywna metoda badania dokumentów drukowanych atramentami na potrzeby wymiaru sprawiedliwości, w: H. Koroniak, J. Barciszewski (red.), *Na pograniczu chemii i biologii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2007: s. 139–147.

- [113] M. Król, A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Examination of black inkjet printing inks by capillary electrophoresis, *Talanta*. 96 (2012) 236–242.
- [114] M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Examination of colour inkjet printing inks by capillary electrophoresis, *Talanta*. 84 (2011) 1234–1243.
- [115] M. Sakayanagi, J. Komuro, Y. Konda, K. Watanabe, Y. Harigaya, Analysis of ballpoint pen inks by field desorption mass spectrometry, *J. Forensic Sci.* 44 (1999) 1204–1214.
- [116] L.-K. Ng, P. Lafontaine, L. Brazeau, Ballpoint pen inks: characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks, *J. Forensic Sci.* 47 (2002) 1238–1247.
- [117] M.R. Williams, C. Moody, L.-A. Arceneaux, C. Rinke, K. White, M.E. Sigman, Analysis of black writing ink by electrospray ionization mass spectrometry, *Forensic Sci. Int.* 191 (2009) 97–103.
- [118] A.A. Cantu, R.S. Prough, On the relative aging of ink - the solvent extraction technique, *J. Forensic Sci.* 32 (1987) 1151–1174.
- [119] R.L. Brunelle, H. Lee, Determining the relative age of ballpoint ink using a single-solvent extraction, mass-independent approach, *J. Forensic Sci.* 34 (1989) 1166–1182.
- [120] J. Andrasko, HPLC analysis of ballpoint pen ink stored at different light conditions, *J. Forensic Sci.* 46 (2001) 21–30.
- [121] J. Siegel, J. Allison, D. Mohr, J. Dunn, The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents, *Talanta*. 67 (2005) 425–429.
- [122] C. Weyermann, D. Kirsch, C. Costa-Vera, B. Spengler, Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17 (2006) 297–306.
- [123] Y. Wu, C.-X. Zhou, J. Yu, H.-L. Liu, M.-X. Xie, Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption ionization- and quadrupole-time of flight mass spectrometry, *Dye. Pigment.* 94 (2012) 525–532.
- [124] J. Andrasko, A simple microthermal desorption device, *J. Forensic Sci.* 51 (2006) 925–928.
- [125] J.H. Bügler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 982–988.
- [126] L. Brazeau, M. Gaudreau, Ballpoint pen inks: the quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction, *J. Forensic Sci.* 52 (2007) 209–215.
- [127] M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, C. Huges, P. Kościelniak, Influence of storage conditions on ageing of colour dye-based inkjet printing inks, *Probl. Forensic Sci.* LXXXII (2010) 133–140.
- [128] A. Braz, M. López-López, C. García-Ruiz, Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents, *Forensic Sci. Int.* 232 (2013) 206–212.
- [129] E. Fabiańska, M. Kunicki, Raman spectroscopy as a new technique for determining the asequence of intersecting, *Probl. Forensic Sci.* LIII (2003) 60–73.
- [130] Y. Wang, B. Li, Determination of the sequence of intersecting lines from laser toner and seal ink by Fourier transform infrared microspectroscopy and scanning electron microscope / energy dispersive X-ray mapping, *Sci. Justice.* 52 (2012) 112–118.
- [131] I. Montani, W. Mazzella, M. Guichard, R. Marquis, Examination of heterogeneous crossing sequences between toner and rollerball pen strokes by digital microscopy and 3-D laser profilometry, *J. Forensic Sci.* 57 (2012) 997–1002.
- [132] K. Saini, R. Kaur, N.C. Sood, A study for establishing the sequence of superimposed lines: inkjet versus writing instruments, *Forensic Sci. Int.* 193 (2009) 14–20.
- [133] Z. Witkiewicz, *Podstawy chromatografii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
- [134] R. Kocjan, *Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2000.
- [135] M. Szafarska, A. Solarz, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Extraction of colour inkjet printing inks from printouts for forensic purpose, *Acta Chim. Slov.* 57 (2010) 963–971.
- [136] M. Szafarska, W. Kornobis, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Kryminalistyczne badania dokumentów - ekstrakcja czarnych atramentów drukarkowych, w: H. Koroniak, J. Barciszewski (red.), *Na pograniczu chemii i biologii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2009: s. 13–21.

- [137] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, History and fundamentals of LIBS, w: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (red.), Laser induced breakdown spectroscopy. Fundamentals and applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2006: s. 1–39.
- [138] W. Skrzeczanowski, Badania dzieł sztuki prowadzone w IOE WAT za pomocą spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem, Pr. Inst. Elektrotechniki. 234 (2008) 217–233.
- [139] R.E. Russo, X.L. Mao, J.H. Yoo, J.J. Gonzalez, Laser ablation, w: J.P. Singh, S.N. Thakur (red.), Laser-induced breakdown spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2007: s. 49–82.
- [140] M. Oujja, A. Vila, E. Rebollar, J.F. García, M. Castillejo, Identification of inks and structural characterization of contemporary artistic prints by laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B. 60 (2005) 1140–1148.
- [141] S.N. Thakur, Atomic emission spectroscopy, w: J.P. Singh, S.N. Thakur (red.), Laser-induced breakdown spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2007: s. 23–48.
- [142] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art, Spectrochim. Acta Part B. 65 (2010) 1–14.
- [143] S.N. Thakur, J.P. Singh, Fundamentals of laser induced breakdown spectroscopy, w: J.P. Singh, S.N. Thakur (red.), Laser-induced breakdown spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2007: s. 3–21.
- [144] A. Nevin, G. Spoto, D. Anglos, Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology, Appl. Phys. A. 106 (2011) 339–361.
- [145] S.N. Rai, V.N. Thakur, Instrumentation for laser-induced breakdown spectroscopy, w: J.P. Singh, S.N. Thakur (red.), Laser-induced breakdown spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2007: s. 113–133.
- [146] F.-Y. Yueh, J.P. Singh, H. Zhang, Laser-induced breakdown spectroscopy, elemental analysis, w: R.A. Meyers (red.), Encyclopedia of analytical chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2000: s. 2066–2087.
- [147] K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas, D. Anglos, Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript, Spectrochim. Acta Part B. 56 (2001) 2337–2346.
- [148] P. Westlake, P. Siozos, A. Philippidis, C. Apostolaki, B. Derham, A. Terlix, V. Perdikatsis, R. Jones, D. Anglos, Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach, Anal. Boanalytical Chem. 412 (2012) 1413–1432.
- [149] H.E. Ahmed, O.A. Nassef, From Ptolemaic to modern inked linen via laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), Anal. Methods. 5 (2013) 3114–3121.
- [150] A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos, Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), J. Archaeol. Sci. 33 (2006) 1095–1104.
- [151] A. Guzowska, W. Skrzeczanowski, J. Marczak, Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym w badaniach warstw malarskich na drzwiach Gabinetu Chińskiego w Muzeum Pałacu w Wilanowie, Pr. Inst. Elektrotechniki. 255 (2012) 297–324.
- [152] R. Ostrowski, W. Skrzeczanowski, J. Marczak, A. Sarzyński, Spektroskopowe badania warstw malarskich sklepienia Auli Leopoldina, Pr. Inst. Elektrotechniki. 245 (2010) 107–120.
- [153] K. Melessanaki, M. Mateo, S.C. Ferrence, P.P. Betancourt, D. Anglos, The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 156–163.
- [154] H. Hakkanen, J. Houni, S. Kaski, J.E.I. Korppi-Tommola, Analysis of paper by laser-induced plasma spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B. 56 (2001) 737–742.
- [155] A. Sarkar, S.K. Aggarwal, D. Alamelu, Laser induced breakdown spectroscopy for rapid identification of different types of paper for forensic application, Anal. Methods. 2 (2010) 32–36.
- [156] J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries, Anal. Chem. 53 (1981) 1298–1301.
- [157] W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
- [158] D. Heiger, High-performance capillary electrophoresis. An introduction, Agilent Technologies, 2000.

- [159] F. Steiner, M. Hassel, Nonaqueous capillary electrophoresis: a versatile completion of electrophoretic separation techniques, *Electrophoresis*. 21 (2000) 3994–4016.
- [160] M.-L. Riekkola, M. Jussila, S.P. Porras, I. Valkó, Non-aqueous capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*. 892 (2000) 155–170.
- [161] J. Cai, J. Henion, Capillary electrophoresis-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 703 (1995) 667–692.
- [162] A. Bodzoń-Kułakowska, M. Noga, P. Suder, A. Kraj, J. Silberring, Spektrometria mas, w: K. Małek, L.M. Proniewicz (red.), *Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2005: s. 185–207.
- [163] T.S. Fukuji, M. Castro-Puyana, M.F.M. Tavares, A. Cifuentes, Sensitive and fast determination of Sudan dyes in chili powder by partial-filling micellar electrokinetic chromatography-tandem mass spectrometry, *Electrophoresis*. 33 (2012) 705–712.
- [164] C. Brown, P.L. Kirk, Paper electrophoresis in the identification of writing inks - comparison with horizontal paper chromatography, *J. Crim. Law Criminol. Police Sci.* 45 (1954) 473–480.
- [165] I. Surowiec, K. Pawelec, M. Rezeli, F. Kilar, M. Trojanowicz, Capillary electrophoretic determination of main components of natural dyes with MS detection, *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 2457–2462.
- [166] A.R. Stefan, C.R. Dockery, B.M. Baguley, B.C. Vann, A.A. Nieuwland, J.E. Hendrix, S.L. Morgan, Microextraction, capillary electrophoresis, and mass spectrometry for forensic analysis of azo and methine basic dyes from acrylic fibers, *Anal. Bioanal. Chem.* 394 (2009) 2087–2094.
- [167] T. Poiger, S.D. Richardson, G.L. Baughman, Analysis of anionic metallized azo and formazan dyes by capillary electrophoresis-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 886 (2000) 259–270.
- [168] T. Poiger, S.D. Richardson, G.L. Baughman, Identification of reactive dyes in spent dye baths and wastewater by capillary electrophoresis-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 886 (2000) 271–282.
- [169] J. Riu, I. Scho, D. Barcelo, Determination of sulfonated azo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis/mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 33 (1998) 653–663.
- [170] X. Zhao, Y. Lu, D.R. Phillips, H.-M. Hwang, I.R. Hardin, Study of biodegradation products from azo dyes in fungal degradation by capillary electrophoresis/electrospray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 1159 (2007) 217–24.
- [171] P. Bednář, B. Papoušková, L. Müller, P. Barták, J. Stávek, P. Pavloušek, K. Lemr, Utilization of capillary electrophoresis/mass spectrometry (CE/MS<sup>n</sup>) for the study of anthocyanin dyes, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 1291–1299.
- [172] A. Kula, M. Król, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Application of CE-MS to examination of black inkjet printing inks for forensic purposes, *Talanta*. 128 (2014) 92–101.
- [173] M. Król, A. Kula, P. Kościelniak, Application of MECC-DAD and CZE-MS to examination of color stamp inks for forensic purposes, *Forensic Sci. Int.* 233 (2013) 140–148.
- [174] K.W. Smalldon, A.C. Moffat, The calculation of discrimination power for a series of correlated attributes, *J. Forensic Sci.* 13 (1973) 291–295.
- [175] J. Mania, J. Bis, P. Kościelniak, An evaluation of the application of capillary electrophoresis to forensic examinations of inks, *Probl. Forensic Sci.* LI (2002) 71–86.
- [176] L. Valianou, I. Karapanagiotis, Y. Chrysoulakis, Comparison of extraction methods for the analysis of natural dyes in historical textiles by high-performance liquid chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 2175–2189.