



DISCRIMINATING AMONG POWDER TONERS OF THE SAME COLOUR BY THE USE OF SPECTROSCOPIC METHODS

Beata M. TRZCIŃSKA

Institute of Forensic Research, Kraków, Poland

Abstract

Toners are one of the materials used to create printed and copied text. In the present research, four toners (Cyan, Magenta, Yellow and Black) applied in 8 models of devices were studied. The aim of this study was to check whether and how the application of 3 different spectrometric methods (Raman, infrared and visible range) increases the scope for discrimination between toners originating from various devices. The main components of the toner binder were identified (IR spectrometry) in all the analysed samples, whereas identification of the main pigments (Raman spectrometry) was successful for all Cyan and Black toners. It was ascertained that IR spectra have the highest discrimination power; however, application of all three methods to toner examination contributed to increasing the number of distinguished pairs. The proposed methodology can be directly applied in document examination performed for criminalistic purposes.

Key words

Toner; Colour; Spectrometry: Raman, IR, Vis; Classification; Discrimination.

Received 22 June 2015; accepted 11 September 2015

1. Introduction

Nowadays handwriting is gradually being phased out by printing devices; on most documents, only the signature is hand-executed. Monochromatic printers (black print) are usually used in offices; however, among commercially available printers, there are also colour devices.

The subtractive theory of colour is used for practical applications as well as for describing the colour of materials. This theory is a variant of the additive colour theory used in optics, in which the sum of primary colours (Red, Green, Blue) gives achromatic white. The subtractive theory, described by, among others, Zausznica (2012), is applied mainly in pigment or dye mixing as well as in colour printing techniques. This theory is based on the primary colour set (Cyan, Magenta, and Yellow), which when added together give achromatic black. However, mixing these three col-

ours in order to obtain black print is uneconomical – e.g. see descriptions of colour devices functioning on the internet¹. Therefore, colour printer devices use four (C, M, Y and K) toner cartridges instead of three. The fourth cartridge contains black toner.

An advantage of powder toners is their solid state. They do not contain a solvent, which means that toners do not dry and do not undergo age-related changes – especially ones that are detectable a short time after printing. Although the composition of toners and their properties as well as production methods are patented, some basic information about them can be found even in generally accessible sources on the internet². A “record” is created when toners become deposited on a surface, which is usually paper. Therefore paper

¹ *W jaki sposób działa kolorowa drukarka laserowa.* <http://www.taniedrukowanie.kalisz.pl>. Accessed: 2015.05.05.

² *Historia druku laserowego i rodzaje tonerów.* <http://www.instrukcje-kl.pl>. Accessed: 2015.05.05.

should also have appropriate properties (Frost, Dwyer, 2001).

Technological progress means that the chemical composition of toners as well as their properties often change. Access to such information is important, especially when toners are used for criminalistic purposes (Merrill et al., 2003).

One avenue of research concerning toners is the differentiation of toners originating from toner cartridges used in various printer models (basic study) or originating from print-outs (application study). This kind of study was performed more than ten years ago by, amongst others, Mizrachi (Mizrachi, Aizenshtat, Levy, Elkayam, 1998). Chemical composition (main components) and chosen physicochemical properties (e.g. colour) are features that differentiate toners. Such information can be obtained from toner analysis performed with the use of various methods, e.g. optical and spectrometric ones (de Koeijer, de Moel, 2001; Szykowska, Czerski, Paryjczak, Parczewski, 2010).

Pigments, binder, additives and sometimes particles with magnetic properties are the main components of the toner. Infrared spectrometry (IR) allows us to establish the polymer composition (Assis, Barbosa, Nabais, Custodio, Tropecelo, 2012; Trzcińska, 2006a); Raman spectrometry (RS) is used for pigment determination (Udriștioiu, Bunaciu, Aboul-Enein, Tănase, 2009), while X-ray spectrometry (XRF, SEM/EDX) delivers information about the elemental composition of toners (Trzcińska, 2006b). Spectrometry in the visible range (MSP-Vis) characterizes a colour by a number. The colour is represented as a point located in space or on a plane (chromatic diagram; Hunt, Pointer, 2011). Optical methods describe a toner's grain size and the morphology of the grains as well as how they were deposited onto the print-out. Chromatographic methods can also be applied in the examination of toners. Inverse gas chromatography is used for surface energy determination of the toner's grains (Segeren, Wouters, Bos, Van den Berg, Vancso, 2002). Thin layer chromatograms developed in two systems allow not only differentiation (in terms of pigment composition and binder) of toners originating from various printers, but sometimes also allow batch-to-batch toner differentiation (Thakur, Jasuja, Singla, 2004).

Esters (acrylates, methacrylates and phthalates) are among organic compounds which are applied in toners as a medium (binder), and they may be modified with the use of hydrocarbons (styrene, ethylene) as well as other compounds such as bisphenol A (Totty, 1989). Pigments are mainly used for colouring, due to the fact that, in comparison to dyes, they guarantee better

coverage and colour durability. In black toners, amorphous carbon – Pigment Black PBk 6/7 – is usually present as the only pigment. However, sporadically, violet pigments are also used as additives (*Color index names*, 2015). In Cyan toners, three main pigments are applied: one from the triarylmethane group (Pigment Blue – PB 1) and two from the copper phthalocyanine group (chlorinated – PG 7 and unchlorinated – PB 15). For Magenta, azo compounds are used, such as Pigment Red – PR 2, 3, 5–7, 23 and 146. The widest diversity is observed in yellow toners, in which azo compounds with: one azo group (Pigment Yellow – PY 74, 97, 111, 120 and 191), two azo groups (PY 12–15, 17, 62, 93–95, 127–129, 168, 174, 176, and 180), and others – PY 83, 109, 110, and 147 (Thyes, Sosnovsky, 1997) – are found. Apart from binder and pigments, magnetite can also be found. This compound is responsible for the magnetic properties of toners.

In order to obtain a better quality printout, the size of the toner grain is decreased. However, a technical process consisting in grinding the toner granules to create smaller and smaller grains, turned out to be ineffective. It has been superseded by chemical methods based on the creation of aggregates from individual particles of particular components. Therefore, micro methods should be applied to analysis of toner grain. Micro methods are combined techniques in which the methodology is combined with microscopy. Such methods allow investigation of trace amounts of material. This group also includes the combined techniques applied in the present study – encompassing microscopy and spectrometry: infrared, visible range and Raman.

As already mentioned, the chemical composition of toner which is applied in a particular printer model is protected by patent. Therefore, for economic reasons, apart from original toners recommended by producers, so-called substitutes are also available on the market, i.e., powders used to fill up empty toner cartridges. Substitutes can vary from original toners in terms of chemical composition, but they should have similar physical properties to the original so that print-outs created using the substitute should have a similar quality to print-outs printed using the original toner.

Monochrome printers are equipped with only one cartridge, usually containing black toner, while in multicolour printers, there can be 4 or sometimes even 6 cartridge containers with toners of different colours. Therefore, only black toner grains are present on print-outs originating from monochrome printers. Thus, black print-outs originating from monochrome printers can be differentiated based on: the type of toner (whether it is a toner containing iron compounds or

not), the type of binder and pigment. On the other hand, on black print-outs originating from colour printers, additional grains of other colours are observed. These grains are not normally visible to the naked eye. The question arises as to whether analysis of colour grains not only black grains could provide additional information which would allow better differentiation of toners originating from various printers. It should also be mentioned that the chemical composition of toner in a cartridge and on paper (print-out) is the same, due to the fact that process of bonding of the toner with the surface is based on pressure and/or elevated temperature which melts the grains, and not on a chemical reaction.

The aim of the present study was to establish if analysis of colour toners by the use of three spectrometric methods would allow us to distinguish toners originating from different printers. In the case of print-out analysis (e.g. documents whose authenticity is the subject of a forensic investigation), it is necessary to use so-called micro-methods, i.e., methods in which the applied equipment is combined with a microscope. Toners were differentiated based on the binder type, the type of pigment and the colour. This information was obtained using spectrometric measurements (Raman, infrared and visible range spectrometry).

2. Materials and methods

2.1 Material

Print-outs obtained from 8 colour printers were examined. The labelling of selected samples is shown in Table 1.

Table 1
Materials selected for examination

| No. | Model | Labelled |
|-----|----------------------------|----------|
| 1 | Hewlett-Packard 1025 | HP 102 |
| 2 | Hewlett-Packard 1312 | HP 131 |
| 3 | Hewlett-Packard 276 | HP 276 |
| 4 | Konica Minolta Bizhub C350 | KM 350 |
| 5 | Konica Minolta Bizhub C353 | KM 353 |
| 6 | Konica Minolta Bizhub C650 | KM 650 |
| 7 | Ricoh 105 (toner type) | R 105 |
| 8 | Ricoh 245 (toner type) | R 245 |

Two print-outs were obtained from each printer (the same printer cartridge was used each time). The

subject of analysis was an isolated toner grain (i.e., the toner grain did not have contact with other grains) of a given colour. For each of the applied methods, three grains of the same colour originating from a selected print-out were analysed. Each particular toner grain was analysed by only one method. Grains selected for analysis with the use of Raman spectrometry as well as spectrometry in the visible range were searched for on print-out fragments attached to a basic microscopic slide. For each of above mentioned methods, a separate piece of print-out was prepared. Grains selected for IR measurements were located on other parts of the print-out. The analysed toner grains originated from various places on the print-out.

2.2 Raman spectrometry

Raman measurements were performed using a Renishaw inVia Raman Microscope equipped with a Leica DM 2500M Microscope (Leica N Plan 50 ×, N.A. 0.75 objective) and a spectrometer with a CCD camera used as a detector, and three excitation laser sources: argon ion with 514 nm laser wavelength (input laser power 30 mW), helium-neon with 633 nm wavelength (input laser power 150 mW) and a near-infrared laser – 785 nm (input laser power 300 mW). Measurements were recorded in the range: 200–2000 cm⁻¹. Measurements as well as data treatment were carried out using Wire 3.2 software. Print-out fragments were prepared on a basic glass slide and then put in a Raman chamber. Spectra were measured in reflection mode, with the use of 5 accumulations, and a (mathematically) average spectrum constituted a single measurement. Six measurements/spectra were recorded for each toner: (3 grains × 2 print-outs). The applied laser power depended on the selected laser wavelength as well as the toner colour. The laser power was selected in such a way as to obtain the best signal to noise ratio (Table 2).

Table 2
Raman spectrometry – laser power

| λ [nm] | Applied laser power [%] for a particular colour | | | |
|----------------|---|-----|-----|-----|
| | C | M | Y | K |
| 514 | 5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 633 | 5 | 0.5 | 0.1 | 0.5 |
| 785 | 1 | 1 | 10 | 0.5 |

2.3 Infrared spectrometry

Spectra were recorded using a BIO-RAD (USA) FTS40A spectrometer equipped with a ceramic source and a nitrogen cooled MCT detector. The spectrometer was coupled with a UMA 500 microscope (objective 15×). Digilab WinIR Pro 3.3 software was used for measurement and data treatment. Spectra were measured in the range of 600–3800 cm^{-1} by the transmission technique (KBr was used as reference material). Toner grains were placed on a KBr window (grains were transferred from the print-out with the use of a scalpel and then crushed on the KBr window to obtain transparency), which was then placed under a microscope. A single measurement was comprised of 32 average spectra obtained from the same place (the same grain). The number of recorded measurements/spectra for toner grains of a selected colour was, as previously, equal to 6.

2.4 Spectrometry in the visible range

Spectral measurements were performed using an Axioplan 2 microscope produced by Zeiss Jena, equipped with an Epiplan 20 ×, N.A. 0.50 objective, and a J & M Tidas spectrometer with a diode array detector (DAD). A HAL 100 halogen lamp was used as an excitation source. An image obtained with a Sony AA-P700 camera was processed by Tidascop software, while the sample measurement as well as data treatment was performed using the Spectralys 1.82 program. Spectra were measured in reflection mode in the range of 380–780 nm. A BaSO_4 tablet was used as reference material. Spectra were recorded for 3 grains of Cyan, Magenta and Yellow colour obtained from each print-out (6 spectra in total were recorded). Each time a spectrum was obtained by the mathematical averaging of 5 accumulations performed in an integration time equalling 350 ms.

The objective magnification applied in all three methods was 10 ×.

3. Results and discussion

3.1 Raman spectrometry

It was established that bands present in Raman spectra originate above all from the main pigment responsible for the toner's colour. In some cases, Raman spectra also delivered information about the toner's binder component, such as styrene, or about the main component of paper, namely cellulose. Bands associ-

ated with cellulose could be visible due to the fact that exciting radiation can interact not only with external surface of a sample, i.e. the toner covering the paper, but also with the paper on which the toner grain is deposited. Such a situation takes place when the toner layer covering the paper is relatively thin.

In the present study, Raman spectra that were suitable for interpretation (although sometimes of weak intensity) were obtained only when a 785 nm laser was used for excitation (good spectra for all analysed samples). Informative Raman spectra were only obtained for all analysed samples of cyan toners regardless of the applied excitation source, i.e., spectra were obtained for both 514 nm and 633 nm laser wavelength.

Identification of pigments present in the analysed toners was performed by comparison of the Raman spectrum obtained for a particular sample with the spectrum recorded for reference material. The position of bands (excluding bands originating from styrene – the binder component, and cellulose – the paper component) as well as the relative intensity of the selected bands and the appearance of background line were studied. The presence of styrene bands was significant for (possible) confirmation of the type of binder identified during analysis of IR spectra.

Characteristic bands of pigments as well as bands associated with polystyrene and cellulose are shown in Table 3.

Table 3
Raman spectra – characteristic bands

| Pigment/constituent | Band position [cm^{-1}] |
|----------------------------|--|
| PB15 (phthalocyanine blue) | 483, 680, 749, 955, 1145, 1342, 1452, 1533 |
| PR 57 (lithol rubine) | 494, 516, 742, 961, 1127, 1181, 1228, 1263, 1365, 1490, 1601 |
| PR 146 (permanent carmine) | 957, 1219, 1317, 1363, 1428, 1508, 1583 |
| PY 74 (permanent yellow) | 803, 1090, 1265, 1328, 1354, 1594 |
| PBk 6/7 (carbon) | 1319, 1591 |
| Polystyrene | 620, 1000, 1030 |
| Cellulose | 1090, 1123 |

Toners were grouped based on the pigment type. Obtained results are shown in Table 4 as well as in Figures 1–3.

Cyan toners could not be differentiated due to the fact that all samples of toners of this colour contained the same pigment – copper phthalocyanine PB 15 (Figure 1). Spectra obtained for all samples were similar. Also, all black toners contained the same pigment,

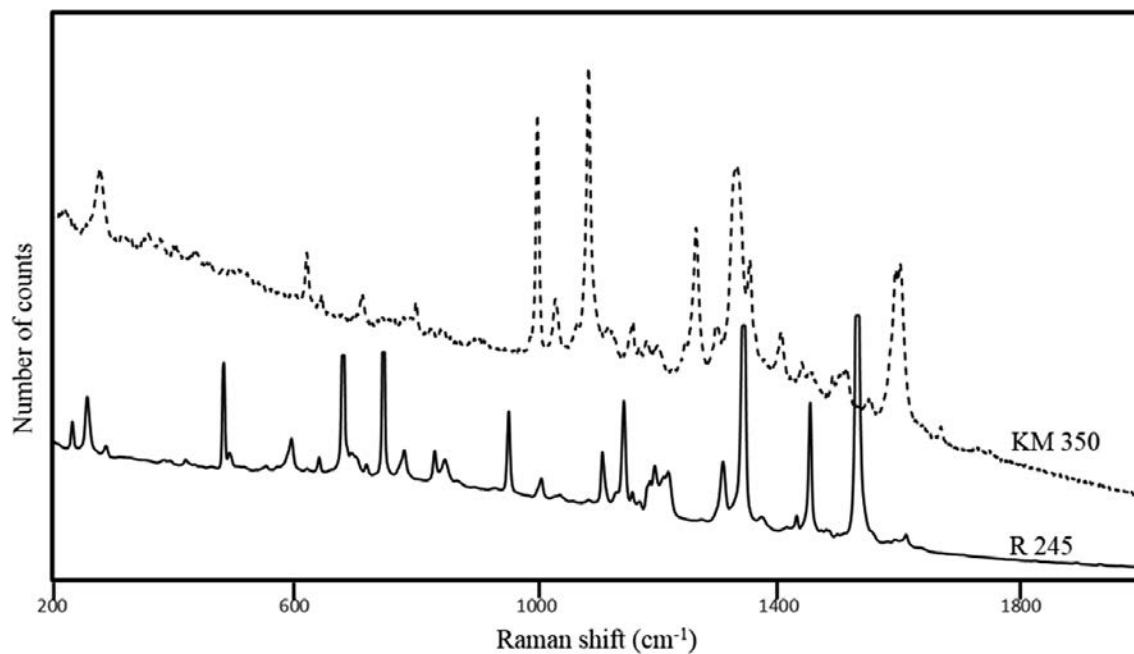


Fig. 1. Examples of Raman spectra recorded for toners: cyan (printer HP 102) and yellow (printer KM 350), which are consistent with PB 15 and PY 74 spectra respectively.

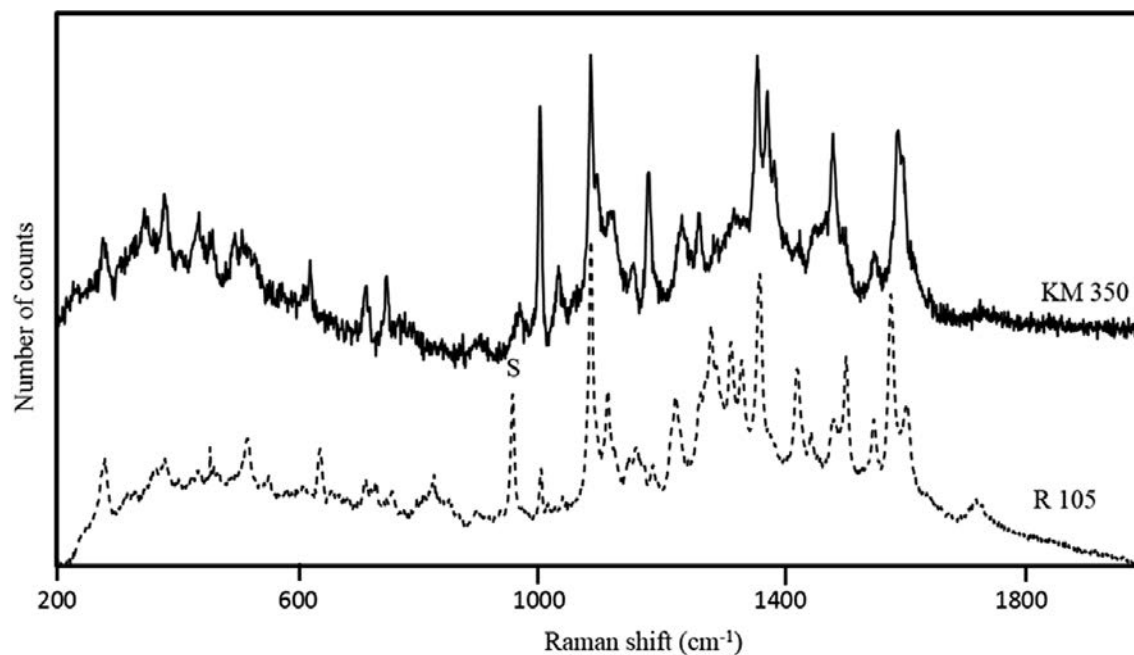


Fig. 2. Examples of Raman spectra recorded for magenta toners from R 105 and KM 350 printers, which are consistent with spectra of pigments PR 146 and PR 57, respectively.

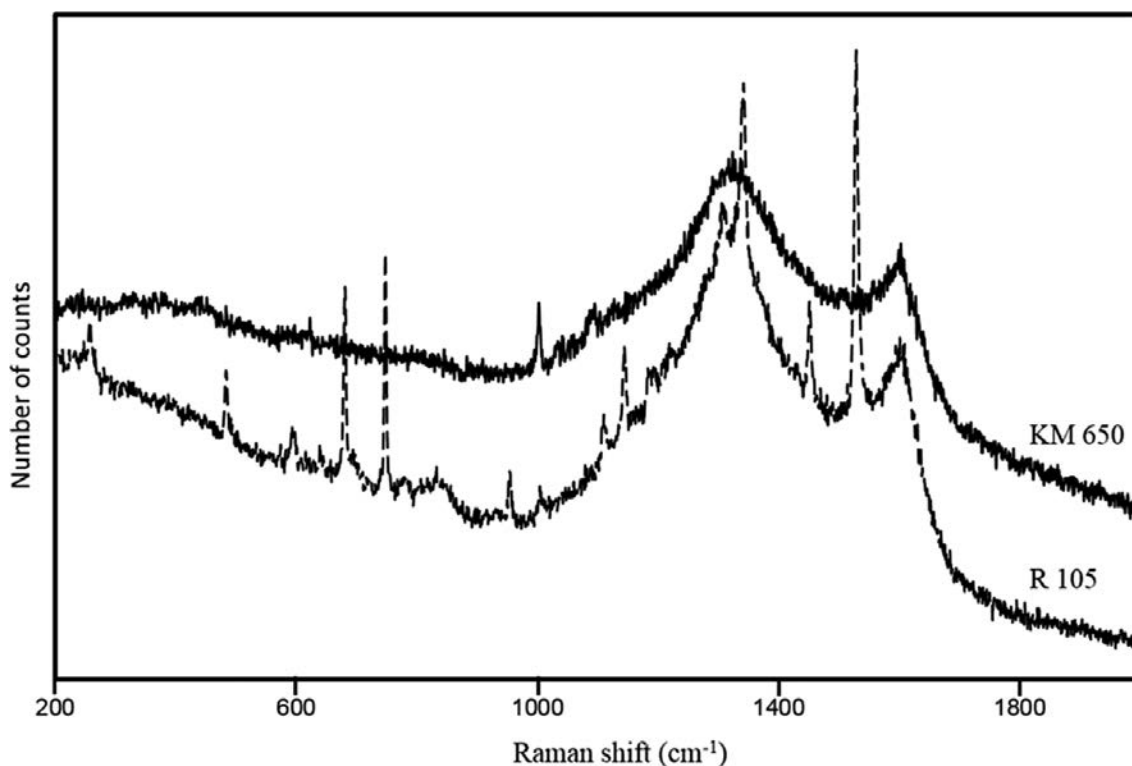


Fig. 3. Examples of Raman spectra of Magenta toners from R 105 and KM 650 printers, which are consistent with spectra of pigments PBk 6/7 and PBk6/7 with PB 15 respectively.

Table 4
Classification of toners based on Raman spectra (785 nm)

| Colour | Group | Printer | Pigment |
|---------|-------|--|-----------------|
| Cyan | 1 | HP102, HP131, HP276, KM350, KM353, KM650, R105, R245 | PB 15 |
| Yellow | 1.1 | KM350 | PY 74 |
| | 1.2 | R245, KM650 | |
| Magenta | 1.1 | KM350, KM650 | PR 57 |
| | 1.2 | R245 | |
| | 2.1 | R105, KM353 | PR 146 |
| | 2.2 | HP1025, HP1312, HP276 | |
| Black | 1 | OKI, R245, HP1025, HP1312, HP276, KM350, KM353, KM650, OTI | PBk 6/7 |
| | 2 | R105 | PBk 6/7 + PB 15 |

i.e. amorphous carbon – PBk 6/7. However, among toners of this colour, one toner, namely R105, could be distinguished from the others due to the fact that it contained two pigments: amorphous carbon and copper phthalocyanine – PB 15 (Figure 3). Pigment PY 74

(Figure 1) was confirmed in three yellow toners. For the rest of the yellow toners, the pigment could not be identified due to the fact that satisfactory conformity between the spectra recorded for the analysed toners and the reference material was not achieved. Magenta toners were divided into two groups. Toners in the first group contained pigment PR 57, while pigment PR 146 was identified in toners belonging to the second group (Figure 2). Yellow and magenta toners were further divided into subclasses. The criteria of this division were: the relative intensity of spectra obtained for all samples in the same analytical condition, the appearance of spectra which was obtained using other laser excitation sources, as well as the possibility of occurrence of fluorescence.

3.2 IR spectrometry

Toners applied in a particular device are characterized by the same type of binder/medium regardless of the toner's colour. This solution ensures that all toner grains have the same physical properties, while differing between each other in pigment composition. The type of binder was established based on analysis of spectra recorded for black toners (amorphous carbon

does not have an infrared spectrum). Toners were divided into two main groups based on the chemical composition of the binder. Each group was further divided into two subgroups. Toners belonging to the first main group had styrene and ester (I.1 and I.2) as the binder, while in the second main group – bisphenol A and ester (II.1 and II.2) was identified. Further division into subgroups was based on the ester type. Acrylate (I.1) or acrylate and urethane (I.2) was present in the first subgroup, while phthalate (II.1) or another ester (II.2) was identified in the second subgroup. Characteristic bands for these components are shown in Table 5.

Grouping of the type of binder according to the proposed criterion is shown in Table 6, while differences in appearance of spectra are presented in Fig. 4. HP and KM toners belong to the first group, while R toners belong to the second group. Taking into account only the type of binder, HP toners as well as KM 350 and 650 toners were indistinguishable using this method.

Spectra recorded for toners of different colours were basically similar (the same type of binder). However, they differed from each other in terms of the presence of low intensity bands which could be associated with pigments (the second most important toner component after the binder). Bands originating

Table 5

IR spectra – selected characteristic bands of constituents

| Constituent | Selected bands [cm^{-1}] | Constituent |
|-------------|---|-------------|
| Styrene | 700, 760, 1450, 1490, 1600 | Binder |
| Acrylate | 1160 | |
| Bisphenol A | 830, 1180, 1240, 1510 | |
| Phthalate | 730, 1100, 1120, 1270 | |
| Urethane | 1690 | |
| PB 15 | <u>730</u> , 755, 1090, 1120, 1335, 1420, 1507 | Pigment |
| PY 74 | 1022, 1088, 1178, 1252, 1337, 1517, <u>1674</u> | |
| PR 57 | 1250, 1405, 1450, 1485, 1550, 1620, <u>1657</u> | |
| PR 146 | 1215, 1494, 1535, 1597, <u>1644</u> , <u>1667</u> | |

from pigments were visible in the range where binder components did not absorb, i.e. 1600–1700 cm^{-1} . Bands which were present in this range (highlighted in Table 5) were considered indicative bands for a particular pigment.

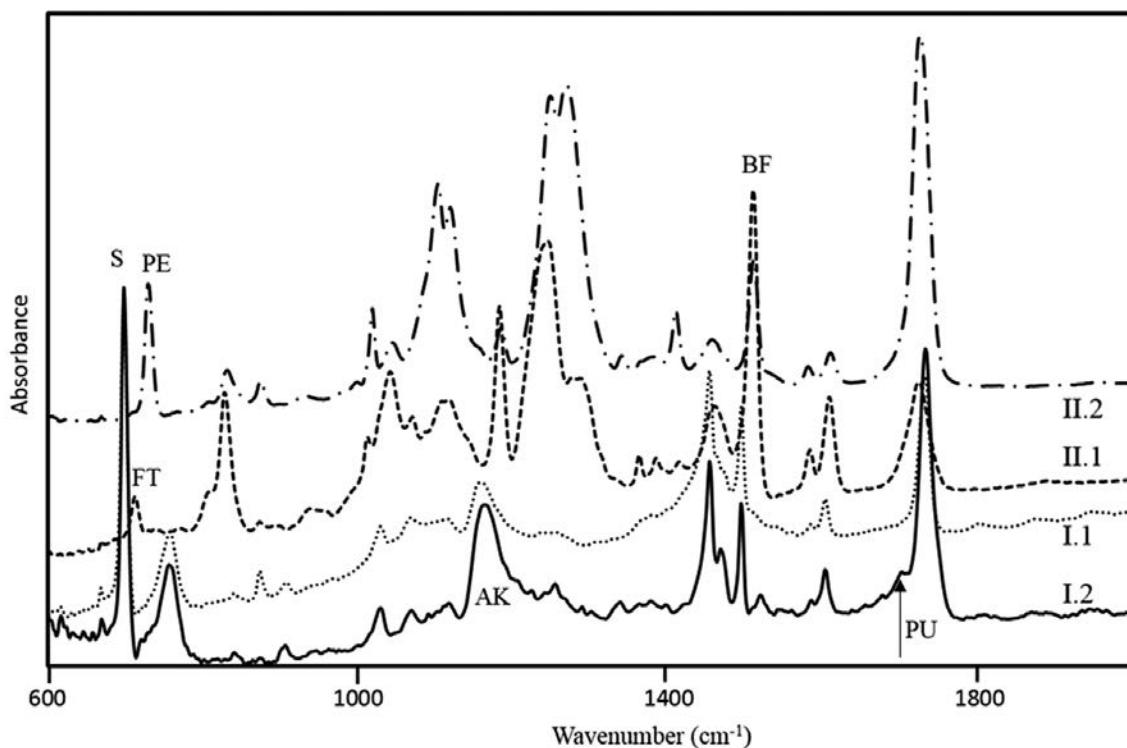


Fig. 4. IR spectra of black toners (AK – acrylic resin, BF – bisphenol A, FT – phthalate, PE – polyester, S – styrene, PU – polyurethane). Group numbers are indicated on the right of the graph.

Table 6
Classification of toners based on IR spectra

| Group | Main medium/binder | Toners |
|-------|-----------------------------|--------------------------|
| I.1 | Styrene, acrylate | HP 102, 131, 276, KM 353 |
| I.2 | Styrene, acrylate, urethane | KM 350, 650 |
| Ii.1 | Bisphenol A, phthalate | R 245 |
| Ii.2 | Bisphenol A, rother ester | R 105 |

The indicative band for phthalocyanine – PB 15, whose position is 730 cm^{-1} , was present in spectra of all cyan toners belonging to the first group, while band 755 cm^{-1} (italicised in the table) was chosen as indicative for phthalocyanine in toners belonging to the second group. The band 755 cm^{-1} was chosen due to the fact that the band positioned at 730 cm^{-1} in the spectra of toners from the second group could also have originated from an ester which is a binder component of toner used in printer R 245.

Based on analysis of spectra recorded for yellow toners it was ascertained that the indicative band of PY 74 (1674 cm^{-1}) was visible in spectra recorded for toners originating from printers KM 350, 650 and R 245. The presence of this pigment was previously established by the application of Raman spectrometry. In spectra recorded for toners of the HP type (HP 102, 131 and 276), the presence of a band located at 1665 cm^{-1} was noticed in the analysed range, while a band at 1650 cm^{-1} was identified in spectra obtained for toners KM 353 and R 105. Taking into account this information, it cannot be excluded that two types of yellow pigment were present in this group of five toners – in which identification of the pigment with the use of Raman spectrometry was not successful. Altogether, the presence of three different pigments in the group of yellow toners could be confirmed.

Based on the analysis of spectra recorded for magenta toners, it was ascertained that indicative bands of red pigment PR 146 (1644 and 1667 cm^{-1}) were present only in spectra recorded for toner used in the KM 353 printer. In spectra recorded for this toner, another band (1215 cm^{-1}) associated with this pigment was also noticed. For HP toners 102, 131 and 276, a significant increase in intensity of a band outside the analysed range: 1585 cm^{-1} was observed. A significant increase in intensity of this particular band was also observed for toners from the R group (R105 and 245). This suggests that the same type of pigment was present in these toners.

Bands which would have allowed us to confirm the presence of PR 57 were not observed in spectra record-

ed for KM 350, 650 and R 245. To sum up, only the results obtained by Raman and IR spectrometry concerning analysis of the magenta toner used in KM 353 printer were consistent with each other. Therefore, it was highly probable that pigment PR 146 was present in this toner. For the rest of the toners, the results obtained were inconsistent. Thus, the obtained results require further confirmation.

Infrared spectrometry (and spectrometry in the visible range) were not adequate techniques for confirmation of the presence of amorphous carbon – black pigment PBk 6/7 – in black toners. In the IR spectrum of the toner used in the R 105 printer – for which Raman spectrometry also allowed us to ascertain the presence of blue pigment PB 15 – bands originating from this pigment were not visible. This suggests that the content of this pigment was minimal and the main pigment was amorphous carbon PBk 6/7.

3.3 Spectrometry in the visible range

The visual consistency of the colour of toners was confirmed by the clustering of points corresponding to toners of a given colour originating from various printers, which could be seen on a chromatic diagram. Analysis of colour coordinates (calculated for each spectrum by software) was thus useless from the point of view of the possibility of differentiating toners. However, analysis of the shape of spectrum line turned out to be interesting. In the visible range, maxima in spectra recorded for toners of different colours were located within the range of complementary colours for the given colour (Figure 5). However, spectra recorded for toners of (approximately) the same colour are generally not completely consistent. They are similar to each other, which confirms their visual consistency, but point to different pigment compositions.

Spectra in the visible range were not recorded for achromatic colours (white and black); therefore black toners were not examined using this method. Spectra recorded for all cyan toners – C were consistent with each other, which confirmed results obtained for these toners in Raman and infrared spectrum analysis. Therefore, it can be ascertained that all analysed cyan toners contained unchlorinated copper phthalocyanine – PB 15. In contrast to this, the content of PB 15 pigment was probably too low in black toner R 105, as for this toner, the VIS spectrum was not similar to spectra of cyan toners (similarly, bands which could be associated with PB 15 were not observed in IR spectra either). The presence of this pigment in this toner was only ascertained by Raman spectrometry.

Spectra recorded for yellow toners (labelled Y in Figure 5) had consistent bands in the range of 380–500 nm, but they were different in terms of the appearance of the spectrum line. Therefore, they could be divided into two groups. Spectra having a flat, broad maximum (Ia and Ib) were classified into the first group, whereas spectra characterised by at least one clear maximum were put into the second group (IIa and IIb). Spectra recorded for the KM 350, 650 and R245 toners (Ia) were slightly different from spectra recorded for HP type toners (HP 102, 131 and 276) – Ib. Nevertheless, it can be stated that the pigment compositions of all six toners are similar. On the other hand, toners R 105 (IIb) and KM 353 (IIa), whose spectra were characterised by different shape of spectrum (different number of maxima), differed in terms of the qualitative and/or quantitative pigment composition.

Spectra of magenta toners, labelled M in Figure 5 (bands in the range 450–600 nm) could also be divided into two groups, labelled 1 and 2. Spectra of toners KM 350 and 650, belonging to group 1, were different from the spectra of other toners, the former being characterised by a maximum at 545 nm. The spectra of the other toners (HP 102, 131, and 276, and KM 353, R 105 and R 245 (group 2)) were similar to each

other, differing (from each other) only in the intensity of two maximums located at 535 and 570 nm. A spectrum labelled 2 and an unlabelled spectrum illustrate this issue in Figure 5.

Toners were differentiated by comparing – within a particular colour – spectral line shapes (i.e., consistency of location of bands, especially those considered significant). Shapes of particular types of spectra (Raman, IR, or Vis) were compared separately (within each spectrum type), as well as being compared all together. The results of such comparisons for yellow toners are presented in Table 7. The total numbers of distinguished pairs of toners are presented in Table 8.

For each toner colour, the number of distinguished pairs (28 possible combinations) obtained with the use of only one method was less than the number of distinguished pairs when information from all applied methods is considered. The best discrimination, regardless of the toner colour, was achieved when infrared spectrometry was used. When only taking into account information originating from bands associated with binder components (black toners), the method allowed us to differentiate 21 pairs. The number of differentiated pairs by this methodology (infrared) further increased when bands associated with pigments were additionally considered.

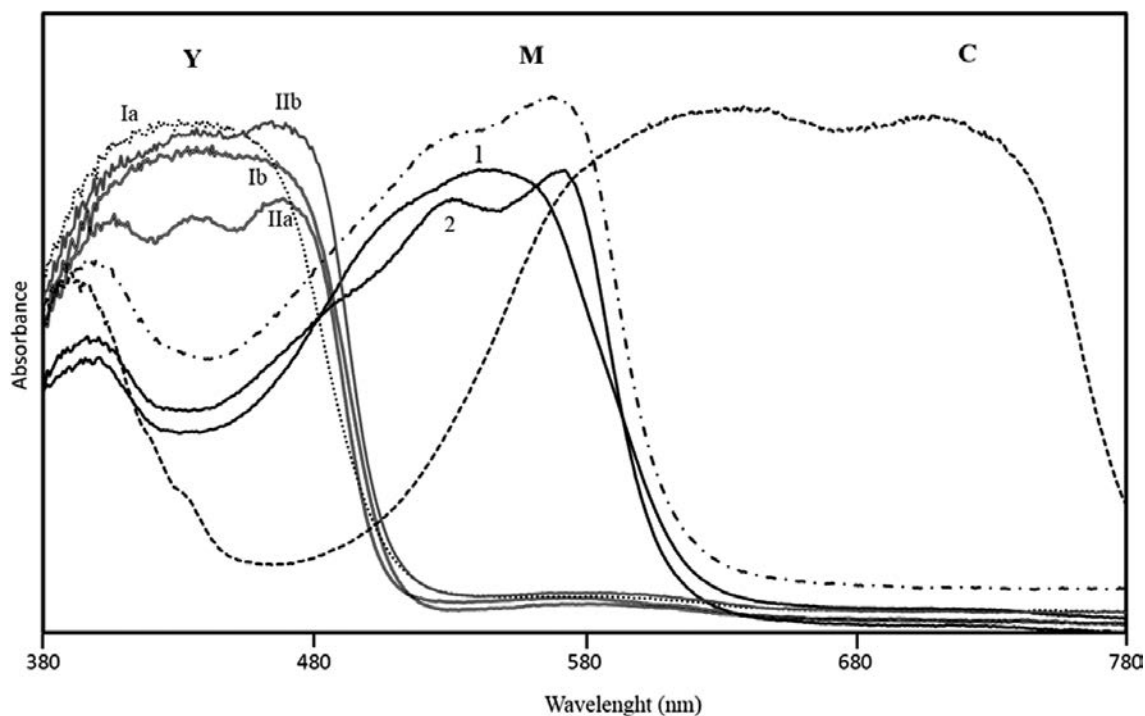


Fig. 5. Spectra in the visible range recorded for yellow (Y), Magenta (M) and Cyan (C) toners. Group number is denoted by Roman numerals/letters.

Table 7

Differentiation of yellow toners by Raman spectrometry (RS), near infrared (IR) and spectrometry in the visible range (Vis)

| Method | Printer | HP 13 | HP27 | KM350 | KM353 | KM650 | R105 | R245 |
|-----------|---------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| RS | HP10 | N | N | R | R | R | R | R |
| | HP13 | | N | R | R | R | R | R |
| | HP27 | | | R | R | R | R | R |
| | KM350 | | | | R | R | R | R |
| | KM353 | | | | | R | R | R |
| | KM650 | | | | | | R | N |
| | R105 | | | | | | | R |
| IR | HP10 | N | N | R | R | R | R | R |
| | HP13 | | N | R | R | R | R | R |
| | HP27 | | | R | R | R | R | R |
| | KM350 | | | | R | N | R | R |
| | KM353 | | | | | R | N | R |
| | KM650 | | | | | | R | R |
| | R105 | | | | | | | R |
| Vis | HP10 | N | N | R | R | R | R | R |
| | HP13 | | N | R | R | R | R | R |
| | HP27 | | | R | R | R | R | R |
| | KM350 | | | | R | N | R | N |
| | KM353 | | | | | R | R | R |
| | KM650 | | | | | | R | N |
| | R105 | | | | | | | R |
| 3 methods | HP10 | N | N | R | R | R | R | R |
| | HP13 | | N | R | R | R | R | R |
| | HP27 | | | R | R | R | R | R |
| | KM350 | | | | R | R | R | R |
| | KM353 | | | | | R | R | R |
| | KM650 | | | | | | R | R |
| | R105 | | | | | | | R |

R – spectra are different, therefore toners can be distinguished; N – spectra are consistent, therefore toners cannot be differentiated.

4. Conclusion

Among the applied methods, infrared spectrometry turned out to be the best method for differentiation of the analysed toners. However, combined analysis of spectra obtained with the use of various spectroscopic techniques allowed us not only to differentiate these toners better, but also to suggest or identify components which are not “visible” by some methods (e.g. two black pigments were identified by the RS method,

Table 8

Number of differentiated pairs

| Colour | RS Method | IR Method | MSP-Vis Method | Combined Method |
|--------|-----------|-----------|----------------|-----------------|
| C | 0 | 21 | 0 | 21 |
| M | 23 | 25 | 12 | 25 |
| Y | 24 | 23 | 22 | 25 |
| K | 7 | 21 | 0 | 21 |

while neither IR nor MSP-Vis were able to do this). Moreover, application of a few methods also allowed us to confirm the presence of a component which had already been identified by another method (e.g., confirmation of the presence of styrene by RS after identification of it by the IR method).

Moreover, in the present study none of the applied methods allowed us to differentiate toners used in Hewlett Packard printers. Each producer offers various printer models in its line. The type of toner used in a particular printer depends on various conditions. Based on the obtained results, it can only be stated that in all three analysed Hewlett Packard devices the same type of toner is used. In the case of the Konica Minolta devices, a similar type of binder (acrylate-styrene) is used in their toners, but they can be partially differentiated. The binder of KM353 toner contains an additional component – polyurethane. Additional differences between KM350 and 650 toners can be seen in Raman spectra, describing the type of applied pigment. Significant differences are observed between R105 and 245 toners.

Toner components with different applications (binder, pigment) require different methods of analysis for identification. The application of only one method does not allow information to be obtained about all the toner components.

To conclude, a few methods should be used in toner examination. The greater the amount of information gained, the lower the risk of wrong classification. Due to the fact that the applied methods can be considered non-destructive, the described procedure for toner analysis can be used in real document examinations performed for criminalistic purposes.

References

1. Assis, A. C. A., Barbosa, M. F., Nabais, J. M. V., Custodio, A. F., Tropecelo, P. (2012). Diamond cell FTIR spectroscopy transmittance analysis of black toners on questioned documents. *Forensic Science International* 214, 59–66.
2. *Color index names* (2015). (Website) http://www.artiscreation.com/Color_index_names.html. Acces: 2015.11.06.
3. Frost, B. T., Dwyer, K. T. (2001). Office paper DeCopier. *Journal of Forensic Sciences* 46, 631–636.
4. Hunt, W. G., Pointer, M. R. (2011). *Measuring color. Fourth Edition*. Hoboken: Wiley & Sons.
5. de Koeijer, J. A., de Moel, J. J. M., Identifying black toners using FTIR and Py-GC/MS. (2001). *Problems of Forensic Sciences*, 46, 413–427.
6. Merrill, R. A., Bartick, E. G., Taylor III, H. J., et. al. (2003). Forensic discrimination of photocopy and printer toners, I–III. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 1272–1297.
7. Mizrachi, N., Aizenshtat, Z., Levy, S., Elkayam, R. (1998). Classification and identification of color photocopiers by FTIR and GC/MS. *Journal of Forensic Sciences*, 43, 353–361.
8. Segeren, L. H. G. J., Wouters, M. E. L., Bos, M., Van den Berg, J. W. A., Vancso, G. J. (2002). Surface energy characteristics of toner particles by automated inverse GC. *Journal of Chromatography A*, 969, 215–227.
9. Szykowska, M. I., Czerski, K., Paryjczak, T., Parczewski, A. (2010). Ablative analysis of black and colored toners using LA-ICP-TOF-MS for the forensic discrimination of photocopy and printer toners. *Surface and Interface Analysis*, 42, 429–437.
10. Thakur, V., Jasuja, O. P., Singla, A. K. (2004). TLC of photocopy toners. *Journal of Forensic Identification*, 54, 53–63.
11. Thyges, R. D., Sosnovsky, G. (1997). Chemistry and processes of color photography. *Chemical Review*, 97, 83–132.
12. Totty, R. N. (1989). Analiza i rozróżnianie tonerów stosowanych w procesie fotokopiowania. *Problemy Kryminalistyki*, 183/184, 61–67.
13. Trzcńska, B. M. (2006a). Analytical differentiation of black powder toner of similar polymer composition for criminalistic purposes. *Chemia Analityczna*, 51, 147–157.
14. Trzcńska, B. M. (2006b). Classification of black powder toners on the basis of integrated analytical information provided by FTIR and XRF spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 51, 919–924.
15. Udriștioiu, E. G., Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y., Tănase, I. Gh. (2009). Forensic analysis of color toners by Raman spectroscopy. *Instrumentation Science and Technology*, 37, 23–29.
16. Zausznica, A. (2012). *Nauka o barwie*. Warszawa: PWN.

Corresponding author

Dr Beata M. Trzcńska
Instytut Ekspertyz Sądowych
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: btrzcinska@ies.gov.pl

TONERY PROSZKOWE TEJ SAMEJ BARWY. MOŻLIWOŚCI RÓŻNICOWANIA METODAMI SPEKTROSKOPOWYMI

1. Wprowadzenie

Urządzenia drukujące powoli wypierają z życia codziennego pismo ręczne i obecnie na większości dokumentów jedynie podpis sporządzany jest pismem ręcznym. W urzędach przeważają urządzenia monochromatyczne (czarny druk), wśród których nie brakuje także drukujących w kolorze.

Do opisu barw materii i do zastosowań praktycznych wykorzystuje się subtraktywną teorię powstawania barwy. Jest ona wariantem wykorzystywanej w optyce do opisu barw promieniowania widzialnego teorii addytywnej, w której suma barw podstawowych (Red, Green, Blue) daje achromatyczną biel. Teoria subtraktywna opisana między innymi przez Zausznicę (2012) ma zastosowanie przede wszystkim do mieszania pigmentów i barwników oraz w technice druku kolorowego. Oparta jest ona na zestawie barw podstawowych (Cyan – niebieskawy, Magenta – różowawy, Yellow – żółty), których suma daje achromatyczną czerń. Jednakże otrzymywanie czarnego druku drogą mieszania trzech kolorowych materiałów jest nieekonomiczne, por. opisy działania drukarek kolorowych zamieszczane między innymi na stronach internetowych¹. Dlatego też urządzenia pełnokolorowe zaopatrzone są w cztery (C, M, Y i K), a nie trzy zasobniki. Czwararty zasobnik zawiera toner czarny – black.

Zaletą tonerów proszkowych jest ich stały stan skupienia. Nie zawierają one rozpuszczalnika, co powoduje, że nie wysychają i nie ulegają zmianom starzeniowym widocznym zwłaszcza w krótkim czasie. Mimo że skład, technologia otrzymywania i właściwości tonerów objęte są tajemnicą patentową, to jednak podstawowe informacje na ich temat można uzyskać nawet z ogólnodostępnego źródła, jakim jest internet². Tworzenie zapisu to nanoszenie tonera na podłoże, najczęściej papier, który również musi wykazywać odpowiednie cechy (Frost, Dwyer, 2001).

Postęp technologiczny sprawia, że skład chemiczny tonerów i ich właściwości ulegają częstym zmianom. Dostęp do tego typu informacji jest niezbędny zwłaszcza, gdy wykorzystywane są one do celów sądowych (Merrill i in., 2003).

Jednym z kierunków badań jest różnicowanie tonerów pochodzących z zasobników do różnego typu drukarek (badania podstawowe) oraz z wydruków (badania

aplikacyjne). Badania takie prowadzone były już kilkanaście lat temu między innymi przez Mizrachiego (Mizrach, Aizenshtat, Levy, Elkayam, 1998). Cechą różnicującą tonery jest ich skład chemiczny (główne składniki) i wybrane właściwości fizykochemiczne (np. barwa). Informacje takie uzyskuje się poprzez analizy różnymi metodami, np. optycznymi i spektrometrycznymi (de Koeijer, de Moel, 2001; Szyrkowska, Czerski, Paryjczak, Parczewski, 2010).

Głównymi składnikami tonera są pigmenty, nośnik, dodatki i ewentualnie cząstki o właściwościach magnetycznych. Metoda spektrometrii w podczerwieni (IR) pozwala ustalić skład polimerowy (Assis, Barbosa, Nabais, Custodio, Tropecelo, 2012; Trzciska, 2006a), metoda spektrometrii Ramana (RS) – skład pigmentowy (Udriştioiu, Bunaciu, Aboul-Enein, Tănase, 2009), spektrometria promieniowania rentgenowskiego (XRF, SEM/EDX) – skład pierwiastkowy (Trzciska, 2006b). Spektrometria w zakresie światła widzialnego (MSP-Vis) charakteryzuje liczbowo barwę, przedstawiając ją jako punkt w przestrzeni lub na płaszczyźnie (diagram chromatyczności; Hunt, Pointer, 2011). Metody optyczne określają wielkość drobin, ich morfologię i sposób rozmieszczenia na wydruku. W badaniach tonerów mogą być także stosowane metody chromatograficzne. Inwersyjną chromatografię gazową wykorzystuje się do wyznaczania energii powierzchniowej cząstek tonera (Segeren, Wouters, Bos, Van den Berg, Vancso, 2002). Chromatogramy cienkowarstwowe rozwijane w dwóch układach pod kątem składu pigmentowego i nośnika pozwalają nie tylko różnicować tonery pochodzące z różnych urządzeń, ale niekiedy tonery do tego samego urządzenia pochodzące z różnych okresów/partii produkcyjnych (Thakur, Jasuja, Singla, 2004).

Pośród związków organicznych wykorzystywanych jako nośnik (spoiwo) szeroko stosowane są estry (akrylany, metakrylany i ftalany) modyfikowane węglowodorami (styren, etylen), a także inne związki, jak np. bisfenol A (Totty, 1989). Do barwienia używa się głównie pigmentów, gdyż w porównaniu z barwnikami, zapewniają one lepsze krycie i trwałość barwy. W czarnych tonerach prawie wyłącznie obecna jest sadza – Pigment Black PBk 6/7, niekiedy z domieszkami fioletowych pigmentów (*Color index names*, 2015). W tonerach niebieskich wykorzystuje się głównie trzy pigmenty: jeden z grupy trójarylometanowych (Pigment Blue – PB 1) i dwa z grupy ftalocyjanin miedzi (chlorowana – PG 7 i niechlorowana – PB 15). Barwę magenta uzyskuje się dzięki obecności związków azowych, takich jak np. Pigment Red – PR 2, 3, 5–7, 23 i 146. Największa różnorodność

¹ *W jaki sposób działa kolorowa drukarka laserowa.* <http://www.taniedrukowanie.kalisz.pl>. Acces: 2015.05.05.

² *Historia druku laserowego i rodzaje tonerów.* <http://www.instrukcje-kl.pl>. Acces: 2015.05.05.

cechuje tonery żółte; obecne są w nich związki azowe: z jednym ugrupowaniem (Pigment Yellow – PY 74, 97, 111, 120 i 191), z dwoma ugrupowaniami (PY 12–15, 17, 62, 93–95, 127–129, 168, 174, 176, 180), a także inne – PY 83, 109, 110, i 147 (Thyes, Sosnovsky, 1997). Składnikiem, który odpowiada za właściwości magnetyczne, jest najczęściej magnetyt.

Zmniejszanie wielkości drobin tonera pozwala na uzyskanie wydruków o coraz to wyższej jakości. Technologia otrzymywania coraz to mniejszych drobin poprzez proces mielenia granulatu okazała się jednak nieskuteczna. Zastąpiono ją wykorzystaniem metod chemicznych polegających na tworzeniu agregatów z pojedynczych cząsteczek poszczególnych składników. Zatem do analizy drobin tonera muszą być wykorzystywane tzw. mikrometody należące do grupy metod łączonych (mikroskop + metoda). Metody z tej grupy pozwalają badać śladowe ilości materiału. Do grupy tej należą zastosowane w przeprowadzonych badaniach połączenia mikroskopu i spektrometrii: w podczerwieni, świetle widzialnym i Ramana.

Jak już wspomniano, skład chemiczny tonera wykorzystywanego w danym modelu drukarki jest chroniony tajemnicą patentową. Dlatego ze względów ekonomicznych w sprzedaży oprócz tonerów oryginalnych polecanych przez producenta obecne są także tzw. zamienniki, tj. proszki, którymi napełnia się opróżnione zasobniki. Zamienniki mogą różnić się składem chemicznym od tonera oryginalnego, natomiast muszą mieć zbliżone właściwości fizyczne, aby jakość uzyskanego wydruku nie była wyraźnie gorsza od jakości wydruku dokonanego przy użyciu tonera oryginalnego.

W urządzeniach monokolorowych mamy tylko jeden zasobnik, na ogół z czarnym tonerem. W urządzeniach pełnokolorowych mamy 4, a niekiedy i 6 zasobników z tonerami o różnych barwach. Na czarnych wydrukach z urządzeń monochromatycznych obecne są zatem tylko czarne drobiny, więc tonery te można różnicować przede wszystkim, określając typ tonera (zawierający związki żelaza lub niezawierający takich związków), typ spoiwa i rodzaj pigmentu. Na czarnych wydrukach sporządzonych na drukarkach pełnokolorowych obecne są również, niewidoczne okiem nieuzbrojonym, drobiny tonerów w pozostałych barwach. Można zatem postawić pytanie, czy badanie drobin kolorowych tonerów, a nie tylko czarnego, dostarczy nam dodatkowych informacji, stwarzając potencjalną możliwość lepszego różnicowania tonerów pochodzących z różnych urządzeń? Należy także zaznaczyć, że skład chemiczny tonera w zasobniku i na papierze (wydruk) jest taki sam, gdyż proces łączenia tonera z podłożem oparty jest na działaniu nacisku i/lub podwyższonej temperatury roztopiającej drobinę, nie zaś na reakcjach chemicznych.

Celem niniejszej pracy było zatem oszacowanie, czy równoległa analiza barwnych tonerów trzema metodami

spektrometrycznymi wpływa pozytywnie na możliwość rozróżniania tonerów pochodzących z różnych urządzeń. W przypadku badania wydruków (np. dokumentów, których autentyczność jest przedmiotem postępowania sądowego) warunkiem koniecznym jest prowadzenie badań metodami typu mikro, tj. przy użyciu sprzętu zintegrowanego z mikroskopem. Jako podstawę różnicowania wybrano typ nośnika, rodzaj pigmentu i barwę. Informacje te uzyskiwano w drodze pomiarów spektrometrycznych (spektrometria Ramana, w podczerwieni i w zakresie światła widzialnego).

2. Materiał i metody

2.1 Materiał

Do badań zebrano wydruki pochodzące z 8 urządzeń drukujących w kolorze. Oznaczenia badanego materiału podano w tabeli 1.

Dysponowano dwoma kartkami z każdego urządzenia (wydruki otrzymano przy użyciu tego samego zasobnika). Próbką podawaną badaniom było izolowane (tj. nie mające kontaktu z innymi) ziarno tonera danej barwy. Każdą z metod analizowano po trzy ziarna pochodzące z danej kartki. Wybrane ziarno było analizowane tylko jedną z metod. Ziaren do metody spektrometrii Ramana i w zakresie światła widzialnego poszukiwano na fragmentach kartki przytwierdzonych do mikroskopowego szkiełka podstawowego. Dla każdej z metod przygotowywano odrębny fragment. Ziarna do pomiarów metodą spektrometrii w podczerwieni lokalizowano na pozostałej części kartki. Badane ziarna pochodziły z różnych obszarów wydruku.

2.2 Metoda spektrometrii Ramana

Zestaw badawczy Renishaw inVia Raman Microscope stanowił mikroskop Leica DM 2500M (obiektyw Leica N Plan 50 ×, NA 0,75) i spektrometr z matrycą CCD jako detektorem i trzema laserowymi źródłami promieniowania: argonowym o długości promieniowania 514 nm (moc wyjściowa 30 mW), helowo-neonowym o długości promieniowania 633 nm (moc wyjściowa 150 mW) i z zakresu bliskiej podczerwieni – 785 nm (moc wyjściowa 300 mW). Pomiar rejestrowano w zakresie 200–2000 cm⁻¹. Pomiar i obróbkę danych zapewniał program Wire 3.2. W komorze próbek umieszczano przygotowane na szkiełku podstawowym fragmenty wydruków. Widma mierzono w trybie odbiciowym, liczba powtórzeń (ang. accumulations) wynosiła 5, a uśrednione matematycznie widmo stanowiło jeden pomiar. Dla każdego tonera dysponowano sześcioma pomiarami/widmami: (3 ziarna × 2 kartki).

Stosowana moc lasera zależna była od długości emitowanego promieniowania i barwy tonera i dobierana tak, aby uzyskać najlepszy stosunek sygnału do szumu (tabela 2).

2.3 Metoda spektrometrii w podczerwieni

Widma rejestrowano przy użyciu sprzężonego z mikroskopem UMA 500 (obiektyw 15 ×) spektrometru FTS 40A firmy BIO-RAD (Stany Zjednoczone) wyposażonego w ceramiczne źródło promieniowania i chłodzony azotem detektor MCT. Program Digilab WinIR Pro 3.3 umożliwiał sterowanie pomiarem i obróbkę danych. Pomiary rejestrowano w zakresie 600–3800 cm⁻¹ techniką transmisyjną (referencja KBr). Pod mikroskopem umieszczano okienko z KBr, na którym znajdowały się naniesione (zdjęte skalpelem z każdej kartki i rozgniecione aż do uzyskania przejrzystości) ziarna tonerów. Jeden pomiar to 32 uśrednione widma otrzymane dla tej samej lokalizacji (to samo ziarno). Liczba zapamiętanych pomiarów/widm dla ziaren danej barwy wynosiła, jak poprzednio, 6.

2.4 Metoda spektrometrii w zakresie widzialnym

Pomiary widm prowadzono, wykorzystując mikroskop Axioplan 2 firmy Zeiss Jena z obiektywem Epiplan 20 ×, NA 0,50 i spektrometr firmy J & M Tidas z detektorem szeregu diod (DAD). Źródłem promieniowania była lampa halogenowa HAL 100. Obróbkę obrazu otrzymanego z kamery AA-P700 firmy Sony umożliwiał program Tidascope, a sterowanie pomiarem i obróbkę danych program Spectralys 1.82. Pomiary rejestrowano w zakresie 380–780 nm techniką odbiciową. Referencję stanowiła pastylka BaSO₄. Dla 3 ziaren barwy Cyan, Magenta i Yellow z każdej kartki rejestrowano widma (łącznie 6 widm) otrzymane przez matematyczne uśrednienie 5 pomiarów (ang. accumulations) w czasie integracji równym 350 ms.

Powiększenie okularu we wszystkich trzech metodach wynosiło 10 ×.

3. Wyniki i dyskusja

3.1 Spektrometria Ramana

Pasma obecne w uzyskanych widmach pochodzą przede wszystkim od głównego pigmentu nadającego tonerowi barwę. Widma Ramana dostarczyły w niektórych przypadkach również informacji o składniku tonera, jakim jest styren (składnik nośnika) lub o głównym składniku podłoża/papieru – celulozie. Pasma celulozy mogły być widoczne, gdyż promieniowanie wzbudzące może oddziaływać nie tylko z zewnętrzną warstwą, tj. nanie-

sionym na podłoże tonerem, ale również z papierem, na którym to ziarno się znajduje. Ma to miejsce wtedy, gdy naniesiona warstwa jest stosunkowo cienka.

Widma Ramana nadające się do interpretacji (choć niekiedy o nieznacznej intensywności) uzyskano dla wszystkich badanych próbek jedynie dla promieniowania wzbudającego 785 nm. Tylko dla tonerów barwy cyan dla wszystkich tonerów otrzymano widma niezależnie od długości fali promieniowania wzbudającego, tj. również dla długości 514 i 633 nm.

Analizę widm Ramana prowadzono pod kątem identyfikacji pigmentów, porównując otrzymane widma z widmami wzorców. Analizowano zatem położenia pasm (z wyłączeniem pasm pochodzących od styrenu – składnika nośnika i celulozy – składnik podłoża/papieru), ich względne intensywności i przebieg linii bazowej. Obecność pasm styrenu miała znaczenie dla ewentualnego potwierdzenia typu nośnika ustalonego poprzez analizę widm IR. Pasma charakterystyczne pigmentów oraz polistyrenu i celulozy zebrano w tabeli 3.

Identyfikując pigment pogrupowano tonery, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4 i zobrazowano na rysunkach 1–3.

Nie było możliwe zróżnicowanie tonerów barwy cyan, gdyż wszystkie zawierały ten sam pigment – ftalocyaninę miedzi PB 15 (rysunek 1). Widma otrzymane dla wszystkich próbek były bowiem zgodne. Również wszystkie tonery czarne zawierały sadzę – PBk 6/7. Spośród tonerów tej grupy można jednak odróżnić toner R105, gdyż zawierał on dwa pigmenty: sadzę oraz ftalocyaninę miedzi – PB 15 (rysunek 3). W trzech tonerach barwy yellow potwierdzono obecność pigmentu PY 74 (rysunek 1). Dla pozostałych pięciu tonerów identyfikacja pigmentu nie powiodła się – nie uzyskano zadawalającej zgodności widm tonerów i widm wzorców. Tonery barwy magenta podzielono na dwie grupy. W jednej zidentyfikowano pigment PR 57, a w drugiej PR 146 (rysunek 2). Kryterium podziału na podgrupy (tonery yellow i magenta) była względna intensywność otrzymanych w takich samych warunkach widm, przebieg widm dla innych długości promieniowania wzbudającego oraz możliwość występowania zjawiska fluorescencji.

3.2 Spektrometria IR

Niezależnie od barwy, tonery stosowane w danym urządzeniu mają ten sam typ nośnika, co zapewnia poszczególnym drobinom te same właściwości fizyczne, różnią się natomiast składem pigmentowym. Składniki nośnika ustalano, analizując przebieg widm czarnych tonerów (sadza nie daje widma w podczerwieni). Ze względu na skład chemiczny nośnika, badane tonery podzielono na dwie grupy główne, a każdą z nich na dwie podgrupy. Głównymi składnikami grupy pierwszej były styren i ester (I.1 i I.2), drugiej – bisfenol A i ester (II.1

i II.2). Podgrupy różni rodzaj estru. W grupie pierwszej są to akrylan (I.1) lub akrylan i uretan (I.2); w grupie drugiej ftalan (II.1) lub inny ester (II.2). Charakterystyczne pasma tych składników podano w tabeli 5.

Grupowanie typu nośnika według zaproponowanego kryterium przedstawiono w tabeli 6, a różnice w przebiegu widm zobrazowano na rysunku 4. Tonery typu HP i KM należą do pierwszej grupy, a typu R do drugiej. Analizując tylko rodzaj nośnika, tonery typu HP oraz KM 350 i 650 są tą metodą nierozróżnialne.

Widma tonerów o odmiennych barwach są w zasadzie zgodne (ten sam rodzaj nośnika), różną się jednak obecnością mało intensywnych pasm mogących pochodzić od pigmentu (drugi po nośniku ważny składnik tonera). Pasm tych należy szukać w zakresach, w których nie absorbują składniki nośnika, np. 1600–1700 cm^{-1} . Pasma z tego zakresu (podkreślone w tabeli 5) uznano dla danego pigmentu za pasma indykacyjne.

Indykacyjne pasmo ftalocyaniny – PB15, leżące poza zakresem 730 cm^{-1} , obecne jest w widmach wszystkich tonerów niebieskich grupy I. W tonerach grupy II pasmem indykacyjnym ftalocyaniny jest pasmo 755 cm^{-1} (zaznaczone w tabeli kursywą). W grupie tej bowiem pasmo 730 cm^{-1} może również pochodzić od estru będącego składnikiem nośnika tonera do drukarki R 245.

Analizując widma żółtych tonerów stwierdzono, że indykacyjne pasmo żółtego pigmentu PY74 (1674 cm^{-1}) widoczne jest w widmach tonerów do drukarek KM 350, 650 i R 245, dla których obecność tego pigmentu została ustalona metodą spektrometrii Ramana. W widmach tonerów typu HP (HP 102, 131 i 276) w analizowanym zakresie obecne jest natomiast pasmo 1665 cm^{-1} , a w widmach tonerów KM 353 i R 105 – pasmo 1650 cm^{-1} . Nie można zatem wykluczyć obecności dwóch żółtych pigmentów w grupie tych pięciu tonerów, dla których nie powiodła się identyfikacja metodą spektrometrii Ramana. Ogółem w grupie żółtych tonerów możliwa jest zatem obecność trzech różnych żółtych pigmentów.

Analizując widma tonerów magenta stwierdzono, że indykacyjne pasma pigmentu czerwonego PR 146 (1644 i 1667 cm^{-1}) obecne są jedynie w widmach tonera do drukarki KM 353, dla którego obecne jest także inne pasmo tego pigmentu (1215 cm^{-1}). Dla tonerów HP 102, 131 i 276 charakterystyczny jest natomiast znaczny wzrost intensywności pasma spoza badanego zakresu – 1585 cm^{-1} . Wzrost intensywności tego pasma obserwuje się także dla tonerów grupy R (R105 i 245). Sugerowałoby to obecność tego samego typu pigmentu.

W widmach tonerów KM 350, 650 i R 245 nie stwierdzono natomiast obecności pasm, które pozwoliłyby potwierdzić obecność pigmentu PR 57. Konkludując, jedynie dla tonera magenta z drukarki KM 353 wyniki uzyskane metodą spektrometrii Ramana i IR są spójne, a więc jest wysoce prawdopodobne, że toner ten zawiera pigment PR 146. Dla pozostałych tonerów uzyskane wy-

niki nie są spójne, a więc poczynione ustalenia wymagają jeszcze dodatkowego potwierdzenia.

Metody spektrometrii w podczerwieni (i w zakresie światła widzialnego) nie są odpowiednie do potwierdzenia w badanych czarnych tonerach obecności sadzy – czarnego pigmentu PBk 6/7. W widmie IR tonera do drukarki R 105, dla którego metodą spektrometrii Ramana stwierdzono obecność także niebieskiego pigmentu PB 15, nie są widoczne pasma od niego pochodzące. Może to sugerować, że zawartość tego pigmentu jest znikoma i głównym pigmentem pozostaje sadza PBk 6/7.

3.3 Spektrometria w zakresie światła widzialnego

Wizualna zgodność barw tonerów została potwierdzona poprzez widoczne na diagramie chromatyczności skupienie punktów odpowiadające tonerom danej barwy pochodzącym z poszczególnych drukarek. Analiza współrzędnych barwy (wyliczanych przez program dla każdego widma) była zatem z punktu widzenia możliwości różnicowania tonerów niecelowa. Interesująca zaś okazała się analiza przebiegu widm. W zakresie światła widzialnego maksima widm tonerów o odmiennych barwach położone są w zakresach barw dopełniających do danej barwy (rysunek 5). W obrębie poszczególnych barw widma tonerów na ogół nie są jednak całkowicie zgodne. Są natomiast zbliżone, co potwierdza wizualną zgodność barwy, lecz wskazuje na różny skład pigmentowy.

Dla barw achromatycznych (czarna i biała) nie rejestruje się widm w zakresie widzialnym, zatem czarnych tonerów nie analizowano tą metodą. Uzyskano jednak zgodne widma wszystkich tonerów barwy cyan – C, co wspiera ustalenia wynikające z analizy widm Ramana i w podczerwieni. Można więc z prawdopodobieństwem graniczącym z pewnością stwierdzić, że wszystkie badane tonery barwy cyan zawierały niechlorowaną ftalocyaninę miedzi – PB 15. Natomiast zawartość tego pigmentu w czarnym tonerze R 105 jest prawdopodobnie zbyt niska, gdyż dla tego tonera metodą spektrometrii Vis nie uzyskano widma podobnego do widm tonerów barwy cyan (podobnie jak na widmie IR nie zaobserwowano obecności pasm mogących pochodzić od tego pigmentu). Jego obecność stwierdzono jedynie metodą spektrometrii Ramana.

Widma tonerów żółtych (oznaczone na rysunku 5 jako Y), zgodne mają pasma zlokalizowane w zakresie 380–500 nm, lecz różnią się przebiegiem i można podzielić je na dwie grupy. Do pierwszej należą widma o wypłaszczonej – szerokim maksimum (Ia i Ib), a do drugiej te, które charakteryzuje przynajmniej jedno wyraźne maksimum (IIa i IIb). W grupie pierwszej widma tonerów KM 350, 650 i R245 (Ia) różnią się nieznacznie od widm tonerów typu HP (HP 102, 131 i 276) – Ib. Można jednak przyjąć, że skład pigmentowy tych sze-

ściu tonerów jest zbliżony. Natomiast tonery R 105 (IIb) i KM 353 (IIa) ze względu na zróżnicowanie przebiegu (odmienna liczba maksimów) różnią się jakościowym i/lub ilościowym składem pigmentowym.

Widma tonerów magenta oznaczone literą M na rysunku 5 (pasma w zakresie 450–600 nm) również można podzielić na dwie grupy oznaczone 1 i 2. Widma tonerów KM 350 i 650 należących do grupy 1 są odmienne od pozostałych i charakteryzuje je maksimum 545 nm. Widma pozostałych tonerów (HP 102, 131, 276, KM 353, R 105 i R 245 (grupa 2) są zbliżone, różnią się jedynie stosunkiem intensywności dwóch maksimów 535 i 570 nm. Na rysunku 5 ilustrują to widma opisane cyfrą 2 i widmo bez oznakowania.

Tonery różnicowano, porównując w obrębie każdej barwy, zgodność przebiegu widm (tj. zgodność położenia pasm zwłaszcza tych uznanych za istotne). Porównywano zarówno przebieg poszczególnych rodzajów widm (Ramana, IR, Vis) oddzielnie, jak i wszystkich trzech widm łącznie. Wyniki dla tonerów barwy yellow przedstawiono w tabeli 7. Łączną liczbę rozróżnionych par zestawiono w tabeli 8.

Dla każdej z barw liczba rozróżnionych par (28 możliwych) tylko jedną metodą jest mniejsza niż liczba par rozróżnionych z uwzględnieniem pozostałych metod. Najwięcej par, niezależnie od barwy, pozwala rozróżnić spektrometria w podczerwieni. Uwzględniając tylko pasma pochodzące od składników nośnika (tonery barwy czarnej), metoda ta pozwala rozróżnić już 21 par. Uwzględniając dodatkowo pasma pochodzące od pigmentów, możliwe jest zwiększenie liczby rozróżnionych tą metodą par.

4. Wnioski

Spośród stosowanych metod metoda spektrometrii w podczerwieni najlepiej różnicuje badane tonery. Łączna analiza widm uzyskanych różnymi metodami pozwala jednak nie tylko lepiej różnicować badane tonery, ale również sugerować/identyfikować składniki, których pewne metody „nie widzą” (np. dwa czarne pigmenty zidentyfikowano metodą RS, podczas gdy ani IR, ani MSP-Vis na to nie pozwoliły) lub potwierdzić obecność składnika stwierdzonego już inną metodą (np. potwierdzenie obecności styrenu metodą RS po ustaleniu jego obecności metodą IR).

Żadna ze stosowanych metod nie pozwoliła zróżnicować tonerów do urządzeń Hewlett Packard. Każda marka ma w swoim asortymencie różne modele urządzeń i różne czynniki decydują o tym, jaki rodzaj tonera jest w nich wykorzystywany. Zatem w przypadku przeprowadzonych badań uprawniony jest jedynie wniosek, że badane trzy modele urządzeń firmy Hewlett Packard wykorzystują ten sam typ tonera. Natomiast

tonery do urządzeń Konica Minolta chociaż mają zbliżony typ nośnika (akrylowo-styrenowy), to można je częściowo zróżnicować. Nośnik tonera KM353 ma w swoim składzie dodatkowy składnik, którym jest poliuretan. Na dodatkowe różnice pomiędzy tonerami KM350 i 650 mogą natomiast wskazywać widma Ramana określające rodzaj obecnego pigmentu. Wyraźnie między sobą różnią się natomiast tonery R105 i 245.

Składniki tonera o różnym przeznaczeniu (nośnik, pigment) wymagają do identyfikacji różnych metod. Zastosowanie tylko jednej metody nie pozwala zatem na uzyskanie informacji o wszystkich składnikach.

Reasumując, podczas badania tonerów należy korzystać z kilku metod. Większa liczba uzyskanych informacji zmniejszy ryzyko błędnej klasyfikacji. Ze względu na fakt, że zastosowane metody należy uznać za nieniszczące, możliwe jest bezpośrednie wykorzystanie opisanego postępowania w badaniach rzeczywistych dokumentów prowadzonych dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości.