

RAMAN SPECTROSCOPY AS A NEW TECHNIQUE FOR DETERMINING THE ASEQUENCE OF INTERSECTING LINES*

Ewa FABIAŃSKA, Marcin KUNICKI

Institute of Forensic Research, Cracow

ABSTRACT: Ascertaining the sequence of intersecting lines has been a matter of interest to document examiners for many years. The most effective methods for doing this include optical microscopy and scanning electron microscopy. However, these methods do not always give unambiguous results, and so new techniques are constantly being sought which will enable intersecting line sequences to be determined in difficult cases as objectively as possible.

A relatively new technique that is being increasingly applied in forensic science is Raman spectroscopy. This is a non-destructive method that determines the composition of a given sample accurately. Scientists have recently begun to use it in investigations to differentiate inks.

In this work, we have attempted to assess how useful it is in ascertaining the order in which intersecting graphic lines have been drawn – both homogenous (i.e. drawn by the same type of instrument) and heterogeneous ones (i.e. drawn by different types of instrument). The samples studied were intersecting graphic lines made by popular writing instruments (e.g. ball point pens and fibre tip pens) in different combinations, and intersections in which one line was made by an ink jet printer and the other by various writing materials (ballpoint inks and fluid inks).

Raman spectra were obtained using Foram 685-2 apparatus by Foster & Freeman. The investigations were carried out on samples prepared on the same type of paper. Five readings were taken for each sample, and the spectra obtained were averaged and compared with spectra of pure inks.

KEY WORDS: Inks; Crossing line; Raman spectroscopy.

Problems of Forensic Sciences, vol. LIII, 2003, 60–73

Received 20 February 2003; accepted 16 April 2003

INTRODUCTION

The study of the sequence of intersecting lines in questioned documents has a long history. Over the years various attempts have been made to deter-

* The work was presented at the 8th European Conference for Police and Government Document Experts & 2nd Conference of the European Document Experts Working Group which took place on Bratislava (Slovakia), September 25–28, 2002 (see *Problems of Forensic Sciences*, vol. 52, pp. 158–162).

mine sequences, based primarily on analysis of the three-dimensional structure of intersections and their properties, such as colour, absorption, luminescence and the lustre of crossing lines. Amongst methods worked out up till now, two of the most effective are optical and scanning electron microscopy [4, 5, 6, 7, 8]. Although these methods have yielded positive results for certain samples, the search has continued for techniques which are both universal and objective – thus limiting the potential for error.

In recent years, as Raman spectroscopy has been applied more broadly to forensic science [1, 3], information has appeared in the literature about use of this technique to determine intersecting line sequences. Raman spectroscopy, which registers two components of inelastic photons scattering on particles of the studied substance, not only enables discriminating analysis, but also, in some cases, identification of the substance. The spectrum obtained is characteristic for the given sample, thanks to which there exists a possibility of distinguishing various substances (including inks) of different chemical composition – qualitative or quantitative. M. Claybourn and M. Ansell discussed in their work [2] examples of positive application of Raman spectroscopy in defining the sequence of intersecting ballpoint pen lines of the same colour. From their work it appears that in cases where spectra of intersecting inks reveal differences, a Raman spectrum obtained from the surface of the intersection should constitute a composite of both spectra with a preponderance of features that are typical for the spectrum of the ink on top, whilst a spectrum from the lower layer of the intersection should contain a preponderance of features of the spectrum of ink from the lower line (drawn first). In this work we have attempted to assess the usefulness of this technique in defining the sequence of intersecting graphic lines, written or printed with various writing instruments and inkjet printers using inks of the same or different colour.

MATERIALS AND METHOD

Materials

Intersections of homogeneous lines (i.e. created using the same type of instrument) and heterogeneous ones (created using different types of instrument) of known sequence were prepared for investigation. Amongst them were intersections created using widely available writing instruments i.e. ballpoint pens, fibre tip pens and roller ball pen (Table I), and also junctions consisting of a line drawn by one of these instruments and a line created by an inkjet printer. Five inkjet printers were used: Xerox, Lexmark, Hewlett Packard, Canon and Epson with BASF ink. The research concerned the crossing lines written only with such two different inks which could be

differentiated by Raman spectroscopy. Each combination was analysed in its two possible permutations (thus intersection of line x and line y was studied as line x over line y and line y over line x etc). The intersections were created on IBM Laser paper 90g/m^2 .

TABLE I. WRITING INSTRUMENTS

Type	Brand	Colour	
Ballpoint pens	Pilot BP-S fine Pentel BK 101-AE Bic fine	Black	
	Pilot Super Grip Pilot BPS-GP Pentel BK 101 Superb Uni Laknock fine Bic Atlantis Bic fine Bic N-S fine Bic Bic Pepsi Bic round stick medium USA	Blue	
	Pentel BK 77 Superb	Green	
	Fibre tip pens	Staedtler	Black
		Staedtler	Blue
	Roller ball pen	Parker	Blue

Method

Raman spectroscopy, using a Foster and Freeman FORAM 685-2 Spectroscope with a 685 nm wavelength laser, was applied. Measurements of spectra were carried out using a $20\times$ objective, applying 25% and 100% of the power of the laser. Each individual investigation was begun with measurements of pure writing materials, selecting an integration time such as would enable the maximum permitted intensity of peaks to be gained. Then spectra were collected (within the intersection area) for the surface layer and lower layer of the intersection. Experiments were carried out not later than one-day after drawings were made.

Before the main measurements were performed were taken, trial runs were carried out in order to ascertain which technique allowed best laser ac-

cess to the lower surface of the intersection; spectra of this layer obtained by two methods were compared:

- after mechanically removing the upper layer of the intersection using a preparation needle or scalpel;
- after increasing the power of the laser to 100% on an intersection which had not been damaged mechanically.

The measurements results obtained by both methods were similar, so it was decided to use the second one, as this did not damage the intersection.

Spectra from the upper layer of the intersection were obtained using 25% of the power of the laser, whilst spectra from the lower layer were obtained using 100%. In each case 5–10 measurements were carried out, which were then averaged. In cases where one of the materials used to create the intersection gave a very weak signal, parameters for further measurements were adapted in such a way that the remaining spectra (i.e. spectra from both layers of the intersection and the spectrum of the second ink) had a similar level of intensity.

The four spectra (two from the pure inks and two from the upper and lower layer of the intersection) were compared and analysed, noting the position and intensity of peaks and the background of each of the spectra. The spectra were compared without applying baseline correction.

The studied intersections were not analysed with the help of other methods since results of these have, as mentioned, already been described in other works.

DISCUSSION OF RESULTS

Spectra obtained from 208 intersections were analysed (104 combinations, each of which analysed in its two opposite permutations). Amongst them were 86 homogenous and 122 heterogeneous intersections.

The results gained were classified as positive if the correct sequence of an intersection could be unequivocally established – in other words when the spectrum from the surface of the intersection had a predominance of features that were characteristic of the spectrum of the ink on top, and (or) the spectrum from the lower layer had features characteristic of the spectrum of the ink used in the first (lower) layer (Figures 1, 2, 3).

If there were any doubts as to the interpretation of a spectrum, it was classified as inconclusive (Figure 4).

The third category was made up of misleading results – those cases in which the spectrum from the top layer had a preponderance of traits of the spectrum obtained from the ink forming the bottom layer and (or) *vice-versa* (Figures 5, 6).

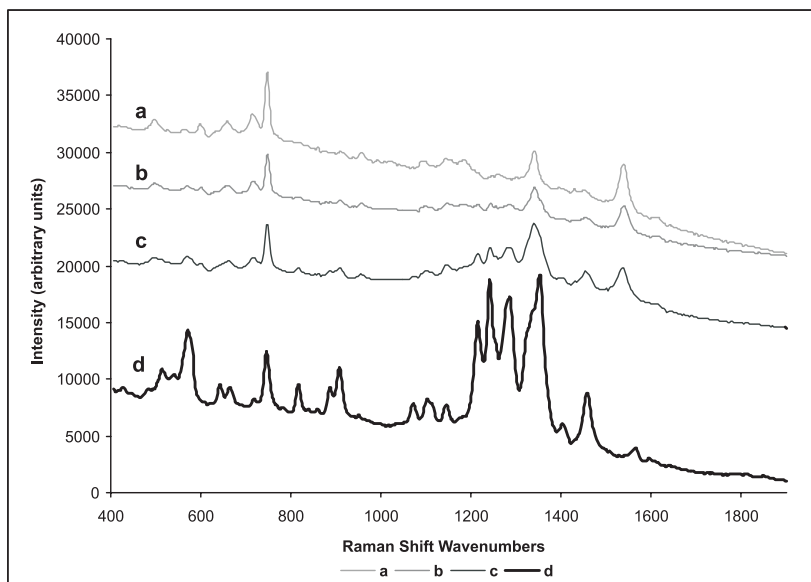


Fig. 1. Bic Pepsi Blue ballpoint pen ink on Steadtler Black fluid ink. a – Raman spectrum of Bic Pepsi Blue ballpoint pen ink; b – spectrum from the surface of the intersection; c – spectrum from the lower layer of the intersection; d – Raman spectrum of Steadtler Black fluid ink.

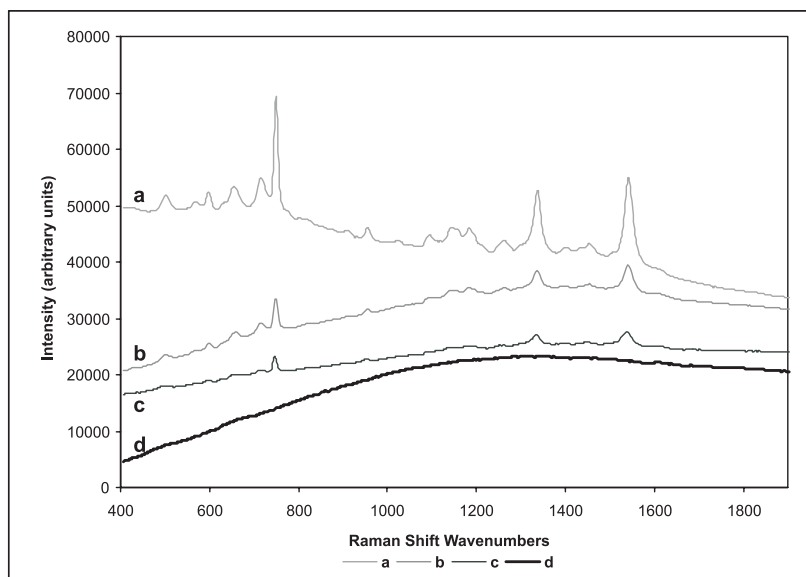


Fig. 2. Bic Atlantis Blue ballpoint pen ink on Bic NS Fine Blue ballpoint pen ink. a – Raman spectrum of Bic Atlantis Blue ballpoint pen ink; b – spectrum from the surface of the intersection; c – spectrum from the lower layer of the intersection; d – Raman spectrum of Bic NS Fine Blue ballpoint pen ink.

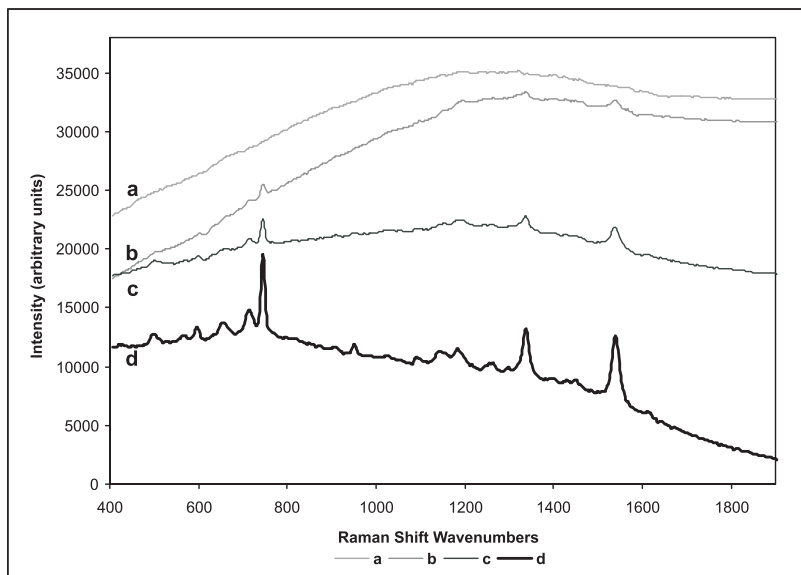


Fig. 3. Canon inkjet printer ink on Bic Pepsi Blue ballpoint pen ink. a – Raman spectrum of Canon inkjet printer ink; b – spectrum from the surface of the intersection; c – spectrum from the lower layer of the intersection; d – Raman spectrum of Bic Pepsi Blue ballpoint pen ink.

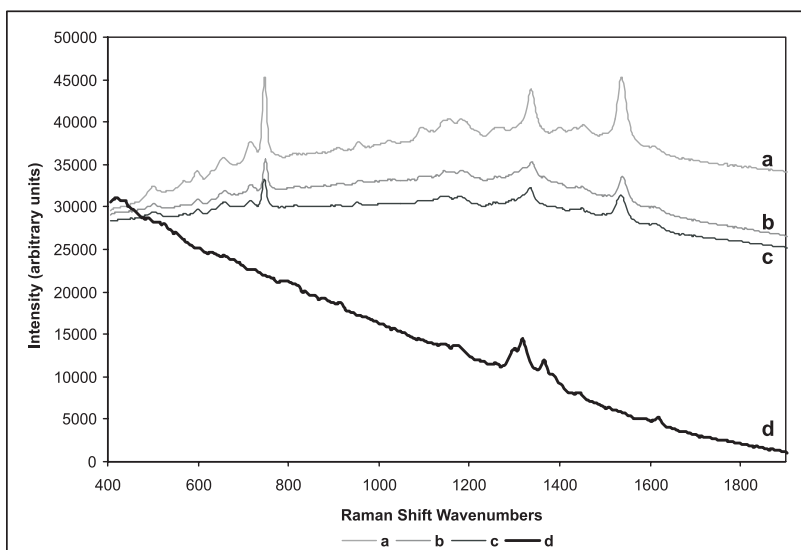


Fig. 4. Bic Fine Black ballpoint pen ink on Pilot BPS Fine Black ballpoint pen ink. a – Raman spectrum of Bic Fine Black ballpoint pen ink; b – spectrum from the surface of the intersection; c – spectrum from the lower layer of the intersection; d – Raman spectrum of Pilot BPS Fine Black ballpoint pen ink.

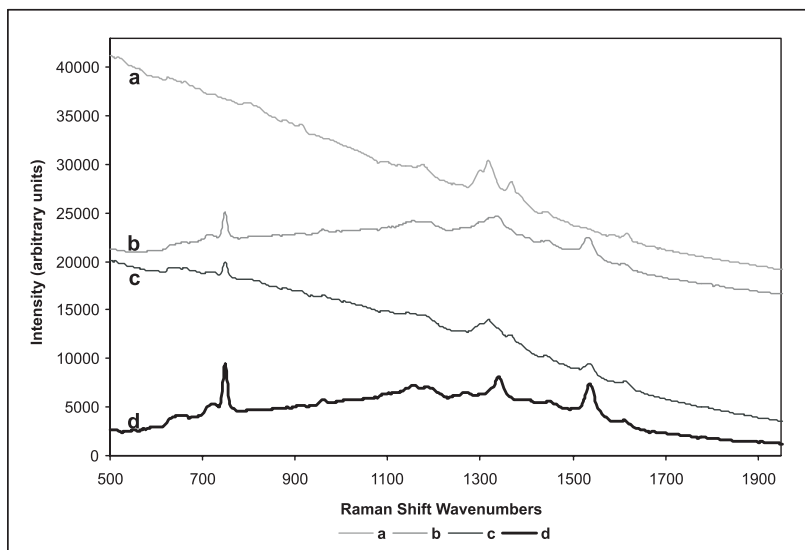


Fig. 5. Pilot BPS Fine Black ballpoint pen ink on Pentel BK 101 Blue ballpoint pen ink. a – Raman spectrum of Pilot BPS Fine Black ballpoint pen ink; b – spectrum from the surface of the intersection; c – spectrum from the lower layer of the intersection; d – Raman spectrum of Pentel BK 101 Blue ballpoint pen ink.

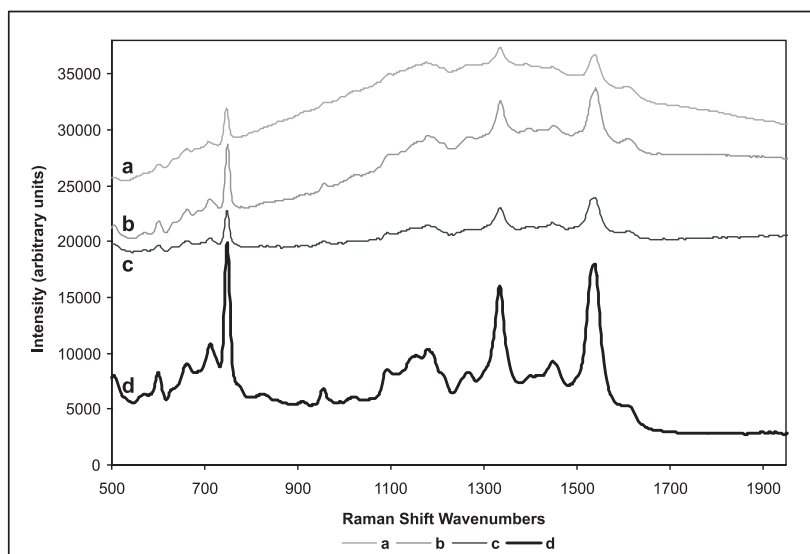


Fig. 6. Pilot BPS GP Blue ballpoint pen ink on Uni Laknock Fine Blue ballpoint pen ink. a – Raman spectrum of Pilot BPS GP Blue ballpoint pen ink; b – spectrum from the surface of the intersection; c – spectrum from the lower layer of the intersection; d – Raman spectrum of Uni Laknock Fine Blue ballpoint pen ink.

It is worth adding that no general rule could be found for the misleading results. They occurred both in homogenous intersections and in heterogeneous intersections, independent of the strength of the Raman signal, the complication of the spectrum or the luminescence response of the spectrum of any of the inks used in the intersections. A certain repeatability was noticed only in four combinations of intersections of ballpoint pen lines and fibre tips with Xerox ink, in which misleading results occurred when printer ink constituted the lower line. What is interesting is that, in spite of the fact that in each case the top line was made up of ink giving a strong, highly differentiated Raman signal, the spectrum obtained (for the top line) had a weak and lowly differentiated signal, regardless of the integration value. Attempts were made to overcome this problem by changing measurement parameters, but they were unsuccessful. The results gained from the examinations are presented below in table form. (Table II).

TABLE II. RESULTS OF ANALYSIS OF THE SEQUENCE OF LINES IN 208 INTERSECTIONS INVESTIGATED USING RAMAN SPECTROSCOPY

Type of intersection	Positive result	Inconclusive result	Misleading result	Percentage of positive results
Homogenous (86)	25	55	6	29.1%
Heterogeneous (122)	67	47	8	54.9%
Total (208)	92	102	14	44.2%

As shown in Table II, more positive results were gained studying heterogeneous intersections. The same is true for other methods (it is easier to determine the sequence of intersecting heterogeneous graphic lines). However, if we look at a subgroup within the heterogeneous intersections: intersections of writing instrument ink with inkjet printer ink, we find a different proportion of positive results. In this subgroup, 61.1% of 90 intersections yielded a positive result. Heterogeneous intersections of different writing instrument inks gave 37.5% positive results, which is similar to the homogenous intersections (29.1% positive results); see Table III.

Analysis of results within each pair of permutations of heterogeneous ink lines is noteworthy. Amongst all the studied samples, positive results were gained only for 19 combinations in both their permutations (i.e. 38 samples). In 54 combinations (108 samples) results were positive only for one permutation out of two, and in 31 combinations no positive result was obtained. Overall, a significant preponderance of positive results in both opposite permutations was gained for heterogeneous intersections. However, it should

be noted that this constitutes barely 24.59% of all of these types of intersections (Table IV).

TABLE III. RESULTS OF ANALYSIS OF SEQUENCE OF WRITING LINES, AFTER SEPARATING OUT INTERSECTIONS INVOLVING WRITING INSTRUMENT INK AND INKJET PRINTER INK

Type of intersection	Positive result	Inconclusive result	Misleading result	Percentage of positive results
Homogeneous (86)	25	55	6	29.1%
Heterogeneous intersections involving writing instrument ink and inkjet printer ink (90)	55	31	4	61.1%
Remaining heterogeneous intersections (32)	12	16	4	37.5%

TABLE IV. NUMBER OF COMBINATIONS VS. POSITIVE RESULTS

	Homogeneous intersections		Heterogeneous intersections	
Number of combinations (104)	43		61	
With two positive results (19)	4	9.3%	15	24.6%
With one positive result (54)	17	39.5%	37	60.7%
No positive results (31)	22	51.2%	9	14.7%

CONCLUSIONS

The results gained from the investigation do not allow us to evaluate Raman spectroscopy as an effective and trustworthy method of defining the sequence of intersecting lines. There was insufficient number of positive results – 54.9% for heterogeneous intersections and 29.1% for homogenous intersections – and, furthermore, some of the trials yielded completely misleading results.

Successive modifications of parameters aiming at elimination of the misleading results were unsuccessful. Similarly, attempts to find the cause of this type of result were in vain.

References:

1. Andermann T., Raman spectroscopy of ink on paper, *Problems of Forensic Sciences* 2001, vol. 46, pp. 335–344.
2. Claybourn M., Ansell M., Using Raman spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud, *Science & Justice* 2000, vol. 40, pp. 261–271.
3. Fabiańska E., Trzcńska B. M., Differentiation of ballpoint and liquid inks – a comparison of methods in use, *Problems of Forensic Sciences* 2001, vol. 46, pp. 383–400.
4. Hilton O., Scientific examination of questioned documents, Elsevier Science Publishing Co., New York 1984.
5. Koons R. D., Sequencing of intersecting lines by combined lifting process and scanning electron microscopy, *Forensic Science International* 1985, vol. 27, pp. 261–276.
6. Leung S. C., Leung Y. M., A systematic study of the lifting technique for determining the writing sequence of intersecting ball pen strokes, *Science & Justice* 1997, vol. 37, pp. 197–206.
7. Mathyer J., Pfister R., The determination of sequence of crossing strokes by the “Kromekote” paper lifting process and by the scanning electron microscopic method, *Forensic Science International* 1984, vol. 24, pp. 113–124.
8. Poulin G., Establishing the sequence of strokes: the state of the art, *International Journal of Forensic Document Examiners* 1996, vol. 2, pp. 16–32.

SPEKTROSKOPIA RAMANA JAKO NOWA TECHNIKA OKREŚLANIA SEKWENCJI KREŚLENIA KRZYŻUJĄCYCH SIĘ LINII GRAFICZNYCH*

Ewa FABIAŃSKA, Marcin KUNICKI

WSTĘP

Badania kolejności kreślenia krzyżujących się linii graficznych mają w eksperytyzacji dokumentów długą historię. W przeciągu wielu lat podejmowano różne próby rozwiązania tego zagadnienia, analizując przede wszystkim trójwymiarową strukturę skrzyżowań oraz ich właściwości, takie jak barwa, absorpcja, luminescencja i połysk nakładających się linii. Spośród metod wypracowanych dotychczas, do najbardziej skutecznych należą: mikroskopia optyczna i skaningowa mikroskopia elektronowa [4, 5, 6, 7, 8]. Pomimo, iż metody te dają w określonych układach pozytywne wyniki, nie ustają poszukiwania takich technik, które łączyłyby uniwersalność i obiektywizm, ograniczając możliwości popełnienia błędu w badaniach.

W ostatnich latach, w związku z szerszym wprowadzaniem spektroskopii Ramana do badań sądowych [1, 3], w literaturze pojawiło się również doniesienie o zastosowaniu tej techniki w określaniu kolejności skrzyżowanych linii. Technika ta, rejestrująca dwie składowe niesprężystego rozproszenia fotonów na cząsteczkach badanej substancji, umożliwia nie tylko analizę dyskryminacyjną, lecz także – w niektórych przypadkach – identyfikację substancji. Uzyskane w trakcie pomiaru widmo jest charakterystyczne dla badanej próbki, dzięki czemu istnieje możliwość rozróżnienia substancji (w tym także atramentów) o odmiennym składzie chemicznym – jakościowym lub ilościowym. M. Claybourn i M. Ansell omówili w swej pracy [2] przykłady pozytywnego zastosowania spektroskopii Ramana w określaniu kolejności nakładania się linii długopisowych o takiej samej barwie. Z ich opisu wynika, że w przypadku, gdy widma krzyżujących się atramentów wykazują różnice, widmo Ramana uzyskane z powierzchni skrzyżowania powinno stanowić sumaryczny obraz obu widm z przewagą cech typowych dla widma atramentu znajdującego się u góry, zaś widmo z warstwy głębszej skrzyżowania powinno zawierać przewagę cech widma atramentu, który był nakreślony pierwszy. W niniejszej pracy podjęto próbę oceny przydatności tej techniki do określania kolejności nakładania się linii graficznych wykonanych różnymi narzędziami pisarskimi i atramentami o takiej samej oraz różnej barwie.

* Niniejsza praca została zaprezentowana na Europejskiej Konferencji Policyjnych i Rządowych Ekspertów ds. Badania Dokumentów oraz 2 Konferencji Grupy Roboczej Europejskich Ekspertów ds. Badania Dokumentów, która odbyła się w Bratysławie (Słowacja) w dniach 25–28 września 2002 r (por. *Z zagadnień nauk sądowych*, z. LII, s. 158–162).

MATERIAŁ I METODA

Material

Do badań przygotowano skrzyżowania linii homogenicznych (tj. wykonanych narzędziami tego samego typu) oraz heterogenicznych (tj. wykonanych narzędziami różnego typu) o znanej kolejności kreślenia. Wśród nich znajdowały się skrzyżowania wykonane powszechnie używanymi narzędziami pisarskimi, tj. długopisami, pisakami i piórem kulkowym (tabela I) oraz takie, w których linie sporządzone tymi narzędziami przecinały się z wydrukami pięciu drukarek atramentowych różnych firm (Xerox, Lexmark, Hewlett Packard, Canon oraz Epson z atramentem firmy BASF). Ze względu na specyfikę zastosowanej metody analizą objęto takie atramenty, które dały się rozróżnić metodą spektroskopii Ramana. W każdym układzie analizowano dwie kombinacje skrzyżowań. Skrzyżowania wykonano na papierze IBM Laser Paper 90g/m².

Metoda

Badania prowadzono metodą spektroskopii Ramana, wykorzystując spektroskop Foram 685-2 firmy Foster & Freeman wyposażony w laser o długości fali 685 nm. Pomiar widm wykonywano z użyciem obiektywu o powiększeniu 20× i z zastosowaniem 25% oraz 100% mocy lasera. W każdej próbie badania rozpoczynano od pomiarów czystych materiałów pisarskich, dobierając czas integracji tak, aby uzyskać maksymalnie dozwoloną intensywność pików. Następnie, w obrębie skrzyżowania linii, wykonywano pomiary z warstwy powierzchniowej oraz z warstwy położonej głębiej. Badania przeprowadzono nie później niż jeden dzień po nakreśleniu skrzyżowań.

Przed przystąpieniem do zasadniczych pomiarów wykonano próby zmierzające do wyboru techniki dostępu lasera do głębiej położonej warstwy skrzyżowania. W tym celu porównano widma tej warstwy uzyskane dwoma sposobami:

- po mechanicznym usunięciu górnej warstwy skrzyżowania za pomocą igły preparacyjnej lub skalpela;
- po zastosowaniu zwiększonej mocy lasera do 100% w skrzyżowaniu nieuszkodzonym mechanicznie.

Uzyskane wyniki pomiarów były zbliżone w przypadku każdej z zastosowanych technik, w związku z tym ostatecznie wybrano drugą z nich, biorąc pod uwagę jej nieniszczący charakter.

Widma z górnej warstwy skrzyżowania uzyskiwano przy 25% mocy lasera, natomiast z warstwy głębszej przy 100% mocy lasera, wykonując w każdym przypadku 5–10 pomiarów, które następnie uśredniano. Podobnie jak podczas analizy czystych atramentów, badając skrzyżowania, starano się uzyskać maksymalną dozwoloną intensywność pików. W przypadkach, gdy jeden z materiałów użytych do nakreślenia skrzyżowania dawał bardzo słaby sygnał, parametry dalszych pomiarów dostosowywano tak, aby pozostałe widma (tj. widma z obu warstw skrzyżowania oraz widmo drugiego atramentu) miały zbliżony poziom intensywności.

Wyniki analizowano, zestawiając cztery widma: dwa uzyskane z czystych atramentów, jedno z powierzchni skrzyżowania i jedno pochodzące z jego warstwy głębszej, biorąc pod uwagę położenie i intensywność pików oraz przebieg linii tła każdego z widm. Widma porównywano bez zastosowania korekcji linii bazowej.

Badane skrzyżowania nie były analizowane za pomocą innych metod, gdyż, jak wspomniano, odpowiednie wyniki opisywane zostały już w innych pracach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Analizą objęto widma uzyskane z 208 skrzyżowań linii w 104 przeciwstawnych kombinacjach. Wśród nich było 86 skrzyżowań homogenicznych i 122 skrzyżowania heterogeniczne.

Uzyskane wyniki klasyfikowano jako pozytywne, gdy jednoznacznie można było ustalić właściwą kolejność kreślenia skrzyżowanych linii, a więc wtedy, gdy w widmie z powierzchni skrzyżowania przeważały cechy widma atramentu znajdującego się na wierzchu i (lub) w widmie z warstwy położonej głębiej – cechy widma atramentu, który był nakreślony pierwszy (ryciny 1, 2 i 3).

Jakiegokolwiek wątpliwości w interpretacji widm klasyfikowały przypadek jako nie dający się rozstrzygnąć (rycina 4).

Trzecią kategorię stanowiły wyniki wprowadzające w błąd, to znaczy takie, w których widmo z warstwy powierzchniowej miało przewagę własności widma atramentu znajdującego się pod spodem i (lub) widmo z warstwy głębszej skrzyżowania charakteryzowało się przewagą cech widma atramentu z powierzchni (ryciny 5, 6).

Warto dodać, że w występowaniu wyników wprowadzających w błąd nie odnaleziono żadnej prawidłowości. Pojawiały się one zarówno w układach homogenicznych, jak i heterogenicznych, niezależnie od siły sygnału ramanowskiego, stopnia urozmaicenia widma czy też siły luminescencji widma któregośkolwiek z atramentów użytych w skrzyżowaniu. Pewną powtarzalność zaobserwowano jedynie w czterech kombinacjach skrzyżowań linii długopisów i cienkopisów z atramentem Xerox, w których przypadki prowadzące do błędnych ustaleń występowały wtedy, gdy atrament drukarki znajdował się na dole. Co ciekawe, mimo iż w każdym z nich na powierzchni znajdował się atrament dający silny, mocno zróżnicowany sygnał Ramana, w wyniku pomiaru górnej warstwy skrzyżowania uzyskiwano widma o bardzo słabym i mało zróżnicowanym sygnale, niezależnie od wartości integracji. Na te wyniki nie miały wpływu podejmowane próby zmiany parametrów pomiaru. Zbiorcze zestawienie wyników uzyskanych w pomiarach zamieszczono w tabeli II.

Jak przedstawiono w tej tabeli, więcej wyników pozytywnych uzyskano, badając skrzyżowania heterogeniczne, które stanowią łatwiejszy materiał w ustalaniu kolejności krzyżowania się linii graficznych – również przy zastosowaniu innych metod. Proporcje te kształtują się jednak odmiennie po wyróżnieniu w obrębie grupy heterogenicznej tych skrzyżowań, w których atrament narzędzia pisarskiego przecina się z atramentem drukarki. W tych ostatnich przypadkach na 90 skrzyżowań z atramentem drukarki pozytywny wynik uzyskano w 61,1%, zaś procent wyników pozytywnych dla homogenicznych i heterogenicznych atramentów pisarskich kształtuje się na zbliżonym poziomie (tabela III).

Na uwagę zasługuje ponadto analiza wyników, która uwzględni liczbę pozytywnych rezultatów uzyskanych dla przeciwstawnych skrzyżowań dwóch różnych linii atramentowych. Spośród wszystkich badanych przypadków jedynie w 19 kombinacjach otrzymano pozytywne wyniki dla obu skrzyżowań, tj. dla 38 próbek. W 54 kombinacjach (108 próbek) wyniki były pozytywne dla jednego skrzyżowania, a w 31 kombinacjach dla żadnego skrzyżowania nie uzyskano pozytywnego wyniku.

Uwzględniając rozróżnienie skrzyżowań homogenicznych i heterogenicznych, znaczącą przewagę wyników pozytywnych w obu przeciwstawnych próbkach uzyskano dla układów heterogenicznych, jednak należy podkreślić, że liczba ta stanowi zaledwie 24,59% wszystkich tego typu skrzyżowań (tabela IV).

WNIOSKI

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki nie pozwalają uznać spektroskopii Ramana za skuteczną i wiarygodną metodę określania sekwencji krzyżujących się linii. Świadczy o tym nie tylko niewystarczająca liczba wskazań pozytywnych, które w układach heterogenicznych stanowią 54,92%, a w homogenicznych jedynie 27,1% prawidłowych wyników, lecz również obecność takich wyników, które prowadzą do całkowicie błędnych ustaleń.

Podjęte kolejne próby zmiany parametrów pomiarów zmierzające do eliminacji wyników wprowadzających w błąd oraz określenia przyczyn występowania tego rodzaju rezultatów nie przyniosły oczekiwanego efektu.