



PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF INK – DATING AND ESTABLISHING THE SEQUENCE OF INTERSECTING LINES OF INK ENTRIES

Alicja MENŻYK¹, Grzegorz ZADORA^{1,2}, Mieczysław SAJEWICZ¹

¹ *Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice, Poland*

² *Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

Abstract

Ink dating is an extremely challenging issue – probably one of the most complicated tasks that forensic examiners are often faced with. There are generally three different approaches that can be applied to establish the date of deposition of an ink entry on a questioned document. The static approach attempts to characterize the composition of stable components of ink, which are supposed to be specific to a certain production period, whereas dynamic dating (both relative and absolute) focuses on determining a relationship between the period of time since deposition and the physicochemical processes (ink degradation) that have occurred over that period of time. As the requirements for static and relative dynamic approaches are usually not fulfilled, the main effort is currently being put into creating new methods and improving already existing ones, which in most cases are based on the analysis of volatile ink compounds. This paper is aimed at reviewing methods used for estimating the time since deposition of ink on a questioned document. Chromatographic as well as spectroscopic methods are characterised, giving special consideration to those published in recent years (2000–2015). Finally, the most relevant approaches applied to determine the sequence of intersecting lines are also presented. Despite many new methods offering possible solutions to the problem of ink dating, most techniques lack repeatability and reproducibility of results. In order to better understand ink-ink and ink-paper interactions, further studies, as well as implementation of statistical methods for more objective examination of crossed ink lines, are necessary.

Key words

Ink dating studies; Ink ageing processes; Relative and absolute dating; Sequence of intersecting lines.

Received 27 January 2016; accepted 13 June 2016

1. Introduction

Dating of an ink entry may serve as a valuable tool in the hands of forensic experts, allowing detection of crimes involving documents. Estimating the age of a questioned entry is one of the three fundamental tasks related to the examination of inks for forensic purposes (Brunelle, Crawford, 2003). However, compared to comparing or identifying inks, determining the date of deposition of an ink entry on a questioned

document is much more challenging, being probably the most difficult task facing document examiners.

The complexity of this issue stems from the process of ink degradation, which begins right after its deposition on the substrate. The composition of the ink, the diversity of substrates and, above all, the storage conditions (humidity, temperature, air flow, light exposure, etc.) directly affect the decomposition process, which might additionally follow different mechanisms. In practice, examiners are usually not pro-

vided with information on these factors. Precisely for this reason, reliable estimation of the time since ink deposition is an incredibly difficult challenge, which has been motivating experts to search for a universal solution for almost thirty years now.

Among methods of ink dating that have already been developed, two main approaches can be distinguished. The static approach, based on the analysis of stable ink components, which allows estimation of the time frames within which the product was introduced onto the market, and the dynamic approach (including relative and absolute dating), which focuses on ink ageing processes, currently the most popular choice among researchers. Initially, absolute ink dating methods were based on investigating the extent of extraction of dyes, which were then separated by means of thin layer chromatography. As the ink ages, the extraction of the ink from the substrate becomes more difficult because of polymerization and hardening of the resins. Therefore, it was suggested to relate the time elapsed since ink deposition with changes in the amount of extracted dye components. However, in recent years, particular attention has been paid to the analysis of volatile ink components, using gas chromatography (Brazeau, Gaudreau, 2006; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Li, 2014; Li, Bai, Mu, Bao, 2014; Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock 2004; Weyermann, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Xu, Wang, Yao, 2006; Yao et al., 2009), which has reportedly allowed researchers to obtain more reproducible results.

As was pointed out by Weyermann (2011), despite the significant advancement in the development of novel dating tools, the validation process of newly proposed procedures still poses a problem. Examination of the repeatability as well as the reproducibility of methods is usually not taken into account, and the evidential value of the findings is not usually estimated. As a consequence, these factors often become the subject of dispute among researchers debating about the reliability of the obtained results. This does not mean, however, that examination (estimation) of the age of inks is not performed on a daily basis – quite the reverse. Ink dating is one of the routine examinations carried out in American institutions, and is accepted by local courts (Brunelle, Crawford, 2003), mainly because of the high level of demand for this kind of analysis.

This article aims to characterise forensic methodologies for dating ink entries and establishing the sequence of intersecting lines. It constitutes the second of a two-part literature review, which also describes the physicochemical analysis of inks and methods of

ink evidence evaluation (Menżyk, Zadora, Sajewicz, 2015). It should be emphasized that this article is not intended to be an exhaustive review of all techniques used in dating studies. It is rather focused on presenting the most important approaches, from the authors' perspective, with special consideration of methods proposed in recent years (2000–2015).

2. Decomposition processes of inks

For many years it was considered that the composition of ink inside a writing instrument does not change with time (Grim, Siegel, Allison, 2002). However, research performed in 2005 by Andrasko and Kunicki (2005) showed that ageing of ballpoint pen inks may also take place inside pen cartridges. Moreover, it is absolutely indisputable that a number of different processes leading to ink degradation begin immediately after its deposition on the paper substrate. These ageing changes include colourants decomposition, evaporation and diffusion of solvents, as well as resins polymerization. Obviously, time is not the only factor influencing decomposition processes (Weyermann, Spengler, 2008). The initial composition of the ink, substrate properties (grammage, thickness and pores sizes, fibres arrangement, coatings) and environmental and storage conditions of a document (temperature, light exposure, humidity, air flow) are just a few examples of other factors that also directly affect the rate at which the ink ages, making dating studies extremely difficult.

In order to identify and especially to date an ink entry, it is essential to understand the ageing mechanisms and to determine the corresponding changes in the properties of ink, which may be expressed by some measurable parameters. Determining the relationship between these parameters and time is the foundation for estimating the age of the questioned document.

2.1. Colourants

Most of the colourants applied in ink formulations undergo a gradual decomposition. In cases where the ink contains components of relatively low photostability, such as triarylmethane dyes, the intensity of an ink entry fades with exposure to light as a result of dye degradation. Photochemical reactions responsible for these colour changes are triggered by the absorption of electromagnetic radiation in the ultraviolet (100–380 nm) and visible (380–780 nm) range. When absorption of a photon by an organic molecule occurs, electrons are promoted from the ground state to their

excited state, which is a starting point for subsequent reactions. Like any other photochemical reaction, fading of an ink entry is also dependent on the concentration of the reacting compounds and the temperature, as well as the intensity and the wavelength of the light (Weyermann, Spengler, 2008). However, changes in temperature below 100°C were not found to have a significant effect on the process of dye photodegradation, contrary to the effect of humidity or the presence of other chemical compounds, such as TiO₂ (used in the past for paper bleaching), which accelerate dye decomposition (Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006).

Degradation of triarylmethane dyes may follow a wide range of different pathways and result in the formation of numerous decomposition products. Awareness of these possible mechanisms may be crucial to correctly identify the dye composition of inks. Among proposed fading reactions, at least several should be mentioned:

1. N-demethylation (Figure 1): the more methyl groups a dye from the Crystal Violet family contains, the more intense its colour (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010). Exposure to light induces a process of replacing the methyl groups of the dye with hydrogen atoms, which results in dye fading.
2. Reduction of the cation form of the dye in an excited state to the colourless leuco-dye form through the addition of an electron or hydrogenation of the photoexcited compound (Weyermann, 2005).
3. Oxidation (Figure 2): decomposition of dyes takes place due to the oxidative properties of the oxygen in the air, even in darkness. Triarylmethane dyes undergo oxidation, leading to formation of derivatives of diphenylmethane (Michler's ketone) and phenol (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

All of these degradation processes can take place in parallel, and, as a consequence, compete with each other. Because of the extreme complexity of ink ageing processes, their possible mechanisms should be

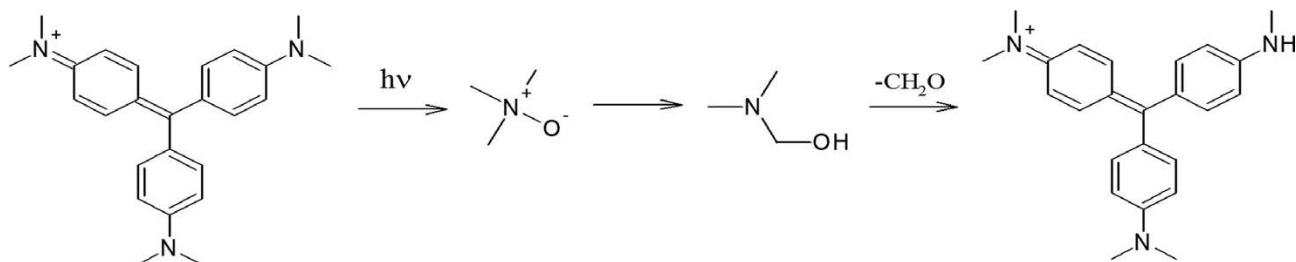


Fig. 1. Mechanism proposed by Caine for the N-demethylation of Methyl Violet (Caine, McCabe, Wang, Brown, Hepworth, 2001).

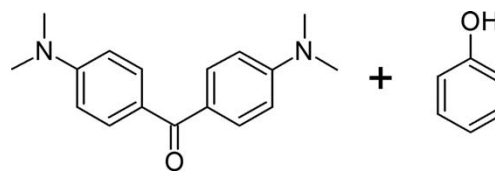


Fig. 2. Michler's ketone and phenol formed as products of the oxidation of Crystal Violet family dyes (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

investigated under a wide range of various external conditions, in order to fully exploit the potential of ink decomposition as a method for the dating of questioned documents.

2.2. Solvents

The drying of ink consists of simultaneous processes of solvent evaporation and diffusion (absorption and lateral migration) on the paper substrate. These processes are above all influenced by environmental conditions (especially ambient temperature) and the composition of the ink. For example, solvents characterised by high vapour pressure and low viscosity become undetectable much faster than substances with high boiling points. According to Bügler, Buchner and Dallmayer (2008), diethylene glycol is not useful for ink dating, as it evaporates too quickly, much faster than 2-phenoxyethanol, the most common solvent used in ballpoint pen inks. The role of the substrate in the drying process should not be underestimated either (Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011), since the diffusion of the solvent is affected by the fibres arrangement, chemical composition and porous structure of the paper, which can vary even within the same paper sheet (pores diameter between 0.05 and 10 µm).

The drying mechanism can be described as a parallel heat and mass exchange. The entire process is supplied with necessary energy acquired from the ambient air, and the process itself consists of three distinct phases (Weyermann, 2005):

1. Increasing rate of drying: the observed increase in the drying rate results from the growth in the surface area due to lateral diffusion of the ink on the paper substrate.
2. Constant rate of drying: takes place when the area of evaporation reaches a stationary state (inhibition of lateral diffusion) and equilibrium conditions are achieved.
3. Decreasing rate of drying: solvent migration from the deeper layers of the paper substrate towards the surface is slower than the evaporation rate. Diffusion of solvents is inhibited as a consequence of its physical adsorption by the cellulose fibres.

In other words, drying of the ink entry on the substrate is a kind of competition between evaporation and diffusion processes. Most of the volatile compounds, however, evaporate within the first few minutes of applying the ink onto the substrate. To make matters worse, ink entries usually contain microgram range quantities of solvent (Weyermann, 2005) and its initial loss attributed to evaporation may even be as high as 90–98% within a few minutes, as in the case of 2-phenoxyethanol (Lociciro, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock, 2004). The remaining amount of solvent gradually evaporates, reaching a constant level approximately two years after ink deposition (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

2.3. Resins

From the moment an ink entry is created, hardening of the resins begins. This exquisitely complex process includes polymerization, decrease of intermolecular distances and cross-linking of polymer chains. As a result of these changes, the solubility of resins decreases and, what is even more interesting, a kind of a trap for colourants is created, which explains the low extent of extraction of dyes from old ink entries (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

Bügler and co-workers (2008) also noticed that the rate of solvent evaporation depends upon the type of resin used as a binder. It was observed that acetophenone-formaldehyde resins significantly decrease ageing speed. Therefore this discovery confirms the hypothesis about the influence of the initial ink composition on its ageing kinetics.

The process of resins hardening stabilizes between 8 and 24 months after the ink deposition. However, mainly because of the extreme complexity of the process, many aspects of resin-based dating remain unexplored and require additional research in order that this particular approach to ink dating may be successfully applied.

3. Methods of ink dating based on ageing processes

Estimating the age of an ink entry executed on a questioned document is a huge challenge that forensic scientists have been trying to find an answer to for years – by developing new methods of dating inks (Andrasko, 2002; Berger-Karin, Hendriks, Geyer-Lippmann, 2008; Brazeau, Gaudreau, 2007; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Cantu, 1995; Koenig, Magnolon, Weyermann, 2015; Lalli et al., 2010; Li, 2014; Li, Bai, Mu, Bao, 2014; Li, Xie, Guo, Fei, 2014; Liu et al., 2006a; Liu et al., 2006b; Lociciro, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock, 2004; Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004; Senior, Hamed, Mousoud and Shehata, 2012; Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005; Wang, Yu, Xie, Yao, Han, 2008; Weyermann, 2005; Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2009; Weyermann, Schiffer, Margot, 2008; Wu, Zhou, Yu, Liu, Xie, 2012; Xu, Wang, Yao, 2006; Yao et al., 2009).

The first efforts to date writing inks applied on paper date back to 1920, when the process of ink ageing was confirmed. At that time, researchers discovered that the migration rates of chloride and sulphate ions can be correlated with ink entry age (Brunelle, Crawford, 2003). Nowadays, ion migration tests have been replaced by methods of artificial ageing of ink, performed in order to investigate quantitative changes of volatile components (Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Liu et al., 2006b; Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006; Weyermann, Schiffer, Margot, 2008; Weyermann, Spengler, 2008; Lalli et al., 2010). Special consideration has also recently been given to the interpretation of data originating from ink dating studies (Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011).

Among all of the suggested concepts, two basic approaches can be distinguished (Figure 3): static and dynamic ink dating methods. Both of these approaches were developed for so-called open systems – a term which refers to ink deposited on a substrate and, as a consequence, exposed to the influence of environmental conditions (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

3.1. Static dating methods

In 1995 Cantu (1995) defined static ink dating methods as procedures based on analysis of stable ink components. These constituents are usually characteristic for a specific production period, as numerous

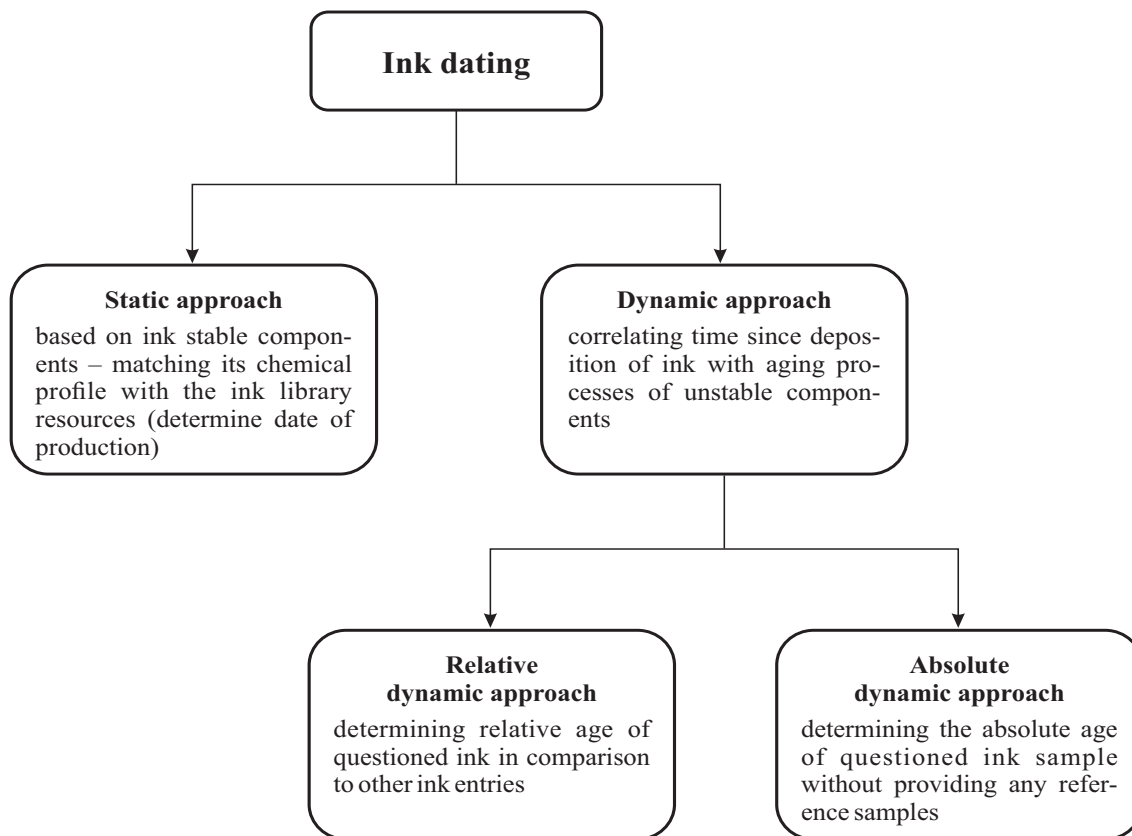


Fig. 3. Approaches to ink dating.

modifications introduced into a manufacturing process entail alterations in ink formulas.

Examinations performed with optical methods as well as with thin layer chromatography in order to detect the presence of different colourants allow the creation of so-called static profiles of the inks under investigation. The more descriptive the profile is, the higher the chances of correctly estimating the ink entry age.

Therefore, the static approach (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010) enables detection of dissimilarities in inks composition by comparing their static profiles. It also allows investigators to determine the date or the time frames of introduction of the questioned ink onto the market, simply by matching the obtained profile with the available static profiles in the ink databases. As a result, detection of fraud involving backdating of documents becomes possible.

The probability of correctly determining the production date of ink increases with the number of samples included in ink libraries. Unfortunately, since most ink formulations are patent protected, the information regarding its composition is not widely available and, as a consequence, there are currently only two extensive ink databases, one of which was created for

the US Secret Service and the other for the Bayerische Landeskriminalamt in Munich.

Decomposition processes involving mainly dye degradation may hinder dating studies based on the comparison of static profiles of inks. While the stability of samples in ink libraries can be ensured, for example, by storing them away from any UV light sources, this is impossible for questioned entries. Information regarding the storage conditions of an analysed sample may increase the credibility of the examination, but researchers are usually not provided with this kind of knowledge. As a consequence, the questioned ink may not be matched with its counterpart formulation in the ink database (despite the fact that the initial composition of the questioned ink would have been identical to that of the counterpart) or may even be incorrectly identified.

Ink tags, chemicals added by American manufacturers to ink formulations between 1970–1994, are also worth mentioning. These markers usually consisted of rare earth elements and fluorescent compounds. The form of one of the incorporated components remained unchanged over time, while the other changed each year (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

Thus, identification of these unique markers enables the production period of the ink to be established, and by doing so indicates the earliest possible date that a questioned document could have been created.

3.2. Dynamic dating methods

The dynamic approach is based on scientifically supported assumptions that once ink has been deposited on a substrate, the physicochemical processes of (its) decomposition begin. The dependency of ageing mechanisms on various factors, such as the previously mentioned storage conditions or initial composition of the ink, is the main impediment to estimating the time since ink deposition. It is therefore hardly surprising that for many years, estimating the relative age of entries was considered the only reliable method of ink dating. This concept is applied in order to establish which of two ink entries has been deposited on a substrate prior to the other (Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006). Unfortunately, a serious limitation of this approach is that only a comparison of inks of the same formula that have been deposited on the same substrate with the same writing instrument, and stored under the same conditions is allowed (Ezcurra, Gónzaga, Maguregui, Alonso, 2010). Assessment of the relative age usually focuses on the analysis of ink volatile constituents with gas chromatography (Li, 2014; Li Bai, Mu, Bao, 2014; Xu, Wang, Yao, 2006), although some trials of RP-HPLC/DAD dating methods based on dye decomposition processes have also been conducted (Andrasko, 2001; Andrasko, 2002; Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004).

In 1988, Cantu outlined a novel ink dating technique that did not require comparison of the questioned entry with any reference samples – a technique that was slightly modified by Aginsky ten years later. This approach, named the absolute dating method, is based on artificial ageing of the ink. During this procedure, (a fragment of) the ink entry is exposed to different factors, such as heat or electromagnetic radiation, which induce changes similar to those occurring during natural ageing processes, although at a significantly faster rate. Analysis of the ink is subsequently conducted for an intact fragment (that has not been subjected to artificially ageing factors), as well as for the artificially aged fragment, and the time-dependent changes of the ink properties are presented in the form of ageing curves for both the “unaged” and the aged fragment. In order to correctly estimate the date of the analysed entry using the artificially degraded sample, the correlation between these curves has to be established. This variant of the dynamic approach may be

conducted by monitoring the evaporation of volatile solvents, but also any other parameter that decreases monotonically with age.

3.2.1. Techniques based on degradation of colourants

Many of the developed methods have focused on the kinetics of dye degradation processes, using HPLC (Andrasko, 2001; Andrasko, 2002; Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004; Yao et al., 2009) and IP-HPLC (Liu et al., 2006a; Liu et al., 2006b; Wang, Yu, Xie, Yao, Han, 2008).

Andrasko analysed the decomposition of dyes used in ballpoint pen inks that were exposed to UV radiation, originating from both natural and artificial light sources (2001), and compared them with processes occurring in ink entries stored under dark conditions (2002). It was demonstrated that in both conditions (light and dark), degradation of dyes led to the formation of similar compounds – products of N-demethylation of triarylmethane dyes – but the reactions proceeded at a completely different rate: exposure to light accelerated the ageing mechanisms. The changes observed in the structure of triarylmethane dyes could be used to estimate the relative age of ink entries deposited on the same type of paper, with the same writing instrument – thus, for example, to determine the chronological order of diary entries.

Research with a similar application potential was performed in 2004 by Samanidou's group (Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004), who studied changes in Crystal Violet concentration in written strokes over a period of twenty weeks. However, only six ballpoint pen inks were examined, which certainly cannot be regarded as a sufficiently representative sample size for the entire population that would allow for a comprehensive exploration of dye ageing processes.

The application of chromatographic methods has not only been restricted to the investigation of ballpoint pen inks. In 2006, Liu et al. employed IP-HPLC in order to characterise dyes contained in black (Liu et al., 2006a) and blue (Liu et al., 2006b) gel pen inks, which were subjected, just as in previous cases, to natural and artificial ageing processes. However, the aforementioned analysis of 50 black gel pen inks (Liu et al., 2006a) led to findings that differed from those obtained a few years earlier by Andrasko. One of the possible reasons for these inconsistencies may have been differences in the chemical composition of the analysed inks. It eventually turned out that degradation of dyes proceeded according to different

mechanisms, which were dependent on the storage conditions – the type of radiation to which they were exposed. As a consequence, it was possible to discriminate between writing strokes subjected to the process of artificial ageing and those stored in the absence of UV radiation.

IP-HPLC was also used to analyse water-based inks applied in fountain pens. Research was published by Wang et al. (Wang, Yu, Xie, Yao, Han, 2008) concerning the examination of twelve black and six red inks. In order to speed up the ageing process, apart from irradiating the writing strokes with UV light (254 nm), ink entries were also heated in an oven at 100°C over a period of 50 hours. It was demonstrated that both black and red inks were not susceptible to the influence of high temperature, whereas some significant changes were observed in the chromatograms of writing strokes exposed to UV irradiation. However, only the degradation mechanisms of black inks followed the pathways of ageing processes occurring under natural conditions. The discrepancies arising in the case of red inks could, on the other hand, be useful for detecting fraud involving artificial ageing of documents.

Despite being less common than separation methods, spectroscopic techniques have also been applied in dating studies, including FTIR (Senior, Hamed, Masoud, Shehata, 2012; Wang, Luo, Sun, Wang, Wang, 2001) and UV-VIS microspectrophotometry (Weyermann, 2005), which is a tempting alternative to UV/VIS spectrophotometry, which leads to sample damage (destruction). Nonetheless, despite its destructive character, UV/VIS has also been used in monitoring degradation mechanisms of dyes (Senior, Hamed, Masoud, Shehata, 2012).

In recent years special consideration has been given to mass spectroscopy, as it allows detection of both colour and colourless decomposition products of dyes. Different modes of sample ionization have been applied, with LDI being the most popular choice (Grim, Siegel, Allison, 2002; Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005; Weyermann, Kirsch, Costa Vera, Spengler, 2009; Wu, Zhou, Yu, Liu, Xie, 2012).

In 2002, Grim published research focusing on dyes present in blue and black ballpoint pen inks. LDI-MS analysis revealed that the degradation of dyes (mostly colourants in the Methyl Violet family) was essentially based on the process of N-demethylation of molecules, occurring at a much faster rate in the case of blue ballpoint pen inks. Three years later, Siegel and co-workers (Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005) employed the same methodology in order to track changes occurring in the dye composition of ballpoint pen inks during

the processes of natural and artificial ageing (UV irradiation). The study demonstrated that both processes followed similar mechanisms, yielding analogous results. Weyermann and Spengler (2008), however, obtained completely different results, showing that inks did not exhibit practically any ageing changes when stored at room temperature in the absence of light, whereas in the case of fresh entries exposed to UV light, decomposition processes were reported. Therefore, irradiation of ink entries as a method simulating the ageing process was not an optimal solution in this case. The observed deviations could be explained by the different storage conditions of the inks undergoing natural degradation. The ballpoint pen inks analysed by Weyermann were kept in the dark, whereas Siegel did not have any knowledge on factors affecting the written strokes examined by his team. It cannot be ruled out that Siegel's samples were exposed to a variety of different conditions, such as sunlight. This situation perfectly reflects the actual state of knowledge of the forensic expert, who is usually not provided with information about the storage conditions of the questioned document. The example described above highlights the extreme difficulty of ink dating based on dye decomposition processes, which may often lead to mistaken conclusions.

MALDI-MS is a technique employed slightly less frequently (Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006; Weyermann, Schiffer, B., Margot) in the sample preparation step. A compatible matrix is used, making the step more time-consuming and laborious compared to other MS methods. Similarly to the previous approaches, MALDI-MS examination involves tracking the behaviour of dye components and linking the observed ageing changes to different factors (UV radiation, temperature, humidity). As a result, once again it was demonstrated (Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006) that electromagnetic radiation is the main factor inducing processes of dyes decomposition.

Another interesting alternative was a solution proposed by Lalli's group (2010), which involved application of a novel method of sample ionization – EASI (Easy Ambient Sonic-Spray Ionization). This technique enabled a completely non-invasive examination, with no prior sample preparation. However, inappropriate choice of spraying solvent may result in excessive diffusion of the ink on the surface of the paper substrate, leading to minor damage to the questioned entry.

3.2.2. Techniques based on evaporation of solvents

The mechanism of degradation of colourants is far more complex than the process of solvents evaporation (Weyermann, Spengler, 2008). That is probably the reason why in the last decades some significant advances have been reported in the field of ink dating using methods based on evaporation of volatile solvents, focusing mainly on 2-phenoxyethanol (2-PE), the most frequently used solvent in ballpoint pen inks. In an attempt to perform an analysis directed toward detection of volatile compounds, the obvious choice has been gas chromatography coupled with mass spectrometry (Brazeau, Gaudreau, 2006; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Li, 2014; Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock, 2004; Weyermann, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Yao et al., 2009), and also with other detectors (Li, Xie, Guo, Fei, 2014; Xu, Wang, Yao, 2006).

However, it is not the selection of an appropriate analytical method that poses a challenge in this particular field, but the development of a parameter that would enable the monitoring of ink ageing processes. A parameter that, on the one hand, would change monotonically with time, and on the other, would not depend on a wide range of external factors, such as the type of substrate or storage conditions. Unfortunately, such a parameter can still only be dreamed of, and so far, although researchers have proposed a variety of concepts, all of them exhibit certain imperfections.

An approach developed by Aginsky (1996) involved determining the decrease in the extent of extraction of volatile ink solvents. In order to do so, fragments of entries (samples) created with fountain pen ink, stamp ink and inkjet printer ink were subjected to a process of artificial ageing (heated in an oven at 70°C for 60 minutes). Artificially aged and unmodified (unaged) fragments of these ink samples were consecutively extracted with two solvents of different polarity. In the first step, low polarity solvents were applied (e.g. CCl_4), followed by extraction of the remaining amount of ink with a solvent of higher polarity (e.g. CHCl_3). Volatile compounds isolated from the substrate were subsequently quantified by GC/MS, using an internal standard method. The obtained results allowed determination of $P(\%)$ and $P_T(\%)$ values for the original and the heated entry, respectively, according to the equation:

$$P(\%) = \frac{M_{weak}}{M_{weak} + M_{strong}} \times 100, \{1\}$$

where M_{weak} and M_{strong} are the mass of ink solvent extracted with weak and strong solvent, respectively.

The difference between the calculated values of $P(\%)$ and $P_T(\%)$, assigned as $D(\%)$, provides information regarding the ink entry age:

$$D(\%) = P(\%) - P_T(\%), \{2\}$$

where P and $P_T(\%)$ are the values obtained for the untreated and the heated ink entry.

In order to discriminate between old and fresh samples, Aginsky estimated the threshold values of the $D(\%)$ parameter. However, it should be emphasized that despite the wide variety of analysed inks, (application of) the determined threshold values of $D\%$ would not necessarily allow correct estimation of the age of ink samples created with different, unexamined inks. After all, each ink formulation may contain a different initial concentration of volatile solvents with different evaporation rates that depend upon the initial composition of the given ink.

The basis of the method developed by Brazeau and Gaudreau (2002) was the observation that 2-PE evaporates at the highest rate within the first 6–8 months after ink sample deposition. Thereafter, the rate of evaporation levels off and reaches a constant level after approximately two years. It was therefore assumed that the solvent loss velocity obtained through heating the ink sample in laboratory conditions (70°C for 120 minutes) would be lower in the case of old than fresh ink entries. On the basis of GC/MS measurements, researchers proposed a new parameter named the Solvent Loss Ratio ($R\%$), calculated on the basis of the quantity of volatile solvent, according to the equation:

$$R(\%) = \frac{PE_{unheated} - PE_{heated}}{PE_{unheated}} \times 100, \{3\}$$

where $PE_{unheated}$ refers to 2-PE concentration in a non-heated fragment of an ink stroke, whereas PE_{heated} refers to that in a heated fragment. Analysis of entries of known age, just as in the previous approach, leads to establishing $R\%$ value ranges, which allows estimation of the approximate date of ink deposition on the substrate. Unfortunately, the value of $R\%$ is influenced by the amount of ballpoint pen ink deposited on the paper, which is obviously not known to the forensic expert, and which depends on the composition of the ink, the type of writing instrument, the size of the metal ball dispensing the ink (if one is present), and the substrate carrying the questioned entry. What is more, the amount of ink may differ even within the same ink entry. This may result both from abnormal functioning of the mechanism dispensing the ink inside the writing instrument and from varying writing pressure.

Another solution proposed by Aginsky in 1996 was an ageing parameter named the relative peak area (*RPA*), which involved normalising volatile solvents quantities using results obtained for a stable compound detected in the ink formulation:

$$RPA = \frac{A_S}{A_{IS}}, \quad \{4\}$$

where A_S represents the solvent peak area, and A_{IS} the peak area of an ink constituent that is stable over time or an applied internal standard. The exponential decay of the *RPA* value over time has been employed by numerous researchers – for example, the group of Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler (2007) – in order to date written entries using various solvents detected in inks. This approach allows differentiation between fresh ink entries (less than two weeks since the moment of deposition on the paper) and older ink entries, and, even more importantly, contrary to previous parameters, it is mass-independent.

A particularly interesting method of ink dating was developed by Bögler's team (Bögler, Buchner, Dallmayer, 2008), who stopped using classical sample extraction techniques. Instead, the proposed methodology involved using thermal desorption (*TD*) of the questioned ink samples, performed in two stages at increasing temperature: $TD_1 = 70^\circ\text{C}$ and $TD_2 = 200^\circ\text{C}$, followed by GC/MS analysis. The quantities of evaporated solvents at each desorption stage (M_1 and M_2) served to calculate the parameter *V%*, according to the following equation:

$$V(\%) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100. \quad \{5\}$$

The obtained *V%* values are a direct indicator of the age of the questioned ink entry, which can be determined up to several months after executing the ink entry on the paper substrate.

Recently, a modification of the solvent loss ratio *R%* was proposed as a novel alternative (Koenig, Magnolon, Weyermann, 2015). The modified solvent loss ratio (*R%**) is calculated in the same manner as *R%*, except that the solvent concentration is replaced by the Relative Peak Area (*RPA*), according to the following equation:

$$R(\%)* = \frac{RPA_{unheated} - RPA_{heated}}{RPA_{unheated}} \times 100, \quad \{6\}$$

where $RPA_{unheated}$ refers to the ratio of the peak area of the solvent to that of the stable ink component obtained for a non-heated ink entry, whereas RPA_{heated} to

the analogical value obtained for the ink entry subjected to heating.

As a result, *R%**, contrary to its precursor, is not influenced by the amount of sampled ink, which may differ depending on such factors as the thickness of the written stroke. On the other hand, in order to estimate the modified solvent loss ratio, just as in the case of *R%*, identification of a stable ink component used for normalisation is required, and that may be a certain limitation of the proposed methodology.

Interestingly, despite the fact that most investigators obtain satisfying results when employing the GC/MS technique as a method of ink dating (Bögler, Buchner, Dallmayer, 2008; Li, 2014; Weyermann, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Yao et al., 2009), results presented by Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock (2004) suggest that estimation of the age of an ink entry based on quantification of 2-PE using GC-MS becomes impossible from about 2–3 days after depositing ballpoint pen ink on a paper substrate. The researchers found no correlation between the decreasing concentration of volatile ink solvents and time, as the changes in the solvent content were smaller than the error of quantification. These contradictory findings may arise from different methods of sample preparation (Weyermann, 2005), which usually involve extraction of an ink with an appropriate solvent. However, less invasive procedures such as thermal desorption TD (Berger-Karin, Hendriks, Geyer-Lippmann, 2008; Bögler, Buchner, Dallmayer, 2008) or solid phase microextraction (SPME; Brazeau, Gaudreau, 2007) are also applied in ink examination. These approaches reduce the time necessary for sample preparation, and as a result diminish the possibility of making additional mistakes during the analytical procedure.

4. Establishing the sequence of intersecting lines

Recently, a great deal of attention has been focused on the problem of establishing the sequence of intersecting lines, possibly because of some significant improvements in analytical techniques employing methods of chemical imaging. The examination of intersecting lines has for a long time been restricted to morphological or optical analyses of these lines, using a wide range of microscopic methods (Kasas, Khanmy-Vital, Dietler, 2001; Koons, 1985; Mathyer, Pfister, 1984; Saini, Kaur, Sood, 2009; Waeschle, 1979) or the tape lift method (Gupta, Rai, 1987; Igoe, Reynolds, 1982; Koons, 1985; Leung, S. C., Leung, Y. M., 1997;

Mathyer, Pfister, 1984); an exhaustive literature review of techniques based on the analysis of physical properties of intersecting lines was presented by Poulin (1996). These methods, however, had insufficient non-invasiveness and objectivity, and therefore further studies aimed at solving this problem were undertaken, eventually resulting in the application of spectroscopic techniques (Claybourn, Ansell, 2000).

A Video Spectral Comparator (VSC) operating in the visible and near infrared portion of the spectrum (400–1000 nm) was employed by Vaid (Vaid, Rana, Dhawan, 2011) in order to investigate intersections of water- and ethylene glycol-based inks, as well as gel pen inks and toners used in laser printers. In each case, reflectance measurements were taken for three different points on the crossing lines, which were subsequently averaged. Conclusive results were obtained only for intersections of heterogeneous lines (created using different types of inks), with the exception of gel inks. What is more, a prerequisite for the success of this method was a sufficient length of time separating the application of the two lines to allow the first ink entry to dry – and thus to prevent mixing of the inks. Obviously, in the case of questioned intersections created outside of the laboratory, these preconditions cannot be realistically met, and therefore this particular approach should not be adopted in routine caseworks.

Similar conclusions were drawn by Kaur's group (Kaur, Saini, Sood, 2013a), who, in contrast to Vaid's group, performed measurements in absorption mode. Researchers focused on entries created with laser printers and typewriters, intersecting with lines written with ballpoint pen, gel pen and fountain pen inks. It was observed that in each of the examined variants, the absorption spectra of the printer or typewriter ink prevailed over signals originating from other types of inks, irrespective of the actual sequence of ink deposition. So, once again, VSC turned out to be an inappropriate instrument for studying intersecting lines. However, in spite of these unsatisfactory findings, the study highlighted some important aspects that are commonly ignored when analysing intersections, and that may eventually lead to mistaken conclusions. The authors drew particular attention to the interaction between crossing lines, especially to the situation where the intersection is formed by two immiscible inks – for example, water- and oil-based inks. In cases where intersecting lines form mutually phobic layers, the second line will not be dispersed homogeneously over the other written stroke, creating a gap or forming only a thin layer on the surface of the already deposited ink line. As a consequence, examination of these types of

intersections will in most cases yield results that are characteristic of the ink stroke applied first.

Raman spectroscopy appears to be the most promising tool out of all the presented methods for establishing the sequence of intersecting lines. By choosing a band that is characteristic of a given ink (ballpoint pen ink, inkjet printer ink, stamp ink) and assessing its contribution to a spectrum collected within the intersection area, it is often possible to determine the order of writing (Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015; Claybourn, Ansell, 2000; Fabiańska, Kunicki, 2003; Raza, Saha, 2012). However, the reliability of results obtained by following this methodology (Claybourn, Ansell, 2000; Fabiańska, Kunicki 2003; Raza, Saha, 2012) should be questioned. As it turns out, the authors of these studies drew their conclusions on the basis of averaged spectra of single-point measurements, whereas ink very rarely forms a uniform layer on the surface of a paper substrate. It is far more likely that the written strokes resemble a mosaic image (Figure 3a in Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015), and therefore single-point measurements are not fully representative of the entire intersection area.

A solution to this problem, which involves the application of Raman mapping to visualise the area of ink intersection, has been proposed by Braz (Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015). Application of the Multivariate Curve Resolution (MCR) method to spectral data in order to identify and discriminate between signals originating from different types of ballpoint pen and rollerball pen inks allowed the creation of Raman images of the analysed intersections. Example images can be found in (Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015). Such an approach has a lower risk of committing an error than methods of dubious validity based on single-point measurements. It should, however, be emphasized that determination of the sequence of ink deposition is still subject to an examiner's interpretation (the examiner takes the final decision), and thus the development of objective methods that would eliminate the so-called human factor seem to be an obvious continuation of the presented research.

Further studies aimed at establishing the writing (deposition) order of ballpoint pen and stamp inks have been performed using μ -ATR-FTIR on its own (Dirwono et al., 2012) as well as in combination with SEM-EDX (Wang, Li, 2012). However, the researchers followed the example of Raman examiners (Claybourn, Ansell, 2000; Fabiańska, Kunicki, 2003; Raza, Saha, 2012), and the analysis was restricted to measurements taken only at selected points on the ink intersections. Wang and Li (2012) pointed out that the presence of a given ink on the surface of an intersec-

tion is influenced not only by the actual order of ink deposition, but also by ink – ink and ink – substrate interactions. Once again, the conclusions drawn from obtained results are not necessarily characterised by sufficient reliability. What is more, the performed research (Dirwono et al., 2012) does not provide any information on the repeatability of the method or results of blind testing on realistic samples, which could be indicative of the technique's validity – which in this case is somewhat questionable. However, yet again, the method of spectral imaging has come to the aid of conventional FTIR, having been successfully employed by Bojko (Bojko, Roux, Reedy, 2008) to determine the chronology of application of ballpoint pen inks and laser printer toners in a more objective way.

Due to the strong absorption properties of toners, IR radiation was blocked from penetrating through to the ballpoint pen ink applied underneath the toner. This resulted in a very weak signal originating from the ballpoint pen ink (when it was deposited prior to the toner), which manifested in a gap in the FTIR image created using a band characteristic of the ballpoint pen ink (Figure 1 in Bojko, Roux, Reedy, 2008). In the opposite situation – when the ballpoint pen ink stroke was applied over the toner (print) – no gap in the ink line was recorded (Figure 2 in Bojko, Roux, Reedy, 2008).

However, this approach is limited in application. The imaging technique proposed by Bojko (Bojko, Roux, Reedy, 2008) does not give expected results in cases where intersections under examination consist of heterogeneous lines created with rollerball pens, gel pens and inkjet printers. Homogeneous intersections, i.e. lines drawn with the same type of ink, also pose a problem. However, this is not an isolated case: most of the methods developed up till now fail when the intersecting lines are produced using inks of similar chemical composition. Moreover, if the crossing lines have been executed with toners and writing inks, application of such sophisticated methodology may not be necessary. Visual interpretation of the intersections under microscopic observation may provide sufficient information, but at the same time the objectivity of the examination is significantly diminished. Visual analysis, which is susceptible to optical illusions that occur especially in the case of black inks, involves a higher probability of errors that may eventually lead to mistaken conclusions (Bojko, Roux, Reedy, 2008; Kaur, Saini, Sood, 2013b).

Mass spectroscopy, which has received a great deal of attention from researchers in the area of identification and comparison of inks, has not been applied as often in studies involving intersecting lines. Determi-

nation of the sequence of deposition of a stamp impression and a pen stroke using TOF-SIMS was attempted by Lee's group (Lee J., Lee C., Lee K., Lee Y., 2008). Negative ion TOF-SIMS spectra recorded for overlapping areas reportedly enabled correct conclusions, due to the presence of peaks characteristic of the top layer of ink of an intersection. The results, however, were presented extremely laconically, and the authors did not mention many important factors, such as results of blind testing on realistic samples, which are important for assessing the reliability of the method.

5. Conclusions

In the forensic sciences, time plays a fundamental role. The reconstruction of past events and situation of traces in time can be based on physicochemical examination of evidence – by establishing a dependency between some measurable changes and the passage of time. However, this is an issue of extreme complexity that has still not been thoroughly examined, and therefore questions regarding the time of creation of an ink entry often remain unanswered.

Therefore it is no surprise that estimation of the date of deposition of ink on paper still remains the most challenging issue facing forensic document examiners. Despite some significant advancements that have been achieved in recent years (2000–2015), to date no ink dating method has been developed that is reliable enough for all types of inks. This is due to the multi-faced nature of the problem, resulting from the influence of the wide range of uncontrollable external factors on the ink – substrate system.

Currently established methods for absolute ink dating based on the analysis of dyes and products of their degradation are not completely reliable. The artificial ageing processes triggered, for example, by exposure of samples to UV light do not accurately reflect the degradation mechanisms of the colourants that take place in natural conditions. Therefore, nowadays, the main approach used to estimate the time since ink deposition is based on the quantification of volatile compounds by means of gas chromatography methods. Changes in the concentration of solvents occurring in the course of ageing of the ink entry are the effects of evaporation and diffusion of ink, which are physical processes of a much less complex character than decomposition of colourants. In this case, estimation of the absolute age of a written entry is obtained by comparing the concentration of volatile solvents in a fragment of unaltered ink entry with a fragment of the same ink entry that has been subjected to the

process of artificial ageing, which eventually leads to the construction of appropriate parameters ($D\%$, $R\%$ or $R\%^*$). It should be emphasized, however, that none of the developed models is a universal solution that is applicable to the dating of all types of inks stored under various environmental conditions, irrespective of the substrate type.

What is more, analytical dating methods still require validation by determination of such aspects as limit of quantification, and systematic errors, as well as repeatability and reproducibility. Criticism directed against researchers, concerning, amongst other things, the lack of inter-laboratory validation, cannot be fended off with arguments about the extreme complexity of the method, as put forward by Aginsky (Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011):

These methods are complicated multi-stage procedures exhibiting a number of limitations, “technological nuances” and pitfalls, which are difficult to exhaustively explain in this brief article and which may be contributing factors to possible inconsistencies between the results of a given procedure as it is applied by its author(s), and the results obtained when the procedure is incorrectly reproduced by others who want to evaluate its effectiveness or conduct an independent validation study (...).

In cases where the technique cannot be reproduced by other examiners because of its complexity or lack of robustness, its application in routine casework performed for forensic purposes should be questioned. The complete omission by researchers of validation of newly developed methods of ink dating and estimating the sequence of intersecting lines should lead to diminution of the value of these techniques and, as a consequence, their withdrawal from current forensic practice.

Finally, the crucial influence of storage conditions on the ageing kinetics of inks should once again be emphasized. As underlined by Weyermann (2011), the results of an examination performed under laboratory conditions on controlled samples should under no circumstances be considered equivalent to findings obtained in the analysis of real samples, employing previously developed models. The influence of these external factors (storage conditions) – so frequently overlooked during the procedure of ink dating – should always be taken into account when interpreting results and estimating evidential values.

References

1. Aginsky, V. (1996). Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2, 103–116.
2. Andrasko, J. (2002). Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness. *Journal of Forensic Sciences*, 47, 324–327.
3. Andrasko, J. (2001). HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions. *Journal of Forensic Sciences*, 46, 21–30.
4. Andrasko, J., Kunicki, M. (2005). Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges. *Journal of Forensic Sciences*, 50, 542–547.
5. Berger-Karin, C., Hendriks, U., Geyer-Lippmann, J. (2008). Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks. *Journal of Forensic Sciences*, 53, 989–992.
6. Bojko, K., Roux, C., Reedy, B. (2008). An examination of the sequence of intersecting lines using Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared Spectral Imaging. *Journal of Forensic Science*, 53, 1458–1467.
7. Braz, A., Lopez-Lopez, M., Garcia-Ruiz, C. (2015). Raman imaging for determining the sequence of blue pen ink crossings. *Forensic Science International*, 249, 92–100.
8. Brazeau, L., Gaudreau, M. (2007). Ballpoint pen inks: the quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction. *Journal of Forensic Sciences*, 52, 209–215.
9. Brunelle, R. L., Crawford, K. R. (2003). *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Springfield: Charles C. Thomas.
10. Bügler, J. H., Buchner, H., Dallmayer, A. (2008). Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 53, 982–988.
11. Caine, M. A., McCabe, R. W., Wang, L., Brown, R. G., Hepworth, J. D. (2001). The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copy paper primary dyes on clays. *Dyes and Pigments*, 49, 135–143.
12. Cantu, A. A. (1995). Sketch of analytical methods for document dating, Part I, The static approach: Determining age independent analytical profiles. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 1, 40–51.
13. Claybourn, M., Ansell, M. (2000). Using Raman Spectroscopy to solve crimes: inks, questioned documents and fraud. *Science and Justice*, 40, 261–271.
14. Dirwono, W., Park, J. S., Agustin-Camacho, M. R., Kim, J., Park, H. M., Lee, Y., Lee, K. B. (2010). Application of micro-attenuated total reflectance FTIR spectroscopy in the forensic study of questioned documents involving red seal inks. *Forensic Science International*, 199, 6–8.

15. Ezcurra, M., Góngora, J. M. G., Maguregui, I., Alonso, R. (2010). Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International*, 197, 1–20.
16. Fabiańska, E., Kunicki, M. (2003). Raman Spectroscopy as a new technique for determining the sequence of intersecting lines. *Problems of Forensic Sciences*, 53, 158–162.
17. Grim, D. M., Siegel, J., Allison, J. (2002). Does ink age inside of a pen cartridge? *Journal of Forensic Sciences*, 47, 1294–1297.
18. Gupta, A. K., Rai, G. (1987). Determination of writing sequence of strokes of ball-point pen vs. ball-point pen and other conventional writing instruments. *Forensic Science International*, 34, 217–223.
19. Igoe, T. J., Reynolds, B. L. (1982). A lifting process for determining the writing sequence of two intersecting ball-point pen strokes. *Forensic Science International*, 20, 201–205.
20. Kasas, S., Khanmy-Vital, A., Dietler, G. (2001). Examination of line crossings by atomic force microscopy. *Forensic Science International*, 119, 290–298.
21. Kaur, R., Saini, K., Sood, N. C. (2013). Application of Video Spectral Comparator (absorption spectra) for establishing the chronological order of intersecting printed strokes and writing pen strokes. *Science and Justice*, 53, 212–219.
22. Kaur, R., Saini, K., Sood, N. C. (2013). Sequencing the intersections of printed strokes with writing instrument strokes using DocuCentre expert (PIA 6000-EDF). *Science and Justice*, 53, 206–211.
23. Koenig, A., Magnolon, S., Weyermann, C. (2015). A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Science International*, 252, 93–106.
24. Koons, R. D. (1985). Sequencing of intersecting lines by combined lifting process and scanning electron microscopy. *Forensic Science International*, 27, 261–276.
25. Lalli, P. M., Sanvido, G. B., Garcia, J. S., Haddad, R., Cosso, R. G., Maia, D. R. J., Zacca, J. J., Maldanerc, A. O., Eberlin, M. N. (2010). Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. *The Analyst*, 135, 645–808.
26. Lee, J., Lee, C., Lee, K., Lee, Y. (2008). TOF-SIMS study of red sealing-inks on paper and its forensic applications. *Applied Surface Science*, 255, 1523–1526.
27. Leung, S. C., Leung, Y. M. (1997). A systematic study of the lifting technique for determining the writing sequence of intersecting ball pen strokes. *Science and Justice*, 37, 197–206.
28. Li, B. (2014). Dating of seals produced with stamp-pad ink using Gas Chromatography method. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 1403–1409.
29. Li, B., Bai, F., Mu, H., Bao, R. (2014). Dating of ink-pad seals using the Extraction Rate Method: Preliminary findings. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 793–799.
30. Li, B., Xie, P., Guo, Y. M., Fei, Q. (2014). GC analysis of black gel pen ink stored under different conditions. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 543–549.
31. Liu, Y. Z., Yiu, J., Xie, M., Liu, Y., Han, J., Jing, T. T. (2006a). Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1135, 57–64.
32. Liu, Y. Z., Yiu, J., Xie, M. X., Chen, Y., Jiang, G. Y., Gao, Y. (2006b). Studies on the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1125, 95–103.
33. Locicero, S., Dujourdy, L., Mazzella, W., Margot, P., Lock, E. (2004). Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Science and Justice*, 44, 165–171.
34. Mathyer, J., Pfister, R. (1984). The determination of sequence of crossing strokes by the “Kromekote” paper lifting process and by the scanning electron microscopic method. *Forensic Science International*, 24, 113–124.
35. Menzyk, A., Zadora, G., Sajewicz, M. (2015). Psychochemical analysis of inks and methods of evidence evaluation – a review. *Problems of Forensic Sciences*, 104, 245–278.
36. Poulin, G. (1996). Establishing the sequence of strokes: the state of the art. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2, 16–32.
37. Raza, A., Saha, B. (2012). Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks. *Science and Justice*, 53, 332–338.
38. Saini, K., Kaur, R., Sood, N. C. (2009). Determining the sequence of intersecting gel pen and laser printed strokes – A comparative study. *Science and Justice*, 49, 286–291.
39. Samanidou, V. F., Nikolaidou, K. I., Papadoyannis, I. N. (2004). Development and validation of a Gradient-HPLC-PDAD method for the identification of ballpoint pen ink components: Study of their decomposition on aging for forensic science applications. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 27, 215–235.
40. Senior, S., Hamed, E., Masoud, M., Shehata, E. (2012). Characterization and dating of blue ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra IR spectroscopy and HPTLC. *Journal of Forensic Sciences*, 57, 1087–1093.
41. Siegel, J., Allison, J., Mohr, D., Dunn, J. (2005). The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents. *Talanta*, 67, 425–429.
42. Vaid, B. A., Rana, R. S., Dhawan, C. (2011). Determination of sequence of strokes through reflection spectra. *Problems of Forensic Sciences*, 87, 193–203.

43. Van Berkel, G. J., Ford, M. J., Deibel, M. A. (2005). Thin-layer chromatography and mass spectrometry coupled using desorption electrospray ionization. *Analytical Chemistry*, 77, 1207–1215.
44. Waeschle, P. A. (1979). Examination of line crossings by scanning electron microscopy. *Journal of Forensic Science*, 24, 569–578.
45. Wang, Y., Li, B. (2012). Determination of the sequence of intersecting lines from laser toner and seal ink by Fourier transform infrared microspectroscopy and scanning electron microscope/energy dispersive X-ray mapping. *Science and Justice*, 52, 112–118.
46. Wang, J., Luo, G., Sun, S., Wang, Z., Wang, Y. (2001). Systematic analysis of bulk blue ballpoint pen ink by FTIR spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 46, 1093–1097.
47. Wang, X. F., Yu, J., Xie, M. X., Yao, Y. T., Han, J. (2008). Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Forensic Science International*, 180, 43–49.
48. Weyermann, C. (2005). Mass Spectrometric Investigation of the aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents. (Website) <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2006/3044/>.
49. Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J., Cantu, A. A. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*, 210, 52–62.
50. Weyermann, C., Kirsch, D., Vera, C. C., Spengler, B. (2007). A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International*, 168, 119–127.
51. Weyermann, C., Kirsch, D., Costa Vera, C., Spengler, B. (2009). Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of Forensic Sciences*, 54, 339–345.
52. Weyermann, C., Kirsch, D., Vera, C. C., Spengler, B. (2006). Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 17, 297–306.
53. Weyermann, C., Schiffer, B., Margot, P. (2008). A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science and Justice*, 48, 118–125.
54. Weyermann, C., Spengler, B. (2008). The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink. *Forensic Science International*, 180, 23–31.
55. Wu, Y., Zhou, C. X., Yu, J., Liu, H. L., Xie, M. X. (2012). Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption-ionization and quadruple-time of flight mass spectrometry. *Dyes and Pigments*, 94, 525–532.
56. Xu, Y., Wang, J., Yao, L. (2006). Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer. *Forensic Science International*, 162, 140–143.
57. Yao, Y. T., Song, J., Yu, J., Wang, X. F., Hou, F., Zhang, A. L., Liu, Y., Han, J., Xie, M. X. (2009). Differentiation and dating of red ink entries of seals on documents by HPLC and GC/MS. *Journal of Separation Science*, 32, 2919–2927.

Corresponding author

Dr hab. Grzegorz Zadora
Instytut Ekspertyz Sądowych
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: gzadora@ies.gov.pl

ANALIZA FIZYKOCHEMICZNA MATERIAŁÓW KRYJĄCYCH – DATOWANIE ZAPISÓW ORAZ OKREŚLANIE CHRONOLOGII NANOSZENIA KRZYŻUJĄCYCH SIĘ LINII

1. Wstęp

Badanie wieku zapisów może stanowić cenne narzędzie w rękach ekspertów, pozwalające na ujawnianie przestępstw dokonywanych za pośrednictwem dokumentów. Datowanie materiałów kryjących jest jednym z trzech podstawowych problemów spotykanych podczas analizy materiałów pisarskich prowadzonych dla potrzeb ekspertyz sądowych (Brunelle, Crawford, 2003). Jednak w przeciwieństwie do identyfikacji czy badań porównawczych, datowanie jest dużo bardziej skomplikowanym problemem stanowiącym prawdopodobnie najbardziej wymagające zadanie, z którym przychodzi mierzyć się specjalistom z dziedziny badania dokumentów.

Złożoność tego zagadnienia wynika przede wszystkim z procesów degradacji materiałów kryjących, które rozpoczynają się z momentem naniesienia owego materiału na papier bądź inne podłoże. Procesy te mogą przebiegać według różnych mechanizmów zależnych w dużej mierze od składu materiału kryjącego, podłoża, na które został naniesiony oraz przede wszystkim od warunków przechowywania dokumentu (wilgotności, temperatury, przepływu powietrza, naświetlenia itp.). Badacze analizujący dany dokument zazwyczaj nie posiadają wiedzy na temat owych czynników. To właśnie z tego powodu prawidłowe oszacowanie czasu, jaki minął od momentu sporządzenia zapisu, jest niewiarygodnie trudnym zadaniem, które od blisko trzydziestu lat mobilizuje specjalistów do poszukiwania uniwersalnego rozwiązania tego problemu.

Pośród opracowanych metod datowania materiałów kryjących wyróżnić można dwa główne podejścia. Metodę statycznego datowania, bazującą na analizie stabilnych składników i prowadzącą do określenia ram czasowych wprowadzenia danego produktu na rynek oraz podejście dynamiczne (datowanie względne i bezwzględne) skupiające się na procesach starzeniowych materiałów kryjących, a cieszące się największą popularnością wśród badaczy. Początkowo metody datowania bezwzględnego koncentrowały się na analizie stopnia ekstrahowalności barwników rozdzielanych następnie z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej. Twardnienie żywicy utrudniało wyizolowanie środków barwiących z podłoża, co starano się powiązać z upływem czasu. Jednak w ciągu ostatnich lat największą wagę przywiązywano do metod bazujących na ocenie zawartości lotnych składników materiałów kryjących pozostałych w badanym zapisie, korzystając z technik chromatografii gazowej (Braze-

au, Gaudreau, 2006; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Li, 2014; Li, Bai, Mu, Bao, 2014; Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock 2004; Weyermann, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Xu, Wang, Yao, 2006; Yao i in., 2009), co wynikało z rzekomo lepszej powtarzalności uzyskiwanych wyników.

Jak podkreśla Weyermann (2011), pomimo znacznego postępu w opracowywaniu nowych metod datowania, największy problem stanowi obecnie lekceważenie walidacji owych technik. Niezwykle rzadko można spotkać się z badaniami nad powtarzalnością czy odtwarzalnością wewnątrz- i międzylaboratoryjną, natomiast wyniki badań zazwyczaj nie są oceniane pod kątem ich wartości dowodowej. Powyższe czynniki coraz częściej stają się przedmiotem sporów pomiędzy badaczami debatującymi nad wiarygodnością uzyskiwanych rezultatów. Nie oznacza to jednak zaniechania badań polegających na szacowaniu wieku zapisów – wręcz przeciwnie. Niezwykle duże zapotrzebowanie na tego typu ekspertyzy powoduje, że datowanie materiałów kryjących jest jednym z rutynowych badań prowadzonych między innymi przez amerykańskie instytucje i będące akceptowanymi przez tamtejsze sądy (Brunelle, Crawford, 2003).

Celem pracy jest przedstawienie charakterystyki metod wykorzystywanych do datowania zapisów, a także określania chronologii nanoszenia krzyżujących się linii. Niniejsza praca stanowi ostatni już człon dwuczęściowego przeglądu literatury, który obejmował również problem analizy fizykochemicznej materiałów kryjących oraz sposobów interpretacji otrzymanych wyników (Menżyk, Zadora, Sajewicz, 2015). Opracowanie nie zawiera wyczerpującego przeglądu wykorzystywanych technik, a jedynie gromadzi najistotniejsze, z punktu widzenia autorów, publikacje, ze szczególnym uwzględnieniem pozycji opracowanych w ciągu ostatnich lat (2000–2015).

2. Proces starzenia materiałów kryjących

Przez wiele lat uważano, że skład materiału kryjącego znajdującego się w zbiorniku wewnątrz narzędzia pisarskiego nie ulega zmianom (Grim, Siegel, Allison, 2002). Jednak przeprowadzone w 2005 roku badania, których autorami byli Andrasko i Kunicki (2005), udowodniły, że starzenie się past długopisowych może zachodzić również wewnątrz narzędzi pisarskich. Niezaprzeczalny jest natomiast fakt, że wraz z naniesieniem materiału kryjącego

go na papier rozpoczyna się szereg procesów fizykochemicznych odpowiadających za jego degradację. Zmiany starzeniowe obejmują rozkład środków barwiących, odparowywanie i dyfuzję rozpuszczalników oraz polimeryzację żywic. Na powyższe procesy, poza wpływającym czasem, wpływają następujące czynniki (Weyermann, Spengler, 2008): wyjściowy skład materiału, rodzaj podłoża (gramatura, grubość i porowatość papieru, ułożenie włókien, stosowane powłoki), warunki środowiskowe i sposób przechowywania dokumentu (temperatura, naświetlenie, wilgotność, przepływ powietrza).

W celu identyfikacji, lecz przede wszystkim określenia wieku badanego zapisu, konieczna jest znajomość procesów, jakie mogą zachodzić z udziałem materiałów kryjących i próba powiązania ich z mierzalnymi parametrami. Ustalenie zależności między tymi zmiennymi a czasem stanowi podstawę do szacowania wieku analizowanych dokumentów.

2.1. Substancje barwiące

Większość stosowanych substancji barwiących ulega stopniowemu rozkładowi. Jeżeli w skład materiału kryjącego wchodzi związek wrażliwy na działanie światła, takie jak barwniki triarylometanowe, to podczas jego naświetlania zachodzić będzie rozpad cząsteczek barwnika skutkujący bardzo często blaknięciem zapisu. Za ową zmianę barwy odpowiedzialne są reakcje fotochemiczne, które zachodzą w wyniku absorpcji promieniowania z zakresu nadfioletu (100–380 nm) i światła widzialnego (380–780 nm). Absorbując foton promieniowania, związek organiczny przechodzi z elektronowego stanu podstawowego w stan wzbudzony będący punktem wyjścia dla dalszych reakcji. Ponieważ reakcje fotochemiczne są uwarunkowane stężeniem reagujących związków, temperaturą oraz intensywnością i długością fali promieniowania, blaknięcie materiałów kryjących również zależy od tych czynników (Weyermann, Spengler, 2008). Stwierdzono jednak, że zmiany temperatury poniżej 100°C nie mają znaczącego wpływu na proces fotodegradacji w przeciwieństwie do dużej wilgotności powietrza czy obecności innych związków chemicznych, np. TiO_2 (używanego dawniej do wybielania papieru), które sprzyjają rozkładowi barwników (Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006).

Rozkład barwników triarylometanowych przebiega na drodze wielu reakcji, w wyniku których powstają różne związki chemiczne. Znajomość tych mechanizmów bardzo często jest przydatna przy próbie identyfikacji barwnika. Wśród zachodzących reakcji można wymienić:

1. N-demetylację (rysunek 1): im więcej grup metylowych zawiera barwnik z rodziny fioletu metylowego, tym intensywniejsza jest jego barwa (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010). W wyniku naświetlania

grupy metylowe przy atomach azotu zastępowane są atomami wodoru, co skutkuje blaknięciem barwnika.

2. Redukcję kationowej formy barwnika w stanie wzbudzonym do bezbarwnej formy *leuko* poprzez addycję elektronu lub uwodornienie barwnika (Weyermann, 2005).
3. Utlenianie (rysunek 2): rozkład barwników zachodzi również dzięki utleniającym właściwościom tlenu obecnego w powietrzu, bez udziału światła. Barwniki triarylometanowe są utleniane do pochodnych difenylometanu (keton Michlera) i fenolu (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

Wszystkie powyższe reakcje mogą przebiegać równoległe i wzajemnie ze sobą konkurować. Ze względu na złożony proces degradacji barwników, konieczne jest dokładne zapoznanie się z jego przebiegiem wobec różnych czynników zewnętrznych, aby wykorzystywać go podczas szacowania wieku badanych dokumentów.

2.2. Rozpuszczalniki

Proces schnięcia materiału kryjącego jest zjawiskiem zachodzącym na skutek równoczesnego odparowania rozpuszczalnika i jego dyfuzji (migracji bocznej i absorpcji) na papierze. Przebieg procesu uzależniony jest przede wszystkim od warunków środowiskowych (zwłaszcza temperatury otoczenia) i składników recepturowych materiału kryjącego. Rozpuszczalniki o wysokiej prężności par i niskiej lepkości będą zanikać znacznie szybciej. Jak podają Bügler, Buchner i Dallmayer (2008), 2-fenoksyetanol, wchodzący w skład większości past długopisowych, odparowuje wolniej niż glikol dietylenowy, przez co ten ostatni nie może być wykorzystywany w datowaniu. Nie można również lekceważyć wpływu zastosowanego podłoża (Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011), ponieważ dyfuzja rozpuszczalnika uzależniona będzie od ułożenia włókien, składu chemicznego czy porowatości papieru, która może różnić się nawet w obrębie jednej kartki (średnica porów 0,05–10 μm).

Proces schnięcia polega zasadniczo na równoczesnej wymianie ciepła i masy. Energia wykorzystywana w tym procesie czerpana jest z otoczenia, natomiast sam jego przebieg można podzielić na trzy fazy (Weyermann, 2005):

1. Rosnąca szybkość schnięcia: obserwowany wzrost szybkości schnięcia wynika ze zwiększającej się powierzchni parowania dzięki zachodzącej dyfuzji lateralnej (bocznej) materiału kryjącego na podłożu.
2. Stała szybkość schnięcia: występuje, gdy powierzchnia parowania osiągnie stałą wartość (zahamowanie dyfuzji bocznej) i ustalą się warunki równowagowe.
3. Spadająca szybkość schnięcia: migracja rozpuszczalnika z głębszych warstw papieru w kierunku jego powierzchni jest wolniejsza niż szybkość parowania cieczy. Dyfuzja rozpuszczalnika jest hamowana na

skutek jego adsorpcji fizycznej przez włókna celulozowe.

Schnięcie materiału pisarskiego jest więc swego rodzaju rywalizacją między procesem parowania i dyfuzji. Większość lotnych związków odparowuje jednak w ciągu kilku pierwszych minut od momentu sporządzenia zapisu, który zawiera zazwyczaj mikrogramowe ilości rozpuszczalnika (Weyermann, 2005). Jego początkowa strata może sięgać nawet 90–98%, jak ma to miejsce w przypadku 2-fenoksyetanolu (Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock, 2004). Pozostała ilość rozpuszczalnika stopniowo odparowuje, osiągając stały poziom zazwyczaj po upływie dwóch lat (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

2.3. Żywice

Utwardzanie żywic obecnych w materiałach kryjących rozpoczyna się wraz z momentem sporządzenia zapisu. Jest to wyjątkowo skomplikowany proces, który obejmuje polimeryzację, zmniejszanie odległości międzycząsteczkowych oraz tworzenie poprzecznych wiązań (sieciowanie). W trakcie tych reakcji rozpuszczalność żywic maleje. Co ciekawe, tworzą one swego rodzaju pułapkę dla substancji barwiących, przez co wraz z upływającym czasem ekstrakcja barwników staje się coraz mniej efektywna (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

Bügler wraz z współpracownikami (2008) zauważył również, że rodzaj zastosowanej żywicy ma wpływ na odparowywanie rozpuszczalnika. Polimery składające się z monomerów acetofenonu i formaldehydu znacznie spowalniają proces parowania. Potwierdza się więc hipoteza o wpływie początkowego składu materiału pisarskiego na proces jego starzenia się.

Stabilizacja procesu utwardzania żywic ma miejsce w ciągu 8 do 24 miesięcy od momentu naniesienia materiału kryjącego na papier. Ze względu na wyjątkową złożoność procesu, wciąż wymaga on dodatkowych badań i nie jest obecnie stosowany jako podstawa do datowania zapisów.

3. Szacowanie wieku zapisu prowadzone w oparciu o procesy starzenia materiałów kryjących

Szacowanie wieku zapisu umieszczonego na badanym dokumencie stanowi duże wyzwanie, z którym od lat mierzą się naukowcy, opracowując nowe metody datowania materiałów kryjących (Andrasko, 2002; Berger-Karin, Hendriks, Geyer-Lippmann, 2008; Brazeau, Gaudreau, 2007; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Cantu, 1995; Koenig, Magnolon, Weyermann, 2015; Lalli i in., 2010; Li, 2014; Li, Bai, Mu, Bao, 2014; Li,

Xie, Guo, Fei, 2014; Liu i in., 2006a; Liu i in., 2006b; Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock, 2004; Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004; Senior, Hamed, Masoud i Shehata, 2012; Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005; Wang, Yu, Xie, Yao, Han, 2008; Weyermann, 2005; Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2009; Weyermann, Schiffer, Margot, 2008; Wu, Zhou, Yu, Liu, Xie, 2012; Xu, Wang, Yao, 2006; Yao i in., 2009).

Pierwsze próby datowania odnotowano już w 1920 roku, kiedy to udowodniono, że materiały pisarskie ulegają procesom starzenia się. Badacze odkryli wówczas, iż stopień migracji jonów chlorkowych i siarczanowych można powiązać z wiekiem zapisu (Brunelle, Crawford, 2003). Obecnie datowanie materiałów kryjących następuje najczęściej poprzez określenie zmiany stężenia lotnych rozpuszczalników w zapisach poddanych procesowi sztucznego starzenia (Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Liu i in., 2006b; Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006; Weyermann, Schiffer, Margot, 2008; Weyermann, Spengler, 2008; Lalli i in., 2010). Szczególną uwagę poświęca się również problemowi, jakim jest interpretacja danych otrzymanych w wyniku datowania zapisu (Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011).

Wszystkie z zaproponowanych dotychczas rozwiązań można podzielić na dwie podstawowe grupy (rysunek 3), a mianowicie na metody statyczne i dynamiczne, które opracowano dla tak zwanych systemów otwartych, czyli materiałów kryjących naniesionych na papier, a więc narażonych na działanie czynników środowiskowych (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010).

3.1. Statyczne metody datowania

W 1995 roku Cantu (1995) zdefiniował metody statyczne jako procedurę datowania bazującą na analizie składników materiałów kryjących nieulegających zmianom w czasie. Owe składniki są zazwyczaj charakterystyczne dla pewnego okresu produkcyjnego, albowiem częste modyfikacje metod produkcji pociągają za sobą zmiany w składzie materiałów pisarskich.

Badania prowadzone z wykorzystaniem metod optycznych oraz chromatografii cienkowarstwowej, a mające na celu wykrycie substancji barwiących, pozwalają na utworzenie tzw. profili statycznych (ang. static profiles) analizowanych próbek. Im bardziej szczegółowy jest dany profil, tym większa szansa na poprawne oszacowanie wieku zapisu.

Podejście to umożliwia więc (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010) wykrycie różnic w składzie porównywanych zapisów na podstawie ich profili statycznych. Dopasowanie profilu uzyskanego dla analizowanej próbki do profilu materiału kryjącego figurującego

w bazie danych pozwala natomiast na określenie daty lub ram czasowych wprowadzenia go na rynek. Dzięki temu możliwe staje się wykrycie ewentualnych fałszerstw polegających na przykład na antydatowaniu dokumentów.

Prawdopodobieństwo poprawnego określenia roku produkcji materiału kryjącego wzrasta z liczbą próbek tworzących bazę danych. Niestety, bardzo często informacje na temat receptury owych materiałów nie są ogólnodostępne, ponieważ stanowią przedmiot ochrony patentowej, w wyniku czego bogatą bibliotekę materiałów kryjących posiada obecnie jedynie Tajna Służba Stanów Zjednoczonych (US Secret Service) oraz Bawarski Urząd Kryminalny (Bayerische Landeskriminalamt) w Monachium.

Tworzenie i porównywanie profili statycznych może także zostać utrudnione przez zmiany wywołane procesami starzeniowymi, przede wszystkim degradacją barwników. O ile w przypadku próbek gromadzonych w bibliotekach stabilność profili chemicznych może zostać zapewniona m.in. przez przechowywanie ich z dala od źródeł promieniowania UV, o tyle dla zakwestionowanych zapisów jest to niemożliwe. Informacja o sposobie przechowywania dokumentu może nieco ułatwić interpretację wyników. Badacze jednak niezwykle rzadko dysponują taką wiedzą, przez co kwestionowany zapis może nie znaleźć swojego odpowiednika w bazie danych (pomimo tożsamego składu) lub zostać niepoprawnie zidentyfikowany.

Warto również wspomnieć o markerach (ang. ink tags) dodawanych do materiałów kryjących przez amerykańskich producentów w latach 1970–1994. W tym celu stosowano pierwiastki ziem rzadkich oraz związki fluorescencyjne. Postać jednego z nich pozostawała niezmienna, natomiast drugi co roku ulegał modyfikacjom (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010). Identyfikacja tego unikatowego komponentu umożliwia więc określenie roku, w którym dany materiał pisarski został wyprodukowany.

3.2. Dynamiczne metody datowania

Datowanie materiałów kryjących według tej procedury oparte jest na udowodnionych naukowo przesłankach twierdzących, że wraz z naniesieniem materiału na podłoże rozpoczynają się procesy jego starzenia. Głównym problemem w próbie określenia czasu, jaki minął od momentu sporządzenia zapisu, jest zależność procesu starzenia się od wielu czynników, na przykład warunków przechowywania czy składu początkowego materiału kryjącego, które zazwyczaj nie są znane badaczom. Dlatego też przez długi czas za jedyną wiarygodną metodę datowania uznawano szacowanie względnego wieku zapisu (ang. relative age), polegającą na porównywaniu dwóch zapisów w celu określenia, który z nich został naniesiony na podłoże jako pierwszy (Weyermann,

Kirsch, Vera, Spengler, 2006). Warunkiem koniecznym do stosowania tej metody jest porównywanie materiałów kryjących o tym samym składzie, umieszczonych na tym samym podłożu za pomocą tego samego narzędzia pisarskiego oraz przechowywanych w identycznych warunkach (Ezcurra, Góngora, Maguregui, Alonso, 2010). Określanie wieku względnego skupia się zazwyczaj na lotnych składnikach i przeprowadzane jest za pomocą techniki chromatografii gazowej (Li, 2014; Li Bai, Mu, Bao, 2014; Xu, Wang, Yao, 2006), aczkolwiek próby względnego datowania przeprowadzono również w oparciu o rozkład barwników z wykorzystaniem RP-HPLC/DAD (Andrasko, 2001; Andrasko, 2002; Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004).

W 1988 roku Cantu zaproponował metodę datowania bazującą na analizie pojedynczego zapisu bez konieczności porównywania go z innymi zapisami, która dziesięć lat później została udoskonalona przez Aginsky'ego. Była to tak zwana metoda bezwzględnego datowania (ang. absolute dating). Polegała ona na przeprowadzeniu sztucznego starzenia materiału kryjącego, czyli procesu, podczas którego zapis poddany działaniu takich czynników, jak temperatura czy promieniowanie, ulegał zmianom podobnym do tych zachodzących w trakcie naturalnego starzenia, jednak w znacznie szybszym tempie. Analiza materiału pisarskiego przeprowadzana była zarówno dla zapisu w niezmięnionej formie, jak również poddanego procesowi przyspieszonego starzenia się. Zachodzące zmiany przedstawiane były w funkcji czasu w postaci krzywych starzenia, pomiędzy którymi starano się następnie znaleźć zależność umożliwiającą określanie rzeczywistego wieku zapisu poprzez analizę sztucznie postarzonego materiału kryjącego. Podejście to mogło być stosowane zarówno w oparciu o stopień odparowywania lotnego rozpuszczalnika, lecz również z wykorzystaniem jakiegokolwiek innego parametru, który ulegał monotonicznym zmianom w czasie.

3.2.1. Techniki bazujące na substancjach barwiących

Wiele opracowanych metod odnosiło się do kinetyki procesu degradacji barwników, wykorzystujących w celu charakterystyki owych mechanizmów HPLC (Andrasko, 2001; Andrasko, 2002; Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004; Yao i in., 2009) oraz IP-HPLC (Liu i in., 2006a; Liu i in., 2006b; Wang, Yu, Xie, Yao, Han, 2008).

Andrasko analizował degradację barwników obecnych w pastach długopisowych narażonych na działanie promieniowania UV, a pochodzącego zarówno z naturalnych, jak i sztucznych źródeł (2001) i porównywał je z procesami zachodzącymi w zapisach, które przechowywane były bez dostępu światła (2002). Badania wykazały, iż w obu przypadkach rozpad barwników prowadził do powstania podobnych substancji, produktów N-demetylacji barwników arylometanowych, jednak w zupełnie innym tempie – naświetlanie przyspieszało zachodzące

procesy. Owe zmiany w strukturze barwników mogły być wykorzystywane do określania względnego wieku zapisów sporządzonych na tym samym papierze, za pomocą tego samego narzędzia pisarskiego, a więc na przykład wyznaczania chronologii tworzenia wpisów w pamiętnikach.

Badania o podobnym potencjale aplikacyjnym zostały przeprowadzone w 2004 roku (Samanidou, Nikolaidou, Papadoyannis, 2004), która przez okres dwudziestu tygodni studiowała zmiany stężenia fioletu krystalicznego w sporządzonych zapisach. Analizą objęto jednak zaledwie sześć past długopisowych, co z pewnością nie może zostać uznane za reprezentatywną liczbę próbek pozwalającą na dogłębne zrozumienie zmian starzeniowych barwników.

Metody chromatograficzne wykorzystywano nie tylko w analizie past długopisowych. W 2006 roku IP-HPLC została zastosowana przez Liu i in. do charakterystyki barwników występujących w czarnych (Liu i in., 2006a) oraz niebieskich (Liu i in., 2006b) tuszach długopisów żelowych poddanych, podobnie jak w poprzednich przypadkach, procesom naturalnego i sztucznego starzenia. Badania 50 czarnych tuszy żelowych (Liu i in., 2006a) doprowadziły jednak do wniosków odmiennych od tych, które sformułował kilka lat wcześniej Andrasko, czego przyczyną mógł być różny charakter chemiczny analizowanych substancji. Jak się bowiem okazało, barwniki degradowały się według różnych mechanizmów zależnych od rodzaju promieniowania, na którego działanie były wystawione. A zatem możliwe było rozróżnienie zapisów poddanych sztuczemu starzeniu od tuszy żelowych niewyeksponowanych na działanie promieniowania UV.

IP-HPLC wykorzystano także do analizy innych tuszy wodnych – stosowanych w wiecznych piórach. Badania nad dwunastoma czarnymi i sześcioma czerwonymi atramentami zostały opublikowane przez Wang i in. (Wang, Yu, Xie, Yao, Han, 2008). Obok metod naświetlania zapisów promieniowaniem UV (254 nm) w celu przyspieszenia starzenia się atramentu, zastosowano ogrzewanie zapisów w temperaturze 100°C przez okres 50 godzin. Okazało się jednak, że składniki analizowane tą metodą zarówno w przypadku czarnych, jak i czerwonych atramentów, nie były wrażliwe na działanie wysokiej temperatury. Zauważalne zmiany w chromatogramach zaobserwowano natomiast po naświetleniu zapisów promieniowaniem z zakresu UV, jednak tylko w wypadku czarnych atramentów odwzorowywały one procesy starzeniowe zachodzące w naturalnych warunkach. Rozbieżności pojawiające się w wypadku czerwonych atramentów mogłyby natomiast służyć jako metoda wykrywania prób sztucznego postarzenia zapisu.

Oprócz metod chromatograficznych zastosowano również szereg technik spektroskopowych, a wśród nich FTIR (Senior, Hamed, Masoud, Shehata, 2012; Wang, Luo, Sun, Wang, Wang, 2001) czy mikrospektrofotome-

trię UV-VIS (Weyermann, 2005). Przy czym druga z wymienionych technik, stanowi kuszącą alternatywę dla wymagającej zniszczenia próbki spektrofotometrii UV/VIS, która również była wykorzystywana do charakterystyki procesu degradacji substancji barwiących (Senior, Hamed, Masoud, Shehata, 2012).

W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszyła się jednak spektrometria mas, ponieważ umożliwia ona oznaczanie zarówno barwnych, jak i bezbarwnych produktów rozpadu barwników. W tym celu wykorzystywano różne sposoby jonizacji próbki między innymi LDI (Grim, Siegel, Allison, 2002; Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005; Weyermann, Kirsch, Costa Vera, Spengler, 2009; Wu, Zhou, Yu, Liu, Xie, 2012).

W 2002 roku Grim opublikował badania, w których skupił się na barwnikach występujących w niebieskich i czarnych pastach długopisowych. Analiza LDI-MS ujawniła, że proces degradacji barwników (przede wszystkim fioletu metylowego) opierał się głównie na N-demetylacji cząsteczek, która z kolei zachodziła znacznie szybciej w przypadku niebieskich past długopisowych. Trzy lata później Siegel z zespołem (Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005), korzystając z tej samej techniki, śledził zmiany zachodzące w składzie barwnikowym past długopisowych podczas procesu naturalnego, jak i sztucznego starzenia się (promieniowanie UV). Badania wykazały, iż oba procesy przebiegały według podobnych mechanizmów, prowadząc do analogicznych rezultatów. Do zupełnie przeciwnych wniosków doszli Weyermann i Spengler (2008), którzy stwierdzili, że materiały kryjące przechowywane w temperaturze pokojowej, lecz pozbawione dostępu światła, nie wykazywały praktycznie żadnych zmian starzeniowych w przeciwieństwie do mniej wiekowych próbek poddanych jednak działaniu promieniowania UV. Symulacja procesów rzeczywistego starzenia się zapisów poprzez naświetlanie past długopisowych nie była więc w tym wypadku dobrym rozwiązaniem. Powstałe rozbieżności wynikały z różnych sposobów przechowywania zapisów poddanych naturalnej degradacji. Pasty długopisowe analizowane przez Weyermanna przechowywane były w zaciemnionym miejscu, natomiast Siegel nie posiadał informacji na temat czynników, na jakie narażone były analizowane przez niego zapisy. Niewykluczone więc, że były one poddane działaniu promieniowania, chociażby słonecznego. Sytuacja ta dobrze odwzorowuje więc rzeczywisty stan wiedzy eksperta, który zazwyczaj nie jest świadomy warunków przechowywania danego dokumentu. Powyższy przykład uzmysławia problematyczność datowania zapisów w oparciu o procesy rozpadu barwników, mogących bardzo często prowadzić do błędnych wniosków.

Nieco rzadziej stosowano technikę MALDI-MS (Siegel, Allison, Mohr, Dunn, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006; Weyermann, Schiffer, B., Margot), gdzie konieczność użycia odpowiednich matryc wydłu-

żała i nieznacznie komplikowała sposób przygotowania próbki do analizy. Badania przeprowadzane przy użyciu tej techniki ponownie polegały głównie na śledzeniu mechanizmów degradacji substancji barwiących i próbie powiązania intensywności tych procesów z różnymi czynnikami (promieniowaniem UV, temperaturą, wilgotnością). W efekcie powyższych badań po raz kolejny wykazano (Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2006), że to promieniowanie jest głównym inicjatorem procesów rozpadu barwników.

Inną ciekawą alternatywą było wykorzystanie przez zespół Lalli (2010) nowej metody jonizacji – EASI (Easy Ambient Sonic-Spray Ionization). Technika ta umożliwiła śledzenie procesu degradacji barwników bez jakiegokolwiek przygotowania próbki, w niemalże całkowicie bezinwazyjny sposób. Nieprawidłowy dobór rozpuszczalnika rozpylającego może jednak skutkować zniszczeniem zapisu na skutek nadmiernej dyfuzji materiału kryjącego na powierzchni papieru.

3.2.2. Techniki bazujące na lotności rozpuszczalników

Mechanizm rozpadu substancji barwiących jest jednak dużo bardziej skomplikowanym procesem aniżeli odparowywanie rozpuszczalników (Weyermann, Spengler, 2008). Prawdopodobnie dlatego też w ciągu ostatnich kilku dekad, uwaga badaczy zwrócona była przede wszystkim ku analizie lotnych związków obecnych w materiałach kryjących, skupiając się głównie na 2-fenoksytanolu (2-PE) występującym jako składnik większości past długopisowych. Oczywistym wyborem w analizie ukierunkowanej na wykrywanie substancji lotnych była więc chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrem mas (Brazeau, Gaudreau, 2006; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Li, 2014; Lociciro, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock, 2004; Weyermann, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Yao i in., 2009), a także innymi detektorami (Li, Xie, Guo, Fei, 2014; Xu, Wang, Yao, 2006).

Prawdziwe wyzwanie stanowił jednak nie tyle wybór metody badawczej, co opracowanie odpowiedniego parametru umożliwiającego monitorowanie procesu starzenia się materiałów kryjących. Parametru, który z jednej strony ulegałby powtarzalnym zmianom wraz z upływającym czasem, z drugiej zaś nie wykazywał zależności od szeregu innych czynników, takich jak rodzaju zastosowanego podłoża czy warunków przechowywania dokumentu. Niestety, ów parametr wciąż pozostaje równie pożądany, co utopijny i jak dotąd badacze zaproponowali szereg różnych parametrów, spośród których każdy wykazywał pewne niedoskonałości.

Podjęcie zaproponowane przez Aginsky'ego (1996) polegało na wyznaczeniu spadku stopnia ekstrahowalności lotnych rozpuszczalników. Zapisy, wykonane z użyciem atramentu, tuszu pieczątkowego i drukarskiego,

poddane procesowi sztucznego starzenia (ogrzewanie przez 60 minut w 70°C) oraz niemodyfikowane fragmenty tych samych zapisów, były kolejno ekstrahowane dwoma rozpuszczalnikami o różnej polarności. W pierwszym etapie korzystano z ekstrahenta o niewielkiej polarności (np. CCl₄), a następnie pozostały materiał kryjący ekstrahowano mocniejszym rozpuszczalnikiem (np. CHCl₃). Wyizolowane substancje oznaczano ilościowo za pomocą GC/MS, wykorzystując metodę standardu wewnętrznego, a otrzymane dane służyły wyznaczeniu wartości $P(\%)$ i $P_T(\%)$, odpowiednio dla niezmiennego jak, i ogrzewanego zapisu, według równania:

$$P(\%) = \frac{M_{weak}}{M_{weak} + M_{strong}} \times 100, \{1\}$$

gdzie M_{weak} i M_{strong} to masa rozpuszczalnika wyekstrahowana odpowiednio za pomocą słabego i mocnego rozpuszczalnika. Różnica pomiędzy obliczonymi wartościami $P(\%)$ i $P_T(\%)$, oznaczana jako $D(\%)$, stanowiła bezpośredni wyznacznik wieku zapisu:

$$D(\%) = P(\%) - P_T(\%), \{2\}$$

gdzie $P(\%)$ oraz $P_T(\%)$ to wartości uzyskane dla niezmiennego i ogrzewanego zapisu.

Wartości graniczne owego parametru $D(\%)$, wyznaczone przez Aginsky'ego, miały pozwalać na odróżnianie starych od świeżych zapisów. Należy jednak podkreślić, iż mimo dużej różnorodności przebadanych materiałów kryjących, opracowane przedziały $D\%$ niekoniecznie będą poprawnie odzwierciedlać wiek zapisów wykonanych za pomocą innych, niezbadanych materiałów. Każdy z nich może bowiem zawierać różne początkowe stężenia rozpuszczalnika, a co więcej, charakteryzować się odmiennym tempem jego parowania, zależnym od wyjściowego składu materiału pisarskiego.

Podstawą metody Kanadyjczyków Brazeau i Gaudreau (2002) było zaobserwowanie, iż szybkość parowania 2-PE jest największa w ciągu 6–8 miesięcy od momentu utworzenia zapisu. Po tym czasie tempo to spada, osiągając stały poziom po upływie około dwóch lat. Założono więc, że odparowywanie rozpuszczalnika wymuszone przez ogrzewanie zapisu w warunkach laboratoryjnych (70°C przez 120 minut), zachodzić będzie w mniejszym stopniu w przypadku starych zapisów niż sporządzonych stosunkowo niedawno. Bazując na pomiarach GC/MS, badacze opracowali następnie parametr określany jako *Solvent Loss Ratio* ($R\%$) obliczany na podstawie stężenia lotnego rozpuszczalnika według równania:

$$R(\%) = \frac{PE_{unheated} - PE_{heated}}{PE_{unheated}} \times 100, \{3\}$$

gdzie $PE_{unheated}$ oznacza stężenie 2-PE w nieogrzewanym fragmencie zapisu, a PE_{heated} we fragmencie ogrzewanym. Podobnie jak w poprzednim wypadku, na podstawie analizy zapisu o znanym wieku, wyznaczono

odpowiadające im przedziały wartości $R\%$, które miały umożliwić szacowanie czasu, jaki upłynął od momentu naniesienia na podłoże pasty długopisowej. Niestety, $R\%$ zależy od początkowej ilości pasty długopisowej obecnej w danym zapisie, która oczywiście nie jest znana badaczowi sporządzającemu ekspertyzę, a która zależy od materiału kryjącego, rodzaju narzędzia pisarskiego, wielkości kulki rozprowadzającej (o ile taka jest obecna) oraz podłoża, na którym dany zapis został sporządzony. Co więcej, ilość naniesionego materiału często różni się nawet w obrębie tego samego zapisu. Może to wynikać zarówno z nieprawidłowości w funkcjonowaniu mechanizmu rozprowadzającego materiał kryjący w danym narzędziu pisarskim, jak i zmiennym nacisku podczas sporządzania zapisu.

Kolejnym wykorzystywanym parametrem, zaproponowanym w 1996 przez Aginsky'ego, była względna powierzchnia pików (ang. relative peak area, RPA) polegająca na normalizowaniu wyników otrzymanych dla lotnego rozpuszczalnika względem stabilnego składnika występującego w materiale kryjącym:

$$RPA = \frac{A_S}{A_{IS}}, \quad \{4\}$$

gdzie A_S oznacza powierzchnię pików rozpuszczalnika, A_{IS} powierzchnię pików odpowiadającej substancji o stabilnym charakterze lub dodanego standardu wewnętrznego. Wykładniczy spadek wartości RPA w czasie został później wykorzystany m.in. przez zespół: Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler (2007) do datowania zapisów w oparciu o różne rozpuszczalniki. Metoda pozwalała na odróżnianie świeżych (mniej niż dwa tygodnie od momentu naniesienia na papier) od starszych zapisów, a jej dodatkowym atutem w porównaniu do poprzednich parametrów, było uniezależnienie wyników od ilości materiału kryjącego pierwotnie obecnego w zapisie.

Ciekawe rozwiązanie problemu datowania zostało zaproponowane przez grupę Büglera (Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008), która zrezygnowała z klasycznych metod ekstrakcji próbek. Przedstawiona metodologia polegała na dwukrotnej desorpcji termicznej (TD) analizowanego zapisu we wzrastających temperaturach: $TD_1 = 70^\circ\text{C}$ i $TD_2 = 200^\circ\text{C}$ poprzedzającej analizę GC/MS, za pomocą której oznaczano stopień odparowania rozpuszczalnika w poszczególnych etapach (M_1 i M_2). Na podstawie otrzymanych wyników obliczano następnie wartość $V\%$ zgodnie z równaniem:

$$V(\%) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100. \quad \{5\}$$

Uzyskiwane wartości $V\%$ miały stanowić o wieku analizowanego zapisu, którego określenie miało być możliwe do okresu kilku miesięcy od momentu jego sporządzenia.

Kolejną, najnowszą alternatywą była modyfikacja istniejącego parametru $R\%$ (Koenig, Magnolon, Weyermann, 2015). *Modified solvent loss ratio* ($R\%^*$) wyznaczony został w taki sam sposób, jak $R\%$, zastępując jednak stężenie rozpuszczalnika względną powierzchnią pików zgodnie z równaniem:

$$R(\%)^* = \frac{RPA_{unheated} - RPA_{heated}}{RPA_{unheated}} \times 100, \quad \{6\}$$

gdzie $RPA_{unheated}$ odpowiada powierzchni pików rozpuszczalnika względem stabilnego składnika pasty długopisowej dla nieogrzewanego zapisu, natomiast RPA_{heated} analogicznej wartości dla zapisu poddanego ogrzewaniu.

Zatem, w przeciwieństwie do swego pierwowzoru, $R\%^*$ nie zależał od ilości próbki poddanej analizie wynikającej na przykład z grubości linii tworzącej zapis. Parametr ten, podobnie jak $R\%$, wymaga jednak identyfikacji związku nieulegającego zmianom w czasie, względem którego możliwa byłaby normalizacja pików, co może stanowić pewne ograniczenie metody.

Co ciekawe, pomimo iż większość badaczy otrzymuje zadowalające rezultaty, stosując metodę GC/MS w celu datowania (Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008; Li, 2014; Weyermann, 2005; Weyermann, Kirsch, Vera, Spengler, 2007; Yao i in., 2009), wyniki pracy Locicero, Dujourdy, Mazzella, Margot, Lock (2004) sugerują, iż stosowanie tej metody w oparciu o 2-PE staje się niemożliwe po upływie 2–3 dni od momentu naniesienia pasty długopisowej na papier. Badacze nie znaleźli bowiem żadnej korelacji między zmniejszającym się stężeniem lotnych substancji a upływającym czasem. Uznano więc, że zachodzące zmiany w stężeniach są znacznie mniejsze niż błąd pomiaru opracowanej metody. Te sprzeczne wnioski mogą wynikać z różnych metod przygotowania próbki (Weyermann, 2005), które zazwyczaj wymagają ekstrakcji materiałów kryjących odpowiednim rozpuszczalnikiem. Spotkać można jednak procedury wykorzystujące nieco mniej inwazyjne metody, takie jak desorpcję termiczną (TD) (Berger-Karin, Hendriks, Geyer-Lippmann, 2008; Bügler, Buchner, Dallmayer, 2008) czy mikroekstrakcję do fazy stałej ($SPME$; Brazeau, Gaudreau, 2007), skracające etap przygotowania zapisu do analizy, a więc również ograniczające możliwości popełnienia dodatkowych błędów.

4. Określenie chronologii nanoszenia krzyżujących się linii

Szacowanie chronologii nanoszenia krzyżujących się linii to kolejne wymagające zagadnienie, które w ostatnich latach, z uwagi na rozwój metod obrazowania chemicznego, cieszyło się wyjątkowym zainteresowaniem badaczy. Przez długi czas analiza krzyżujących się za-

pisów ograniczała się do badań ich morfologii czy właściwości optycznych z wykorzystaniem szeregu metod mikroskopowych (Kasas, Khanmy-Vital, Dietler, 2001; Koons, 1985; Mathyer, Pfister, 1984; Saini, Kaur, Sood, 2009; Waeschle, 1979) lub *tape lift method* (Gupta, Rai, 1987; Igoe, Reynolds, 1982; Koons, 1985; Leung, S. C., Leung, Y. M., 1997; Mathyer, Pfister, 1984); wyczerpujący przegląd technik opartych na analizie fizycznych właściwości zapisu został sporządzony przez Poulin (1996). Metody te jednak niekoniecznie charakteryzowały się wystarczającym obiektywizmem i bezinwazyjnością, przez co dalsze próby rozwiązania tego problemu doprowadziły ostatecznie do sięgnięcia po techniki spektroskopowe (Claybourn, Ansell, 2000).

Komparator spektralny (Video Spectral Comparator, VSC), obsługujący zakres promieniowania 400–1000 nm, został zastosowany przez Vaida (Vaid, Rana, Dhawan, 2011) do badania skrzyżowań zapisów wykonanych z materiałów kryjących na bazie wody, glikolu etylenowego, jak również tuszy żelowych czy tonerów stosowanych w drukarkach laserowych. Widma odbiciowe, które rejestrowano dla trzech punktów i następnie uśredniano, dawały rozstrzygające rezultaty wyłącznie dla skrzyżowań linii heterogenicznych, jednak z wyłączeniem tuszy żelowych. Warunkiem powodzenia metody było całkowite wysychanie zapisu przed kreśleniem krzyżującej linii, co miało zapobiegać mieszanii się materiałów kryjących. W rzeczywistych, pozalaboratoryjnych przypadkach, ów wymóg nie może jednak zostać zapewniony, co dyskwalifikuje zaproponowaną metodę jako możliwą do użycia w rutynowych analizach.

Do podobnych wniosków doszła grupa kierowana przez Kaura (Kaur, Saini, Sood, 2013a), która jednak w przeciwieństwie do swych poprzedników, dokonywała pomiarów w trybie absorpcyjnym. Badacze ci skupili się na zapisach drukarek laserowych i maszyn do pisania krzyżujących się z liniami wykonanymi klasycznymi długopisami, długopisami żelowymi oraz wiecznymi piórami. Badacze zaobserwowali, że bez względu na rzeczywistą kolejność kreślenia, w każdym przeanalizowanym wariantcie dominujący sygnał odpowiadał widmu absorpcyjnemu tuszu wykorzystywanego w maszynie do pisania bądź w drukarce. Po raz kolejny więc VSC okazał się nieodpowiednim narzędziem do tego typu badań. Mimo niesatysfakcjonujących wyników, publikacja badaczy podkreśliła bardzo ważny aspekt mogący w wielu przypadkach prowadzić do błędnych wniosków podczas analizy krzyżujących się linii. Autorzy zwrócili bowiem uwagę na sytuację, w której skrzyżowania tworzą niemieszające się wzajemnie materiały kryjące, a więc bazujące, przykładowo, na rozpuszczalnikach wodnych i olejowych. W przypadku, gdy owe materiały będą tworzyć względem siebie powierzchnie fobowe, linia kreślona w drugiej kolejności nie pokryje istniejącego zapisu, tworząc lukę lub pokryje go jedynie cienką

warstwą. W konsekwencji analiza tak utworzonych zapisów zawsze dać będzie sygnał charakterystyczny dla zapisu naniesionego w pierwszej kolejności.

Spektroskopia Ramana wydaje się obecnie najbardziej obiecującym narzędziem do określania kolejności kreślenia w krzyżujących się zapisach. Dzięki porównaniu pasm charakterystycznych dla danego rodzaju materiału kryjącego z intensywnością pasm otrzymanych dla krzyżujących się linii, można określić który z nich (pasta długopisowa, atrament drukarski, tusz pieczętkowy) został naniesiony jako pierwszy (Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015; Claybourn, Ansell, 2000; Fabiańska, Kunicki, 2003; Raza, Saha, 2012). Wiarygodność większości uzyskanych w ten sposób rezultatów (Claybourn, Ansell, 2000; Fabiańska, Kunicki 2003; Raza, Saha, 2012) powinna jednak zostać zakwestionowana. Autorzy dokonali bowiem jedynie uśrednienia kilku punktowych pomiarów, natomiast materiał pisarski bardzo rzadko tworzy na powierzchni papieru jednolitą warstwę. Zapisy znacznie częściej przypominają swego rodzaju mozaikę (rysunek 3a w Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015), przez co pomiary punktowe nie będą w pełni reprezentatywne co do całości obszaru skrzyżowanych linii.

Rozwiązanie tego problemu, zaproponowane między innymi przez Braz (Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015), może stanowić zastosowanie mapowania ramanowskiego do wizualizacji obszaru krzyżujących się zapisów. Wykorzystanie wielowymiarowego rozkładu krzywych (ang. Multivariate Curve Resolution, MCR) do identyfikacji i rozróżniania sygnałów zarejestrowanych dla poszczególnych rodzajów past długopisowych i tuszy stosowanych w piórach kulkowych, pozwoliło w tym wypadku na utworzenie obrazów ramanowskich analizowanych obszarów, czego przykład przedstawiono w pracy (Braz, Lopez-Lopez, Garcia-Ruiz, 2015). Wnioskowanie na podstawie tak sporządzonych obrazów jest z pewnością mniej ryzykowne niż podejście bazujące na punktowych pomiarach. Należy jednak podkreślić, że ostateczna decyzja co do chronologii nanoszenia zapisów wciąż jest podejmowana przez badacza, dlatego też opracowanie obiektywnych metod pozwalających na wyeliminowanie tzw. czynnika ludzkiego wydaje się w tym momencie oczywistą kontynuacją tego typu badań.

Kolejne próby, tym razem określenia kolejności nanoszenia na podłoże past długopisowych i tuszy pieczętkowych, podjęto, wykorzystując μ -ATR-FTIR (Dirwono i in., 2012) oraz jej kombinację z SEM-EDX (Wang, Li, 2012). Podobnie jak w wypadku spektroskopii ramanowskiej (Claybourn, Ansell, 2000; Fabiańska, Kunicki, 2003; Raza, Saha, 2012), analizę prowadzono jednak w wybranych punktach krzyżującego się zapisu. Wang i Li (2012) podkreślają natomiast, że na obecność danego materiału kryjącego na powierzchni obszaru krzyżujących się linii ma wpływ nie tylko kolejność ich nanoszenia, lecz także oddziaływanie materiałów pisarskich

z podłożem oraz ich wzajemne interakcje. Po raz kolejny więc wnioski sformułowane na podstawie tego typu pomiarów niekoniecznie cechować się będą odpowiednią rzetelnością. Co więcej, wyniki przeprowadzonych badań (Dirwono i in., 2012) nie informują o powtarzalności metody czy poprawności wskazań w tak zwanych ślepych próbach, co mogłyby stanowić o użyteczności opracowanej techniki, w tym wypadku nieco wątpliwej. Jednak również i tu w sukurs przychodzi metoda obrazowania, skutecznie wykorzystana przez zespół Bojko (Bojko, Roux, Reedy, 2008) do obiektywnego określenia chronologii nanoszenia past długopisowych i tonerów drukarek laserowych.

Ze względu na silne właściwości absorpcyjne tonera, dopływ promieniowania IR do pasty długopisowej znajdującej się pod wydrukowanym zapisem był całkowicie blokowany. Skutkowało to brakiem sygnału pochodzącego od pasty długopisowej w wypadku, gdy był on nanoszony jako pierwszy, co było widoczne w postaci przerwy w zapisie na obrazie utworzonym w oparciu o pasmo charakterystyczne dla tego właśnie materiału kryjącego (rysunek 1 w Bojko, Roux, Reedy, 2008). W sytuacji odwrotnej – linii długopisowej kreślonej na wydruku – luki w zapisie nie były rejestrowane (rysunek 2 w Bojko, Roux, Reedy, 2008).

Powyższa technika wykazuje jednak ograniczone zastosowanie. Zaproponowane obrazowanie (Bojko, Roux, Reedy, 2008) nie daje oczekiwanych rezultatów w wypadku, gdy analizie poddawane są linie heterogeniczne wykonane za pomocą tuszy wykorzystywanych w piórach kulkowych, żelowych oraz drukarkach atramentowych. Problem stanowią także linie homogeniczne, a więc skrzyżowania wykonane tym samym materiałem kryjącym. Przypadek ten nie jest jednak odosobniony. Większość opracowanych dotychczas metod zawodziła w wypadku, gdy krzyżujące się linie zostały sporządzone przez materiały o zbliżonym składzie. Co więcej, w przypadku skrzyżowań linii nadrukowanych tonerem z liniami naniesionymi narzędziami pisarskimi, zastosowanie tak wyrafinowanej techniki zazwyczaj nie zawsze jest konieczne. Wystarczająca może okazać się obserwacja krzyżujących się zapisów pod kilkunastokrotnym powiększeniem mikroskopowym, co oznacza jednak ograniczenie obiektywizmu tego typu badań. Wiąże się to z większym prawdopodobieństwem popełnienia błędów wynikających m.in. ze złudzeń optycznych zachodzących z udziałem skrzyżowań wykonanych przede wszystkim za pomocą czarnych materiałów kryjących (Bojko, Roux, Reedy, 2008; Kaur, Saini, Sood, 2013b).

Spektrometria mas ciesząca się dosyć dużym zainteresowaniem badaczy prowadzących analizy porównawcze czy identyfikacyjne materiałów pisarskich nie była wykorzystywana równie często w przypadku określenia chronologii kreślenia zapisów. Próbę określenia kolejności nanoszenia odbitek pieczętek i podpisów wykona-

nych pastami długopisowymi podjął zespół Lee (Lee J., Lee C., Lee K., Lee Y., 2008), wykorzystując w tym celu TOF-SIMS. Widma mas zarejestrowane w trybie jonów ujemnych dla obszarów nakładających się materiałów kryjących rzekomo pozwalały na poprawne opiniowanie dzięki obecności pików charakterystycznych dla zapisu nanoszonego w drugiej kolejności. Wyniki zaprezentowane zostały jednak w niezwykle lakoniczny sposób. Autorzy nie wspominają o wielu ważnych czynnikach, takich jak chociażby o liczbie błędnych wskazań w ślepych próbach, a przecież stanowiących o poprawności metody.

5. Podsumowanie

Czas jest czynnikiem odgrywającym w kryminalogice niezwykle istotną rolę. Rekonstrukcja zdarzeń i umiejscawianie powstałych śladów w czasie odbywać się może w oparciu o fizykochemiczną analizę materiałów dowodowych poprzez powiązanie zachodzących mierzalnych zmian z upływającym czasem. Wciąż jednak jest to problem, który ze względu na swoją złożoność nie został dogłębnie zbadany, przez co pytania, chociażby o czas rzeczywistego sporządzenia zapisu, najczęściej pozostają bez odpowiedzi.

Nic więc dziwnego, iż określanie wieku zapisów stanowi niezmiernie największe wyzwanie stawiane przed specjalistami z dziedziny badania dokumentów. Pomimo ogromnych postępów, jakich dokonano na przestrzeni ostatnich lat (2000–2015), jak dotąd nie opracowano skutecznego rozwiązania tego problemu. Spowodowane jest to wieloaspektowością zagadnienia wynikającą z wpływu licznych, niekontrolowanych czynników na układ materiał pisarski – podłoże.

Opracowane dotychczas metody bezwzględne datowania, które bazują na analizie barwników i produktów ich degradacji, nie są całkowicie wiarygodne. Procesy sztucznego starzenia wywoływane między innymi przez naświetlanie próbek promieniowaniem UV nie odwzorowują w wierny sposób mechanizmów rozpadu substancji barwiących, zachodzących w naturalnych warunkach. Dlatego też większą wagę przykładą się obecnie do określania czasu, jaki minął od momentu sporządzenia zapisu w oparciu o analizę lotnych substancji za pomocą chromatografii gazowej. Zmiana stężenia rozpuszczalników wraz ze starzeniem zapisu zachodzi głównie poprzez parowanie i dyfuzję, a więc procesy fizyczne o dużo mniej skomplikowanym charakterze niż rozpad substancji barwiących. Wyznaczenie bezwzględnego wieku materiału kryjącego było w tym wypadku przeprowadzane poprzez porównywanie zawartości rozpuszczalnika w niezmiennych zapisie, z materiałem poddanym procesowi przyspieszonego starzenia na drodze ogrzewania, poprzez konstrukcję odpowiednich parametrów ($D\%$, $R\%$

czy $R\%$). Jednak żaden z opracowanych modeli nie był uniwersalnym rozwiązaniem, możliwym do zastosowania w datowaniu każdego rodzaju zapisu przechowywanego w różnych warunkach środowiskowych, bez względu na rodzaj podłoża, na którym został umieszczony.

Co więcej, techniki datowania wymagają walidacji poprzez określenie granic oznaczalności metody, błędów systematycznych, a także jej powtarzalności i odtwarzalności. Krytyka skierowana w stronę badaczy, dotycząca między innymi braku badań międzylaboratoryjnych, nie może być odpierana argumentami o niezwyklej złożoności metody, jak to uczynił Aginsky w jednej ze swoich wypowiedzi (Weyermann, Almog, Bügler, Cantu, 2011):

Owe metody to skomplikowane, wieloetapowe procedury, wykazujące szereg ograniczeń, „technicznych niuansów” i pułapek, które nie sposób drobiazgowo objaśnić w publikacji, a które prowadzić mogą do potencjalnych niespójności między rezultatami uzyskanymi w wyniku zastosowania danej procedury przez jej autora a wynikami otrzymanymi w efekcie nieprawidłowego odtworzenia metody przez innych badaczy, w celu walidacji czy oceny jej efektywności.

W przypadku, gdy technika nie może zostać zastosowana przez innych badaczy z powodu zawichości czy braku odporności na czynniki zewnętrzne, jej wykorzystanie w rzeczywistych analizach prowadzonych dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości powinno zostać zakwestionowane. Całkowite pomijanie przez badaczy walidacji nowo opracowanych metod tworzonych zarówno w celu datowania zapisów, ale również do określania kolejności nanoszenia krzyżujących się linii, w rzeczywistości powinno więc prowadzić do ich dyskredytacji i nieużytkowania w praktyce kryminalistycznej.

Warto również jeszcze raz podkreślić wagę wpływu warunków przechowywania dokumentów na procesy starzeniowe materiałów kryjących. Jak podkreśla Weyermann (2011), pod żadnym pozorem nie należy utożsamiać wyników uzyskanych podczas analizy kontrolowanych próbek w warunkach laboratoryjnych z rezultatami otrzymanymi podczas badania rzeczywistych zapisów w oparciu o owe wzorcowe modele. Wpływ tychże czynników powinien być brany pod uwagę podczas szacowania wartości dowodowej i interpretacji wyników, tak często zaniedbywanych podczas obecnych praktyk datowania materiałów kryjących.