



INFLUENCE OF STORAGE CONDITIONS ON AGEING OF COLOUR DYE-BASED INKJET PRINTING INKS

Małgorzata SZAFARSKA¹, Renata WIETECZA-POSŁUSZNY¹, Michał WOŹNIAKIEWICZ¹,
Craig HUGHES², Paweł KOŚCIELNIAK^{1,3}

¹ *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*

² *Nottingham Trent University, Nottingham, Great Britain*

³ *Department of Criminalistics, Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

Abstract

An approach to monitoring the degradation of colour inkjet printing inks by UV/Vis spectrometry is presented in this paper. Printouts were kept in various environmental conditions, varying in light, heat and humidity, to determine the effect of these external factors on the ageing rate and to find the optimal storage conditions for further examination of inkjet printed questioned documents. Absorption readings were taken regularly for 6 weeks in order to monitor any change in absorption. It was found that ageing effects were only observed for printouts stored in natural light, and the printouts sealed in a bag with silica gel aged slower than the printouts exposed to the room environment. Therefore, the optimal storage conditions to preserve printouts were established as a dry and dark environment. It was found that cyan ink containing substituted phthalocyanine can be considered as a marker of the document age.

Key words

Inkjet printing inks; Document ageing; UV/Vis spectrometry; Ink degradation.

Received 9 December 2009; accepted 8 February 2010

1. Introduction

Analysis of printing inks from the criminalistic point of view is becoming more necessary as personal computers become more commonplace. In 2008, about 59% of Polish homes owned a computer [2], compared to about 36% in 2004 [10]. Inkjet printers accompany many of these personal computers and they are also present in a lot of business offices. Over recent years, technological development has led to the rapid expansion of the range of printers and ink compositions used throughout the world.

Ageing of ink – and the accompanying degradation process – is dependent on the storage conditions of a document. There are two different approaches to dat-

ing inks on documents – the static and the dynamic one. The first approach consists in determining the compositional profile of an examined ink, which is compared with a reference one. Such a comparison enables us to answer the question as to when the analyzed ink was used (to print the document) – before or after the ink standard (the relative age of ink). The dynamic approach looks at factors affecting the ageing process such as: evaporation of volatile components, oxidation, polymerization, ink-paper interactions, or a combination of these. It compares the relative ageing of items of the same composition and, in most cases, on the same document, to determine the absolute age of the ink [5, 8].

Ink dating remains a very difficult and challenging subject, even though dye degradation has been widely

studied by many different analytical methods. Most of these studies have focused on the ageing of writing inks, i.e. ballpoint [3, 4, 5, 6, 8, 12], fountain [10] or roller and gel inks [7, 13]. Currently, there is very little published research into determining the age of inkjet printing inks [1]. Measurements over longer periods of time are necessary to find out if inkjet printing inks turn out to be as sensitive to light as ballpoint pen inks.

Therefore, in this paper, the authors have presented results of examination of the ageing process in inkjet printing inks, paying special attention to dye degradation. Different environmental conditions, such as natural light, UV light, heat, and water – which all influence chemical changes of dyes – were taken into account. It should be emphasized that the composition of ink begins to change qualitatively and quantitatively as soon as it is deposited (printed) on paper.

The UV/Vis absorption readings of extracted inks from printouts kept in various external conditions were recorded in order to observe the effects of different conditions on the rate of ageing. The results enabled us to determine the least destructive environment for safe-keeping (storage) and to explore the possibility of using UV/Vis spectrometry to estimate the age of a document.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and samples

2-(2-methoxyethoxy)ethanol (MEE) (99%) was purchased from Aldrich (Germany). Purified water was prepared on site by reverse-osmosis followed by demineralization. The inks used were HP Cyan (C4836A), Magenta (C4837A) and Yellow (C4838A) installed in an HP Business Inkjet 1200 printer. All printouts were prepared using ordinary and commonly available printing paper – PolSpeed (International Paper, Poland) of 80 g m² basis weight.

2.2. Instrumentation

Artificial UV ageing was carried out using a UV Lamp (Cabravid, Polska). The extraction process was conducted in a Sonic 3 ultrasonic bath (Polsonic, Poland). An MPW-250 centrifuge (MPW Med. Instruments, Poland) was applied to centrifuge the samples before spectrometric measurements. The UV/Vis spectrophotometer used to analyze ink degradation was a Genesis 10uv (Thermo Electron Corporation, USA). The acquired spectral range (100 nm) was set up as 600–700 nm for Cyan ink, 500–600 nm for Magenta and 360–460 nm for Yellow ink. All spectrophotomet-

ric measurements were taken using disposable micro UV cuvettes by Brandt (USA). VISIONlite software was applied to acquire and process recorded spectra.

2.3. Sample preparation

In order to test the influence of different conditions on ageing of printouts, 10 calibration sheets with separate coloured squares of Cyan, Magenta and Yellow inks were printed using plain white paper, numbered from 1 to 10 and placed in various conditions, presented in Table I. These conditions were achieved using the storage means specified in Table II.

TABLE I. CONDITIONS OF EXAMINATIONS

Printout	Light	Average temperature [°C]	Humidity*
1	Darkness	21	Dry
2	Darkness	21	Room
3	Darkness	39	Dry
4	Darkness	39	Room
5	Natural	21	Dry
6	Natural	21	Room
7	UV	21	Dry
8	UV	21	Room
9	UV	39	Dry
10	UV	39	Room

*Room humidity was an average of 36%.

TABLE II. DETAILS OF CONDITIONS

Condition	Way of storage
Darkness	Stored in envelopes
Natural light	Taped to laboratory window
UV light*	Placed under a 16VA UV lamp (254 nm) for 1 hour per day
21°C	Placed in cupboard/on window (room temperature)
39°C	Placed on a wall radiator
Dry	Stored in a sealable bag with a packet of silica gel
Room humidity	Not stored in a sealable bag

*Printouts exposed to UV light for 1 hour per day were otherwise stored in darkness.

2.4. Extraction of ink samples

Using a hole-punch, a disc (0.4 cm) of each colour (Cyan, Magenta and Yellow) was punched out of each of the 10 printouts. These, along with a blank disc, were placed into separate glass bottles (31 in total), which were capped and labelled. 1.2 ml of the extracting agent (1:1 mixture of MEE and water) was pipetted into each of the bottles. Then, the samples were sonicated at room temperature for 15 minutes, transferred to labelled plastic centrifuge vials and centrifuged at 13000 rpm for 5 minutes to separate solid particles at the bottom of the vial. 1 ml of each extracted ink solution was then transferred to a UV-cuvette ready for UV/Vis analysis. The absorption readings were taken 18 times over the course of 6 weeks.

2.5. Collection of data

Typical spectra measured for the examined inks are shown in Figure 1. The specific wavelengths of the bands were found: 631 and 667 nm for Cyan ink, 565 nm for Magenta ink and 406 nm for Yellow ink. Absorption readings measured on the day of printing (day 0) were used to create calibration graphs for each of the inks (Figure 2). The equations shown in Figure 2 were used to calculate the percentage of each dye remaining (IA – ink amount) from absorbance readings taken during the study, defined as:

$$IA[\%] = \frac{A_i}{A_0} \cdot 100\%, \quad \{1\}$$

where A_i and A_0 are values of the ink absorbance measured on a particular day and immediately after printing, respectively. Based on such calculations, ageing curves were drawn up and defined as relationships between IA and time.

3. Results and discussion

3.1. Ageing patterns

In Table III, the slopes of ageing curves are presented that correspond to all printouts stored in different conditions (numbered as in Table I). As seen, the inks were most affected over time by natural light, at a temperature of 21°C in either a dry environment or in natural humidity. Ageing curves obtained for printouts in these conditions are presented in Figure 3.

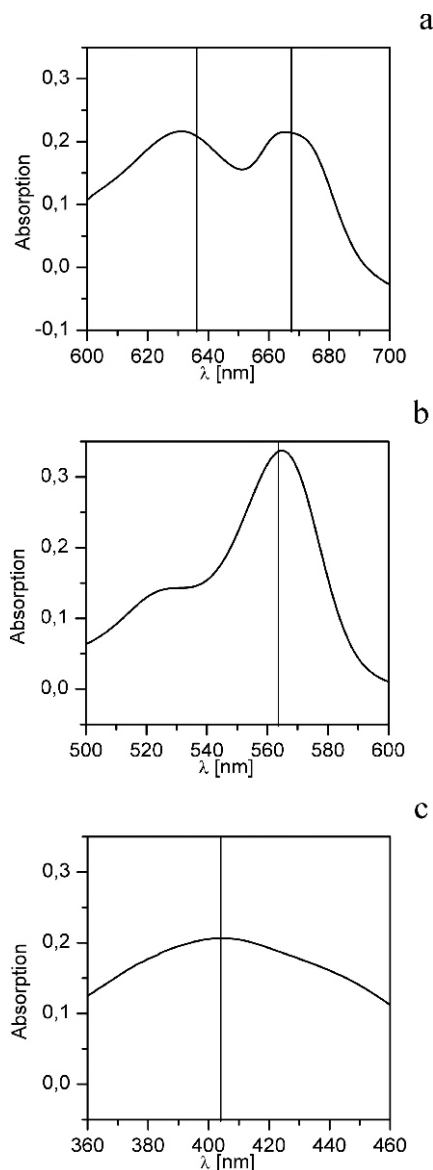


Fig. 1. Absorption scan graphs of: a) Cyan, b) Magenta, c) Yellow inks, with appropriately marked bands at a) 631 and 667 nm, b) 565 nm and c) 406 nm.

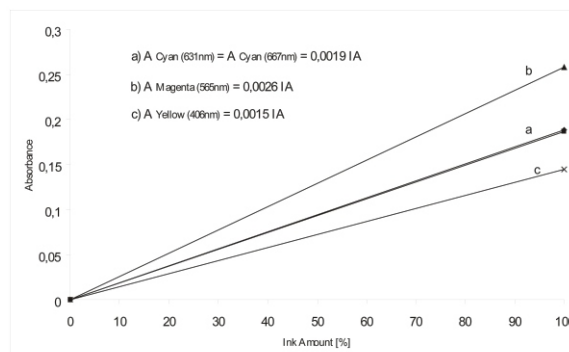


Fig. 2. Calibration lines (A – absorbance vs. IA – ink amount) for inks: a) Cyan, b) Magenta, and c) Yellow.

TABLE III. SLOPES OF AGEING CURVES OBTAINED IN DIFFERENT CONDITIONS

Condi- tions	Cyan (631 nm)	Cyan (667 nm)	Magenta (565 nm)	Yellow (406 nm)
1	0.119	0.068	0.130	0.229
2	0.236	0.192	0.060	0.032
3	0.168	0.122	0.154	0.224
4	0.075	0.040	0.086	0.255
5	-0.619	-0.272	-1.837	-0.060
6	-0.739	-0.395	-1.939	-0.127
7	0.004	0.014	-0.018	0.110
8	0.007	0.018	0.007	0.077
9	0.015	0.046	0.042	0.145
10	-0.099	-0.045	-0.030	0.055

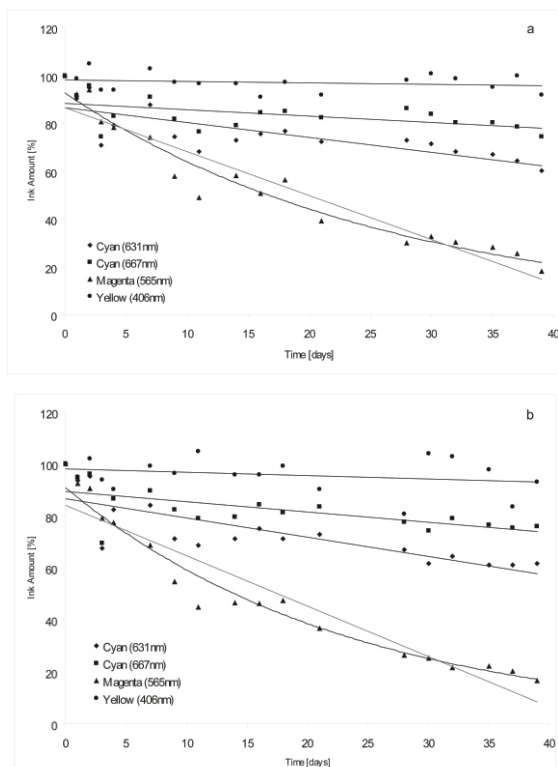


Fig. 3. Ageing curves obtained for Cyan, Magenta and Yellow inks in conditions defined in Table II as 5 (a) and 6 (b).

It can be concluded that natural storage conditions (natural light and room temperature) are best for subsequent determination of document ageing. Degradation of inks was not able to be significantly engendered by either storage in dark conditions or irradiation by UV light. The obtained results suggest that in higher humidity, the ageing is slightly faster. In both condi-

tions (dry and room humidity), Magenta ink (565 nm) ages most rapidly, but – in contrast to the other dyes – this effect decreases with time. In the same conditions, Cyan ink (631 nm) is destroyed significantly more slowly, but Yellow ink does not show any ageing effect or only to a very small degree. Although the relationships presented in Figure 3 show destructive changes in chemical composition of an ink, they would have limited usefulness in evaluation of the absolute age of a document. The point is that in real cases, the initial value of ink absorbance is unknown and, consequently, IA values cannot be found. However, it was discovered that such an opportunity is given by comparison of relative absorbances, especially those measured at 631 and 667 nm for Cyan ink. According to the information provided by the manufacturer in the Material Safety Data Sheet [9], both bands come from substituted phthalocyanine salt, the only dye used in the production process. As determined, on the day of printing, both bands are approximately of the same height (i.e. with ratio equal to 1) but in the course of time, the band observed at 631 nm is evidently destroyed slightly faster than the other one. So, if the ratio of the two signals is dependent on time, the obtained relationships (shown in Figure 4) can be useful in indirect determination of the age of the examined document.

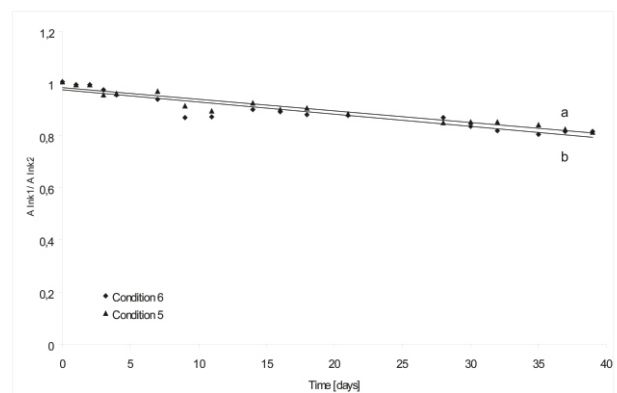


Fig. 4. Changes of the Cyan (631 nm)/Cyan (667 nm) absorbance ratio in condition 5 (a) and condition 6 (b).

The method has many advantages, such as:

- the substituted phthalocyanine dye is subjected to the same conditions during the processes of printing, storage, extraction and analysis. Therefore, it can be expected that the absorption ratio measured for these two bands in the ink cartridge of the HP Business Inkjet 1200 printer should always be 1;
- the printer settings, print content and extraction procedure should not affect the ratio, as any random or systematic inconsistencies affect both read-

ings equally (it is seen that the measurement points in Figure 4 are biased by such errors much less than the points shown in Figure 3);

- the ratio of absorbances decreases slowly and consistently over the course of time, which gives a chance to determine the age of relatively old documents;
- the relationships are considered to be independent of humidity of air (as seen in Figure 4).

4. Conclusions

The performed examinations show that the degradation of ink on printouts (from the HP Business Inkjet 1200 printer) is strongly influenced by light. It was also revealed that humidity may play a part in the rate of ageing, although not to the same extent as light. The influence of heat on the degradation process was found to be rather weak. Consequently, the best conditions for the preservation of a document would be in a dark and dry environment.

A promising method for the estimation of the age of a document was developed. The idea is quite simple: when the absorbance ratio of two ink dyes (or two bands originating from one dye) is of defined value for fresh ink (just transferred from a cartridge to a document) and progressively changes with time in accordance to a well defined dependence, the absorbance ratio found on a given day for this ink on the document should be a measure of the age of this document. It was revealed that for inks produced by Hewlett-Packard in which substituted phthalocyanine salts are used, two Cyan bands absorbing at 631 and 667 nm fulfil the requirements to be good markers for establishing the document age by this method. In practice, before this method is applied, further research is required, especially verification of its repeatability and reproducibility, depending on duration and intensity of light exposure. A database with curves (graphs) showing the ratio of two ageing signals against a long period of time (e.g. 2 years) for various kind of inks originating from different producers would be very useful.

Therefore, additional studies including a greater set of inks coming from different manufacturers are planned. Moreover, a longer time of printout storage and application of an ageing chamber with adjustable conditions are considered in order to enhance the findings of the presented examination.

References

1. Aginsky V. N., Dating and characterizing writing, stamp pad and jet printer inks by gas chromatography/mass

spectrometry, *International Journal of Forensic Document Examiners* 1996, 2, 103–116.

2. Anam R., Internet i komputery w Polsce – raport 2008 [<http://www.egospodarka.pl/36108,Internet-i-komputery-w-Polsce-raport-2008,1,39,1.html>].
3. Brunelle R. L., Lee H., Determining the relative age of ballpoint ink using a single-solvent extraction, mass-independent approach, *Journal of Forensic Sciences* 1989, 34, 1166–1182.
4. Bugler J. H., Buchner H., Dallmayer A., Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Forensic Sciences* 2008, 53, 982–988.
5. Cantu A. A., Prough R. S., On the relative aging of ink – the solvent extraction technique, *Journal of Forensic Sciences* 1987, 32, 1151–1174.
6. LaPorte G. M., Wilson J. D., Cantu A. A. [et al.], The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry – relevance to ink dating, *Journal of Forensic Sciences* 2004, 49, 155–159.
7. Liu Y., Yu J., Xie M. [et al.], Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* 2006, 1135, 57–64.
8. Locicero S., Dujourdy L., Mazzella W. [et al.], Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS, *Science & Justice* 2004, 44, 165–171.
9. Material Safety Data Sheet, HP Invent [http://www.hp.com/hpinfo/globalcitizenship/environment/productdata/Countries/us/ij_c4836a_us_eng_v10.pdf].
10. Rynek sprzętu komputerowego w Polsce w roku 2004, Raport 5/10, Krajowa Izba Gospodarcza Elektroniki i Telekomunikacji wraz z Instytutem Rynku Elektronicznego [http://www.mg.gov.pl/NR/rdonlyres/1BA3C224-44C3-4870-8E93-0E7455955045/15309/MG2005_Raport05_Komputery.pdf].
11. Wang X., Yu J., Xie M. [et al.], Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *Forensic Science International* 2008, 180, 43–49.
12. Weyermann C., Kirsch D., Costa-Vera C. [et al.], Photo-fading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS, *Journal of American Society – Mass Spectrometry* 2006, 17, 297–306.
13. Xu Y., Wang J., Yao L., Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-Vis spectrophotometer, *Forensic Science International* 2006, 162, 140–143.

Corresponding author

dr Renata Wietecha-Posłuszny
 Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
 ul. Ingardena 3
 PL 30-060 Kraków
 e-mail: wietecha@chemia.uj.edu.pl

WPLYW WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA NA PROCES STARZENIA SIĘ KOLOROWYCH ATRAMENTOWYCH WYDRUKÓW KOMPUTEROWYCH

1. Wstęp

Z punktu widzenia kryminalistyki problem analizy atramentów do drukarek staje się coraz bardziej istotny z powodu ich coraz powszechniejszego występowania. W 2008 roku około 59% polskich gospodarstw domowych posiadało własny komputer [2] w porównaniu do 36% w 2004 roku [10]. Drukarka atramentowa jest elementem wyposażenia wielu komputerów, zarówno tych, które znajdują się w gospodarstwach domowych, jak też w firmach i przedsiębiorstwach. W wyniku szybkiego rozwoju technologicznego w ciągu ostatnich kilku lat nastąpił nie tylko wzrost różnorodności drukarek dostępnych na rynku, ale również atramentów używanych w nich oraz ich komponentów.

Starzenie się atramentów i związany z tym proces ich degradacji zależy od warunków, w jakich przechowywany jest dokument. Obecnie stosowane są dwie metody ustalania wieku atramentu na dokumencie: metoda statyczna i dynamiczna. Pierwsza z nich polega na określeniu składu analizowanego atramentu, który jest porównywany ze składem atramentu odniesienia. W przypadku stwierdzenia zgodności składów można udzielić odpowiedzi na pytanie, kiedy analizowany atrament był użyty do druku, tj. przed czy po użyciu atramentu odniesienia. Pozwala to na ustalenie względnego wieku dokumentu. Metoda dynamiczna uwzględniła w procesie ustalania wieku dokumentu wpływ na proces starzenia atramentów różnych czynników, takich jak odparowanie lotnych składników, proces utleniania, polimeryzacja, oddziaływanie atrament-papier i ich wzajemne kombinacje. W metodzie tej porównuje się skład atramentów, najczęściej umieszczonych na tym samym dokumencie, w celu ustalenia wieku dokumentów [5, 8].

Problem datowania atramentów jest bardzo trudnym i bardzo ambitnym wyzwaniem, ponieważ proces degradacji barwników był już wszechstronnie badany za pomocą różnych metod analitycznych. Jednak większość badań skupiona była na określaniu wieku atramentów innych niż stosowane w tonerach do drukarek, np. w długopisach [3, 4, 5, 6, 8, 12], w wiecznych piórach [10] lub w piórach kulkowych i długopisach żelowych [7, 13]. Obecnie nie ma wielu publikacji dotyczących wieku atramentów do drukarek [1]. Dlatego też konieczne są długotrwałe badania dotyczące np. ustalenia, jak czułe na działanie światła są atramenty do drukarek w porównaniu do atramentów stosowanych w długopisach.

W niniejszym artykule autorzy prezentują rezultaty badań nad procesem starzenia się atramentów do drukarek ze szczególnym uwzględnieniem procesu degradacji barwników. W badaniach uwzględnione były różne czynniki środowiskowe, jak naturalne światło, światło UV, ciepło, wilgoć, mające wpływ na ich chemiczną degradację. Należy podkreślić, że skład jakościowy i ilościowy atramentu ulega zmianie już w momencie naniesienia go na papier. Widma absorpcyjne UV/Vis uzyskane dla atramentów wyekstrahowanych z drukowanych dokumentów, które przechowywano w różnych warunkach, były zbierane w celu analizy wpływu niektórych czynników na proces starzenia się atramentów. Uzyskane rezultaty pozwoliły na określenie przynajmniej warunków wpływających destrukcyjnie na dokumenty oraz wykazały przydatność zastosowania spektrometrii UV/Vis do oszacowania wieku dokumentu.

2. Materiał i metody

2.1. Odczynniki chemiczne i próbki

2-(2-metoksyetoksy)etanol (MEE) (99%) pochodził z firmy Aldrich (Niemcy). Woda destylowana była przygotowana za pomocą metody odwróconej osmozy i następnie poddawana demineralizacji. Stosowano następujące atramenty do drukarek: HP Cyan (C4836A), Magenta (C4837A) i Yellow (C4838A) używany w drukarce HP Business Inkjet 1200. Wszystkie wydruki przygotowano, używając zwykłych i powszechnie dostępnych papierów do drukarek – PolSpeed (International Paper, Polska) o gramaturze 80 g/m².

2.2. Aparatura

Proces starzenia się atramentów związany z wpływem promieniowania UV był wywoływany sztucznie przy użyciu lampy UV (Cabravid, Polska). Procesu ekstrakcji dokonano w łaźni ultradźwiękowej Sonic 3 (Polsonic, Polska). W celu odwirowania próbek przed dokonaniem pomiarów spektrofotometrycznych stosowano wirowkę MPW-250 (MPW Med. Instruments, Polska). Analizę spektrofotometryczną próbek zdegradowanych atramentów przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru UV/Vis Genesis 10uv (Thermo Electron Corporation, Stany Zjednoczone). Widma zbierano w zakresie 100 nm, przy czym dla barwnika Cyan był to zakres

600–700 nm, a w przypadku barwnika Magenta i Yellow odpowiednio 500–600 nm oraz 360–460 nm. Wszystkie pomiary spektrofotometryczne wykonano, używając mikrokuwet UV (Brandt, Stany Zjednoczone). Do zbierania widm zastosowano program VISIONlite.

2.3. Przygotowanie próbek

W celu wykonania badań nad wpływem różnych warunków starzenia się dokumentów wykonano po 10 wydruków. Na białym papierze wydrukowano oddzielnie kwadraty w kolorze turkusowym (Cyan), magenta (Magenta) i żółtym (Yellow). Kartki ponumerowano od 1 do 10 i przechowywano w warunkach opisanych w tabeli I, które uzyskano poprzez umieszczenie wydruków w miejscach wymienionych w tabeli II.

2.3. Ekstrakcja atramentów z dokumentów

Krażki o średnicy 0,4 cm pobierane były z dziesięciu wydruków każdego kolorowego kwadratu o barwach: turkus (Cyan), magenta (Magenta) i żółty (Yellow) za pomocą dziurkacza. Krażki te oraz krażki czystego papieru (próbki odniesienia) umieszczano oddzielnie w szklanych butelkach (łącznie 31 sztuki), które zamykano i opisywano. 1,2 ml mieszaniny ekstrakcyjnej (mieszanka MEE i wody w stosunku 1:1) przeniesiono pipetą do każdej z butelek. Następnie próbki umieszczano w łaźni ultradźwiękowej przez okres 15 minut w temperaturze pokojowej, przenoszono do opisanych plastikowych fiolek i odwirowano przez 5 minut (przy 13000 obr./min) w celu odseparowania ciał stałych. 1 ml każdego z ekstraktów przenoszono do UV-kuwet i poddawano analizie. W ciągu 6 tygodni każda próbka była analizowana łącznie 18 razy.

2.4. Wykonanie pomiarów

Na rycinie 1 zamieszczono przykładowe widmo jednego z analizowanych ekstraktów. Ustalono charakterystyczne linie widmowe dla poszczególnych barwników: 631 i 667 nm dla Cyanu, 565 nm dla Magenty i 406 nm dla Yellow. Wartości absorpcji mierzone w dniu drukowania (dzień 0) zostały użyte w celu wykonania krzywych ilustrujących przebieg procesu starzenia każdego z atramentów (rycina 2). Równania pokazane na rysunku 2 stosowano w celu ustalenia stopnia degradacji każdego z atramentów (IA – zawartość barwnika) na podstawie zmierzonych wartości absorpcji:

$$IA[\%] = \frac{A_t}{A_0} 100\%, \quad \{1\}$$

gdzie A_t i A_0 to odpowiednio wartości absorpcji atramentów zmierzone w danym dniu oraz zaraz po wydrukowaniu. W oparciu o takie obliczenia wyznaczono i zde-

finiowano krzywe starzenia się atramentów jako zależności pomiędzy wartością IA i czasem.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Przebieg procesu starzenia się dokumentów

W tabeli III zamieszczono wartości współczynników kierunkowych krzywych ilustrujących proces starzenia się poszczególnych barwników w zależności od warunków przechowywania wydruków (numeracja jak w tabeli I). Jak można zauważyć, w temperaturze 21°C największy wpływ na barwniki miało światło naturalne zarówno w suchej, jak i wilgotnej atmosferze. Krzywe starzenia uzyskane dla wydruków przechowywanych w takich warunkach zaprezentowano na rycinie 3.

Można stwierdzić, że przechowywanie dokumentów w warunkach naturalnych (światło naturalne i temperatura pokojowa) jest najkorzystniejsze w celu ustalania wieku dokumentów. Natomiast degradacja atramentów była nieznaczna w przypadku przechowywania wydruków w warunkach ciemni (brak światła naturalnego) lub naświetlania ich światłem UV. Uzyskane rezultaty sugerują również, że przy podwyższonej wilgotności powietrza proces starzenia jest nieznacznie szybszy, niż gdy jest sucho. Atrament Magenta (565 nm) ulega szybkiemu starzeniu się w przeciwieństwie do innych barwników zarówno w przypadku przechowywania wydruków w środowisku suchym, jak i wilgotnym. Efekt ten maleje wraz z upływem czasu. W tych samych warunkach atrament Cyan (631 nm) ulegał destrukcji znacznie wolniej, a atrament Yellow nie wykazywał żadnego efektu starzenia się lub był on zauważalny tylko w nieznacznym stopniu. Również zależności prezentowane na rycinie 3 dowodzą, że warunki przechowywania dokumentów mają wpływ na skład chemiczny atramentów. Wydaje się jednak, że ta informacja ma niewielkie znaczenie w ocenie wieku dokumentów. Należy zaznaczyć, że w konkretnych przypadkach wartość początkowa absorpcji nie jest znana, tj. nie może być ustalona wartość IA . Niemniej jednak stwierdzono, że można dokonać oceny wieku dokumentów poprzez analizę względnej absorpcji, a szczególnie mierzonej przy długości fali 631 nm i 667 nm dla atramentu Cyan. Na podstawie danych zamieszczonych przez producenta na ulotce informacyjnej o produkcie [9] obie linie pochodzą od soli ftalocyjanowej, czyli jednego barwnika używanego w procesie ich produkcji. Jak ustalono, w dniu wydruku obie linie mają tę samą wysokość, tj. ich stosunek jest równy 1. Wraz z upływem czasu intensywność linii 631 nm ulega szybszemu obniżeniu niż linii 667 nm. Dlatego też stosunek obu sygnałów tych linii zależny jest od czasu, a uzyskana zależność zaprezentowana na rycinie 4 może być zastosowana do oceny wieku badanych dokumentów.

Podsumowując, można stwierdzić, że:

- dodawany do atramentów barwnik ftalocyjanowy odpowiedzialny za absorbcję przy 631 nm i 667 nm, a przechowywany w odpowiednich warunkach w trakcie użytkowania (np. w drukarce HP Business Inkjet 1200) oraz poddany zaraz po wydrukowaniu procedurze ekstrakcji i analizie spektrofotometrycznej, daje stosunek absorpcji mierzonych w tych dwóch długościach fali światła równy 1;
- ustawienia drukarki, procedura ekstrakcji, jak też inne przypadkowe lub systematyczne czynniki, nie mają wpływu na ten stosunek. Na rycinie 4 można zaobserwować, że punkty pomiarowe są obarczone błędem w znacznie mniejszym stopniu niż punkty pomiarowe pokazane na rycinie 3;
- względny stosunek absorbcji tych dwóch linii maleje wolno, ale konsekwentnie z upływem czasu, co pozwala na określenie względnego wieku dokumentów;
- na powyższą zależność nie ma wpływu wilgotność powietrza, jak to pokazano na rycinie 4.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ światła naturalnego na proces degradacji wydruków uzyskanych przy pomocy drukarki HP Business Inkjet 1200. Wykazano również wpływ wilgotności na szybkość starzenia się dokumentów, ale jest on mniejszy niż w przypadku światła naturalnego. Ponadto wpływ temperatury na proces degradacji dokumentów jest raczej znikomy. W konsekwencji najlepsze warunki do ich przechowywania to miejsce ciemne i suche.

Opracowana została obiecująca metoda oceny wieku dokumentów. Idea jej działania jest prosta i zakłada, że stosunek absorbcji dwóch barwników lub dwóch pasm absorbcji pochodzących z tego samego barwnika można określić dla świeżego atramentu (tj. zaraz po jego naniesieniu na papier) i że te intensywności ulegają zmianie wraz z upływem czasu. Co więcej, zmianę tę można określić liczbowo. W takim przypadku jej wartość dla badanego dokumentu, a konkretnie dla danego barwnika, może być użyta jako miara względnego wieku tego dokumentu. Taką zależność ustalono w przypadku atramentu wyprodukowanego przez firmę Hewlett-Packard, a zawierającego sól ftalocyjanową. Dwa pasma absorpcyjne (631 nm i 667 nm) charakterystyczne dla atramentu Cyan wykazały, że mogą być one z powodzeniem stosowane do określania wieku dokumentów opisaną powyżej metodą. Przed jej zastosowaniem konieczne jest jednak wykonanie badań w celu weryfikacji powtarzalności i odtwarzalności proponowanej procedury w zależności od czasu trwania i intensywności ekspozycji wydruku na światło naturalne. Oczywiście bardzo użyteczne z punktu

widzenia praktyki byłoby stworzenie bazy danych z krzywymi ilustrującymi zmiany stosunku intensywności absorbcji na przestrzeni dłuższego czasu (np. 2 lata) dla różnych typów atramentów produkowanych przez różnych producentów. Dlatego też niezbędna jest dodatkowa analiza przeprowadzona na większym zbiorze atramentów pochodzących od różnych producentów. Ponadto planuje się wykonanie badań nad procesem starzenia się wydruków przechowywanych w różnych warunkach i przez dłuższy czas w celu potwierdzenia danych przedstawionych w niniejszym artykule.