



## **COLOUR PAPER – FACTORS WHICH AFFECT MICRO-SPECTROPHOTOMETRY MEASUREMENTS IN THE VISIBLE REGION (MSP-VIS)**

Beata Maria TRZCIŃSKA

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

### **Abstract**

Colour is an important feature of many forensic samples. Possibilities of colour measurements and comparison of samples that are non homogeneous when viewed under a microscope were considered. Pulp-coloured papers of four colours (blue, brown, green and yellow) and five shades within each colour (light, medium-light, medium, medium-dark and dark) were analyzed. The reflectance technique of microspectrometry in the visible region (MSP-Vis) was used. Measurements were taken in relation to two references, i.e. white paper and barium sulphate. The Vis spectra by themselves do not provide information about colour, but they may provide information about the presence of colourless components. The colour of samples was compared by calculating the  $\Delta E$  parameter according to the CIE-Lab theory. In the majority of analysed samples, the colour was recognized as homogeneous (the variability within sample was insignificant), irrespective of the reference used. Colour differences between samples measured in relation to different references and between samples of different shades were found to be significant. This information may be helpful in forensic examinations, as colour paper might be the substrate of questioned documents.

### **Key words**

Forensic sciences; Questioned documents; Paper; Micro-spectrophotometry (MSP-Vis); CIE-Lab model; Colour theory.

*Received 6 October 2014; accepted 3 November 2014*

### **1. Introduction**

Determination of colour is an important issue in the comparative analysis of trace materials. It also plays an important role in forensic examination of documents, as printing in colour and on coloured paper are currently widespread. In forensic document examination (assessing authenticity), it is sometimes necessary to define and compare the colours of both ink and paper.

Besides semi-finished fibrous cellulose products, the pulp from which a paper web is produced also contains coagulants, fillers, glues and other chemical substances giving the paper appropriate properties. Paper is coloured by adding dyes and more rarely pigments directly to the wet paper pulp (Przybysz, 1997), and

also by coating the surface of a dried paper web with the appropriate paint or plastic film.

Colour is the subjective reaction of the eye and the brain to incident radiation illuminating an observed object (G. J. Chamberlin, D. G. Chamberlin, 1980; Hunt, Pointer, 2011; Zausznica, 2012). Polychromatic radiation is absorbed, diffused or reflected. The perception of a colour depends primarily on the wavelength of the radiation reflected by the object. The chemical composition of an object determines the extent to which particular ranges of electromagnetic radiation contribute to these phenomena, while their intensity is dependent on the physical properties of an object, such as thickness and surface consistency. A transparent object transmits more radiation than an

opaque one, while a thicker object absorbs more radiation than a thin one; a smooth surface reflects more, in mirror-like fashion, than it diffuses. Thus it can be said that an object's colour is determined by both the chemical composition and the morphology of the surface.

Each colour can be obtained through a combination of other ones, known as the basic colours, and represented as a point in colour space (for example CIE-Lab) or in a plane of a chromaticity diagram (G. J. Chamberlin, D. G. Chamberlin, 1980; Zausznica, 2012). The subjectivity of colour perception is eliminated by specifying its coordinates (hue, saturation and lightness). The difference between two colours is defined numerically by the  $\Delta E$  parameter, which is the mathematical distance between their two corresponding points in a colour space. The CIE-Lab space is not entirely uniform though, which means that visually perceived differences in colour cannot be unambiguously determined by the  $\Delta E$  parameter (e.g., a visual difference is perceived as significant, but the  $\Delta E$  value is small).

When  $\Delta E$  is lower than an established threshold value, the colour of samples is considered equivalent. On the basis of a population study (Hunt, Pointer, 2011; *Manual of the best practise...*, 2009, Zięba-Palus, Trzcińska, 2012), it was determined that a colour difference of  $1 < \Delta E < 2$  is noticeable only to an experienced observer, while an average (ordinary) observer perceives a difference of  $2 < \Delta E < 3.5$ . These statements are true for homogenous objects. For non homogeneous objects, these thresholds are probably different and should be individually established for each type of sample. The value of this threshold depends primarily on the morphology of a sample. For example, in the analysis of solid automotive paints, the threshold of noticeable colour difference has been assumed as 3 (*ASTM standards on colour and appearance measurements*, 1991). The colour coordinates and  $\Delta E$  value for these samples can be obtained from reflectance spectra measured from the surface (reflectance from surface – *RS*) and/or a cross section (reflectance from cross section – *RCS*) or from transmittance spectra (transmittance – *T*).

For opaque samples, spectra are most often obtained by reflectance, whereas the transmittance technique is used for transparent ones. In general, achromatic objects (white and black) do not have spectra in the visible region. In the analysis of small samples, microspectrometry (MSP), i.e. spectrometry combined with optical microscopy, is employed.

Since the 1970's, microspectrometry in the visible region (MSP-Vis) has been used in forensic science to specify the colour of chemical compounds (Nakamura,

Tanaka, Ogata, Narusz, 2009; Trzcińska, 2010), fibres and hair (Barrett, Siegel, Goodpaster, 2010; Vaughn, Van Oorschot, Baidur-Hudson, 2009), and automotive paint coatings (Kopchick, Bommarito, 2006; Nadal, Early, 2004) as well as inks (Mazzella, 1999; Zeichner, Glatstein, 1992). Analysis of inks enables not only their differentiation (Harada, 1988; Roux, Novotny, Evans, Lennard, 1999) but also their classification, when statistical methods are applied (Adam, Sherratt, Zholobenko, 2008). Attempts to date writings have also been made using MSP (Vaughn, Van Oorschot, Baidur-Hudson, 2009). To obtain additional information about an analyzed sample, methods other than MSP-Vis – such as gas chromatography (GC) or infrared spectrometry (Fourier Transform Infrared; FTIR) – are often used, as well as thin layer chromatography (TLC), Raman and micro X-ray fluorescence –  $\mu$ -XRF (Causin et al., 2008; Roux, Novotny, Evans, Lennard, 1999; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011).

As has already been mentioned, white samples (e.g. paint and paper), are less frequently subjected to routine examination. Although spectra of white paper do not give information about pigments in its composition, they could give information about other paper components. For example, bands resulting from optical brightening agent are primarily visible in the range below 420 nm (Roux, Novotny, Evans, Lennard, 1999).

The colour of non homogeneous objects, such as pulp-coloured paper, may change from point to point. Despite being visually homogeneous and smooth, the surface of paper is characterized by a fibrous structure, with pressed and crossed cellulose fibres becoming individually visible in a microscopic image at a magnification of 100 $\times$ . In pulp-coloured paper, individual cellulose fibres differ in colour saturation; moreover, single micrograins of pigment/dye may be observed. The result is that colour estimated in different places can be different. There are no publications concerning measurements or comparisons of the colour of nonhomogeneous objects.

Measurements in the ultraviolet and visible region (UV-Vis) require the use of white materials as a reference. When samples are compared and accurate numerical values are of secondary importance, a white standard does not have to be used. The reference material ought to have similar properties to those of the examined sample, such as white paint for the analysis of paint, or white paper for the analysis of colour paper and ink on white paper. But when ink is put onto coloured paper, white paper is not a suitable reference. Barium sulphate seems to be better in this situation, because surfaces of both materials (white paper and

BaSO<sub>4</sub>) are matte, but these references are different in their chemical composition. Paper is a complex material, while barium sulphate is a simple chemical compound. The spectra measured in relation to these two references are not necessarily consistent. Thus comparative examination of similarly coloured papers (different shades of colour) ought to be preceded by selection of an appropriate reference.

The aim of this study was to evaluate the possibility of differentiation of nonhomogeneous coloured materials, such as pulp-coloured paper. The analysis was performed using the reflectance technique in MSP-Vis. Two references were used and their usefulness was determined.

## 2. Materials and methods

The subject of the study was pulp coloured paper for printing (A4/80g/m<sup>2</sup>) available on the Polish market in four colours: blue – Bl, brown – Br, green – Gr and yellow – Ye. For the purpose of this study, sheets were selected in five shades of each of these colours, which were labelled as light – L, light-medium – LM, medium – M, medium-dark – MD and dark – D. No information about colour parameters and dyes composition was available.

The measurements were performed using the reflectance technique of microspectrometry in the visible region (MSP-Vis) and the reference materials were: barium sulphate (BS) sample – generally applied as a white standard, and a sheet of white paper (WP). Applying 100× magnification, spectra in the range of 380–780 nm were measured on spots of about 100 μm<sup>2</sup> area. The spots selected for measurement displayed a similar morphology, i.e. similarly dyed and arranged cellulose fibres.

A set of the following instruments was used in the research: an Axioplan 2 optical microscope (C. Zeiss, Germany), an HL 1100 halogen lamp, a digital camera and a spectrometer with a diode array detector (DAD – 1024 diodes, J & M TIDAS, Germany). The set was supported by two computer programmes: one of them controlled the observation (TIDASCOPE), while the other controlled the measurement and mathematically processed the obtained data (J & M Spectralys 1.81). Measurements were taken at 10 spots on a randomly selected fragment of a sheet, permanently affixed to a microscopic slide. Positions of maxima were found by analysing XY data representing each spectrum.

The colour coordinates  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (CIE-Lab model) were calculated. The colour difference parameter ( $\Delta E$ ) was evaluated using the following formula:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2},$$

where  $L_1^*$ ,  $a_1^*$ ,  $b_1^*$ ,  $L_2^*$ ,  $a_2^*$ , and  $b_2^*$  are the colour coordinates in the CIE-Lab model obtained for two samples labelled as 1 and 2. The measurement error (relative standard deviation – RSD) was also evaluated for the obtained data.

Colour differences values ( $\Delta E$ ) were calculated for:

- different places on the same paper sheet (within-object variability);
- paper sheets with different shades of the same colour (between-objects variability).

Spectra were measured in relation to both references.

## 3. Results and discussion

It was found that the spectra measured in relation to BS are more repeatable than those measured in relation to WP. The spectra obtained for blue (Bl), brown (Br), green (Gr) and yellow (Ye) paper differ from one another in band positions (Figure 1). Depending on the shade and the reference used, positioning of the bands varied by about ±5 nm. The smallest differences were observed for shades of green paper. In Figure 1, averaged spectra and peak positions were presented for D shade colours in relation to the BS reference.

The spectrum of colour paper is complex as it includes bands originating from colourants (pigments and/or dyes) as well as colourless components of paper. So the correlation between colours and band positions is not given in a simple way. Information about colour and ranges of radiation are presented in Table 1. These data confirm that neither the maxima nor minima of the spectra explicitly indicate the colour of the analyzed object. The band positions in the obtained spectra above all indicate the range of the absorbed radiation. For blue and green colours, this was more distinct than for yellow and brown.

### 3.1 Impact of colourless components of paper and choice of reference

The spectra of colour paper measured in relation to BS and WP differ significantly in the 380–420 nm range and only slightly at above 420 nm (Figure 2). This difference could be explained by absorption of UV radiation coming from colourless components, most likely brightening agents. This causes differences in calculated colour coordinates, and, as a consequence, the colour of each sample measured in rela-

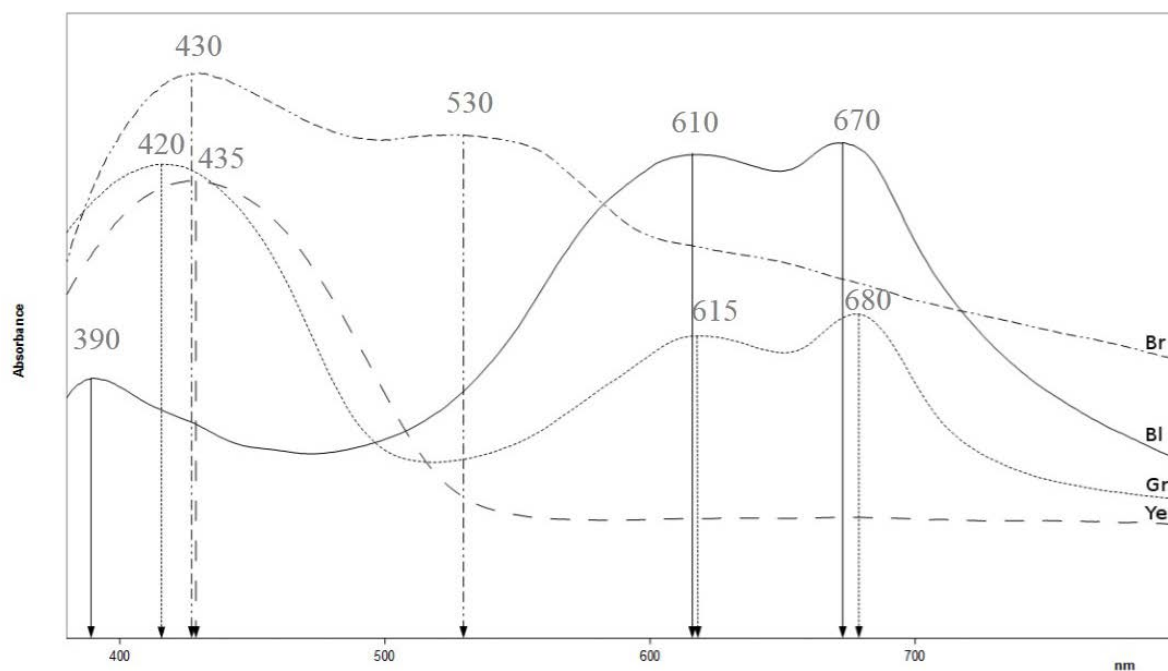


Fig. 1. Vis spectra of dark shades (D) of blue (Bl), brown (Br), green (Gr) and yellow (Ye) sheets of paper measured in relation to barium sulphate (BS).

Table 1  
Information about colour and radiation of the examined samples

Colour	Blue – Bl <sup>1</sup>	Brown – Br	Green – Gr	Yellow – Ye	
Classification	Primary	Tertiary <sup>2</sup>	Secondary	Primary	
Radiation	Reflected	Blue	Green	Yellow	
	Absorbed and diffused	Violet, green, yellow, orange, red	Violet, blue, green	Violet, blue, yellow, orange, red	Violet, blue, green, orange, red
Spectrum	Maximum <sup>3</sup> (nm)	~390 <sup>4</sup> , ~615, ~670	~430, ~530	~420, ~620, ~680	~435
	Colour at maximum	Violet, orange, red	Violet, green	Violet, orange, red	Violet

<sup>1</sup> Cyan rather than blue; <sup>2</sup> complex colour (not primary and not just secondary); <sup>3</sup> maxima for D shades (for other shades, the position of the maximum could differ by about 10 nm); <sup>4</sup> only for MD and D shades.

tion to a different reference is not the same. This can easily be seen when analyzing data from Table 2. The values of  $\Delta E$  were situated in the range of 12–32 and the Relative Standard Deviation (*RSD*) in the range 0.05–0.4. Relatively high values of *RSD* are probably caused by factors such as: surface morphology and uneven dyeing of individual cellulose fibres.

No population studies have been published on perceiving colour, or  $\Delta E$  threshold values for nonhomogeneous materials. So, the value of 3.5 established for homogeneous samples was accepted. However, the average value of  $\Delta E$  obtained was nearly 5 times higher than the threshold. So it could be stated that

these differences were significant and that the reference used is an important factor for colour determination by spectrometry for this kind of sample.

Regardless of the reference, spectra of paper of different shades (within the same colour group) are generally similar in their shapes, but small differences are sometimes observed. They are probably caused by the presence of another dye (within the same group of compounds) in each shade, or a different concentration ratio of the same dyes. These spectra differ significantly in their peak intensities.

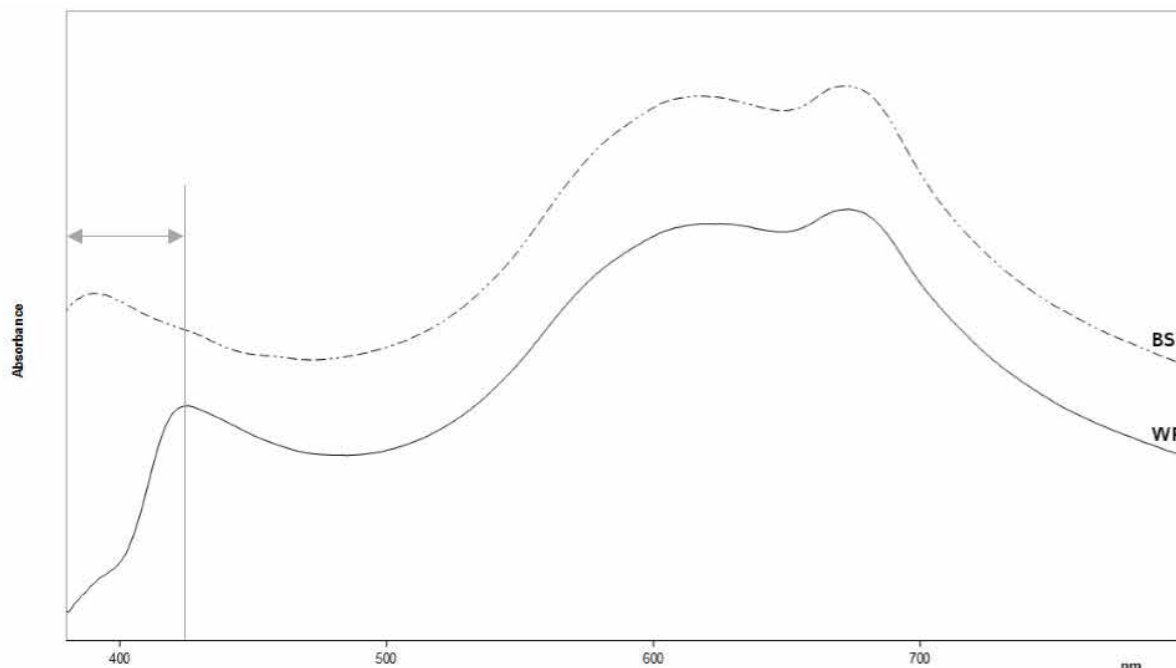


Fig. 2. Vis spectra of dark shades (D) of a blue (Bl) sheet, measured in relation to white paper (WP) and barium sulphate (BS).

Table 2  
Values of the colour difference ( $\Delta E$ ) parameter and measurement error (RSD) of the same samples, but using different references WP and BS

Colour	Values	$\Delta E = \Delta E_{WP} - \Delta E_{BS}$				
		L	LM	M	MD	D
Bl	$\Delta E$	15.91	15.00	17.69	16.17	15.58
	RSD	0.17	0.15	0.07	0.12	0.09
Br	$\Delta E$	18.42	14.48	13.85	31.69	17.17
	RSD	0.12	0.29	0.07	0.19	0.38
Gr	$\Delta E$	12.38	15.13	14.85	14.53	18.66
	RSD	0.24	0.06	0.23	0.11	0.16
Ye	$\Delta E$	21.59	14.56	15.74	20.62	19.91
	RSD	0.10	0.30	0.18	0.31	0.22

### 3.2 Within-object variability (impact of morphology)

To determine within-object variability, i.e. in order to be able to acknowledge the colour of samples as homogenous,  $\Delta E$  values were also calculated. Colour coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ ), colour difference parameter ( $\Delta E$  – calculated for colour measured at different points on the sample surface) and values of measurement error (RSD) for each shade and both references

are presented in Table 3. Analyzing these data, it can be stated that all values obtained for the same sample but measured in relation to different references differed from each other. For the BS reference, on the whole, they were lower than for the WP reference. From shades L to D, values of the  $L^*$  coordinate (lightness) on the whole decrease, as was expected. Irrespective of the reference used, values of coordinate  $a^*$  decrease for green shades, whereas for the other shades – they vary. Irrespective of the reference, values of coordinate  $b^*$  decrease for blue shades, whereas for yellow – they increase, and for the other shades – they vary. Values of coordinate  $a^*$  for yellow shades and of coordinate  $b^*$  for brown and green shades change in relation to both references in the same way, but change in a different way for each of these colours. Chromaticity diagrams with uncertainty bar obtained for each shade of colour don't overlap each other. Chromaticity diagrams for yellow sheets are presented in Figure 3.

All values of  $\Delta E < 3.5$  were obtained only for blue shades. For shades of other colours (brown, green and yellow), at least one sample  $\Delta E$  value was higher than the threshold of 3.5 and depended on the reference used. A  $\Delta E$  value higher than the threshold of 3.5 for one reference did not mean that the  $\Delta E$  value was higher than threshold of 3.5 for the second reference. Summarizing, all blue shades, and Br-LM, Gr-L, Gr-LM and Ye-L shades could be considered homogene-

Table 3

Values of colour coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), colour difference parameter ( $\Delta E$ ) and measurements error ( $RSD$ ) of the analyzed samples

Shade	Value	Colour							
		Bl		Br		Gr		Ye	
		Reference							
		WP	BS	WP	BS	WP	BS	WP	BS
L	$L^*$	88.76	78.86	77.65	59.11	89.93	76.88	91.37	70.85
	$RSD$	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
	$a^*$	-6.06	-3.73	8.66	8.71	-5.45	-3.03	-1.23	-0.54
	$RSD$	0.19	0.05	0.02	0.13	0.07	0.22	0.24	0.34
	$b^*$	2.29	-2.90	25.13	18.29	9.98	5.22	6.48	2.85
	$RSD$	0.47	0.13	0.05	0.12	0.03	0.11	0.13	0.21
	$\Delta E$	2.03	0.65	2.10	3.97	1.37	1.90	1.35	0.96
	$RSD$	0.56	0.34	0.58	0.47	0.48	0.38	0.46	0.54
LM	$L^*$	89.07	74.73	57.87	54.74	84.71	70.29	91.95	76.45
	$RSD$	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.04
	$a^*$	-10.41	-6.55	16.04	11.34	-11.87	-8.21	-5.99	-4.73
	$RSD$	0.05	0.1	0.06	0.06	0.05	0.10	0.13	0.10
	$b^*$	-0.40	-5.09	26.83	14.88	14.08	8.42	19.67	12.63
	$RSD$	1.41	0.08	0.05	0.08	0.03	0.11	0.11	0.06
	$\Delta E$	1.98	1.29	2.98	2.17	2.30	2.15	3.16	1.33
	$RSD$	0.4	0.49	0.46	0.40	0.45	0.62	0.59	0.42
M	$L^*$	91.79	70.71	58.04	47.52	84.71	73.21	93.80	75.81
	$RSD$	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02
	$a^*$	-6.84	-5.14	13.76	12.75	-20.83	-18.89	-10.39	-9.89
	$RSD$	0.09	0.06	0.09	0.12	0.06	0.05	0.04	0.06
	$b^*$	-0.85	-6.11	26.31	21.29	-50.82	40.04	30.61	27.53
	$RSD$	1.30	0.10	0.11	0.06	0.03	0.07	0.06	0.07
	$\Delta E$	2.06	1.11	4.77	2.79	2.95	4.60	3.99	3.43
	$RSD$	0.47	0.35	0.63	0.41	0.64	0.43	0.55	0.50
MD	$L^*$	78.92	66.46	93.07	51.10	80.60	71.33	93.49	74.44
	$RSD$	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
	$a^*$	-22.91	-18.05	4.05	3.17	-28.47	-25.40	-12.69	-10.97
	$RSD$	0.05	0.09	0.34	0.15	0.07	0.06	0.04	0.05
	$b^*$	-13.03	-17.62	14.49	7.80	44.47	37.89	46.40	38.38
	$RSD$	0.10	0.06	0.18	0.08	0.04	0.03	0.04	0.08
	$\Delta E$	2.66	2.73	6.90	1.37	3.78	2.60	2.95	5.49
	$RSD$	0.45	0.48	0.32	0.42	0.37	0.33	0.50	0.55
D	$L^*$	67.7	51.39	51.36	36.28	78.88	63.26	87.84	75.20
	$RSD$	0.01	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	0.03	0.02
	$a^*$	-23.45	-17.07	13.71	9.29	-34.49	-30.35	-7.59	-7.87
	$RSD$	0.04	0.03	0.11	0.07	0.06	0.03	0.08	0.05
	$b^*$	-25.61	-26.58	24.12	10.84	36.75	27.00	66.18	54.58
	$RSD$	0.06	0.03	0.07	0.14	0.06	0.04	0.04	0.02
	$\Delta E$	2.68	1.45	3.27	2.32	5.15	2.13	4.72	2.75
	$RSD$	0.41	0.36	0.30	0.40	0.37	0.39	0.55	0.43

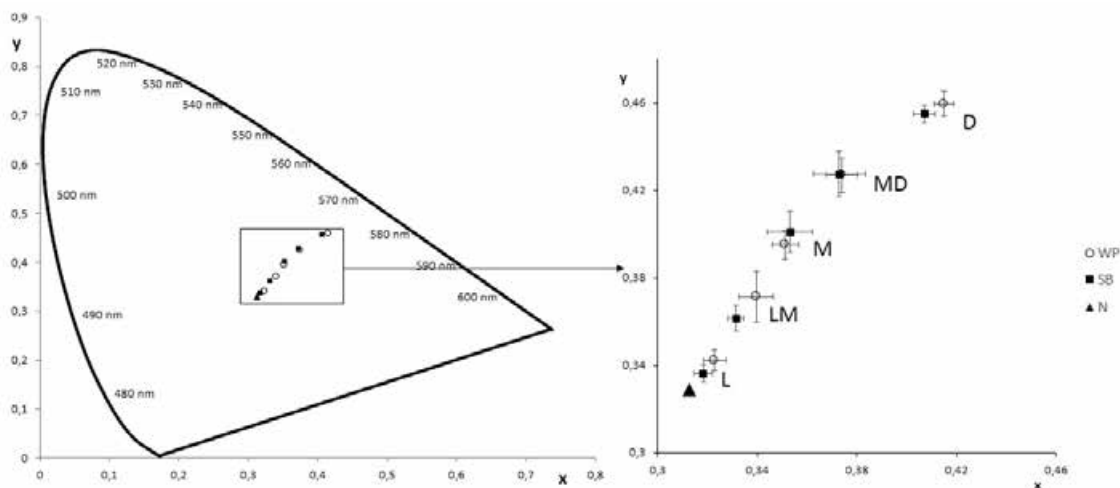


Fig. 3. Chromaticity diagrams with bars of uncertainty for different shades of yellow paper sheets (in relation to WP – A and to BS – B).

ous. For these samples, regardless of the reference applied, the threshold of 3.5 wasn't exceeded. This means that the variability of colour within samples is insignificant. Yellow pages presented the highest measurement error (mean value of  $RSD$  for WP = 0.53; for BS = 0.49). For Bl shades, these values were: 0.45 and 0.40; for Br shades: 0.46 and 0.42; for Gr shades: 0.46 and 0.43. Relatively high values of  $RSD$  could indicate that the colorant capacities to dye the cellulose fibres and surface morphology determine the colour homogeneity of a given sheet of paper. The higher values of  $RSD$  for measurements in relation to the WP reference could be connected with the morphology of the surface. For the surfaces of the reference and the sample differ in the number and arrangement of cellulose fibres. So barium sulphate seems to be a better reference than white paper. In order to unequivocally ascertain whether the analysed samples are homogeneous, the threshold value of  $\Delta E$  for samples that are nonhomogeneous in terms of their morphology and chemical composition ought to be established on the basis of an adequate population study of such samples. Despite the fact that the threshold value of  $\Delta E$  was arbitrarily accepted (3.5), more than half (67.5%) of the obtained  $\Delta E$  values were lower than 3.5. So it can be stated that the presence of individual pressed cellulose fibres of different colour saturation (morphology of paper surface) doesn't mean that the colour of a sample will be nonhomogeneous. A value of the parameter defining the difference of colour ( $\Delta E$ ) which is lower than the threshold limit signifies that the within object variability is insignificant. It can thus be concluded that the

majority of the analyzed samples were of the same colour on the whole surface.

So colour comparisons of the same sheet (Table 2) and sheets of different shades (Table 4) measured in relation to both references were possible.

### 3.3 Between-objects variability

Values of  $\Delta E$  and  $RSD$  corresponding to comparison of samples of different shades within each colour are given in Table 4. Because subsequent shades were darker, colour differences between L and successive shades (LM, M, MD, D) were visually greater. In this situation,  $\Delta E$  values obtained for all pairs and both references ought to increase. This expectation was confirmed for yellow shades. For blue, this expectation was not confirmed for the pair L-M (the  $\Delta E$  value was lower than for the pair L-LM). For brown and green shades, a lack of regularity was observed. This could be explained by a lack of uniformity of CIE-Lab space or pigments composition. If only one colourant is present, a regularity of  $\Delta E$  changes ought to be observed. If more colourants are present, the relation among them might cause a lack of regularity of  $\Delta E$  value changes. The colours green, blue and yellow are present in visible light and pigments/dyes of these colours are present in nature. So to dye paper pulp, you only need to use one pigment/dye. Colours can also be obtained by mixing together other colours, according to the theory of colour. The colour brown is absent in visible light and brown pigments/dyes occur very rarely in nature. So when dyeing paper pulp brown, a mixture of pigments/dyes must be used.

Table 4  
Values of the colour difference parameter ( $\Delta E$ ) for paper of different shades

Samples pair	Values	Colour							
		B1		Br		Gr		Ye	
		Reference							
		WP	BS	WP	BS	WP	BS	WP	BS
L - LM	$\Delta E$	5.97	5.55	22.26	7.06	9.78	8.46	13.05	13.29
	$RSD$	0.27	0.03	0.18	0.21	0.14	0.19	0.16	0.23
L - M	$\Delta E$	5.09	5.25	22.48	13.76	41.72	36.92	25.77	25.91
	$RSD$	0.05	0.14	0.24	0.20	0.02	0.45	0.08	0.06
L - MD	$\Delta E$	25.30	21.82	15.31	11.19	43.57	39.35	41.58	38.53
	$RSD$	0.09	0.09	0.23	0.05	0.02	0.03	0.15	0.11
L - D	$\Delta E$	40.98	36.22	25.40	21.20	40.78	38.23	60.24	52.68
	$RSD$	0.04	0.06	0.14	0.03	0.05	0.03	0.06	0.05
LM - M	$\Delta E$	4.32	2.54	4.15	8.71	34.72	33.75	12.76	14.12
	$RSD$	0.10	0.23	0.40	0.22	0.04	0.06	0.24	0.10
LM - MD	$\Delta E$	19.40	17.47	36.94	13.32	35.28	34.09	28.62	27.88
	$RSD$	0.11	0.10	0.07	0.06	0.04	0.05	0.24	0.12
L - D	$\Delta E$	35.42	32.20	11.66	16.90	31.60	31.09	47.68	42.48
	$RSD$	0.04	0.06	0.24	0.03	0.09	0.05	0.08	0.05
M - MD	$\Delta E$	22.96	16.79	37.07	18.32	9.98	8.48	16.02	14.11
	$RSD$	0.10	0.08	0.08	0.06	0.14	0.21	0.33	0.21
M - D	$\Delta E$	38.31	31.02	9.78	12.90	19.69	19.13	35.94	29.30
	$RSD$	0.04	0.06	0.13	0.03	0.09	0.56	0.09	0.09
MD - D	$\Delta E$	17.65	15.97	37.75	17.96	10.98	13.25	20.95	15.75
	$RSD$	0.10	0.11	0.09	0.06	0.29	0.08	0.24	0.22

All the obtained values of  $\Delta E$  were situated in the range of 2.5–60.2. Most of the  $\Delta E$  values (90%) obtained in relation to the BS reference were lower than the values obtained in relation to the WP reference. Only for one pair (B1: LM-M/BS) out of 80 analysed pairs was the  $\Delta E$  value lower than the threshold of 3.5. For thirteen pairs (BS and WP: B1 and Gr: L-LM, B1: L-M, B1: LM-M, Gr: LM-M, and Gr: M-MD, Br: L-LM/BS, and WP: B1: LM-M and Br: M-D),  $\Delta E$  values were lower than 10. For the remaining 67 pairs (84%), regardless of the reference,  $\Delta E$  values were higher than 10. The average value of  $\Delta E$  – irrespective of the colour and the shade and the reference used – was above 20 (nearly 6 times higher than the threshold value). The highest value of  $RSD$  was 0.45.

Summarizing, it could be stated that in this case,  $\Delta E$  values (difference in colour between shades) were sufficiently high, and so the variability between objects was significant. This confirms the visual observation that the analysed samples have a different colour.

#### 4. Summary and conclusions

The Vis-spectrum of pulp-coloured paper is influenced not only by the presence of colourants, but also by the following factors: the presence of colourless components and the surface morphology (arrangement of the pressed cellulose fibres and their different dye saturation). The number of colorants and the ratio of their concentrations determine band positions and their intensities.

The impact of the first factor is clearly visible below 420 nm on the spectra measured in relation to BS. The second factor affects  $\Delta E$  and  $RSD$  values. So colour measurements and their comparison are more reliable when BS is used as a reference.

Visually, the colour of pulp dyed paper is homogeneous, microscopically – nonhomogeneous. For all blue shades, two shades of brown (LM and D), two shades of green and two shades of yellow (L and LM), visual observation was confirmed by insignificant



within-object variability. Visually observed differences in colour among samples of different shades were confirmed by significant between-object variability for almost all analysed pairs of samples.

The possibility of differentiation between papers of different shades is important in the examination of questioned documents drawn up on this kind of substrate.

The examination and analysis of microscopically nonhomogeneous samples ought to be carried out with reference to the results of population studies for these kinds of samples.

## References

1. Adam, C. D., Sherratt, S. L., Zholobenko, V. L. (2008). Classification and individualization of black ballpoint pen inks using PCA of UV-Vis absorption spectra. *Forensic Science International*, 174, 16–25.
2. *ASTM standards on colour and appearance measurements* (1991). ASTM: Philadelphia.
3. Barrett, J. A., Siegel J. A., Goodpaster, J. V. (2010). Forensic discrimination of dyed hair colour: I, UV Visible Microspectrophotometry. *Journal of Forensic Sciences*, 55, 323–333.
4. Causin, V., Casamassima, R., Marega, C., Maida, P., Schiavone, S., Marigo, A., Villari, A. (2008). The discrimination potential of UV-Vis spectrophotometry, TLC, FTIR for the forensic analysis of black and blue ballpoint inks. *Journal of Forensic Sciences*, 53, 1468–1472.
5. Chamberlin, G. J., Chamberlin, D. G. (1980). Interpretation of colour measurements. (In) *Colour its measurement, computation and application*. London: Heyden & Son.
6. Harada, H. (1988). A rapid identification of black colour materials with specific reference to ballpoint ink and Indian ink. *Journal of Forensic Science Society*, 28, 167–177.
7. Hunt, R. W. G., Pointer, M. R. (2011). Relations between colour stimuli. (In) *Measuring colour*. Chichester: Wiley & Sons.
8. Kopchick, K. A., Bommarito, C. R. (2006). Colour analysis of apparently achromatic automotive paints by Vis MSP. *Journal of Forensic Sciences*, 51, 340–343.
9. Mazzella, W. D. (1999). Diode array micro spectrometry of colour ink-jet printers. *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 2, 65–73.
10. Nadal, M. E., Early, E. A. (2004). Colour measurements for pearlescent coatings. *Colour Research and Application*, 29, 38–42.
11. Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A., Narusz, M. (2009). Dye analysis of Shosoin in textiles using excitation-emission matrix fluorescence and UV-Vis reflectance spectroscopic techniques. *Analytical Chemistry*, 81, 5691–5698.
12. Przybysz, K. (1997). *Technologia celulozy i papieru*, t. 2. Warszawa: WSiP.
13. Roux, C., Novotny, M., Evans, I., Lennard, C. (1999). A study to investigate the evidential value of blue and black ballpoint pen inks in Australia, *Forensic Science International*, 101, 167–176.
14. Seipp, U. (1997). Applications of UV/Vis-MSP and microspectrofluorimetry in document examination. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 3, 14–40.
15. Thanasoulas, N. C., Parisis, N. A., Evmiridis, N. P. (2003). Multivariate chemometrics for the forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on their Vis spectra. *Forensic Science International*, 138, 75–84.
16. Trzcińska, B. M. (2010). Investigation into the possibility of identifying dyes in the pararosaniline derivatives group in violet – blue ballpoint pen inks by MSP in the visible range. *Problems of Forensic Sciences*, 83, 233–242.
17. Vaughn, M. R., Van Oorschot, R. A. H., Baidur-Hudson, S. (2009). A comparison of hair colour measurement by digital image analysis with reflective spectrophotometry. *Forensic Science International*, 183, 97–101.
18. Xu, Y., Wang, J., Yao, L. (2006). Dating the writing age, of black roller and gel inks by GC and UV-Vis spectrometer. *Forensic Science International*, 162, 140–143.
19. Zausznica, A. (2012). Matematyczny wyraz barwy. (In) *Nauka o barwie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
20. Zeichner, A., Glattstein, B. (1992). Some spectral observations regarding Vis transmission spectra of inks and an improved method for their discrimination by MSP. *Journal of Forensic Sciences*, 37, 738–749.
21. Zięba-Palus, J., Trzcińska, B. M. (2011). Establishing of chemical composition of printing inks. *Journal of Forensic Sciences*, 56, 819–821.
22. Zięba-Palus, J., Trzcińska, B. M. (2012). Comparing the colour of forensic traces. *Analytical Letters*, 45, 1333–1346.

---

### Corresponding author

Dr Beata Maria Trzcińska  
Instytut Ekspertyz Sądowych  
ul. Westerplatte 9  
PL 31-033 Kraków  
e-mail: btrzcinska@ies.krakow.pl

---

## BARWIONY PAPIER – CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA MIKROSPEKTROMETRYCZNY POMIAR W ŚWIETLE WIDZIALNYM (MSP-VIS)

### 1. Wstęp

W analizie porównawczej śladów określenie barwy jest istotnym elementem. Odgrywa ono również ważną rolę w sądowych badaniach dokumentów, ponieważ kolorowy druk i druk na barwnym papierze są obecnie bardzo rozpowszechnione. W badaniach autentyczności dokumentów istnieje zatem potrzeba określenia i porównania koloru zarówno materiału pisarskiego, jak i podłoża/papieru.

Masa papiernicza, oprócz półproduktu w postaci włókien celulozy, zawiera koagulanty, wypełniacze, kleje i inne chemiczne substancje, które nadają formowanej taśmie papierowej odpowiednie właściwości. Barwienie papieru prowadzi się, dodając barwniki (związki łatwo rozpuszczalne), rzadziej pigmenty (związki nierozpuszczalne lub bardzo trudno rozpuszczalne), do wilgotnej masy papierowej (Przybysz, 1997). Powierzchnię suchego papieru można także pokrywać odpowiednią farbą lub cienką warstwą kolorowego tworzywa sztucznego.

Barwa (wrażenie barwy) jest subiektywną reakcją oczu i mózgu na padające promieniowanie oświetlające obserwowany obiekt (G. J. Chamberlin, D. G. Chamberlin, 1980; Hunt, Pointer, 2011; Zausznica, 2012). Polichromatyczne promieniowanie jest absorbowane, rozpraszane lub odbijane. To, jaką barwę widzimy, zależy przede wszystkim od długości promieniowania odbitego przez obiekt. Skład chemiczny obiektu określa, w jakim stopniu poszczególne zakresy promieniowania elektromagnetycznego podlegają wymienionym procesom. Intensywność tych procesów jest zależna od fizycznych właściwości obiektu, takich jak grubość i wygląd powierzchni. Obiekty przezroczyste przepuszczają więcej promieniowania niż matowe, obiekty grubsze absorbują więcej niż cienkie; gładka powierzchnia odbija zwierciadlanie więcej niż rozprasza. Można zatem powiedzieć, że barwa obiektu jest zdeterminowana zarówno przez skład chemiczny, jak i przez morfologię (budowę, strukturę).

Każda barwa może być otrzymana przez łączenie/surowanie innych barw zwanych podstawowymi i przedstawiana jako punkt w przestrzeni barw (np. przestrzeń CIE-Lab) lub na płaszczyźnie – diagram chromatyczności (G. J. Chamberlin, D. G. Chamberlin, 1980; Zausznica, 2012). Subiektywizm postrzegania barwy jest eliminowany poprzez określenie współrzędnych barwy (odcień, nasycenie, jasność). Różnica między dwoma barwami jest określana liczbowo poprzez parametr  $\Delta E$ , który jest matematyczną odległością punktów reprezen-

tujących te barwy w przestrzeni. Przestrzeń CIE-Lab nie jest całkowicie jednoznaczna, co oznacza, że wizualnie postrzegana różnica barw nie jest odpowiednio reprezentowana przez wartość  $\Delta E$  (np. wizualnie różnicę postrzegamy jako znaczną, a  $\Delta E$  jest małą liczbą).

Jeżeli  $\Delta E$  jest niższa od ustalonego progu, barwę próbek określa się jako zgodną. Na podstawie badań populacyjnych (Hunt, Pointer, 2011; Zięba-Palus, Trzcińska, 2011) ustalono, że różnica barw:  $1 < \Delta E < 2$  postrzegana jest tylko przez wyszkolonego obserwatora; typowy obserwator zauważa różnicę barw:  $2 < \Delta E < 3,5$ . Stwierdzenia te są prawdziwe dla obiektów, które są jednorodne. Dla obiektów niejednorodnych granice te będą najprawdopodobniej inne i powinny być ustalane indywidualnie dla każdego rodzaju próbek. Jednym z czynników, od którego zależy wartość ustalonej granicy, jest morfologia/budowa próbki. Na przykład w analizie lakierów samochodowych typu „solid” wartość granicy zauważalnej różnicy barw została ustalona na poziomie 3,0 (*ASTM standards on colour and appearance measurements*, 1991). Współrzędne barwy i wartości  $\Delta E$  dla tego rodzaju próbek mogą być uzyskane z widm odbiciowych lakierów mierzonych dla powierzchni (ang. reflectance from surface – *RS*), przekroju poprzecznego (ang. reflectance from cross section – *RCS*), względnie z widm transmisyjnych (ang. transmittance – *T*).

Widma próbek matowych otrzymuje się najczęściej techniką odbiciową, natomiast próbek przezroczystych – techniką transmisyjną. Jedynie dla obiektów achromatycznych (białych i czarnych) nie uzyskuje się widm w zakresie światła widzialnego. W analizie małych próbek wykorzystuje się mikrospektrometrię (ang. microspectrometry – *MSP*), tj. połączenie mikroskopii optycznej i spektrometrii.

Począwszy od lat 70. ubiegłego wieku metoda mikrospektrometrii w zakresie światła widzialnego (ang. microspectrometry in visible region – *MSP-Vis*) była stosowana w naukach sądowych do określania koloru badanych substancji – związków chemicznych (Nakamura, Tanaka, Ogata, Narusz, 2009; Trzcińska, 2010), włókien i włosów (Barrett, Siegel, Goodpaster, 2010; Vaughn, Van Oorschot, Baidur-Hudson, 2009), samochodowych powłok lakierowych (Kopchick, Bommarito, 2006; Nadal, Early, 2004) oraz materiałów pisarskich (Mazzella, 1999; Zeichner, Glattstein, 1992). Analiza tych ostatnich pozwala nie tylko różnicować (Harada, 1988; Roux, Novotny, Evans, Lennard, 1999), ale przy zastosowaniu metod statystycznych także klasyfikować badane prób-

ki (Adam, Sherratt, Zholobenko, 2008). Były również czynione próby wykorzystania tej metody do określania wieku zapisu (Vaughn, Van Oorschot, Baidur-Hudson, 2009). Aby uzyskać dodatkowe (inne niż określenie barwy) informacje o analizowanej próbce, często są wykorzystywane odmienne metody, takie jak chromatografia gazowa (Gas Chromatography – GC) czy spektrometria w podczerwieni (Fourier Transform Infrared – FTIR); nie pomija się także chromatografii cienkowarstwowej (Thin Layer Chromatography – TLC), spektrometrii Ramana i mikrospektrometrii rentgenowskiej (Micro X-Ray Fluorescence –  $\mu$ -XRF; Causin i in., 2008; Roux, Novotny, Evans, Lennard, 1999; Zięba-Palus, Trzcńska, 2012).

Jak wspomniano, białe obiekty, takie jak biały papier względnie lakier samochodowy, nie są przedmiotem rutynowych badań. Uzyskane widma Vis nie dają bowiem informacji o obecnych w nich pigmentach, mogą jedynie informować o innych składnikach. Są nimi np. obecne w widmach poniżej 420 nm pasma pochodzące od wybielaczy optycznych (Roux, Novotny, Evans, Lennard, 1999).

Barwa niejednorodnych obiektów, takich jak barwiony w masie papier, może zmieniać się punktowo (w zależności od położenia). Wizualnie powierzchnia papieru jest jednorodna i gładka, jednakże obraz mikroskopowy (powiększenie 100 $\times$ ) ujawnia pojedyncze sprasowane, krzyżujące się włókna celulozowe. Jeżeli papier barwiony jest w masie, pojedyncze włókna różnią się stopniem wybarwienia; gdzieś tam mogą być nawet widoczne mikroziarna pigmentu/barwnika. Powoduje to, że w różnych punktach barwa oceniana mikroskopowo jest odmienna. W ogólnodostępnej literaturze brak jest publikacji dotyczących pomiaru lub porównywania barwy obiektów niejednorodnych.

Pomiary w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (Ultraviolet and Visible – UV-Vis) wymagają stosowania jako referencji wzorca bieli. Jeżeli prowadzone są badania porównawcze i wartości liczbowe mają drugorzędne znaczenie, standard nie musi być wykorzystywany. Referencja powinna mieć wtedy cechy zbliżone do materiału poddawanego badaniom; w badaniach lakierów samochodowych można wykorzystywać biały lakier, a biały papier – w badaniach kolorowych papierów i w badaniach materiałów pisarskich obecnych na dokumentach sporządzanych na białym papierze. Jeżeli materiał pisarski znajduje się na barwnym papierze, biały papier nie jest najlepszą referencją. Lepszą referencją wydaje się wówczas siarczan baru, gdyż powierzchnia obu materiałów jest matowa. Materiały te różnią się jednak składem chemicznym. Papier stanowi materiał wieloskładnikowy, siarczan baru to związek chemiczny. Widma mierzone względem tych dwóch referencji nie muszą być zatem identyczne/zgodne. Badania porównawcze papierów barwionych, różniących się odcieniem, powinny być zatem poprzedzone wyborem odpowiedniej referencji.

Celem prowadzonych badań było oszacowanie możliwości różnicowania niejednorodnych materiałów na przykładzie barwionego w masie papieru. Badania prowadzono metodą mikrospektrometrii w zakresie widzialnym MSP-Vis, stosując technikę odbiciową. Podjęto także próbę oceny przydatności dwóch referencji, tj. kartki białego papieru i siarczany baru.

## 2. Materiał i metoda

Przedmiotem badań był barwiony w masie papier do drukowania (A4/80g/m<sup>2</sup>) dostępny na polskim rynku w czterech kolorach: niebieskim (blue – Bl), brązowym (brown – Br), zielonym (green – Gr) i żółtym (yellow – Ye). Z każdego koloru, na potrzeby tych badań, wytypowano po pięć odcieni oznaczonych jako: jasny (light – L), średniojasny (little-medium – LM), średni (medium – M), średniociemny (medium-dark – MD) i ciemny (dark – D), gdyż nie dysponowano żadnymi informacjami dotyczącymi parametrów barwy odnośnie do składu badanych papierów.

Pomiary prowadzono techniką odbiciową mikrospektrometrii w zakresie światła widzialnego (Microspectrometry in Visible Region – MSP-Vis), stosując jako referencje siarczany baru (barium sulfate – BS) – jeden ze stosowanych standardów bieli i kartkę białego papieru (white paper – WP). Ocenę wizualną prowadzono, wykorzystując 100-krotne powiększenie, widma mierzono w zakresie 380–780 nm z powierzchni ok. 100  $\mu$ m<sup>2</sup>. Do pomiarów wybierano miejsca o zbliżonej morfologii powierzchni, tzn. podobnie wybarwione i ułożone włókna celulozy.

W badaniach użyto zestawu pomiarowego składający się z: mikroskopu optycznego Axioplan 2 (C. Zeiss, Niemcy), halogenowej lampy HL 1100, kamery cyfrowej i spektrometru z detektorem w postaci szeregu diod (DAD – 1024 diody, J & M TIDAS, Niemcy). Realizację pomiarów umożliwiają dwa programy komputerowe: jeden z nich obsługuje czynności związane z obserwacją mikroskopową (TIDASCOPE), drugi – pomiary widm i operacje matematyczne uzyskanych danych (J & M Spectralys 1.81). Pomiary prowadzono w 10 miejscach na losowo wybranym fragmencie kartki, trwale przytwierdzonej do podstawowego szkiełka mikroskopowego. W otrzymanych widmach położenia maksimów znajdowano, analizując zapis widma w postaci danych XY.

Obliczano współrzędne barwy  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , (model CIE-Lab) i na ich podstawie parametr określającego różnicę barw. Korzystano z następującego wzoru:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2},$$

gdzie  $L_1^*$ ,  $a_1^*$ ,  $b_1^*$ ,  $L_2^*$ ,  $a_2^*$ ,  $b_2^*$  to współrzędne barwy odpowiednio dla próbki 1 i 2. Dla uzyskanych danych poli-

czono względne odchylenie standardowe  $RSD$ . Wartości parametru  $\Delta E$  obliczono dla:

- różnych miejsc tej samej kartki papieru (zmiennosc wewnątrzobiektoowa);
- kartek o różnych odcieniach w obrębie danej barwy (zmiennosc zewnątrzobiektoowa).

Widma mierzono względem obu referencji.

### 3. Wyniki i dyskusja

Widma mierzone względem siarczanu baru są bardziej powtarzalne niż mierzone względem kartki białego papieru. Widma niebieskich, brązowych, zielonych i żółtych kartek różniły się położeniami pasm. W zależności od odcienia i użytej referencji położenia pasm dla każdego koloru różniły się o  $\pm 5$  nm. Najmniejsze różnice zaobserwowano w grupie kartek zielonych. Rysunek 1 przedstawia uśrednione widma najciemniejszych odcieni (D) zmierzone względem siarczanu baru.

Widmo barwionego papieru jest widmem złożonym, pasma pochodzą przede wszystkim od barwnych składników (pigmenty/barwniki), niekiedy również od składników niebarwnych. Zatem korelacja pomiędzy położeniem pasm a barwą kartki nie jest dana wprost. Informacje o barwie kartek i zakresach promieniowania przedstawiono w tabeli 1. Dane te potwierdzają, że położenia ani maksimów, ani minimów, nie wskazują bezpośrednio koloru badanego obiektu. Położenia pasm odpowiadają przede wszystkim zakresowi absorbowanego promieniowania. Jest to bardziej wyraźne dla kartek niebieskich i zielonych niż dla żółtych i brązowych.

#### 3.1 Wpływ niebarwnych składników papieru i referencji

Widma barwnych kartek mierzone względem BS i WP różnią się istotnie w zakresie 380–420 nm i nieznacznie powyżej 420 nm (rysunek 2). Przyczyną jest absorpcja promieniowania UV pochodząca od niebarwnych składników, najprawdopodobniej wybielaczy optycznych. Różnice te powodują, że obliczone współrzędne barwy są różne i w konsekwencji barwa próbek mierzonej względem każdej z referencji jest inna, co obrazują dane zawarte w tabeli 2. Wartości parametru  $\Delta E$  mieszczą się w zakresie 12–32, a  $RSD$  w zakresie 0.05–0.4. Względnie wysokie wartości parametru  $RSD$  są prawdopodobnie spowodowane takimi czynnikami, jak morfologia powierzchni i nierównomierne wybarwienie włókien celulozowych.

Brak danych dotyczących wyznaczenia i różnicowania barwy materiałów niejednorodnych spowodował, że w badaniach przyjęto, podobnie jak dla obiektów jednorodnych, wartość graniczną pozwalającą rozróżnić barwę jako 3,5. Uzyskana średnia wartość  $\Delta E$  była jednak

prawie 5 razy większa. Można więc stwierdzić, że różnice te są istotne, a referencja jest ważnym czynnikiem mającym wpływ na pomiar barwy tego rodzaju próbek.

Widma różnych odcieni niezależnie od referencji (w obrębie danej barwy) mają podobny kształt, lecz niekiedy drobne różnice są widoczne. Mogą być one spowodowane obecnością innego barwnika (z tej samej grupy związków), względnie innego stosunku stężeń tych samych barwników. Intensywność pasm różni widma poszczególnych odcieni.

#### 3.2 Zmienność wewnątrzobiektoowa (wpływ morfologii)

Aby ocenić zmienność wewnątrzobiektoową, by móc uznać badane próbki jako jednorodne, również posłużono się wartościami  $\Delta E$  (obliczonymi dla barwy zmierzonej w różnych punktach na powierzchni tej samej kartki). Współrzędne barwy ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ ), wartości  $\Delta E$  oraz błąd pomiarowy ( $RSD$ ) dla każdego odcienia i obu referencji przedstawiono w tabeli 3. Analizując te dane, można stwierdzić, że wszystkie obliczone wartości mierzone względem różnych referencji różnią się. Dla referencji, jaką jest BS, wartości te były na ogół niższe niż dla WP. Jeżeli odcień zmienia się na ciemniejszy ( $L \rightarrow D$ ), wartości współrzędnej  $L^*$  określającej jasność zmniejszają się (jak należało się spodziewać). Niezależnie od zastosowanej referencji, wartości współrzędnej  $a^*$  malały dla zielonych odcieni dla pozostałych były zmienne. Bez względu na użytą referencję, wartości współrzędnej  $b^*$  malały dla niebieskich odcieni, dla żółtych rosły, a dla pozostałych były zmienne. Wartości współrzędnej  $a^*$  dla żółtych odcieni i współrzędnej  $b^*$  dla brązowych i zielonych odcieni zmieniły się dla obu referencji w ten sam sposób, ale dla każdego z tych kolorów inaczej. Wykres chromatyczności z naniesionymi wartościami błędów dla żółtych kartek i obu referencji przedstawiono na rysunku 3.

Wszystkie obliczone wartości  $\Delta E < 3,5$  uzyskano jedynie dla kartek niebieskich. Dla pozostałych kolorów (brąz, zielony i żółty) co najmniej jedna wartość  $\Delta E$  była wyższa niż 3,5 i zależała od zastosowanej referencji. Wartość  $\Delta E > 3,5$  uzyskana dla jednej referencji nie oznaczała, że dla drugiej referencji wartość ta również była wyższa niż wartość graniczna. Podsumowując, wszystkie niebieskie odcienie oraz Br-LM, Gr-L, Gr-LM i Ye-L mogą być uznane za jednorodne. Dla tych bowiem próbek, niezależnie od referencji, wartości  $\Delta E$  nie przekraczały 3,5 (zmiennosc wewnątrzobiektoowa jest nieistotna). Dla żółtych kartek błąd pomiarowy był największy (średnia wartość  $RSD_{WP} = 0,53$ ;  $RSD_{BS} = 0,49$ ). Dla niebieskich kartek wartości te wynosiły odpowiednio:  $RSD_{WP} = 0,45$  i  $RSD_{BS} = 0,4$ ; dla brązowych  $RSD_{WP} = 0,46$  i  $RSD_{BS} = 0,42$ ; dla zielonych  $RSD_{WP} = 0,46$  i  $RSD_{BS} = 0,43$ . Stosunkowo wysokie wartości  $RSD$  mogą wskazywać, że różna zdolność związków barwnych do wybarwienia włókien

celulozy jest czynnikiem decydującym o jednorodności barwy danej kartki. Wyższe wartości  $RSD$  dla pomiarów względem WP mogą być związane z morfologią powierzchni. Widoczne w polu pomiarowym powierzchnie próbek i referencji różnią się bowiem liczbą i ułożeniem włókien celulozy. Zatem BS wydaje się lepszą referencją niż kartka białego papieru. Aby jednoznacznie wypowiedzieć się, czy analizowane kartki są jednorodne czy nie, graniczna wartość  $\Delta E$  dla próbek niejednorodnych pod względem składu chemicznego i morfologii powinna być ustalona w wyniku odpowiednich badań populacyjnych.

Mimo że wartość graniczna  $\Delta E$  została przyjęta arbitralnie (3,5), więcej niż połowa (67,5%) uzyskanych wartości  $\Delta E$  była niższa od tej granicy. Można więc przyjąć, że obecność pojedynczych sprasowanych włókien celulozy o niejednakowym wybarwieniu (morfologia powierzchni) nie oznacza, że barwa będzie niejednorodna. Wartość parametru określającego różnicę barw ( $\Delta E$ ) poniżej wartości granicznej oznacza, że zmienność wewnątrzobiektoowa jest nieistotna. Barwę większości próbek można zatem uznać za jednorodną niezależnie od miejsca na powierzchni kartki. Uprawnione jest więc porównywanie, mierzonej względem obu referencji, barwy tej samej próbki (tabela 2), jak i barwy papierów różniących się odcieniem (tabela 4).

### 3.3 Zmienność międzyobiektoowa

Wartości  $\Delta E$  i  $RSD$  odpowiadające porównaniu odcieni danej barwy zestawiono w tabeli 4. Ponieważ barwa analizowanych odcieni była coraz to ciemniejsza, różnice barwy pomiędzy odcieniem L i kolejnymi (LM, M, MD i D) stawały się wizualnie coraz większe. Odpowiadające im wartości  $\Delta E$  powinny zatem również rosnąć. Założenie to zostało całkowicie potwierdzone dla par utworzonych z żółtych odcieni. Dla niebieskich odcieni założenie to nie zostało potwierdzone dla pary L-M (wartość  $\Delta E$  niższa niż dla pary L-LM). Dla brązowych i zielonych odcieni brak było jakiegokolwiek regularności. Wy tłumaczeniem może być niejednoznaczność przestrzeni CIE-Lab lub skład barwnikowy. Jeżeli barwa jest konsekwencją stężenia tylko jednego związku barwnego, regularność powinna być obserwowana. Jeżeli więcej niż jednego, na wartości  $\Delta E$  wpływa ich stosunek stężeń. Zielona, niebieska i żółta barwa obecne są zarówno w świetle widzialnym, jak i jako pigmenty w przyrodzie. Tak więc, aby zabarwić papier, wystarczy użyć jednego pigmentu/barwnika. Można jednak daną barwę otrzymać w wyniku mieszania innych składników, zgodnie z teorią barw. Barwa brązowa jest nieobecna w świetle widzialnym i bardzo rzadko obecna jako pigment/barwnik w przyrodzie. Tak więc barwiąc papier na brązowo, musi się użyć mieszaniny pigmentów/barwników.

Wszystkie uzyskane wartości  $\Delta E$  mieściły się w zakresie 2,5–60,2. Większość wartości  $\Delta E$  (90%) uzyska-

nych z pomiarów BS była niższa niż odpowiadające im wartości uzyskane z pomiarów WP. Tylko dla jednej z 80 analizowanych par (BI: LM-M/BS) wartość  $\Delta E$  była niższa niż przyjęta wartość graniczna (3,5). Dla 13 par wartości  $\Delta E$  były niższe niż 10. Dla pozostałych 67 par (84%), niezależnie od referencji, wartości  $\Delta E$  były wyższe niż 10. Średnia obliczona wartość  $\Delta E$ , niezależnie od barwy, odcienia i referencji wynosiła ponad 20 (była prawie 6 razy większa niż wartość graniczna). Najwyższa wartość  $RSD$  wynosiła 0,45.

Podsumowując, można zatem stwierdzić, że tym razem wartości parametru  $\Delta E$  (różnica barw pomiędzy odcieniami) jest wystarczająco wysoka, a więc zmienność międzyobiektoowa jest istotna, co potwierdza obserwację wizualną, iż badane próbki różnią się barwą.

## 4. Podsumowanie

Na przebieg widma w zakresie widzialnym barwionego w masie papieru, oprócz związków barwnych, mają również wpływ takie czynniki, jak składniki niebarwne i morfologia powierzchni (ułożenie sprasowanych nierównomiernie wybarwionych włókien celulozowych). Liczba związków barwnych i ich stosunek stężeń decyduje zarówno o położeniu pasm, jak i intensywności. Przebieg widma zależy również od zastosowanej referencji.

Wpływ pierwszego czynnika jest wyraźnie widoczny poniżej 420 nm na widmach mierzonych względem BS. Drugi oddziałuje przede wszystkim na wartości  $\Delta E$  i  $RSD$ . Tak więc pomiar barwy i jej porównywanie jest bardziej wiarygodne, gdy referencję stanowi siarczan baru.

Wizualnie barwa papieru barwionego w masie jest jednorodna, mikroskopowo – niejednorodna. Dla wszystkich niebieskich odcieni, dwóch odcieni brązowych (LM i D) oraz dwóch odcieni zielonych i żółtych (L i LM) ocenę wizualną potwierdziła nieistotna zmienność wewnątrzobiektoowa. Widoczna makroskopowo różnica barw pomiędzy poszczególnymi odcieniami została potwierdzona istotną zmiennością międzyobiektoową dla prawie wszystkich analizowanych par próbek.

Możliwość różnicowania papierów o różnych odcieniach ma znaczenie dla badań autentyczności dokumentów sporządzonych na barwnych podłożach.

Badanie obiektów mikroskopowo niejednorodnych powinno być oparte na wynikach badań populacyjnych dla tego rodzaju obiektów.