



ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF SURFACE, PASSAGE OF TIME AND CONDITIONS OF STORAGE OF DOCUMENTS ON OPTICAL PROPERTIES AND RAMAN SPECTRA OF INKS

Ewa FABIAŃSKA, Marcin KUNICKI

Institute of Forensic Research, Krakow, Poland

Abstract

When performing expert analysis of questioned documents, in the first, fundamental stage of differentiation of writing materials, non-destructive methods are used routinely, including, above all, optical methods and Raman spectroscopy, on the basis of which final conclusions are formulated or decisions are made concerning further analyses. It is known that the type of surface and method of storing documents influence the optical properties of inks. The aim of these studies was to attempt to define whether the type of paper and changes resulting from the passage of time and conditions of storage of documents influence Raman spectra of inks. Lines of writing executed in blue and black ballpoint pen inks and gels on sheets of paper differing in type, colour, UV and IR luminescence etc. were analysed. Three types of samples were compared: fresh (FS), stored in the dark (DS) and with access of light (LS). Samples of ink and paper were analysed by optical methods (VSC 2000 HR) and Raman spectroscopy (FORAM 684-2), comparing three groups of samples. It was ascertained that under the influence of the action of light, IR luminescence and IR absorption of some ballpoint pen inks changed; however, the influence of external factors on optical properties of blue and black gels was not observed. Raman spectra of studied writing materials remained unchanged, independent of type of paper, conditions of storage of documents, and also changes in optical properties of papers and inks themselves.

Key words

Questioned documents; Inks; Optical methods; Raman spectroscopy.

Received 15 December 2006; accepted 8 January 2007

1. Introduction

Raman spectroscopy, due to its undoubted advantages: non-destructive character, speed of measurements and high discriminating power is an attractive and valued technique for differentiating writing materials [1, 6, 7]. However, questions are still being raised as to the possibilities and limitations of this technique in the practice of document examination. One of these concerns the mutual effects between the ink line and the surface on which it was deposited [4]. It is known that the time and conditions of storage of documents have a significant effect on the chemical composition

of inks [2, 3]. The aim of these studies was thus to establish whether the passage of time, conditions of storage of document and also changes in optical properties of ink, have an influence on its Raman spectrum.

2. Material and method

The studied material consisted of 20 different inks: 7 blue and 3 black ballpoint pen inks and also 7 blue and 3 black gel inks on 11 different papers (9 white and 2 cream) differing in weight, degree of smoothness,

and also optical properties, including UV and IR luminescence (Table I). After the graphic lines were drawn, the prepared samples were cut into two parts and stored for three years. One group of samples was stored for the whole time in darkness, while the other was placed in daylight for 6 months, without direct exposure to the sun's rays. Three types of samples of the same inks on the same papers were analysed, i.e. fresh, studied directly after drawing (FS), stored in darkness (DS) and subjected to the action of daylight (LS). In order to gain a more complete picture, Raman spectra were also obtained for all papers.

Raman spectra were obtained using a Raman spectrometer FORAM 685-2 (Foster + Freeman), applying a laser of wavelength of light 685 nm and changing its power depending on need, in such a way as to gain maximum intensity of spectra. The spectral range of measured spectra was 500–2000 cm^{-1} . In the course of measurements, SERRS, which strengthens the Raman signal, was not applied.

All samples of papers and inks on papers were also subjected to non-destructive optical analysis [5, 8], observing whether and how IR absorption and IR luminescence of ink changes depending on passage of time and method of storage of document. Optical analyses were carried out using a video spectral comparator VSC 2000 HR (Foster + Freeman), observing IR absorption in the range 650–1000 nm and also IR luminescence with excitation by light of wavelength 530–660 nm, and also 580–700 nm and observation of luminescence in the range 715 nm and 735 nm. Paper was also observed in UV radiation of wavelength 365 nm.

3. Results and discussion

3.1. Optical analysis

Analysing optical properties of inks and papers, using the FS sample as a reference sample, it was ascertained that absorption and luminescence of DS inks in relation to FS inks did not change in any of the eleven papers. Optical properties of DS papers were also preserved, i.e. their colour and shade in visible light and UV and IR luminescence. In contrast to papers stored in the dark (DS), in all samples of white paper stored with access of light (LS), a decrease their UV and IR luminescence was observed – these changes occurred with varying intensity. In LS cream papers, differences UV and IR luminescence were not ascertained. A comparison of ballpoint pen inks and gels stored in darkness and in daylight, carried out in IR radiation, however, allowed us to establish that IR absorption of LS inks does not change with the exception of one blue ballpoint pen ink (Bic N-S) (Figure 1). In this case, an increase in the degree of IR absorption of ink on all papers exposed to the action of daylight was noted.

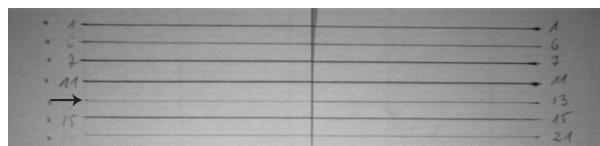


Fig. 1. IR absorption of blue ballpoint pen inks: LS (left) and DS (right) – 774 nm bandpass.

In turn, when it comes to IR luminescence, in the analysed samples, two fundamental groups can be separated out. In cases where UV and IR luminescence of

TABLE I. EXPERIMENTAL INKS AND PAPERS

Ballpoint pens	Gel pens	Papers
Pilot Super Grip blue	Pilot G-1 Grip blue	Bartorex white
Pentel Star blue	Pilot G-2 5-L blue	Evergreen white
Uni Laknock blue	Pentel Hybrid K 155-CD blue	IBM white
BIC Atlantis blue	Pentel Hybrid K 116-C blue	Koehler white
BIC N-S blue	Uni-ball Signo UMN-105 blue	Kymi Lux white
BIC Pepsi blue	Uni-ball Signo UM-151 blue	Neusiedler white
Rystor Fun blue	Uni-ball Signo UM-133 blue	Poljet white
Uni Lacubo black	MonAmi Supergel black	Pollux white
Rystor Fun black	Pentel Hybrid K 157-A black	Volumax white
BIC Crystal black	Pilot G1 5TB black	Evergreen cream
		Conqueror cream

papers stored in various conditions did not change, in some ballpoint pen inks left in light, a decrease in the degree of IR luminescence (Figure 2) was observed. Such changes were not ascertained in blue and black gels.

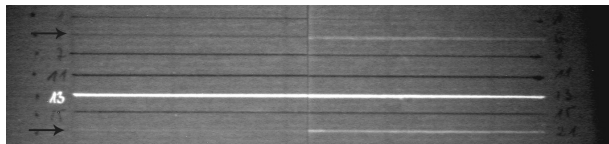


Fig. 2. IR luminescence of blue ballpoint pen inks: LS (left) and DS (right) – lights 530 660 nm, 715 nm longpass.

However, in cases where UV and IR luminescence of papers stored in light differs significantly from luminescence of papers stored in darkness, definition of optical changes in inks deposited on them is not possible.

3.2. Raman spectroscopy

Measurements of Raman spectra of all inks on all types of paper, fresh, stored in darkness and with access of light were performed. For each ink, spectra were measured in the same conditions, applying identical power of laser and similar time of integration. For each line of ink, 5 measurements each were taken for 5 to 7 of its points, and the results gained were averaged.

Analysis of fresh samples (FS) showed that Raman spectra of black and blue ballpoint pen inks, and also black and blue gels remain unchanged independent of the type of surface, i.e. white and cream papers. Next, spectra of each of the inks deposited on 11 papers stored with access of light (LS) and analogically each of inks on papers stored in darkness (DS) were compared. As a result of comparisons, differences between spectra of each of the inks stored in identical conditions on different papers were not ascertained either (Figures 3 and 4).

Next, spectra of LS inks were compared with corresponding spectra of DS inks. In this case, compared Raman spectra were consistent as well (Figures 5 and 6).

With the aim of checking the potential influence of a three-year period of storage of samples on ink spectra, spectra of LS and DS inks were also compared with spectra obtained from freshly drawn lines on appropriate types of paper (FS) (Figure 7). Similarly to previous experiments, the compared spectra did not differ in terms of number and position of peaks, their intensity and the course of the background line.

Summarising, storage of documents for a long time without doubt influences properties of writing materials. From the literature of the subject, it is known that storage of documents in stable conditions, e.g. in dark-

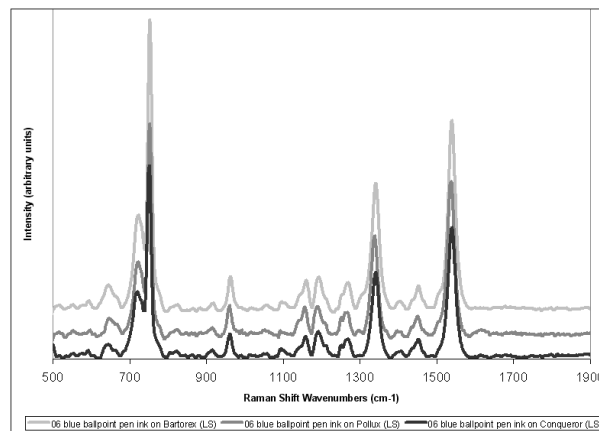


Fig. 3. Raman spectra of Pentel Star ballpoint pen ink on different papers stored in light (LS).

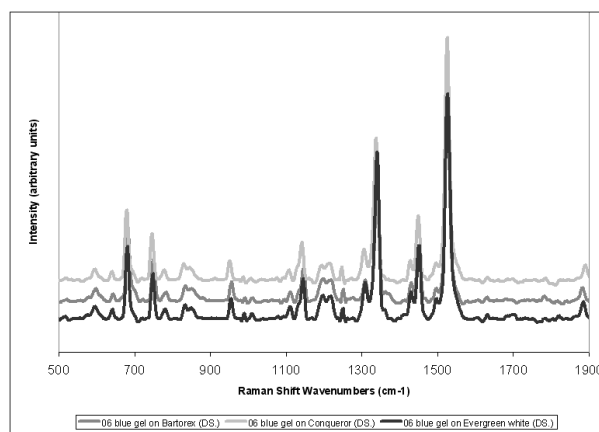


Fig. 4. Raman spectra of Uni-ball Signo UM-133 gel on various papers stored in darkness (DS).

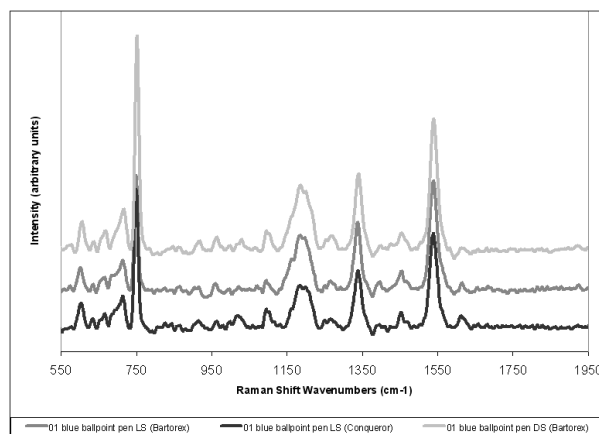


Fig. 5. Raman spectra of Pilot Super Grip ballpoint pen ink on various papers stored in various conditions (LS and DS).

ness, has an influence on the chemical composition of inks, which is linked with degradation of dyes and evaporation of volatile substances. In turn, exposing them to the action of daylight and changes in air hu-

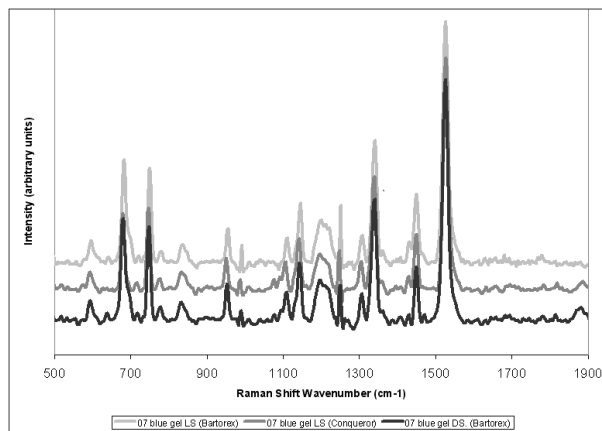


Fig. 6. Raman spectra of Uni-ball Signo UM-151 gel on various papers stored under various conditions (LS and DS).

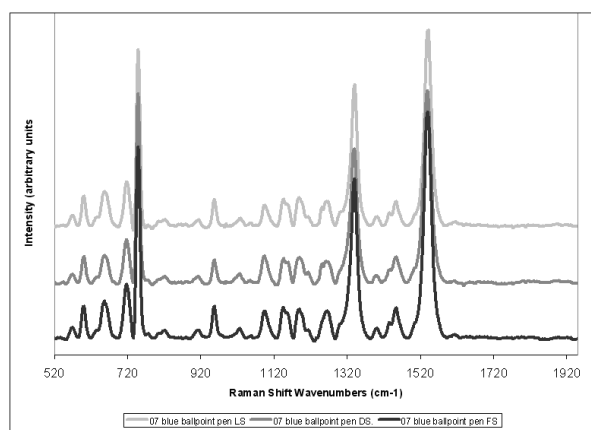


Fig. 7. Comparison of Raman spectra of Uni Laknock ballpoint pen ink on three different samples of the same paper (LS, DS and FS).

midity additionally causes significant changes in optical properties both of paper and inks.

As the performed studies show, these changes relate, above all, to a decrease in the degree of IR luminescence of ballpoint pen inks exposed to the action of daylight both in fresh samples and those stored in darkness. Furthermore, in the case of one ballpoint pen ink, a difference in its IR absorption was also ascertained. Optical properties of gel inks turned out to be very stable. For neither the relatively long time of storage nor the action of daylight had any influence on their IR absorption and IR luminescence.

It is significant that, in spite of all observed changes, Raman spectra of analysed inks remained stable independent of the type of paper, external conditions influencing the document, and also passage of time. It can thus be concluded that Raman spectroscopy can be applied to studies differentiating inks not only on one, but also on different types of white and

cream papers. Obtaining different Raman spectra of inks on different sheets of paper is thus a sure indication that they are different inks, and not the same or similar but stored in different conditions or used at different times.

4. Conclusions

As a result of performed analyses, it was ascertained that under the influence of the action of light there is a change IR luminescence of ballpoint pen inks. In one case a change IR absorption of a ballpoint pen ink was also ascertained. The influence of external factors on optical properties was not noted in the case of gels and such ballpoint pen inks that do not display IR luminescence. The type of paper, time and also changes in optical properties of papers and inks themselves linked with storage conditions do not have an influence on the obtained Raman spectra.

References

1. Anderman T., Raman spectroscopy of ink on paper, *Problems of Forensic Sciences* 2001, 46, 335–344.
2. Andrasko J., HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions, *Journal of Forensic Sciences* 2001, 46, 21–30.
3. Andrasko J., Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness, *Journal of Forensic Sciences* 2002, 47, 324–327.
4. Fabiańska E., Analysis by Raman spectroscopy of ballpoint pen inks on various types of paper, *Forensic Science International* 2003, 136, suppl. 1, 85–86.
5. Fabiańska E., Trzcińska B., Differentiation of ballpoint and liquid inks – a comparison of methods in use, *Problems of Forensic Sciences* 2001, 46, 383–400.
6. Mazzella W. D., Buzzini P., Raman spectroscopy of blue gel pen inks, *Forensic Science International* 2005, 152, 241–247.
7. Mazzella W. D., Khanmy-Vital A., A study to investigate the evidential value of blue gel pen inks, *Journal of Forensic Sciences* 2003, 48, 419–424.
8. Wilson J. D., LaPorte G. M., Cantu A. A., Differentiation of black gel inks using optical and chemical techniques, *Journal of Forensic Sciences* 2004, 49, 1–7.

Corresponding author

Ewa Fabiańska
Instytut Ekspertyz Sądowych
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: efabianska@ies.krakow.pl

ANALIZA WPLYWU PODŁOŻA, UPŁYWU CZASU I WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA DOKUMENTÓW NA WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE I WIDMA RAMANA MATERIAŁÓW KRYJĄCYCH

1. Wstęp

Spektroskopia Ramana ze względu na jej niewątpliwe zalety: nieniszczący charakter, szybkość pomiarów i dużą siłę dyskryminacji jest atrakcyjną i cenioną techniką różnicowania materiałów pisarskich [1, 6, 7]. Stosowanie jej nadal prowokuje jednak do stawiania nowych pytań o możliwości i ograniczenia tej techniki w praktyce badań dokumentów. Jedno z nich dotyczy wzajemnych oddziaływań pomiędzy linią atramentu a podłożem, na której została ona naniesiona [4]. Wiadomo, że czas i warunki przechowywania dokumentów mają znaczący wpływ na skład chemiczny materiałów kryjących [2, 3]. Celem niniejszych badań było zatem ustalenie, czy upływ czasu, warunki przechowywania dokumentu, a także związane z nimi zmiany właściwości optycznych atramentu, mają wpływ na jego widmo Ramana.

2. Materiał i metoda

Jako materiał badawczy analizowano 20 różnych atramentów: 7 niebieskich i 3 czarne pasty długopisowe oraz 7 niebieskich i 3 czarne atramenty żelowe znajdujące się na 11 różnych papierach (na 9 białych i 2 kremowych) różniących się gramaturą, stopniem wygładzenia, a także właściwościami optycznymi, w tym luminescencją w zakresie UV i IR (tabela I). Po naniesieniu linii graficznych, przygotowane próbki przecięto na dwie części i przechowywano przez trzy lata. Jedna partia próbek przechowywana była przez cały czas w ciemności, natomiast drugą na 6 miesięcy umieszczono w świetle dziennym, bez bezpośredniego działania promieni słonecznych. Analizowano trzy rodzaje próbek tych samych atramentów na takich samych papierach, tj. świeże, badane bezpośrednio po nakreśleniu (FS), przechowywane w ciemności (DS) oraz poddane działaniu światła dziennego (LS). Dla uzyskania pełnej informacji wykonano również widma Ramana wszystkich papierów.

Widma Ramana uzyskano za pomocą spektrometru FORAM 685-2 (Foster + Freeman), stosując laser o długości fali światła 685 nm i zmieniając jego moc w zależności od potrzeby, tak, aby uzyskać maksymalną intensywność widm. Zakres spektralny mierzonych widm zawarty był pomiędzy 500–2000 cm^{-1} . W trakcie pomiarów nie stosowano SERRS (Surface Enhanced Resonance Raman Scattering) wzmacniającego sygnał Ramana.

Wszystkie próbki papierów oraz atramentów na papierach poddano także nieniszczącej analizie optycznej [5, 8], obserwując, czy i jak zmienia się absorpcja i luminescencja atramentu w IR w zależności od upływu czasu oraz sposobu przechowywania dokumentu. Badania optyczne prowadzono przy wykorzystaniu komparatora spektralnego VSC 2000 HR (Foster + Freeman), obserwując absorpcję w podczerwieni w zakresie 650–1000 nm oraz luminescencję w podczerwieni przy wzbudzeniu światłem o długości fali 530–660 nm, a także 580–700 nm i obserwacji luminescencji w zakresie 715 nm i 735 nm. Papier obserwowano również w promieniowaniu UV o długości fali 365 nm.

3. Rezultaty i dyskusja

3.1. Analiza optyczna

Analizując właściwości optyczne atramentów i papierów przy przyjęciu próbki FS (świeżej) jako próbkę odniesienia, stwierdzono, że absorpcja i luminescencja atramentów DS w stosunku do FS nie uległy zmianom na żadnym z jedenastu papierów. Zachowane zostały również właściwości optyczne samych papierów DS, tj. ich barwa i odcień w świetle widzialnym oraz luminescencja w zakresie UV i IR. W przeciwieństwie do papierów przechowywanych w ciemności (DS), we wszystkich próbkach papieru barwy białej przechowywanych z dostępem światła (LS) zaobserwowano zmniejszenie ich luminescencji w UV i IR, przy czym zmiany te wystąpiły z różnym nasileniem. W papierach barwy kremowej LS różnic w luminescencji w ultrafiolecie i podczerwieni nie stwierdzono.

Porównanie past długopisowych oraz żeli przechowywanych w ciemności i w świetle dziennym, przeprowadzone w promieniowaniu IR, pozwoliło natomiast ustalić, że absorpcja w podczerwieni atramentów LS nie uległa zmianie z wyjątkiem jednej niebieskiej pasty długopisowej (Bic N-S) (rycina 1). W tym przypadku odnotowano zwiększenie stopnia absorpcji IR atramentu na wszystkich papierach poddanych działaniu światła dziennego.

Z kolei, jeśli chodzi o luminescencję w podczerwieni, w analizowanych próbkach można wyodrębnić dwie zasadnicze grupy. W przypadkach, gdy luminescencja w UV i IR papierów przechowywanych w różnych warunkach nie uległa zmianie, w niektórych pastach długopisowych

pozostawionych na świetle zaobserwowano zmniejszenie stopnia luminescencji w IR (rycina 2). Zmian takich nie stwierdzono w niebieskich i czarnych żelach.

Natomiast w przypadkach, gdy luminescencja w UV i IR papierów przechowywanych na świetle różni się znacznie od luminescencji papierów przechowywanych w ciemności, określenie zmian optycznych w znajdujących się na nich atramentach nie jest możliwe.

3.2 Spektroskopia Ramana

Wykonano pomiary widm Ramana wszystkich atramentów na wszystkich rodzajach papieru, świeżych, przechowywanych w ciemności oraz z dostępem światła. Dla każdego atramentu mierzono widma w takich samych warunkach, stosując jednakową moc lasera i zbliżony czas integracji. Dla każdej linii atramentu wykonywano po 5 pomiarów z pięciu do siedmiu jej punktów, a uzyskane wyniki uśredniano.

Analiza świeżych próbek (FS) wykazała, że widma Ramana czarnych i niebieskich past długopisowych, a także czarnych i niebieskich żeli, pozostają niezmienione niezależnie od rodzaju podłoża, czyli papierów o barwie białej i kremowej. Następnie porównywano widma każdego z atramentów znajdującego się na 11 papierach przechowywanych z dostępem światła (LS) i analogicznie każdego z atramentów na papierach przechowywanych w ciemności (DS). W wyniku porównań również nie stwierdzono różnic między widmami każdego z atramentów przechowywanego w jednakowych warunkach na różnych papierach (ryciny 3 i 4).

W dalszej kolejności porównano widma atramentów LS z odpowiednimi widmami atramentów DS. Także i w tym wypadku zestawione widma Ramana były zgodne (ryciny 5 i 6).

W celu sprawdzenia potencjalnego wpływu trzyletniego okresu przechowywania próbek na widma atramentów, zestawiono również widma atramentów LS i DS z widmami uzyskanymi ze świeżo nakreślonych linii na odpowiednich rodzajach papieru (FS) (rycina 7). Podobnie jak w poprzednich eksperymentach, porównywane widma nie różniły się pod względem liczby i umiejscowienia pików, ich intensywności oraz przebiegu linii tła.

Podsumowując, przechowywanie dokumentów przez dłuższy czas bez wątplenia wpływa na właściwości materiałów pisarskich. Z literatury przedmiotu wiadomo, że przechowywanie dokumentów w warunkach stabilnych, np. w ciemności, ma wpływ na skład chemiczny atramentów, co związane jest z degradacją barwników i odparowywaniem substancji lotnych. Z kolei poddanie ich działaniu światła dziennego oraz zmianom wilgotności powietrza powoduje dodatkowo znaczące zmiany we właściwościach optycznych zarówno papieru, jak i atramentów.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, zmiany te dotyczą przede wszystkim zmniejszenia stopnia luminescencji w podczerwieni past długopisowych poddanych działaniu światła zarówno w próbkach świeżych, jak i przechowywanych w ciemnościach. Ponadto w przypadku jednej pasty długopisowej stwierdzono też różnicę w jej absorpcji w podczerwieni. Właściwości optyczne atramentów żelowych okazały się bardzo stabilne. Na ich absorpcję i luminescencję w IR nie miał bowiem wpływu relatywnie długi czas przechowywania ani też działanie światła dziennego.

Istotne jest, że pomimo wszystkich zaobserwowanych zmian, widma Ramana analizowanych atramentów pozostały stabilne niezależnie od rodzaju papieru, warunków zewnętrznych wpływających na dokument, a także upływu czasu. Można zatem wnioskować, że spektroskopia Ramana może być stosowana do badań różnicujących atramenty nie tylko na jednym, lecz także na różnych rodzajach białych i kremowych papierów. Uzyskanie odmiennych widm Ramana atramentów na różnych kartkach papieru daje zatem pewność, że są to atramenty różne, a nie te same lub takie same, lecz przechowywane w różnych warunkach bądź też użyte w różnym czasie.

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że pod wpływem działania światła następuje zmiana luminescencji past długopisowych w podczerwieni. W jednym przypadku stwierdzono również zmianę absorpcji w podczerwieni pasty długopisowej. Wpływu czynników zewnętrznych na właściwości optyczne nie odnotowano w przypadku żeli i takich past długopisowych, które nie wykazują luminescencji w IR. Rodzaj papieru, czas, a także zmiany właściwości optycznych papierów oraz samych atramentów związane z warunkami przechowywania nie mają wpływu na obraz uzyskanych widm Ramana.