



Zakład Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Sądowej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie



AUTOREFERAT

***Kompleksowa analiza czarnych atramentów drukarkowych
dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów***

Agnieszka Kula

Promotor: prof. dr hab. Paweł Kościelniak

1. WSTĘP

Współcześnie, cyfrowa wymiana informacji jest na uprzywilejowanej pozycji. Mimo to papier pozostaje ciągle ważnym nośnikiem przekazywanych informacji. Wynika to między innymi z jego dużej trwałości, w porównaniu z płytami kompaktowymi czy nośnikami pamięci, a także potrzeby posiadania przez człowieka papierowego potwierdzenia. Wraz z rozwojem technologicznym zdecydowanie ewoluowała natomiast forma papierowych dokumentów, od tych sporządzanych odręcznie piórem, aż po wydruki komputerowe cechujące się dużym stopniem zabezpieczeń.

Drukarki atramentowe, oferujące bardzo dobrej jakości druk przy stosunkowo niskich kosztach eksploatacyjnych, stały się jednym z podstawowych narzędzi służących do tworzenia i powielania dokumentów. Powszechność występowania tego typu instrumentów i duża waga przywiązywana do sporządzanych dokumentów sprawiły, że drukarki atramentowe są często wykorzystywane do przerabiania i podrabiania dokumentów. Falszerstwa wykorzystujące wydruki atramentowe dotyczą dokumentów o różnej randze takich, jak bilety komunikacji miejskiej, recepty, dokumenty bankowe, biurowe, urzędowe a nawet banknoty. Konsekwencje tego zjawiska są ogromne i mają w głównej mierze charakter ekonomiczno-finansowy.

Skala problemu fałszowania dokumentów w Polsce (w tym również dokumentów drukowanych atramentami) jest bardzo duża. W roku 2013 odnotowano aż 30321 przestępstw przeciwko art. 270 § 1-3 k.k.¹. Wiele profesjonalnie sfalszowanych dokumentów, do których sporządzenia zastosowano wyrafinowane technologie, pozostało jednak niewykrytych. Obliguje to ekspertów sądowych do stosowania najnowocześniejszych technik analitycznych, umożliwiających weryfikację autentyczności wydruków atramentowych. Zakres prowadzonych badań może być bardzo szeroki, jednak chemiczna analiza porównawcza / identyfikacyjna materiałów kryjących, w tym przypadku atramentów drukarkowych, jest zdecydowanie najczęściej wykorzystywana. Należy mieć na uwadze, że preferowana jest, a wielokrotnie wymagana, analiza dostarczająca wiarygodnych wyników przy jak najmniejszym zniszczeniu badanego obiektu.

Podjęta tematyka badań, dotycząca analizy czarnych atramentów drukarkowych dla celów kryminalistycznej ekspertyz dokumentów jest bardzo aktualnym, jednak skomplikowanym zagadnieniem, stanowiącym wyzwanie dla współczesnych chemików

¹ Przestępstwa przeciwko art. 270 k.k. Statystyki policyjne, dostępny on-line: 02.2014, <http://statystyka.policja.pl/st/kodeks-karny/przestepstwa-przeciwko-15/63643,Podrabianie-dokumentow-art-270.html>.

analityków. W pierwszym względzie należy zwrócić uwagę na fakt, że rodzaj, zawartość i właściwości chemiczne składników atramentów są objęte tajemnicą, w związku z czym skład analizowanej próbki jest praktycznie nieznan. Badania tego typu mają bardzo szeroki zakres, ich przedmiotem mogą bowiem być zarówno oryginalne atramenty drukarkowe oraz coraz bardziej rozpowszechnione na rynku, tzw. zamienniki atramentów, atramenty na bazie barwników i atramenty pigmentowe. Głównie z tego względu, dotychczasowe badania naukowe dotyczące czarnych atramentów drukarkowych są fragmentaryczne i ograniczają się do niewielkiej liczby przebadanych próbek. Brakuje kompleksowego podejścia do zagadnienia analizy czarnych wydruków atramentowych, które dostarczałoby pełnej charakterystyki badanych materiałów kryjących spełniając jednocześnie podstawowe wymagania kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów.

2. CEL PRACY

Celem naukowym podjętych badań było opracowanie metodyki chemicznej analizy czarnych atramentów drukarkowych z wykorzystaniem dwóch zaawansowanych metod analitycznych: spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS) i elektroforezy kapilarnej (CE), na potrzeby kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów.

Podjęte badania obejmują, w szczególności:

- opracowanie i sprawdzenie metody badania czarnych atramentów drukarkowych, naniesionych na podłoże papierowe, techniką LIBS, w minimalnym stopniu uszkadzającej badany dokument,
- opracowanie i sprawdzenie metody badania ekstraktów czarnych atramentów drukarkowych z papieru techniką elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas (CE-MS),
- analizę wydruków atramentowych z wykorzystaniem opracowanych metod badawczych, w tym metody badania czarnych atramentów drukarkowych techniką elektroforezy kapilarnej z detektorem z matrycą diod (CE-DAD) zgodnie z procedurą zaprezentowaną w pracy Król i wsp.²,
- porównanie możliwości różnicujących metod: LIBS, CE-MS i CE-DAD oraz określenie stopnia komplementarności opracowanych metod i oszacowanie ich przydatności w ekspertyzie dokumentów drukowanych atramentami,

² M. Król, A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, Examination of black inkjet printing inks by capillary electrophoresis, *Talanta* 96 (2012) 236–242.

- zbudowanie wieloparametrowej bazy danych dla czarnych atramentów drukarkowych, na podstawie uzyskanych wyników badań,
- zastosowanie opracowanej procedury do weryfikacji autentyczności kwestionowanych dokumentów.

3. BADANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH TECHNIKĄ LIBS

Opracowano metodykę badania czarnych wydruków atramentowych z wykorzystaniem techniki LIBS, umożliwiającej analizę pierwiastkową próbek na podstawie charakterystycznych emisji pochodzących od wzbudzonych atomów i jonów. W badaniach wykorzystano układ LIBS wyposażony w impulsowy laser Nd:YAG, emitujący promieniowanie o długości fali 1064 nm, generujący impulsy o energii 150 mJ i czasie trwania 6 s oraz spektrometr pracujący w zakresach 255 – 416 nm i 496 – 723 nm. Materiał badawczy stanowiły trzy wydruki atramentowe w formie zadrukowanych prostokątów i tekstu.

Zaobserwowano, że atrament drukarkowy tworzy tak cienką warstwę na podłożu papierowym, że pojedynczy impuls laserowy, niezależnie od mocy, jest wystarczający do przeniknięcia przez warstwę atramentu i ablacji składników papieru. W konsekwencji, dla każdego pomiaru rejestrowano linie emisyjne składników zarówno atramentu, jak i papieru. Wobec czego podstawowym celem na etapie dobierania parametrów analizy wydruków atramentowych było uzyskanie jak największej intensywności sygnałów pochodzących od składników próbki oraz małej intensywności sygnałów pochodzących od składników papieru. Jest to szczególnie istotne dla pierwiastków obecnych w ilościach śladowych w badanych próbkach. Pod uwagę wzięto również ilość próbki niezbędną do przeprowadzenia pomiarów. Ostatecznie dla każdego z badanych wydruków rejestrowano średnie widma dla 5 pomiarów przeprowadzonych w różnych pozycjach wzdłuż linii druku z jednym impulsem laserowym dostarczanym w każdym punkcie. Stosowano impulsy laserowe o wartości *Q-switched delay* 175 μ s. Czas opóźnienia rejestracji względem impulsu laserowego wynosił 1,27 μ s, a czas integracji – 1,1 ms.

Technika LIBS jest techniką o dużym potencjale w analizie jakościowej próbek oraz o poważnych ograniczeniach w odniesieniu do analizy ilościowej. Otrzymane średnie widma LIBS dla badanych próbek różniły się pod względem intensywności sygnałów (wartość *CV* dla wybranych linii emisyjnych dla 5 kolejno następujących po sobie impulsów laserowych była rzędu 20%), nie zaobserwowano jednak różnic jakościowych (braku lub występowania dodatkowych linii emisyjnych). Profile pierwiastkowe trzech badanych próbek były

powtarzalne dla trzech oddzielnych procesów analitycznych (przeprowadzonych po 5 i 7 miesiącach). Fluktuacje natężenia linii emisyjnych wynikały przede wszystkim z nierównomiernego rozłożenia składników atramentów drukarkowych na powierzchni papieru, ze zmienności warunków pracy aparatury pomiarowej oraz z różnic proporcji atrament / papier ulegających ablacji. Przeprowadzone badania wskazały, że w celu przeprowadzenia analiz porównawczych atramentów nadrukowanych na papier bardzo ważne jest prowadzenie pomiarów w kolejno następujących po sobie seriach pomiarowych. Ograniczeniem metody jest brak dostępnych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wydruków atramentowych.

Opracowana metoda LIBS umożliwia szybką analizę pierwiastkową materiałów kryjących naniesionych na podłoże papierowe w minimalnym stopniu uszkadzając badany obiekt (ślady pozostawione na papierze po pojedynczym impulsie lasera mają średnicę rzędu 1 mm). Dzięki temu możliwe jest – w razie potrzeby – przeprowadzenie dodatkowych badań z wykorzystaniem tej samej bądź innej techniki analitycznej. Metoda LIBS może zostać z powodzeniem zastosowana do badania atramentów drukarkowych na potrzeby kryminalistycznych badań dokumentów, ze szczególnym uwzględnieniem atramentów, w skład których wchodzi metaloorganiczne pigmenty.

4. BADANIE ATRAMENTÓW DRUKARKOWYCH TECHNIKĄ CE-MS

Opracowano i sprawdzono metodę badania atramentów drukarkowych wyekstrahowanych z papieru z wykorzystaniem nowoczesnego sprzężenia techniki elektroforezy kapilarnej ze spektrometrem mas z jonizacją typu ESI i analizatorem czasu przelotu TOF (CE-ESI-TOF-MS). Badania przeprowadzono dla wzorców barwników, często spotykanych w materiałach kryjących: błękitu patentowego VF, błękitów Wiktorii B i R, fioletu metylowego i rodaminy B oraz ekstraktu z wydruku atramentowego sporządzonego na drukarce Hewlett-Packard Business Inkjet 1200 wyposażonej w oryginalne atramenty. Podstawowymi kryteriami doboru składu elektrolitu podstawowego było rozdzielenie pików pochodzących od barwników do linii bazowej i uzyskanie jak najkrótszego czasu analizy.

W przypadku połączenia CE-MS należy stosować bufony separacyjne o dużej lotności, które nie będą krystalizować na źródle jonów. Niemożliwe jest również zastosowanie techniki micelarnej elektrokinetycznej chromatografii kapilarnej (MECC) w jej podstawowej formie wykorzystującej dodatek substancji powierzchniowo czynnych, uniemożliwiając tym samym rozdzielenie składników obojętnych badanych substancji. Z tego względu w pierwszym etapie badań podjęto próbę zastosowania techniki niewodnej elektroforezy kapilarnej (NACE),

wykorzystującej bufor na bazie rozpuszczalników organicznych. Opracowana metoda NACE charakteryzowała się dużą zdolnością rozdzielczą kationów obecnych w analizowanych próbkach, co jest szczególnie pomocne przy analizie past długopisowych. Nie była możliwa jednak analiza substancji anionowych z wykorzystaniem proponowanej techniki. W konsekwencji, podjęto próbę analizy składników materiałów kryjących z wykorzystaniem wodnego buforu separacyjnego na bazie etanianu amonu i kwasu etanowego z dodatkiem acetonitrylu. Parametry aparaturowe i warunki rozdzielania opracowanej metody podsumowano w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry aparaturowe i warunki rozdzielania metody CE-ESI-TOF-MS badania ekstraktów atramentów drukarkowych

| CE | |
|---------------------------------|---|
| BGE | mieszanina ACN:woda 1:3 v/v, zawierająca 5 mmol/l etanianu amonu i 0,01% v/v kwasu etanowego |
| kapilara | kapilara ze stopionej krzemionki pokryta warstwą poliimidu, 50 μm i.d., 375 μm o.d., 100 cm L_t |
| rozdzielenie | napięcie +30 kV, temperatura 25°C |
| temperatura segmentu z próbkami | 10°C |
| nastrzyk | hydrodynamiczny, 0,7 psi, 7 s |
| MS | |
| źródło jonów | elektrozpylenie, jonizacja pozytywna |
| płyn osłonowy | mieszanina propan-2-ol:woda 1:1 v/v, zawierająca 0,2% v/v kwasu metanowego; prędkość przepływu 3 $\mu\text{l}/\text{min}$ |
| gaz rozpylający | N_2 , 0,4 bar |
| gaz osuszający | N_2 , 4 l/min, 180°C |
| Napięcie kapilary | 4500 V |
| Próbka atramentu | |
| ilość próbki | 10 krążków papierowych, każdy o średnicy 0,64 mm |
| ekstrahent | DMSO, 10 μl |
| proces ekstrakcji | 15 min w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej, odparowanie DMSO w strumieniu N_2 w temperaturze 60°C |
| roztwór do nastrzyku | BGE |
| odwirowanie próbki | 14800 obr./min przez 5 min |

Zadaniem opracowanej metody jest analiza jakościowa (na podstawie czasów migracji oraz widm mas) składników badanych atramentów drukarkowych. Z tego względu, zaplanowane badania mające na celu sprawdzenie metody obejmowały przede wszystkim określenie powtarzalności i odtwarzalności czasów migracji i względnych czasów migracji składników ekstraktu wybranego atramentu (względem czasu migracji wybranego wzorca

wewnętrznego i jednego ze składników papieru). W tym celu wybrano 6 związków pochodzących z ekstraktu próbki sporządzonej na drukarce marki Hewlett-Packard Business Inkjet 1200. W ramach przeprowadzonych pomiarów wyznaczono powtarzalność czasów migracji: nastrzyku próbki (5 pomiarów dla jednej próbki), próbkowania (5 pomiarów dla 5 próbek z tego samego ekstraktu) i ekstrakcji (5 pomiarów dla 5 niezależnie przygotowanych ekstraktów). Oceniono również odtwarzalność: próbkowania (25 pomiarów przeprowadzonych w ciągu 5 dni dla 5 próbek każdego dnia z jednego ekstraktu), zmiany analityka (10 pomiarów przeprowadzonych w ciągu 2 dni przez 2 analityków dla 5 niezależnie sporządzanych ekstraktów przez każdego z analityków) i zmiany kapilary (10 pomiarów przeprowadzonych w ciągu dwóch dni na dwóch kapilarach z różnych serii dla 5 próbek pochodzących z jednego ekstraktu dla każdej kapilary).

Wyznaczone jakościowe parametry sprawdzające opracowaną metodę CZE-MS były zadowalające. Dla pomiarów prowadzonych przez jednego analityka na jednej kapilarze w ciągu jednego dnia precyzja metody bez użycia wzorca wewnętrznego jest zadowalająca i nie ma potrzeby wyznaczania względnych czasów migracji (wartości *CV* dla czasów migracji w zakresie od 0,68 do 2,12% w zależności od badanego związku). Dla pomiarów przeprowadzonych w różnych dniach, z wykorzystaniem różnych kapilar (lub na różnych stopniach zużycia) konieczne było zastosowanie wzorca wewnętrznego: barwnika błękitu patentowego VF bądź składnika papieru ekstrahowanego razem ze składnikami badanych atramentów (wartości *CV* dla bezwzględnych wartości czasów migracji w zakresie od 2,23 do 11,96%, dla względnych czasów migracji względem wzorca wewnętrznego: 0,34–5,83% i względem składnika papieru od 2,43–6,92%). W przypadku stosowania składnika papieru jako wzorca wewnętrznego nie ma potrzeby wprowadzenia dodatkowej substancji do kapilary. Eksperti sądowi powinni być również świadomi, że w badanych ekstraktach mogą występować dodatkowe składniki, nie pochodzące od atramentów drukarkowych.

Przedstawione badania stanowią uzupełnienie etapu nieniszczącej ekspertyzy dokumentów w opracowywanej metodyce badania czarnych atramentów drukarkowych. Podstawowym wymogiem wobec metod wykorzystywanych w kryminalistycznych badaniach dokumentów jest możliwie jak najmniejsze zniszczenie obiektu badań. Metoda CE-MS spełnia ten warunek (badana próbka to zaledwie 10 krążków o średnicy 0,64 mm, co stanowi około 3-ch liter z wydruku tekstu w standardowym rozmiarze) i może być z powodzeniem wykorzystywana w analizie atramentów drukarkowych. Efektywność rozdzielania techniki CE połączona z możliwością identyfikacji składników i dużą czułością techniki MS oferuje duży potencjał analizy porównawczej atramentów drukarkowych dla celów sądowych.

5. BADANIE PRÓBEK RZECZYWISTYCH

Przeprowadzone badania próbek atramentów drukarkowych dwoma opracowanymi metodami LIBS i CE-ESI-TOF-MS oraz dla porównania metodą MECC-DAD pozwoliły na wyznaczenie zmienności składu chemicznego pomiędzy poszczególnymi producentami, modelami i typami (oryginalne atramenty i zamienniki atramentów). Materiał badawczy stanowiło 57 wydruków atramentowych przygotowanych na drukarkach 5 różnych producentów, w tym 32 wydruki sporządzone z wykorzystaniem atramentów oryginalnych i 25 wydruków do których sporządzenia zastosowano zamienniki atramentów.

Metoda LIBS umożliwiła różnicowanie atramentów na podstawie pierwiastków: Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Zn i sadzy technicznej. Pierwiastki, często spotykane w atramentach, a występujące również w papierze, jak Ca, Al, Mg, Na, Si, K i Ti nie zostały uwzględnione w analizie porównawczej wydruków. Dla oryginalnych atramentów utworzono 8 grup atramentów o różnym składzie chemicznym. Najliczniejszą grupę stanowiły próbki zawierające jedynie węgiel pochodzący od pigmentu sadzy technicznej. Spośród wszystkich przebadanych oryginalnych atramentów drukarkowych tylko dla jednego nie ujawniono występowania sadzy. Najbardziej zróżnicowane profile otrzymano dla atramentów marki HP. We wszystkich atramentach tego producenta występowała sadza, w większości (14 z 18 próbek) stwierdzono obecność Cu, a dla niektórych próbek – Ba, Li i Ni. Wśród wydruków sporządzonych z użyciem zamienników oryginalnych atramentów była próbka, w której występowało aż pięć pierwiastków, w tym Mn, obecny wyłącznie w tej próbce, jak również próbka której widmo emisyjne było nieodróżnialne od widma dla czystego papieru. Charakterystycznej emisji C₂ (pochodzącej od sadzy technicznej obecnej w atramentach) nie zaobserwowano aż dla 6 próbek zamienników atramentów, w tym atramentów od tego samego producenta kompatybilnych zarówno z drukarkami marki HP, jak i Brother. Można się spodziewać, że za czarną barwę tych atramentów odpowiedzialne są barwniki. Dla każdego z zamienników atramentów wykryto Li.

Analiza atramentów oryginalnych metodą CE-MS wykazała występowanie charakterystycznych dla niektórych producentów atramentów rozkładów wartości m/z na widmach masowych dla nierozdzielonych cząsteczek obojętnych. Dzięki temu możliwe było wskazanie konkretnego producenta atramentu (dla atramentów marki HP i Lexmark) bądź zawężenie grupy producentów, a także określenie oryginalności atramentów. Uzyskane rozkłady mas sugerują występowanie składników polimerowych lub środków powierzchniowo czynnych w atramentach. Największą liczbę dodatkowych substancji w badanych ekstraktach stwierdzono dla atramentów marki HP. Atramenty Epson i Lexmark,

w przeciwieństwie do atramentów HP, nie wykazały występowania żadnych dodatkowych sygnałów poza sygnałami pochodzącymi od cząsteczek obojętnych. Z łatwością można odróżnić oryginalne atramenty pochodzące od różnych producentów w przypadku atramentów Brother, HP i Lexmark. Odwrotną sytuację odnotowano dla atramentów Canon, które są nieodróżnialne od atramentów marki Epson. W odniesieniu do atramentów pochodzących od tego samego producenta, największą różnorodność profili elektroforetycznych ujawniono dla wydruków sporządzonych z wykorzystaniem technologii HP. Analiza różnicująca w grupie atramentów tego samego producenta odbywała się w głównej mierze na podstawie niezidentyfikowanych związków, ale także takich, które udało się zidentyfikować (na podstawie dokładnych wartości m/z), wśród których występowały substancje barwiące CI Acid Red 52, CI Acid Yellow 17, CI Acid Yellow 23 i CI Direct Yellow 132 oraz związki polimerowe: glikol polietylenowy. W przypadku próbek sporządzonych z wykorzystaniem zamienników oryginalnych atramentów stwierdzono znacznie większą liczbę wykrytych składników. Przyczyną jest stosowanie w tego typu atramentach głównie barwników jako substancji nadających barwę (możliwych do analizy techniką CE), a nie jak w przypadku oryginalnych atramentów czarnego pigmentu – sadzy technicznej.

Metody LIBS i CE-MS z powodzeniem zastosowano, w celach porównawczych, do analizy dokumentów sporządzonych z wykorzystaniem innych technologii druku (druk laserowy i druk termiczny), czy innego rodzaju materiałów kryjących (czarne pasty długopisowe i tusze do pieczęci), stwierdzając w większości przypadków odróżnialność od składów chemicznych atramentów drukarkowych.

Utworzona baza widm emisyjnych, profili elektroforetycznych oraz widm ma dla poszczególnych składników atramentów wraz z informacjami odnośnie producenta i modelu poszczególnych drukarek atramentowych i stosowanych przez nie zasobników została, z powodzeniem, wykorzystana podczas analizy wyników uzyskanych w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego. Analiza próbek wydruków sporządzonych z użyciem nieznanymi atramentów pokazuje jednak jak trudnym zagadnieniem jest próba identyfikacji konkretnego atramentu (rozumianego jako symbol zastosowanego do wydruku zasobnika).

Wyniki przeprowadzonych testów wewnątrzlaboratoryjnych (badaniom poddano trzy dokumenty: dokument stwierdzający przyznanie nagrody, dokument deklaracji wekslowej i dokument upoważnienia) i międzylaboratoryjnych (dwa testy dla czarnych past długopisowych: komercyjny test firmy LGC Standards i test przeprowadzony wspólnie z Instytutem Ekspertyz Sądowych w Krakowie) były satysfakcjonujące i potwierdziły

skuteczność i wiarygodność opracowanych metod badawczych. Dla większości dokumentów analizowanych w ramach testu wewnątrzlaboratoryjnego możliwa była identyfikacja grupowa atramentów i podanie producenta. W jednym przypadku poprawnie zidentyfikowano model drukarki i symbole zasobników z atramentami. Testy międzylaboratoryjne potwierdziły dużą uniwersalność opracowanych metod badawczych, które sprawdziły się nie tylko w analizie czarnych atramentów drukarkowych, ale także w analizie innego rodzaju materiałów kryjących. Świadczy to o bardzo dużym potencjale informacyjnym opracowanej kompleksowej metodyki badania, otwierającym możliwość efektywnego określania różnic i podobieństw składu chemicznego materiałów kryjących, a w konsekwencji ustalania stopnia podobieństwa między materiałem dowodowym i porównawczym.

Wyznaczone wartości siły dyskryminacji dla 29 atramentów oryginalnych i 15 zamienników atramentów były duże i wynosiły 87,1, 95,0 i 96,2% kolejno dla metod LIBS, CE-ESI-TOF-MS i MECC-DAD. Na 946 możliwych par próbek tylko 26 par próbek nie zostało rozróżnionych z wykorzystaniem dwóch opracowanych metod badawczych (LIBS i CE-ESI-TOF-MS), natomiast zaledwie 9 par próbek z wykorzystaniem wszystkich trzech zastosowanych metod.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, iż żadna z użytych metod badawczych nie jest metodą stuprocentowo skuteczną. Dla każdej z metod występowały próbki nierozróżnialne, możliwe do rozróżnienia z wykorzystaniem przynajmniej jednej z pozostałych metod. Potwierdza się fakt, że konieczne jest stosowanie kilku technik badawczych, a w trakcie interpretacji otrzymanych wyników należy zachować daleko posuniętą ostrożność i – o ile to możliwe – wykonywać dodatkowe badania kontrolne.

Z porównania metod elektroforetycznych, wynika, że zastosowanie jako detektora spektrometru mas pozwoliło na znaczne zmniejszenie liczby krążków niezbędnej do badań (do 10 krążków o średnicy 0,64 mm w porównaniu z 25 krążkami dla metody MECC-DAD) przy jednoczesnym utrzymaniu siły dyskryminacji na podobnym poziomie. Skutkiem zastosowania różnych systemów detekcji było uzyskanie komplementarnych informacji na temat badanych próbek. Metoda MECC-DAD umożliwiła rozróżnienie większej liczby próbek oryginalnych atramentów marki HP, podczas gdy metoda CZE-MS znacznie lepiej sprawdziła się w analizie próbek zamienników atramentów drukarkowych. Metoda MECC-DAD z powodzeniem może stanowić kolejny etap badań w opracowanej kompleksowej metodyce badania czarnych wydruków atramentowych.

6. WNIOSKI

Nowoczesne techniki spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS) i elektroforezy kapilarnej sprzężonej ze spektrometrem mas (CE-MS) z powodzeniem zostały zastosowane do badania składników czarnych atramentów drukarkowych dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów. Opracowane i sprawdzone metody badania LIBS i CE-ESI-TOF-MS, zarówno jako samodzielne metody analityczne, jak i komplementarne narzędzia badawcze, odznaczające się dużym potencjałem informacyjnym i dużą uniwersalnością, dostarczają rzetelnych wyników analitycznych umożliwiających analizę porównawczą i identyfikacyjną czarnych atramentów drukarkowych przy spełnieniu podstawowych wymagań badania dokumentów.

Metoda LIBS, dostarczająca informacji o składzie pierwiastkowym badanych próbek, pozwala na przeprowadzenie praktycznie nieniszczącej analizy w bardzo krótkim czasie. Powtarzalność intensywności sygnałów dla pomiarów prowadzonych w różnych dniach, rzędu 10 – 20%, wynikająca z fluktuacji pracy lasera, wskazuje na konieczność pracy z danym materiałem badawczym w ciągu jednego dnia, co przy czasie pojedynczego pomiaru trwającym ułamki sekund nie powinno stanowić problemu. Ograniczenia, wynikające z jednoczesnej ablacji składników pochodzących z papieru i z badanych materiałów kryjących, nie przeszkodziły w uzyskaniu dużych wartości siły dyskryminacji atramentów dla tej metody.

Metoda CE-ESI-TOF-MS, łącząca ogromne możliwości rozdzielcze techniki elektroforezy kapilarnej z bardzo czułym spektrometrem mas, pozwalającym na uzyskanie dokładnych wartości m/z dla jonów pochodzących od poszczególnych składników próbek, jest nieocenionym narzędziem w badaniu atramentów drukarkowych. Zastosowanie nowoczesnego systemu do CE i staranne opracowanie metody pozwalają na uzyskanie satysfakcjonującej precyzji. W przypadku braku rozdzielenia składników atramentów (np. barwników o zbliżonych strukturach) niezwykle cenna jest właściwość spektrometru mas, umożliwiająca niezależną detekcję analitów o różnych wartościach m/z . Stanowi to ogromną przewagę w porównaniu z detekcją spektrofotometryczną.

Dużą zaletą opracowanych metod badawczych jest ich uniwersalność, dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie, w razie konieczności, analiz porównawczych czarnych atramentów drukarkowych z innego rodzaju materiałami kryjącymi (np. tonerami, tuszami do pieczęci, pisarskimi materiałami kryjącymi).

Zastosowanie dwóch metod analitycznych LIBS i CE-ESI-TOF-MS o tak różnych podstawach fizykochemicznych pozwala na uzyskanie pełnej charakterystyki badanych

materiałów kryjących, na podstawie analizy metaloorganicznych pigmentów (LIBS), jak i barwnikowych substancji barwiących (CE), a także dodatków obecnych w atramentach (LIBS, CE). Dzięki komplementarności uzyskiwanych wyników analitycznych siła dyskryminacyjna takiego podejścia badawczego jest bardzo duża.

Osobnym zagadnieniem jest analiza identyfikacyjna atramentów drukarkowych, która może być rozumiana w różny sposób: jako wyznaczenie producenta atramentu, konkretnego modelu drukarki czy też konkretnych atramentów. Przeprowadzone badania potwierdzają, że identyfikacja grupowa polegająca na wyznaczeniu producenta atramentu jest możliwa do przeprowadzenia z wykorzystaniem opracowanych metod badawczych. Innym problemem jest określenie modelu drukarki, konkretnych zasobników z atramentami, czy serii produkcyjnych, bowiem poszczególni producenci często stosują atrament o takim samym składzie w kilku różnych typach drukarek, a co gorsze, w kilku różnych zasobnikach. Dlatego też niezbędne jest dysponowanie rozbudowaną i reprezentatywną bazą danych, obejmującą atramenty oryginalne i zamienniki atramentów, pochodzące z różnych partii produkcyjnych oraz uwzględniającą ich statystyczne rozpowszechnienie w społeczeństwie, co wydaje się być możliwe jedynie w teorii.

W ujęciu analitycznym, przeprowadzone badania przyczyniają się do rozwoju i rozszerzenia zakresu użyteczności zastosowanych technik instrumentalnych, a także wzbogacają warsztat biegłych sądowych zajmujących się badaniem dokumentów, wypełniając lukę w metodyce badania wydruków atramentowych.

Opracowane podejście badawcze powinno być dalej uzupełniane i rozwijane, przede wszystkim ze względów naukowych, jednak również w celu nadążenia za coraz bardziej wyrafinowanymi przestępstwami skierowanymi przeciwko wydrukowi atramentowym. W tym celu proponowane jest:

- przeprowadzenie analizy próbek wydruków metodą CE-MS w trybie jonów ujemnych, co może być szczególnie użyteczne w analizie anionowych substancji barwiących,
- przeprowadzenie analizy identyfikacyjnej większej liczby składników atramentów drukarkowych, na podstawie rozszerzonej bazy czystych substancji wzorcowych,
- poszerzenie zebranej kolekcji wydruków atramentowych i analiza nowych próbek z wykorzystaniem opracowanych metod badawczych, w celu utworzenia bardziej reprezentatywnej bazy danych,

zastosowanie metod statystycznych do analizy i interpretacji otrzymanych wyników analitycznych, a w szczególności do analizy widm masowych rejestrowanych przy czasie

migracji cząsteczek obojętnych, co dodatkowo wzmocni wiarygodność uzyskiwanych wyników.

Lista publikacji naukowych:

- M. Szafarska, A. Solarz, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Kryminalistyczne badania dokumentów – ekstrakcja atramentów drukarkowych z papieru*, w: H. Koroniak, J. Barciszewski, *Na pograniczu chemii i biologii*, tom XXI, 175-182, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2008.
- M. Szafarska, A. Solarz, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Extraction of Colour Inkjet Printing Inks from Printouts for Forensic Purpose*, *Acta Chim. Slov.*, 57(2010) 963-971.
- A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Elektroforeza kapilarna w połączeniu z ekstrakcją w punkcie zmętnienia jako metoda analizy atramentów drukarkowych*, w: H. Koroniak, J. Barciszewski, *Na pograniczu chemii i biologii*, tom XXV, 147-154, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2010.
- M. Król, A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Examination of black inkjet printing inks by capillary electrophoresis*, *Talanta* 96(2012)236-242.
- A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Analytical comparison of liquid inkjet printing inks with those extracted from paper for forensic purpose*, *Book of articles – 10th International Symposium on Forensic Sciences*, Bratislava 2011.
- M. Szafarska, A. Solarz, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Application of non-aqueous capillary electrophoresis to discrimination of dyes and inks*, *Book of articles – 10th International Symposium on Forensic Sciences*, Bratislava 2011.
- M. Król, A. Kula, P. Kościelniak, *Application of MECC-DAD and CZE-MS to examination of color stamp inks for forensic purposes*, *Forensic Science International* 233(2013)140-148.
- A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, K. PasioneK, M. Król, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes*, *Science & Justice* 54(2014)118-125.
- A. Kula, M. Król, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, *Application of CE-MS to examination of black inkjet printing inks for forensic purposes*, *Talanta* 128(2014)92-101.

Lista wystąpień konferencyjnych:

- 5th European Academy of Forensic Science, 8-11 września 2009, Glasgow, Wielka Brytania, M. Szafarska, A. Solarz, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt. *Optimization of extraction of inkjet inks from paper for forensic purposes*;
- VIII Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów *Na pograniczu chemii i biologii*, 24-27 kwietnia 2010, Duszniki Zdrój, Polska, A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, wystąpienie pt.: *Ekstrakcja w punkcie zmętnienia w połączeniu z elektroforezą kapilarną jako metoda analizy atramentów drukarkowych*;
- VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej *Analityka dla społeczeństwa*, 4-10 lipca 2010, Kraków, Polska, A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Elektroforetyczna separacja składników atramentów drukarkowych – optymalizacja ekstrakcji techniką temperatury zmętnienia substancji barwiących*;
- 17th International Conference on Flow Injection Analysis Including Related Techniques, 3 – 8 lipca 2011, Kraków, Polska, A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny,

- M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Examination of black inkjet printing inks by capillary electrophoresis*;
- 19th Triennial Meeting of the International Association of Forensic Sciences (IAFS), 12-17 września 2011, Funchal, Madera, Portugalia, A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Application of micellar electrokinetic capillary chromatography for discrimination of black inkjet printouts*;
 - 10th International Symposium on Forensic Sciences, 27-30 września 2011, Bratysława, Słowacja, A. Solarz, M. Szafarska, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, wystąpienie pt.: *Analytical comparison of liquid inkjet printing inks with those extracted from paper for forensic purpose*;
 - 6th European Academy of Forensic Science Conference, 20 – 24 sierpnia 2012, Haga, Holandia, R. Wietecha-Posłuszny, K. PasioneK, A. Kula, M. Król, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes*;
 - 6th European Academy of Forensic Science Conference, 20 – 24 sierpnia 2012, Haga, Holandia, A. Kula, K. PasioneK, M. Król, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Application of non-aqueous capillary electrophoresis for the forensic analysis of writing and printing inks*;
 - European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2013, 10 – 15 luty 2013, Kraków, Polska, A. Kula, K. PasioneK, R. Wietecha-Posłuszny, M. Król, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Examination of writing inks by LIBS technique for forensic purpose*;
 - XVII European Conference on Analytical Chemistry, 25 – 29 sierpnia 2013, Warszawa, Polska, M. Król, A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, poster pt.: *Application of CE-MS technique to the analysis of black inkjet inks for forensic purpose*;
 - XVII European Conference on Analytical Chemistry, 25 – 29 sierpnia 2013, Warszawa, Polska, M. Król, A. Kula, P. Kościelniak, poster pt.: *Application of MECC-DAD and CZE-MS to examination of color stamp inks for forensic purposes*;
 - 8th International Conference "IMA 2013-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications", 15 – 19 wrzesień 2013, Saloniki, Grecja, P. Kościelniak, M. Król, A. Kula, E. Pieprzyca, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, wystąpienie pt.: *Discrimination of toners by laser induced breakdown spectrometry for forensic purposes*;
 - Seminarium: Medycyna sądowa i toksykologia – rozwiązania LC-MS i FT-IR, 26 listopad 2013, Kraków, Polska, A. Kula, M. Król, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, wystąpienie pt.: *Application of CE-ESI-MS-TOF technique to examination of inks*;
 - Ślady kryminalistyczne i ich znaczenie w postępowaniu przygotowawczym, 16 październik 2013, Kraków, Polska, M. Król, A. Kula, R. Wietecha-Posłuszny, M. Woźniakiewicz, P. Kościelniak, wystąpienie pt.: *Nowoczesne techniki badania materiałów kryjących*.

Lista projektów badawczych i dydaktycznych:

- *Badanie materiałów kryjących dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów z wykorzystaniem elektroforezy kapilarnej (CE) z detektorem fluorescencyjnym wzbudzonym laserowo (LIF) oraz spektroskopii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS)*, Iuventus Plus, 2013-2014 rok, kierownik dr Małgorzata Król, wykonawca mgr inż. Agnieszka Kula.