



## DOCUMENT EXAMINATIONS OVER THE LAST FIVE YEARS

Ewa FABIAŃSKA, Marcin KUNICKI

*Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

### Abstract

The large number of issues linked to questioned document examination has prompted the authors to focus on just three – that have very great practical significance – in this article. We have above all concentrated on the possibility of applying new spectrometric techniques and using the achievements of chemometrics in analyses aimed at differentiating paper, inks and toners. The advantages and disadvantages of the applied methods are described, with emphasis on their effectiveness and the extent of invasiveness in a given sample (document). Furthermore, various methods of ink dating and ways of interpreting obtained results are discussed, including a mention of the only report to date concerning estimation of age of writings executed with gel pens. Particular attention has been paid to this issue in recent years, improving the applied research procedures and placing emphasis on obtaining good repeatability and reproducibility of performed analyses. Moreover, new possibilities have been presented for determining the sequence of execution of particular graphic elements of, for example, signatures and writings/entries or for establishing whether lines of text have been overprinted onto a document – using basic methods, such as optical microscopy or with the use of computer programmes allowing high precision measurements on digitized images of documents.

### Key words

Examination of documents; Inks and toners; Spectroscopic methods.

*Received 30 September 2014; accepted 13 November 2014*

### 1. Introduction

The technological advances that have been achieved over the last few years – leading to the latest generation of technology – have found practical application in forensic science laboratories. In addition, the application of chemometric techniques has enabled more accurate and quicker processing of a large number of results, as well as the implementation of new methods of classification of samples, and thus, their discrimination. This also concerns the study of inks in terms of differentiating them, accurately determining their chemical composition, and monitoring the changes that occur in them with the passage of time. This has resulted in, inter alia, numerous scientific papers presenting the possibilities and limitations of the use of spectroscopic techniques (especially various types of mass spectrometry) in the analysis – in the broadest

sense – of inks and toners. The advantages of these methods are: only minor damage to the sample, rapidity of individual measurements, a huge amount of information gained as a result and, above all, high discrimination power.

### 2. Differentiation of inks

In an article discussing the results of application of matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) in the examination of black gel pen inks (Weyermann et al., 2012), the significantly greater power of discrimination of this method was demonstrated (about 82%) in relation to microspectrophotometry in the visible range (MSP; 74%) and optical examinations conducted in a spectral comparator (49%). The authors also pointed out that an advantage

of the presented method is the possibility of distinguishing between gel pens from the same manufacturer which are indistinguishable by other techniques. They also proposed a statistical model for processing analytical data, allowing for more objective results, quick and automatic comparison, as well as reducing the number of false negative interpretations.

In turn, researchers from Hungary (Metzinger, Rajkó, Galbacs, 2014) analysed samples of paper, as well as laser and ink printouts from colour and black printers with the help of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) with signal detection in the ultraviolet and visible range. In their work, the authors pointed out that the interpretation of results using this method is difficult, although the application of various chemometric models facilitates such interpretation. Besides, they obtained better results with detection in the UV range, in which there is a considerable reduction in background influence. It was noted that this method demonstrates a higher power of discrimination in differentiating paper than in differentiating inks and toners. The applied type of spectroscopy should be considered practically non-destructive due to single laser induction, which only damages the study material within a small extent.

In experiments conducted by researchers from Florida under the direction of T. Trejos, a series of inkjets and toners were subjected to analysis with the help of three methods: LIBS, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) – in other words, methods of elemental analysis. In the course of the research, the obtained results were analysed both qualitatively and quantitatively. In a summarizing article (Trejos, Corzo, Subedi, Almirall, 2014), the authors presented the advantages and disadvantages of various measurement systems, as well as possibilities of interpreting results by statistical methods. They also noted that during ablation of the ink or toner, the sample may be contaminated by components of the paper, especially elements such as Na, Mg, K and S. With a significant level of discrimination power ranging from 88% to 100%, as well as a low level of error (less than 4.1% false discrimination results and up to 11.3% false sample matches), the greatest sensitivity for both types of materials (inks and toners) was achieved using the LA-ICP-MS method. Differentiation of samples turned out to be successful at the level of brands, models and types of printers, and also ink/toner cartridges. Results obtained for the remaining two methods turned to be somewhat worse, with the LIBS technique having a slightly better discrimination

power than the SEM technique. The high level of false results obtained for the SEM method was also emphasized – almost 30%. However, the authors pointed out that you cannot completely reject this technique due to the possibility of imaging the studied samples – this is especially important in the context of the shape and size of toner particles. The latter features may be very useful during differentiation of toners or identification of graphic elements/text that have been overprinted (added) onto the document later.

Studies using the LA-ICP-TOF-MS method were also conducted by staff of the Technical University of Łódź in cooperation with the Institute of Forensic Research in Kraków. The research encompassed various types of paper, and inks and toners. Apart from checking the possibilities of using this method in discrimination studies, an experiment was conducted aimed at monitoring the influence of the aging of documents on the elemental composition of studied samples. Various aging chambers were used, and the factors that would generate potential changes were elevated temperature (50–60°C) and radiation in the UV range (340 nm). It was established, amongst other things, that the applied method works very well in the differentiation of toners produced by different manufacturers. It was also ascertained that artificial aging does not have an effect on the elemental composition of ballpoint pen inks and gels. In the case of papers, however, statistically significant differences in the intensity of the signal of the following elements: Mn, Ni, Mo, Ba, Pb and Bi in non-aged samples were detected in relation to aged samples. The obtained results were presented on numerous posters during the *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2013*.

In turn, blue, black and red inks originating from various writing instruments: ordinary ballpoint pens and gel pens, porous point pens, rollerball pens were studied by the LIBS method (Kula et al., 2014). After optimizing the measuring conditions, A. Kula et al. established that this method works well for samples which gain their colour from anionic pigments and dyes. During interpretation of the results, however, caution should be exercised due to the possible influence of components originating from the paper on which the analysed writing materials are located. The discrimination power was also determined, which turned out to be best for blue and black inks (at the level of about 80%), whilst weakest for red inks (only 61%).

A comparison of the use of laser desorption mass spectrometry (using a dual time-of-flight analyzer; LDMS/TOF-TOF), MALDI-MS and Raman spectrometry in the examination of inks originating from

ten colour printers deposited on six types of paper was described in the work of L. Heudt et al. (2012). In the course of analyses using Raman spectroscopy, four lasers of wavelengths 458 nm, 532 nm, 633 nm and 785 nm were used, but in the case of examining black inks, the LDMS technique turned out to be more effective. For while the first technique is above all used to identify substances that give colour, especially the pigment carbon black which is often used in these types of samples (due to which discrimination of inks is limited), use of the LDMS method allows identification of a greater number of components, including polymers fulfilling the role of solvents. Due to the variability of molecular weight of the polymers as well as the diversity of their functional groups, differentiating these types of inks is significantly easier. In the case of colour inks, Raman spectroscopy shows much greater effectiveness. The lasers of wavelengths 458 nm and 785 nm are useful here, especially in the analysis of yellow and purple inks. The remaining two lasers excite luminescence of the studied samples, which makes it more difficult to obtain good quality Raman spectra. In the case of blue inks, it was ascertained that their main component imparting colour is, independently of the manufacturer, pigment PB 15 (copper phthalocyanine), which significantly limits the possibility of differentiating inks of this colour. However, results of analysis of colour inks using the LDMS technique are not promising: the cause is problems with obtaining homogenous samples of colour inks directly from the paper. In the printing process, printers rarely deposit only a single colour of ink on paper; the observed colour is much more frequently the result of a mixture of two or three types of inks. Here, the MALDI ionization technique is helpful, allowing dissolution of pigments and their isolation.

From the cited reports, it transpires that mass spectrometry allows much more information to be obtained about a studied sample than Raman Spectroscopy; however, in criminalistic studies, the latter still plays a prominent role due to a lack of necessity for special preparation of a sample for study, the possibility of measuring a minute quantity of ink on paper (the diameter of a single drop of ink ranges from a few to a dozen or so micrometers) and the non-destructive nature of analysis.

### 3. Estimation of the date of deposition of ink on paper

In forensic examinations of documents, the most burning issue remains the not fully resolved problem

of estimating the date when a document was drawn up. There are three main approaches to solving this problem (Weyermann, Almog, Bögler, Cantu, 2011). The first, known as the “static” method, requires knowledge of the date of introduction of various inks onto the market, or the date on which specific defined chemical substances were added to them in the production process. If such a characteristic marker is detected in a studied sample, it can then be established whether it really could have been present in the given type of material on the date on which the questioned document was purportedly drawn up. In order to apply this method, it is essential to have at one’s disposal a comprehensive database of inks as well as to cooperate closely with manufacturers. The second type of approach, conventionally known as “dynamic I”, is based on measuring features in the material deposited on paper that change with the passage of time. As a rule, quantitative analysis of solvents contained in the ballpoint pen ink – specifically, 2-phenoxyethanol, which is most frequently used in this type of ink – is carried out using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In this approach, in order to draw a standard curve showing the rate of evaporation of solvent against time, you should know the initial amount of solvent in the ink deposited on paper, the physical features of the paper (its chemical composition, porosity, fibrosity, etc.), as well as parameters linked with conditions of storage of the document, and thus, for example, temperature, humidity and access of light. In practice, this information is often not available, which is why a third model was developed – the “dynamic II” approach. In this research model, the rate of evaporation of solvent from two samples of ink collected from questioned writing – of which one is subjected to the process of artificial aging (and the other is not) – is compared. Next, the quantity of solvent in each sample is measured and the percentage coefficient of its difference between samples is calculated, indicating whether a given ink is fresh or old. This schematically presented method proposed in the 1980’s has been modified many times, and the obtained results are variously interpreted in laboratories applying it.

A somewhat different approach to dating documents is presented by J. Bögler (Weyermann, Almog, Bögler, Cantu, 2011). In the method applied by him, the evaporation rate of 2-phenoxyethanol is determined for one sample of ink subjected to a double process of thermal desorption, first at 90°C (variable  $T_1$ ), and next at a temperature of 200°C (variable  $T_2$ ). These experiments are then repeated several times for successive samples collected at regular intervals, in

order to ascertain whether a process of natural aging occurs in a given material. From variables  $T_1$  and  $T_2$ , we calculate the parameter  $V(\%) = 100 [T_1/(T_1 + T_2)]$  serving to estimate the age of an ink. And so:

- $V > 25\%$  means that the ink has been on the document no longer than two months;
- $V > 10\%$  means that the ink has been on the document longer than 3–4 months;
- $V < 10\%$  means that it is not possible to estimate the age of the ink.

The author of the method emphasizes that determining the age of the studied ballpoint pen ink is possible in principle up to 18 months, but the effective limit of determining the date of its deposition on paper is in the range of up to 3–4 months, counting backwards from the day of examination.

Establishing – or even just estimating – the date of executing writings on documents is one of the most difficult challenges faced by questioned document examiners due to a series of factors which may influence the obtained results. Nevertheless, laboratories which have a lot of experience in this field conduct not only experimental studies but also draw up expert opinions in this field.

It is also worth mentioning that recently, for the first time, a report was published about the possibility of determining the age of writings executed using inks other than ballpoint pen inks, namely black gel inks (Li, Xie, Guo, Fei, 2014). The authors drew attention to the fact that in these materials, depending on the brand, there are from one to four solvents in various qualitative and quantitative combinations. Tests performed using the GC-MS method indicated very quick evaporation of these volatile compounds, taking from 50 to 100 days. The rapid evaporation process is slowed down as the resin components of the gels harden. Researchers drew up standard curves – for several inks – of the natural rate of evaporation of solvents, which differ depending on the number and type of volatile components. They also conducted experiments on the artificial aging of gels with the help of UV radiation for the purpose of checking the correlation between the aging of gel inks in a natural and artificial way. They emphasized that the results presented in the mentioned article are preliminary but promising, and therefore the research needs to be continued.

#### 4. Determining the sequence of deposition of inks on paper

Advances in document examination are not only linked with the use of advanced analytical chemistry

techniques, but also with the use of simple methods that have proven their worth earlier, which can be useful in solving difficult issues that have not been fully resolved. One of these is the issue of establishing whether a document arose as a result of criminal activities involving adding new content to it – for example adding on text to a signature executed *in blanco* or supplementing a longer text with an additional fragment, which concerns both manuscripts and printed matter. These issues can be solved in several different ways depending on the type of document, and thus on whether the document was printed and by what technique, or whether it was drawn up in handwriting and whether there are intersections of questioned and un-questioned elements.

In the case of printed matter, irrespective of the technique by which it was executed, in order to check whether some new fragment has been overprinted onto the original version, it is worth applying a measurement method. This method can be used whether the secondary and original print were printed on the same device or different devices, but as long as the same type of toner or ink was used. Under the current research project conducted at the Institute of Forensic Research, a universal assumption has been made regarding the printing of documents on laser and ink printers, namely: during one (primary) printing cycle, a sheet of paper that has been placed in the paper tray is moved in the direction of the printhead (in ink printers) or photosensitive drum (in laser printers) at a fixed orientation, and so successive lines of text are deposited on the paper parallel to each other. Placing the sheet in the printer tray again results in the fact that in the course of a successive (secondary) print cycle, the orientation of the sheet relative to the head or drum is different, and so text that is overprinted onto the sheet is located differently relative to the original text. By taking exact measurements, it is possible to establish whether the distance between adjacent lines of text is identical and whether values of angles between baselines of successive lines and designated reference lines are equal. Differences in these two values indicate that studied fragments of text were printed during separate print cycles. These examinations have been carried out with the help of a software developed at the Institute of Forensic Research – Graphlog – using tens of documents with a fragment of text overprinted onto original text (executed on various printers). As a result of the research, it was established that whereas determining a different location of a fragment of text proves without a doubt that it arose in a different print cycle, a lack of difference does not prove that the questioned fragment of text was not overprinted (added) onto the



document. For it sometimes happens, though very rarely, that the orientation of a piece of paper during a successive print cycle is identical with its orientation during the original print cycle.

Another way of solving this problem, but which only applies to laser printouts, was developed at the Forensic Bureau of Internal Security Agency. The authors of the project, S. Szczepańczyk and U. Konarowska (2012), indicated that – on the basis of the thermoplastic properties of polymers constituting some of the main components of toners – it was possible to establish whether a studied document arose in one print cycle or whether certain of its graphic elements were overprinted onto previously prepared content. Under microscopic observations at magnifications of 50, 100 and 200 $\times$ , they showed that repeated thermal fusing of graphic elements that had been overprinted (using toner) in the course of a successive passage of a document through the printer caused significant changes in the microscopic image of the structure of the toner, enabling the (surface of) overprinted graphic elements to be distinguished from (the surface of) graphic elements that had only been subjected to the action of high temperature once. The surface of toner which has been subjected to the action of high temperature twice in a printer is flatter and smoother than the surface of toner that has been heated just once, and has thus been thermally fused in the normal printing process.

A new approach to studying the sequence of deposition of writing inks was proposed by N. Ozbek et al. (Ozbek, Braz, López-López, García-Ruiz, 2014). The authors of the work analysed microscopic images of cross-sections of sheets of paper at places of intersections of graphic lines. They observed 192 intersections of several types of blue and red writing inks in various combinations, as well as intersections of these inks with black printer ink and toner. They ascertained that inks superimposed on each other can behave in three ways: they can create two separate layers, or partially or completely mix together. In cases where a double layer is formed, it is easy to determine under a microscope which of the materials was deposited on paper first and which second. The authors of the study encountered such cases in half of the studied intersections, and only such intersections allowed unambiguous conclusions as to the sequence of deposition of inks on paper. Such an approach, although it enables categorical conclusions, is burdened with an obvious disadvantage, for it necessitates damaging the document (cutting the intersection), thus irrevocably damaging the sample. It was also noted that further research should be conducted in this field, taking into account additional variables, such as the time inter-

val which separates the deposition of the earlier line from the later one, as well as the pressure with which graphic lines are deposited on paper.

Advances in document examination – similarly to advances in other branches of the forensic sciences – are dependent on implementation of the latest technological and research achievements. That does not mean, however, that older, well-known methods should be abandoned. For one cannot forget about the validation aspect, which is particularly important when performing expert studies for the needs of the justice system. The reproducibility and repeatability of the obtained results is often significantly more important than, for example, precise knowledge of the elemental – and even more so the isotopic composition – of the analysed sample. Fortunately, in recent years, great emphasis has been placed on analysis of these processes and on striving to know all the factors that may influence the result, even though this process is laborious and lengthy.

Attention is paid to the above aspects at the Section for Handwriting and Questioned Documents), Institute of Forensic Research, where validation of the applied research methods has been carried out. Results of validation of three of them (optical methods, Raman spectroscopy and thin-layer chromatography) were presented in the dissertation *Methodology of physical chemistry examination of writing inks in forensic sciences*. In this thesis, defended in 2011 by Marcin Kunicki, 129 different inks of three different colours were analysed. The power of discrimination of Raman Spectroscopy was calculated for each of the types of inks, depending on the excitation source. The general discrimination power of this method was also calculated, taking into account the results of application of the three sources of excitation together. The obtained results were compared with the results of examinations using routine optical methods. Furthermore, in many cases, components imparting colour to writing materials were successfully identified – i.e., dyes and pigments. It was also ascertained that a prerequisite for the high effectiveness of research aimed at differentiating inks with the help of Raman spectroscopy is application of several independent sources of excitation as well as very good repeatability of measurements. It was also confirmed that the initial stage of the examination is very important: this stage is conducted using optical methods, such as stereoscopic microscopy and visual assessment of the absorption of infrared light by ballpoint pen inks and gels, as well as (assessment of) the intensity of luminescence in the near infrared range.

Institute of Forensic Research staff have also taken an active part in developing many research procedures within the framework of the activities of two ENFSI working groups concerning examination of documents (EDEWG) and handwriting identification examinations (ENFHEX). Such research procedures constitute a significant part of the process of standardization and harmonization of research, setting out the principles of good laboratory practice in laboratories that are members of ENFSI.

## 5. Summary

The works described above present the latest developments in research on only a few fundamental aspects linked with expert opinions on questioned documents. As has already been mentioned, this branch of the forensic sciences encompasses a much broader spectrum of issues, of which some – thanks to knowledge of developments in various fields of science and the latest technologies as well as a creative approach to specific problems – are resolved *ad hoc* in response to the challenges posed by document forgers. As a result, many articles are written and conference presentations given, which – although for the most part they do not contain spectacular discoveries – are very useful contributions when approaching challenges posed today.

## References

1. Heudt, L., Debois, D., Zimmerman, T. A., Köhler, L., Bano, F., Partouche, F., Duwez, A. S., Gilbert, B., Pauw, De E. (2012). Raman spectroscopy and laser desorption mass spectrometry for minimal destructive forensic analysis of black and color inkjet printed documents. *Forensic Science International*, 219, 64–75.
2. Kula, A., Wietecha-Posłuszny, R., Pasionek, K., Król, M., Woźniakiewicz, M., Kościelniak, P. (2014). Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes. *Science and Justice*, 54, 118–125.
3. Li, B., Xie, P., Guo, Y., Fei, Q. (2014). GC analysis of black gel pen ink stored under different conditions. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 543–549.
4. Metzinger, A., Rajkó, R., Galbacs, G. (2014). Discrimination of paper and print types based on their laser induced breakdown spectra. *Spectrochimica Acta, Part B*, 94/95, 48–57.
5. Ozbek, N., Braz, A., López-López, M., García-Ruiz, C. (2014). A study to visualize and determine the sequencing of intersecting ink lines. *Forensic Science International*, 234, 39–44.
6. Szczepańczyk, S., Konarowska, U. (2012). Zastosowanie mikroskopii optycznej do weryfikacji dokumentów przerobionych za pomocą drukarki laserowej. *Problemy Kryminalistyki*, 276, 65–73.
7. Trejos, T., Corzo, R., Subedi, K., Almirall, J. (2014). Characterization of toners and inkjets by laser ablation spectrochemical methods and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part B*, 92, 9–22.
8. Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J., Cantu, A. A. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*, 210, 52–62.
9. Weyermann, C., Bucher, L., Majcherczyk, P., Mazzella, W., Roux, C., Esseiva, P. (2012). Statistical discrimination of black gel inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Forensic Science International*, 217, 127–133.

---

### Corresponding author

Ewa Fabiańska  
 Institute of Forensic Research  
 ul. Westerplatte 9  
 PL 31-033 Kraków  
 e-mail: efabianska@ies.gov.pl

---

## BADANIA DOKUMENTÓW W OSTATNIM PIĘCIOLECIU

### 1. Wstęp

Rozwój technologiczny, który dokonał się w ostatnich kilku latach sprawił, że techniki najnowszej generacji powstałe w wyniku uniwersyteckich badań teoretycznych znalazły zastosowanie praktyczne w laboratoriach zajmujących się badaniami sądowymi. Dodatkowo wykorzystanie osiągnięć chemometrii umożliwiło bardziej precyzyjne i szybsze opracowanie dużej liczby wyników oraz wdrożenie nowych metod klasyfikacji próbek, a co za tym idzie, ich rozróżniania. Dotyczy to także badań materiałów pisarskich pod kątem ich różnicowania, precyzyjnego określania składu chemicznego oraz zmian, jakie zachodzą w nich wraz z upływem czasu. Efektem tego są m.in. liczne opracowania naukowe przedstawiające możliwości i ograniczenia użycia technik spektroskopowych, a zwłaszcza różnych rodzajów spektrometrii mas, w szeroko pojętej analizie materiałów kryjących. Zaletą tych metod jest jedynie nieznaczne uszkodzenie próbki, szybki czas pojedynczego pomiaru oraz ogromna liczba uzyskanych w jego wyniku informacji, a przede wszystkim wysoka siła dyskryminacji.

### 2. Różnicowanie materiałów pisarskich

W artykule omawiającym wyniki zastosowania spektrometrii mas z desorpcją laserową z użyciem matrycy (MALDI-MS) w badaniach czarnych długopisów żelowych (Weyermann i in., 2012) wykazano znacznie większą siłę dyskryminacji tej metody (ok. 82%) w odniesieniu do mikrospektrofotometrii w zakresie widzialnym (MSP; 74%) oraz badań optycznych prowadzonych w komparatorze spektralnym (49%). Autorzy podkreślili również, że zaletą przedstawionej metody jest możliwość rozróżniania długopisów żelowych tego samego producenta, nierozróżnialnych innymi technikami. Zaproponowali także statystyczny model opracowania danych analitycznych pozwalający na obiektywizację wyników, szybkie i automatyczne ich porównanie oraz zmniejszenie fałszywie negatywnych interpretacji.

Z kolei badacze z Węgier (Metzinger, Rajkó, Galbacs, 2014) analizowali próbki papieru oraz laserowe i atramentowe wydruki z kolorowych i monochromatycznych drukarek za pomocą laserowo indukowanej spektroskopii emisyjnej (LIBS) przy detekcji sygnału w zakresie ultrafioletowym i widzialnym. W swojej pracy autorzy wskazali, że interpretacja wyników za pomocą tej metody jest trudna, aczkolwiek zastosowanie różnych modeli chemometrycznych ułatwia ich interpretację. Poza tym lepsze wyniki uzyskali oni przy detekcji w zakresie UV,

w którym następuje wydatne zmniejszenie wpływu tła. Odnotowano, że metoda ta wykazuje wyższą siłę dyskryminacji w różnicowaniu papieru niż materiałów kryjących. Zastosowany rodzaj spektroskopii należy uznać za praktycznie nieniszczący z uwagi na pojedynczą indukcję laserową w niewielkim zakresie uszkadzającą badany materiał.

W doświadczeniach prowadzonych przez badaczy z Florydy pod kierunkiem T. Trejosa poddano analizie szereg atramentów i tonerów drukarkowych za pomocą trzech metod: LIBS, spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie i ablacją laserową (LA-ICP-MS) oraz mikroskopu skaningowego ze spektrometrem rentgenowskiej dyspersji energii (SEM-EDS), a więc metod analizy pierwiastkowej. W trakcie badań uzyskane rezultaty analizowano zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. W podsumowującym je artykule (Trejos, Corzo, Subedi, Almirall, 2014) autorzy przedstawili wady i zalety różnych systemów pomiarowych oraz możliwości interpretacji wyników metodami statystycznymi. Zwrócili również uwagę, że podczas ablacji atramentu lub tonera próbka może ulec kontaminacji składnikami papieru, zwłaszcza takimi jak Na, Mg, K i S. Przy znacznym poziomie siły dyskryminacji sięgającym od 88% do 100% oraz niskim wskaźniku błędów (mniej niż 4,1% dla fałszywego rozróżniania i do 11,3% dla fałszywych wskaźań zgodności próbki), największą czułość dla obu rodzajów materiałów (atramentów i tonerów) osiągnięto, stosując metodę LA-ICP-MS. Różnicowanie próbek okazało się skuteczne zarówno na poziomie marek, modeli i typów drukarek, jak i kartridżów zawierających materiał kryjący. Wyniki uzyskane dla pozostałych dwóch metod okazały się nieco gorsze z niewielką przewagą siły dyskryminacji techniki LIBS nad SEM. Podkreślono również wysoki poziom błędnych wyników uzyskanych dla metody SEM, bo aż niemal 30%, zaznaczając jednocześnie, że nie można całkowicie odrzucić tej techniki z uwagi na możliwości obrazowania badanych próbek, zwłaszcza w kontekście kształtu i wielkości drobin tonera. Te ostatnie cechy mogą być bardzo przydatne podczas różnicowania tonerów albo identyfikacji elementów wtórnie dodrukowanych na dokumencie.

Badania z zastosowaniem metody LA-ICP-TOF-MS prowadzone były również przez pracowników Politechniki Łódzkiej we współpracy z Instytutem Ekspertyz Sądowych (IES). Analizą objęto różne rodzaje papieru i materiałów pisarskich, w tym tonerów. Oprócz sprawdzania możliwości wykorzystania tej metody w badaniach dyskryminacyjnych, przeprowadzono eksperyment mający na celu prześledzenie wpływu postarzania dokumentów na skład pierwiastkowy badanych próbek. Wykorzystano

tu różne komory starzeniowe, zaś czynnikami, które miałyby generować potencjalne zmiany, były podwyższona temperatura (50–60°C) i promieniowanie z zakresu UV (340 nm). Ustalono m.in., że zastosowana metoda bardzo dobrze sprawdza się w rozróżnianiu tonerów produkowanych przez różnych producentów. Stwierdzono także, iż sztuczne postarzanie nie ma wpływu na skład pierwiastkowy past długopisowych i żeli. W przypadku papierów wykryto natomiast statystycznie istotne różnice w intensywności sygnału pierwiastków Mn, Ni, Mo, Ba, Pb i Bi wchodzących w skład próbek niepostarzanych w stosunku do postarzanych. Uzyskane wyniki zostały przedstawione na licznych plakatach zaprezentowanych podczas konferencji *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2013*.

Metodą LIBS (Kula i in., 2014) badane były z kolei niebieskie, czarne i czerwone materiały kryjące pochodzące z różnych narzędzi pisarskich: długopisów zwykłych i żelowych, cienkopisów, flamastrów oraz piór kulkowych. Po zoptymalizowaniu warunków pomiarowych autorzy, A. Kula wraz zespołem ustalili, że metoda ta dobrze sprawdza się dla próbek, którym kolor nadają pigmenty i barwniki anionowe. Podczas interpretacji wyników należy jednak zachować ostrożność z uwagi na możliwy wpływ składników pochodzących z papieru, na którym znajdują się analizowane materiały pisarskie. Określono również siłę dyskryminacji, która okazała się najlepsza dla niebieskich i czarnych materiałów (na poziomie ok. 80%), zaś najslabsza dla materiałów o czerwonej barwie (jedynie 61%).

Skonfrontowanie dwóch metod spektrometrii mas z desorpcją laserową (z wykorzystaniem podwójnego analizatora czasu przelotu; LDMS/TOF-TOF) oraz MALDI-MS ze spektroskopią Ramana przedstawiono natomiast w pracy L. Heudt i in. (2012) prezentującej porównanie atramentów pochodzących z dziesięciu kolorowych drukarek naniesionych na sześć rodzajów papieru. W trakcie analiz z użyciem spektroskopii ramanowskiej wykorzystane zostały cztery lasery o długości fali 458 nm, 532 nm, 633 nm i 785 nm, jednak w przypadku badań czarnych atramentów, technika LDMS okazała się bardziej efektywna. O ile bowiem pierwszą z tych technik identyfikuje się przede wszystkim substancje nadające barwę, a zwłaszcza pigment *carbon black* często stosowany w tego rodzaju próbkach, przez co dyskryminacja atramentów jest ograniczona, to wykorzystanie metody LDMS pozwala zidentyfikować większą liczbę składników, w tym polimery pełniące rolę rozpuszczalników. Z uwagi na zmienność ciężaru cząsteczkowego polimerów oraz różnorodność ich grup funkcyjnych rozróżnienie tego rodzaju materiałów kryjących staje się znacznie łatwiejsze. W przypadku atramentów kolorowych spektroskopia Ramana wykazuje znacznie większą efektywność. Przydatne są tu lasery o długości fali 458 nm i 785 nm, zwłaszcza w analizie atramentów żółtych

i purpurowych. Pozostałe dwa lasery wzbudzają luminescencję badanych próbek, która utrudnia otrzymanie dobrych jakościowo widm ramanowskich. W przypadku atramentów niebieskich stwierdzono, że ich głównym, nadającym barwę składnikiem, jest niezależnie od producenta, pigment PB 15 (ftalocyjanina miedzi), co znacznie ogranicza możliwość różnicowania atramentów tego koloru. Natomiast rezultaty analizy barwnych atramentów za pomocą techniki LDMS nie są obiecujące, czego przyczynę stanowią problemy z uzyskaniem homogenicznych próbek kolorowych atramentów bezpośrednio z podłoża. W procesie druku drukarki rzadko nakładają wyłącznie pojedynczy kolor atramentu na papier, znacznie częściej obserwowana barwa wynika z mieszania się dwóch lub trzech rodzajów atramentów. W sukurs przychodzi tu technika jonizacji MALDI pozwalająca na rozpuszczenie pigmentów oraz ich izolację.

Z przytoczonych doniesień wynika, że spektrometria mas pozwala uzyskać znacznie większą liczbę informacji o badanej próbce niż spektroskopia ramanowska, niemniej jednak w badaniach kryminalistycznych ta ostatnia wciąż gra niepoślednią rolę z uwagi na brak konieczności specjalnego przygotowania próbki do badań, możliwości pomiaru znikomej ilości atramentu na papierze (średnica pojedynczej kropli atramentu sięga od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów) i nieniszczący charakter analizy.

### 3. Szacowanie czasu naniesienia materiału pisarskiego na podłoże

W sądowych badaniach dokumentów najbardziej palącym zagadnieniem jest nadal nie w pełni rozwiązany problem szacowania czasu ich sporządzenia. W sposobach rozwiązywania tego problemu można wyróżnić trzy zasadnicze podejścia (Weyermann, Almong, Bügler, Cantu, 2011). Pierwsze, nazwane statycznym, wymaga znajomości daty wprowadzenia różnych materiałów pisarskich na rynek lub daty dodawania do nich określonych, specyficznych substancji chemicznych w procesie produkcji. W przypadku wykrycia w badanej próbce takiego charakterystycznego znacznika ustala się, czy faktycznie mógł on znajdować się w tego rodzaju materiale w czasie, na który datowany jest sporny dokument. Do zastosowania tej metody konieczne jest dysponowanie obszernymi bazami danych materiałów kryjących oraz ścisła współpraca z ich producentami. Drugi rodzaj podejścia, nazwany umownie dynamicznym I, polega na pomiarze takich cech, które zmieniają się z upływem czasu w materiale naniesionym na podłoże. Z reguły za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas (GC-MS) dokonuje się analizy ilościowej rozpuszczalników zawartych w paście długopisowej, a konkretnie 2-fenoksyetanolu, który jest najczęściej stosowany w tego rodzaju materiałach pisarskich. W tym



podejściu, aby wyznaczyć krzywą wzorcową przedstawiającą szybkość parowania rozpuszczalnika w czasie, należy znać jego początkową ilość w materiale nano-szonym na podłoże, cechy fizyczne papieru (jego skład chemiczny, porowatość, włóknistość itd.) oraz parametry związane z warunkami przechowywania dokumentu, a więc np. temperaturę, wilgotność i dostęp światła. W praktyce informacje te nie są dostępne, dlatego też opracowano trzeci model badań – podejście dynamiczne II. W tym modelu badań porównywana jest szybkość parowania rozpuszczalnika w dwóch próbkach materiału pobranych z kwestionowanego zapisu, z których jedną poddaje się procesowi sztucznego starzenia. Następnie dokonuje się pomiaru ilości rozpuszczalnika w każdej próbce i oblicza procentowy współczynnik jej różnicy między próbkami, wskazujący, czy dana pasta jest świeża czy też stara. Ta schematycznie przedstawiona metoda zaproponowana w latach 80. ubiegłego wieku uległa wielu modyfikacjom, a otrzymywane wyniki są różnie interpretowane w stosujących ją laboratoriach.

Nieco inne podejście do szacowania czasu przedstawia J. Bügler (Weyermann, Almong, Bügler, Cantu, 2011). W stosowanej przez niego metodzie szybkość parowania 2-fenoksyetanolu określana jest dla jednej próbki materiału kryjącego poddawanej dwukrotnemu procesowi termodesorpcji, raz w temperaturze 90°C (zmienna  $T_1$ ), a drugi raz w temperaturze 200°C (zmienna  $T_2$ ). Badania te są następnie kilkakrotnie powtarzane na kolejnych próbkach pobieranych w równych odstępach czasu, aby stwierdzić, czy w danym materiale zachodzi proces naturalnego starzenia. Ze zmiennych  $T_1$  i  $T_2$  obliczany jest parametr  $V(\%) = 100 [T_1/(T_1 + T_2)]$  służący do szacowania wieku materiału pisarskiego. I tak:

- $V > 25\%$  oznacza, że pasta znajduje się na dokumencie nie dłużej niż dwa miesiące;
- $V > 10\%$  oznacza, że pasta znajduje się na dokumencie dłużej niż 3–4 miesiące,
- $V < 10\%$  oznacza, że nie można szacować wieku materiału kryjącego.

Autor metody podkreśla, że oznaczenie wieku badanej pasty długopisowej możliwe jest w zasadzie do 18 miesięcy, jednak efektywny limit wyznaczenia czasu naniesienia jej na papier zawiera się w przedziale od 3–4 miesięcy, licząc od dnia badania wstecz.

Ustalenie, nawet szacunkowe, czasu nakreślenia zapisów na dokumentach należy do najtrudniejszych wyzwań w badaniach dokumentów z uwagi na szereg czynników, które mogą wpływać na uzyskane rezultaty. Niemniej laboratoria, które mają duże doświadczenie w tej dziedzinie, prowadzą nie tylko badania eksperymentalne, ale także wykonują ekspertyzy w tym zakresie.

Warto też wspomnieć, że ostatnio, po raz pierwszy, ukazało się doniesienie o możliwości określania wieku zapisów naniesionych innymi materiałami pisarskimi niż pasty długopisowe, a mianowicie wykonanych za pomo-

cą czarnych atramentów żelowych (Li, Xie, Guo, Fei, 2014). Autorzy zwrócili uwagę, że w materiałach tych, w zależności od marki, znajduje się od jednego do czterech rozpuszczalników w różnych kombinacjach jakościowych i ilościowych. Badania wykonane za pomocą metody GC-MS wskazały na bardzo szybkie parowanie tych lotnych komponentów trwające od 50 do 100 dni. Proces szybkiego parowania zostaje wyhamowany wraz z utwardzeniem komponentów żywicznych wchodzących w skład żeli. Badacze dla kilku materiałów kryjących wyznaczyli krzywe wzorcowe naturalnej szybkości parowania rozpuszczalników różniące się w zależności od liczby i rodzaju komponentów lotnych. Prowadzili też eksperymenty ze sztucznym postarzeniem żeli za pomocą promieni UV celem sprawdzenia korelacji starzenia się pisarskich materiałów żelowych w sposób naturalny i sztuczny. Podkreślili również, że przedstawione we wspomnianym artykule rezultaty są wstępne, lecz obiecujące i wymagają kontynuacji.

#### 4. Określenie kolejności nakładania materiałów pisarskich na podłoże

Rozwój badań dokumentów nie jest związany wyłącznie z wykorzystaniem zaawansowanych technik chemii analitycznej, ale także z sięgnięciem do prostych, sprawdzonych wcześniej metod, przydatnych w rozwiązywaniu nie w pełni rozstrzygniętych, trudnych zagadnień. Jednym z nich jest kwestia ustalenia, czy dokument powstał w wyniku działań przestępczych przez dodanie do niego nowych treści, a więc np. dopisanie tekstu do podpisu złożonego *in blanco* czy uzupełnienie dłuższego tekstu dodatkowym fragmentem, co dotyczy zarówno rękopisów, jak i wydruków. Kwestie te można rozwiązać na kilka różnych sposobów w zależności od rodzaju dokumentu, a więc od tego, czy dokument został wydrukowany i jaką techniką, czy nakreślono go piśmem ręcznym i czy znajdują się na nim skrzyżowania elementów kwestionowanych z niekwestionowanymi.

W przypadku wydruków, niezależnie od technik, jakimi zostały wykonane, w celu sprawdzenia, czy do jego oryginalnej wersji został dodrukowany jakiś nowy fragment, warto stosować metodę pomiarową. Metoda ta znajduje zastosowanie, jeżeli wtórny i pierwotny nadruk zostały sporządzone na tym samym urządzeniu lub różnych urządzeniach, aczkolwiek wyposażonych w taki sam rodzaj tonerów albo atramentów. W ramach bieżącego projektu badawczego prowadzonego w IES jako założenie przyjęto uniwersalną zasadę wydruku dokumentów w drukarkach laserowych i atramentowych. Mianowicie podczas jednego cyklu druku (pierwotnego) kartka papieru znajdująca się w podajniku drukarki przesuwana jest w stronę głowicy drukującej (w drukarkach atramentowych) lub bębna światłoczułego (w urządze-

niach laserowych) w stałym położeniu, a więc kolejne wiersze tekstu nanoszone są na papier równolegle względem siebie. Ponowne umieszczenie kartki w drukarce sprawia, że w trakcie kolejnego (wtórnego) cyklu druku ułożenie jej względem głowicy lub bębna ulega zmianie, w związku z tym dodrukowany tekst umiejscowiony zostaje względem wcześniejszego inaczej. Dokonując dokładnych pomiarów, można ustalić, czy odległości pomiędzy sąsiadującymi wierszami tekstu są jednakowe oraz czy wartości kątów pomiędzy liniami podstawowymi kolejnych wierszy a wyznaczonymi liniami odniesienia są równe. Różnice w obu tych wartościach dowodzą, że badane fragmenty tekstu zostały wydrukowane podczas odrębnych cykli druku. Przedmiotowe badania prowadzono za pomocą opracowanego w IES programu Graphlog na kilkudziesięciu dokumentach z dodrukowanym fragmentem tekstu, które sporządzono na różnych drukarkach. W wyniku badań ustalono, że o ile stwierdzenie odmiennego położenia fragmentu tekstu dowodzi niewątpliwie, iż powstał on w innym cyklu druku, to brak różnic nie upoważnia do twierdzenia, że kwestionowany fragment tekstu nie został dodany do dokumentu. Zdarza się bowiem, choć bardzo rzadko, że położenie kartki papieru podczas kolejnego cyklu druku jest identyczne z jej położeniem podczas wydruku pierwotnego.

Inny sposób rozwiązania tego zagadnienia, aczkolwiek znajdujący zastosowanie wyłącznie w wydrukach laserowych, opracowany został w Biurze Badań Kryminalistycznych ABW. Autorzy projektu, S. Szczepańczyk i U. Konarowska (2012), wykorzystując właściwości termoplastyczne polimerów stanowiących jedne z głównych składników tonerów, wskazali na możliwość ustalenia, czy badany dokument powstał w jednym cyklu druku, czy też pewne jego elementy zostały dodrukowane do wcześniej sporządzonych treści. Prowadząc obserwacje mikroskopowe przy powiększeniach 50, 100 i 200× wykazali oni, że ponowne termiczne utrwalenie elementów nadrukowanych tonerem w trakcie kolejnego przejścia dokumentu przez urządzenie drukujące powoduje istotne zmiany w obrazie mikroskopowym struktury tonera, umożliwiając odróżnienie ich od powierzchni elementów graficznych poddanych działaniu wysokiej temperatury jeden raz. Powierzchnia tonera, który w drukarce został poddany dwukrotnie działaniu wysokiej temperatury, jest bardziej płaska i wygładzona względem powierzchni tonera zgrzewanego jednokrotnie, a więc utwalonego termicznie w normalnym procesie druku.

Pewnym novum jest także podejście do badania kolejności nakładania się pisarskich materiałów kryjących zaproponowane przez N. Ozbeka i in. (Ozbek, Braz, López-López, García-Ruiz, 2014). Autorzy pracy poddali analizie obrazy mikroskopowe przekrojów poprzecznych kartki papieru w miejscach skrzyżowań linii graficznych. Obserwowali oni 192 skrzyżowania kilku rodzajów niebieskich i czerwonych materiałów pisarskich

w różnych kombinacjach oraz tych samych materiałów z czarnym atramentem i tonerem drukarek. Stwierdzili, że nałożone na siebie materiały pisarskie zachowują się w trojaki sposób: tworzą dwie odrębne warstwy albo częściowo lub całkowicie mieszają się ze sobą. W przypadkach, gdy utworzona jest podwójna warstwa, pod mikroskopem łatwo określić, który z materiałów został naniesiony na podłoże jako pierwszy, a który jako drugi. Z takimi przypadkami autorzy pracy mieli do czynienia w połowie badanych skrzyżowań i tylko one pozwoliły na podjęcie jednoznacznych rozstrzygnięć co do kolejności naniesienia materiałów kryjących na papier. Takie podejście, mimo że pozwala na kategoryczne wnioskowanie, obarczone jest oczywistą wadą, bowiem wymaga uszkodzenia dokumentu poprzez przecięcie skrzyżowania, nieodwołalnie niszczące próbkę. Zwrócono też uwagę na konieczność kontynuacji badań w tym zakresie, podczas których powinny być brane pod uwagę dodatkowe zmienne, jak przedział czasowy, który dzieli nałożenie wcześniejszej linii od późniejszej oraz siła nacisku, z jaką linie graficzne zostają naniesione na podłoże.

Rozwój badań dokumentów, podobnie jak innych dziedzin nauk sądowych, zależy od implementacji najnowszych osiągnięć technicznych i badawczych. Nie oznacza to jednak, że należy zarzucić stosowanie starszych, dobrze poznanych metod. Nie można bowiem zapominać o aspekcie walidacyjnym, który jest szczególnie ważny podczas wykonywania ekspertyz na potrzeby wymiaru sprawiedliwości. Odtwarzalność i powtarzalność uzyskiwanych wyników jest niejednokrotnie znacznie bardziej istotna niż np. precyzyjna wiedza o składzie pierwiastkowym, a tym bardziej izotopowym analizowanej próbki. Szczęśliwie w ostatnich latach na analizę tych procesów oraz dążenie do poznania wszystkich czynników mogących wpływać na wynik położony jest szczególny nacisk, mimo że proces ten jest żmudny i długotrwały.

Na powyższe aspekty zwraca się uwagę w Pracowni Badania Pisma Ręcznego i Dokumentów IES, w której przeprowadzono walidację stosowanych metod badawczych. Rezultaty walidacji trzech z nich (metod optycznych, spektroskopii ramanowskiej i chromatografii cienkowarstwowej) przedstawiono w dysertacji *Metodyka fizykochemicznego badania pisarskich materiałów kryjących w naukach sądowych*. W ramach tej pracy doktorskiej, obronionej w 2011 roku przez Marcina Kunickiego, analizowano 129 różnych materiałów pisarskich w trzech kolorach. Dla każdego z rodzajów materiałów pisarskich obliczono siłę dyskryminacji spektroskopii Ramana w zależności od źródła wzbudzenia. Podano także ogólną siłę dyskryminacji tej metody, uwzględniając jednocześnie wyniki zastosowania trzech źródeł wzbudzenia. Otrzymane wyniki porównano z rezultatami badań uzyskanymi przy zastosowaniu rutynowych metod optycznych. Ponadto, w wielu przypadkach, z powodze-

niem zidentyfikowano składniki nadające barwę materiałom pisarskim, a więc barwniki i pigmenty. Stwierdzono również, że warunkiem wysokiej skuteczności badań zmierzających do zróżnicowania materiałów pisarskich za pomocą spektroskopii Ramana jest zastosowanie kilku niezależnych źródeł wzbudzenia oraz bardzo dobra powtarzalność pomiarów. Potwierdzono również, że bardzo istotny jest wstępny etap badań realizowany za pomocą metod optycznych, takich jak mikroskopia stereoskopowa oraz wizualna ocena absorpcji światła podczerwonego przez pasty długopisowe i żele, a także intensywność luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni.

W ramach działań dwóch grup roboczych ENFSI (Europejska Sieć Instytutów Nauk Sądowych) dotyczących badania dokumentów (EDEWG) i badań identyfikacyjnych pisma ręcznego (ENFHEX) pracownicy IES brali również aktywny udział w opracowaniu wielu procedur badawczych, które stanowią istotny element procesu standaryzacji i harmonizacji badań, wyznaczając zasady dobrej praktyki laboratoryjnej w laboratoriach zrzeszonych w ENFSI.

## 5. Podsumowanie

Przedstawione powyżej prace prezentują najnowsze osiągnięcia w badaniach jedynie kilku podstawowych aspektów związanych z ekspertyzą dokumentów. Jak już jednak wspomniano, ta dziedzina nauk sądowych obejmuje znacznie szersze spektrum zagadnień, z których część, dzięki znajomości osiągnięć różnych dziedzin wiedzy, najnowszych technologii oraz kreatywnemu podejściu do konkretnych problemów, rozstrzygana jest *ad hoc* w odpowiedzi na wyzwania stawiane przez fałszerzy dokumentów. W efekcie powstają liczne artykuły oraz wystąpienia konferencyjne, które wprawdzie w większości nie zawierają spektakularnych odkryć, jednak są bardzo przydatne w podejściu do stawianych współcześnie wyzwań.