



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Martina Skenderović Božičević

**PRIMJENA RAMANSKE
SPEKTROSKOPIJE I ENERGETSKO
DISPERZIVNE FLUORESCENCIJE
RENDGENSKIH ZRAKA U
FORENZIČNOJ ANALIZI
KRIVOTVORENIH NOVČANICA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

izv.prof.dr.sc. Igor Zjakić

dr.sc. Andreja Gajović

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

Faculty of Graphic Arts

Martina Skenderović Božičević

**APPLICATION OF RAMAN
SPECTROSCOPY AND ENERGY
DISPERSIVE X RAY FLUORESCENCE IN
THE FORENSIC EXAMINATION OF
COUNTERFEIT BANKNOTES**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Assoc Prof Dr Sc Igor Zjakić

Dr Sc Andreja Gajović

Zagreb, 2016

UDK BROJ: 343.51:676.064.1-047.44

Povjerenstvo za ocjenu doktorske disertacije:

1. prof. dr. sc. Nikola Mrvac, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednik,
2. doc. dr. sc. Miroslav Mikota, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, član,
3. doc. dr. sc. Damir Modrić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, član,
4. izv. prof. dr. sc. Ivana Žiljak Stanimirović, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica,
5. dr. sc. Jasmina Obhodaš, Institut Ruđer Bošković, vanjska članica.

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:

1. prof. dr. sc. Nikola Mrvac, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednik,
2. doc. dr. sc. Miroslav Mikota, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, član,
3. doc. dr. sc. Damir Modrić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, član,
4. izv. prof. dr. sc. Ivana Žiljak Stanimirović, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica,
5. dr. sc. Jasmina Obhodaš, Institut Ruđer Bošković, Hrvatska, vanjska članica,
6. doc. dr. sc. Ante Poljičak, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, zamjenski član,
7. izv. prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, zamjenska vanjska članica.

Datum obrane doktorske disertacije:

10. veljače 2016.

Mjesto obrane doktorske disertacije:

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije donijelo je sljedeću odluku:

„Obrabila– jednoglasnom odlukom Povjerenstva“

OSOBNJE INFORMACIJE MENTORA 1

Ime i prezime: izv. prof. dr. sc. Igor Zjakić

Adresa: Katedra za tisak, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Adresa elektroničke pošte: zjagic@grf.hr, telefon: +385 1 2371 080, kućni 253

Mrežna stranica: <http://tisak.grf.unizg.hr/pages/posts/zivotopis8.php>

Poveznica na CROSBİ profil: <https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=277915>

OBRAZOVANJE

2005. Doktorska disertacija iz grafičke tehnologije, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2002. Magisterij iz grafičke tehnologije, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

1994. Diplomski rad iz grafičke tehnologije, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ZAPOSLENJE

2005 - Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, izv. prof. dr. sc.

2001 - 2005 Tiskara AKD (voditelj pogona, direktor)

1998 - 2001 Xerox, menadžer za tiskarske sustave

1995 - 1998 Tiskara Graf

BIBLIOGRAFIJA

Ukupan broj znanstvenih članaka: 50

Broj radova citiranih u bazi Current Contents: 5

MENTORSTVO

Mentorstvo 4 doktoranda i 150 diplomanata.

AKTIVNOSTI U ZNANSTVENIM I STRUKOVNIM DRUŠTVIMA

Sudjeluje u radu raznih znanstvenih i strukovnih društava.

OSOBNJE INFORMACIJE MENTORA 2

Ime i prezime: Andreja Gajović (djevojački Sekulić)

Adresa: Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković (IRB), Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Adresa elektroničke pošte: gajovic@irb.hr, telefon: +385 1 456 1106, fax: + 385 1 4680 112

Mrežna stranica: <http://www.irb.hr/Ljudi/Andreja-Gajovic>

Poveznica na CROSBİ profil: <https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=232882>

OBRAZOVANJE

2007. – 2008. Postdoc specijalizacija, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija

2003. Doktorska disertacija iz fizike, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

1999. Magisterij iz fizike, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

1994. Diplomski rad iz fizike, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ZAPOSLENJE

1994-2016 - IRB, trenutno viši znanstveni suradnik s titulom znanstveni savjetnik

VOĐENJE PROJEKATA

Od 2006. vođenje devet projekata od kojih je najznačajniji HrZZ projekt: „Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu“ (IP-2014-09-9419, 2015-2018)

BIBLIOGRAFIJA

Ukupan broj znanstvenih članaka: 74; prošireni sažetci: > 20, Kratki sažetci: > 80

Broj radova citiranih u bazi Current Contents: 72

MENTORSTVO

Mentorstvo i komentorstvo trima doktorandima i trima diplomantima.

AKTIVNOSTI U ZNANSTVENIM I STRUKOVNIM DRUŠTVIMA

Sudjeluje u radu raznih znanstvenih i strukovnih društava.

ZAHVALA

Zahvaljujem Bogu; Ocu, Sinu i Duhu Svetomu, što me je doveo u prilike i okolnosti dobre za moj osobni rast i razvoj te mi u susret poslao osobe, koje su me svojom susretljivošću, radom, suradnjom, entuzijazmom i iskrenim savjetovanjem inspirirale, hrabile i pratile kako na životnom tako i na znanstveno-duhovnom putovanju stjecanja doktorata.

SAŽETAK

U postupku analize krivotvorenih novčanica kao osnovne metode vještačenja danas se koriste vizualne metode analize. Takva vizualna analiza u pojedinim slučajevima dovodi do zaključka da krivotvoreni primjerci potječu iz istog 'izvora' što zapravo podrazumijeva da ih je izradio isti krivotvoritelj ili povezana skupina krivotvoritelja. Međutim, postoje slučajevi u kojima navedene vizualne metode nisu dostatne te je stoga u postupak analize krivotvorenih novčanica nužno implementirati znanstveno potkrijepljene i dokazano primjenjive metode za analizu papira i primijenjenih tehnika reprodukcije te njihovu usporedbu. Svrha ovog istraživanja jest istražiti potencijal primjene mikro-Ramanove spektroskopije i energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka (engl. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence; EDXRF) kao nedestruktivnih metoda analize krivotvorenih novčanica izrađenih na papirnim podlogama ispisom tonerom, *inkjet* tintom ili ofset-tiskom. Cilj istraživanja jest dokazati da su mikro-Ramanova spektroskopija i EDXRF metoda uspješno primjenjive u analizi krivotvorenih novčanica. Svrha ovog istraživanja jest unapređenje postupka vještačenja krivotvorenih novčanica implementacijom znanstveno utemeljenih metoda analize. Sukladno tome izabrani su uzorci koji odgovaraju najčešćim stvarnim uvjetima analize krivotvorenih novčanica neovisno o valuti i imitiranoj nominalnoj vrijednosti. Snimanja svih uzoraka provedena su na način da je obavljena izdvojena analiza elemenata reprodukcije u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji. Zaključeno je da pojedini papiri posjeduju karakteristične ramanske spektre čije vrpce se opažaju u ramanskim spektrima *inkjet* tinte, tonera ili ofsetnog tiskarskog bojila, snimljenim direktno na tim papirima bez prethodne pripreme. Ovom metodom moguće je zasebno analizirati ramanski spektar tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila te ih uspoređivati s ramanskim spektrima drugih tonera, *inkjet* tinte i ofsetnih tiskarskih bojila koji su obrađeni na isti način, bez obzira na karakteristike papira na kojima su ispisani. Pobudno zračenje od 784.3 nm učinkovitije je u svrhu diskriminacije uzoraka kako ofsetnih tako i uredskih papira, od pobudnog zračenja od 514.5 nm. Pobudnim zračenjem od 514.5 nm moguća je međusobna diskriminacija tonera, *inkjet* tinte i ofsetnih tiskarskih bojila. EDXRF metodom mjereni su kemijski elementi u uzorcima različitih papira i procesnih boja te je moguća analiza i diskriminacija različitih vrsta papira. Usporedba plavozelenih tonera, *inkjet* tinte i ofsetnih bojila kao i crnih *inkjet* tinte mogla bi biti moguća jedino na osnovu analize količine bakra u pojedinim uzorcima.

Ključne riječi: krivotvorina, toner, tinta, tiskarska boja, papir, Ramanova spektroskopija, EDXRF

SUMMARY

Usual methodology of counterfeit banknote analysis comprises optical methods of examination under the visible, ultraviolet and infrared electromagnetic spectrum. These methods serve to collect as much as possible information about the paper, toner, inkjet ink, offset ink, security features' imitations and identification of the reproduction techniques. The same methods are used for the comparative analysis of the two or more samples of counterfeit banknotes on which basis the conclusion about the similarities and differences between them can be made. In some cases this kind of analysis leads to the conclusion that the *source* of the counterfeit samples is the same what implies that they were made by the same or organized group of counterfeiters. Most of the counterfeit banknotes, regardless of the currency, are offset printed followed by less numerous inkjet (or similar water based inks) and toner printed copies. Optical methods as the tool for determining the similarities or differences between two or more specimens of counterfeit banknotes in a comparative expert analysis are sufficient in most cases related to currency counterfeiting. Difficulties begin with counterfeit currency cases where different nominal values or currencies without the distinctive imitation of security features are made by the same perpetrator. There could be also the counterfeit banknotes cases where the imitation of security feature is distinctive but is easily available for use to different perpetrators and the printing technique and substrate of the counterfeited banknotes are more or less different. In both circumstances the expert cannot rely on the optical comparison of inks or paper only. The newest challenge for counterfeit banknote experts in currency counterfeiting criminal offences could be the sharing or selling of prepress data files electronically when the same reproduction of motives of original banknotes become available to different perpetrators, printing counterfeit banknotes on their own initiative, which probably implies the use of substrates and inks with different properties. In the counterfeiting cases of the same denomination and currency and even the same serial number when counterfeit banknotes appear identical at the first glance but detailed analysis of the optical characteristics and reproduction techniques implies possibility that they are coming from different sources, additional analytical techniques of paper and reproduction techniques are also needed in order to determine commonality or dissimilarity of two or more counterfeit samples. In all above mentioned hypothetical currency counterfeiting circumstances, additional methods of analysis of ink and paper and their comparison are crucially needed, besides already applied physical and optical analysis, in order to decide whether counterfeit banknotes are coming from the same source or not. Therefore, in addition to the existing

optical methods of counterfeit banknote analysis it is necessary to implement scientifically based and proven workable methods for the analysis of paper and applied reproduction techniques and their comparison in the counterfeit banknote analysis methodology. In some cases such methods would only give scientific confirmation of the optical analysis results, and in the remaining cases would provide a proof of identity or difference between two or more counterfeit banknote samples, individually analyzed in a scientific manner, regardless of their visual similarity or dissimilarity. The result of such counterfeit banknote analysis methodology would have greater impact and credibility when presenting the expert opinions in judicial proceedings.

Raman spectroscopy and Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) are analytical methods already applied, although not systematically, in the questioned document analysis. The purpose of the research conducted in the framework of this doctoral thesis is to explore the potential applications of micro-Raman spectroscopy and EDXRF as a non-destructive methods of analysis of counterfeit banknotes produced on paper substrates by toner, inkjet ink or offset printing. The research objective is to prove that the micro-Raman spectroscopy and EDXRF are successfully applicable in the counterfeit banknotes analysis. Raman spectroscopy was performed on the system Jobin Yvon T64000 with a monochromatic light source of 514.5 nm wavelength in the micro-Raman mode and Raman system Maya 2000 with a monochromatic light source of 784.3 nm wavelength. EDXRF technique was performed by Siemens's W X-ray tube and Canberra Si(Li) detector with a Mo secondary target in orthogonal geometry. The purpose of this research is the improvement of a counterfeit banknote analysis methodology through the implementation of science-based methods of analysis. Accordingly, selected specimens correspond to the most common real conditions of counterfeit banknotes analysis with regard to paper type and reproduction techniques and regardless of the currency and denomination. Twelve toner specimens, ten inkjet ink specimens and eighteen offset printing ink specimens are subjected to analysis. Measurements for all specimens were analyzed in such a way that a reproduction elements of each process colour, cyan, magenta, yellow and black, was analyzed separately. Keeping in mind the initial idea and the purpose of this research and the possibility of the final implementation of presented methods in the counterfeit banknote analysis, it should be noted that the main objective of the application of either Raman spectroscopy or EDXRF in the forensic analysis of counterfeited banknotes is to establish, confirm or refute the commonality or dissimilarity of two or more specimens of toner, inkjet ink, offset printing ink or paper.

Therefore, the focus of interest of this research is not to determine the physical or chemical characteristics of the specimens but their interrelationship without taking into account their visual characteristics that could be studied by means of conventional methods of graphic reproduction and graphic materials analysis.

When applying Raman spectroscopy with a monochromatic light source of 514.5 nm it was necessary to choose only one dot of a specific colour in order to make a micro-Raman measurement on approximately 1 square micrometer of the specimen. Comparisons of Raman spectra were conducted on the basis of the presence of characteristic Raman bands in a way that the Raman spectra are considered different if there is at least one difference in positions of Raman bands between the two Raman spectra. It was concluded that some papers have characteristic Raman spectrum that may affect the Raman spectrum of inkjet ink, toner or offset printing ink, measured directly on that paper. Therefore it is important to consider it in the application of Raman spectroscopy in the counterfeit banknotes or questioned documents forensic analysis. In cases where the Raman spectrum of paper really affects the measured Raman spectrum of a specimen, from the Raman spectrum of the specimen is necessary to take away the Raman spectrum of paper most often with an aid of the Raman spectroscopy system's software. Once the Raman spectrum of paper is cancelled by subtracting, it is possible to make an independent analysis of the Raman spectra of toner, inkjet ink or offset printing ink, and compare them with the Raman spectra of other toner, inkjet inks and offset printing inks which are prepared in the same way, regardless of characteristics of the paper on which they were printed on. Raman spectroscopy with a monochromatic light source of 784.3 nm is showed to be more effective in discrimination of paper specimens, than Raman spectroscopy with a monochromatic light source of 514.5 nm. Discrimination of office and offset paper specimens according to characteristic positions of the Raman bands is not related to their affiliation to a particular manufacturer. Raman spectroscopy with a monochromatic light source of 514.5 nm allows discrimination of yellow and magenta toners, while the discrimination of cyan toners is not possible due to identical positions of Raman bands. Measurement efficacy of cyan toner was 100%, yellow 83% and magenta 66%. Discrimination of toner specimens according to characteristic positions of the Raman bands is not related to their affiliation to a particular manufacturer. Raman spectroscopy with a monochromatic light source of 514.5 nm provides discrimination of yellow and cyan inkjet inks, while the measurement of magenta inkjet ink specimens was not successful. Measurement efficacy of cyan inkjet ink was 70% and yellow 80%. Discrimination of inkjet

ink specimens according to characteristic positions of the Raman bands is not related to their affiliation to a particular manufacturer. Raman spectroscopy with a monochromatic light source of 514.5 nm did not provide discrimination of yellow and cyan offset inks, while the measurement of magenta offset ink specimens was not successful. Measurement efficacy of cyan offset ink was 94% and yellow 89%. The results of analysis of paper, toner, inkjet ink and offset ink specimens by micro-Raman spectroscopy showed that the method allows differentiation of different toners reproduced on different papers, different inkjet inks reproduced on different papers and different offset inks printed on different papers. A prerequisite of their discrimination is of course their different chemical composition.

Measurement of chemical elements in the specimens of different papers and process colours reproduction elements was done by EDXRF technique. EDXRF analysis of 20 office and 20 offset papers on the basis of comparison of their Ca: Sr, Ca: Fe, Ca: Br and Ca: Ti ratios showed that papers of different chemical composition can be distinguished by this method. Further analysis of eighteen offset paper specimens and reproduction elements in cyan, magenta, yellow and black showed that offset papers can be distinguished among each other. Measured values were processed by BG-PCA statistical analysis. Analysis of the cyan, magenta, yellow and black reproduction elements showed that only cyan toner, inkjet and offset inks as well as black inkjet inks can be detected by this technique due to presence of copper (Cu) that can be a base for their comparison. The latter was not proved by this research because information on the chemical composition of the ink, toner or offset ink could not have been separated from the information on the chemical composition of the paper with the applied EDXRF technique.

The findings that have arisen from the analysis of measurements done on the specimens in this study are applicable in forensic analysis of counterfeit banknotes with the purpose of identifying characteristic Raman spectra of paper, toner, inkjet ink or offset printing ink specimens, as well as the chemical composition of the paper.

Keywords: counterfeit, toner, ink, offset ink, paper, Raman spectroscopy, EDXRF

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Svrha istraživanja	2
1.2. Cilj istraživanja.....	3
1.3. Hipoteze istraživanja	3
1.4. Analiza krivotvorenih novčanica u okvirima analize sumnjivih dokumenata.....	3
1.5. Pregled objavljenih istraživanja vezanih za odabrane metode i uzorke	5
1.5.1. Ramanova spektroskopija.....	5
1.5.1.1. <i>Inkjet</i> tinte.....	6
1.5.1.2. Toneri	7
1.5.1.3. Tiskarske boje	8
1.5.2. Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka	9
2. TEORETSKI DIO	11
2.1. Fizikalni principi Ramanove spektroskopije	11
2.1.1. Otkriće Ramanovog efekta	11
2.1.2. Klasična teorija ramanskog raspršenja	11
2.1.3. Kvantna teorija ramanskog raspršenja.....	13
2.1.4. Vrste raspršenja svjetla.....	14
2.1.5. Praktično značenje Ramanove spektroskopije	17
2.2. Fizikalni principi energetsko disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka	18
2.2.1. Kratki pregled razvoja XRF spektrometrije	18
2.2.2. Osnovna teorija.....	19
2.2.3. Principi kvantitativne evaluacije koncentracije elemenata.....	20
2.2.4. Ovisnost granica detekcije i dubine prodiranja o energiji rendgenskog zračenja i svojstvima izvora zračenja.....	22
2.2.4.1. Dubina prodiranja.....	22
2.2.4.2. Minimalna granica detekcije	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Instrumenti kojima su provedene analize uzoraka	25
3.1.1. Ramanova spektroskopija.....	25
3.1.2. Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka	26
3.2. Izbor i priprema uzoraka za analizu	27
3.2.1. Uzorci tonera	28
3.2.2. Uzorci <i>inkjet</i> tinti.....	32

3.2.3. Uzorci ofsetnih tiskarskih bojila.....	35
3.2.4. Uzorci papira.....	36
3.3. Metodologija analize uzoraka.....	38
3.3.1. Ramanova spektroskopija.....	38
3.3.2. Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka.....	38
4. REZULTATI.....	42
4.1. Rezultati analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom.....	42
4.1.1. Analiza uredskih papira.....	42
4.1.2. Analiza ofsetnih papira.....	47
4.1.3. Analiza tonera.....	52
4.1.4. Analiza <i>inkjet</i> tinti.....	57
4.1.5. Analiza ofsetnih tiskarskih bojila.....	59
4.1.6. Analiza krivotvorenih novčanica Ramanovom spektroskopijom.....	62
4.2. Rezultati analize uzoraka EDXRF metodom.....	64
4.2.1. Analiza uredskih papira.....	64
4.2.2. Analiza ofsetnih papira.....	65
4.2.3. Analiza tonera, <i>inkjet</i> tinti i ofsetnih tiskarskih bojila.....	70
4.2.4. Analiza krivotvorenih novčanica EDXRF metodom.....	71
5. RASPRAVA.....	75
5.1. Rasprava o rezultatima analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom.....	75
5.1.1. Papiri.....	75
5.1.2. Toneri.....	77
5.1.3. <i>Inkjet</i> tinte.....	78
5.1.4. Ofsetna tiskarska bojila.....	80
5.2. Rasprava o rezultatima analize uzoraka EDXRF metodom.....	81
5.2.1. Papiri.....	81
5.2.2. Toneri, <i>inkjet</i> tinte i ofsetna tiskarska bojila.....	82
6. ZAKLJUČCI.....	84
6.1. Verifikacija hipoteza.....	85
6.2. Znanstveni doprinos.....	86
7. DODATAK.....	88
7.1. Rezultati ankete.....	88
7.2. Implementacija zaključaka istraživanja.....	89
8. LITERATURA.....	91
PRILOG 1.....	98
PRILOG 2.....	100

Popis slika	104
Popis tablica	105
Životopis.....	106
Popis objavljenih radova	107

1. UVOD

U postupku analize krivotvorenih novčanica izrađenih na papirnim podlogama kao osnovne metode vještačenja danas se koriste vizualne metode analize potpomognute sofisticiranim pomagalicama koja se nazivaju videospektralnim komparatorima [1]. Videospektralni komparator opremljen je kamerom visoke rezolucije i sustavom leća te pospješuje vizualni prikaz krivotvorine omogućavajući pregled pod različitim izvorima elektromagnetskog zračenja definiranih raspona valnih duljina uz primjenu filtera različitih karakteristika koji elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina propuštaju dok ostatak apsorbiraju. Ostale, također vizualne metode koje se primjenjuju u analizi krivotvorenih novčanica izvode se pomoću stereomikroskopa za promatranje detalja koje nije moguće vidjeti golim okom te vizualizatora magnetskih svojstava [1]. Ove metode koriste se za vizualni pregled papira, tonera, tinti, tiskarskih boja, utvrđivanje tehnika reprodukcija krivotvorina te za uspoređivanje krivotvorina i analizu imitacija pojedinih zaštitnih obilježja na osnovu čijeg se pregleda najčešće zaključuje o sličnosti ili različitosti dvaju ili više komada krivotvorenih primjeraka. Takva vizualna analiza u pojedinim slučajevima dovodi do zaključka da krivotvoreni primjerci potječu iz istog 'izvora' što zapravo podrazumijeva da ih je izradio isti ili povezana skupina krivotvoritelja. Činjenica jest da opisane postupke analize krivotvorenih novčanica u nadležnim institucijama bez iznimke provode pojedinci sa specifičnim znanjima o interakciji papirne podloge s tiskarskom bojom, tintom ili tonerom, kontinuirano obučavani i upoznavani s novitetima iz područja razvoja tiskarskih tehnologija pri čemu je procjena takvih stručnjaka u ovom području ljudskog djelovanja nezamjenjiva i u većini slučajeva dostatna za provođenje kvalitetne analize krivotvorenih novčanica. Međutim, kod primjeraka krivotvorina koje vizualnim pregledom ne ukazuju na međusobnu sličnost, što je slučaj kod krivotvorenih novčanica različitih nominalnih vrijednosti ili različitih valuta te bez karakterističnih imitacija zaštitnih obilježja koje bi ukazivale na njihovu povezanost, navedene vizualne metode nisu dostatne. Nadalje, kod primjeraka krivotvorina koje posjeduju identičnu imitaciju difraktivnog optički varijabilnog zaštitnog obilježja (primjerice holograma), a ostatkom reprodukcije su različite jedna od druge, također postoji potreba za uvođenjem dodatnih metoda analize papira i ispisanih ili otisnutih elemenata tehnika reprodukcije. U slučajevima krivotvorenja novčanica istog apoeni i valute, pa čak i serijskog broja, koje na prvi pogled izgledaju istovjetne, no detaljni pregled vizualnih svojstava i tehnika reprodukcije implicira sumnju da potječu iz različitih izvora također se javlja potreba za dodatnom analizom papira i prisutnih elemenata reprodukcije kako bi se na osnovu rezultata analize utvrdila istovjetnost

ili različitost pojedinih primjeraka krivotvorina u tom segmentu. U svim prije navedenim hipotetskim situacijama slučajeva krivotvorenja novčanica stručnjak se ne može osloniti samo na rezultat vizualne usporedbe papira i tehnika reprodukcije krivotvorenih primjeraka. Stoga je u postupak analize krivotvorenih novčanica pored već postojećih vizualnih metoda analize nužno implementirati znanstveno potkrijepljene i dokazano primjenjive metode za analizu papira i primijenjenih tehnika reprodukcije te njihovu usporedbu. Takve bi metode znanstveno potvrdile slučajeve kod kojih su i vizualne metode analize dostatne za donošenje odluke o krivotvorenim primjercima, a u preostalim slučajevima bi omogućile donošenje zaključka na temelju obavljene analize te omogućile dokazivanje istovjetnosti ili različitosti između pojedinačno analiziranih primjeraka krivotvorina na znanstveni način bez obzira na njihovu vizualnu sličnost ili različitost. Rezultat takvog postupka analize krivotvorine imao bi veću težinu i vjerodostojnost prilikom iznošenja stručnog mišljenja vještaka u pravosudnim postupcima.

1.1. Svrha istraživanja

Ramanova spektroskopija i EDXRF metoda analitičke su metode koje se, iako ne sustavno, već primjenjuju tijekom analize sumnjivih dokumenata. Vještak za dokumente u svakom pojedinom predmetu odlučuje koju će instrumentalnu opremu i metode primijeniti ovisno o cilju traženoga vještačenja [1]. Budući da se analiza dokumenata od analize krivotvorenih novčanica razlikuje i to prvenstveno u pristupu samom objektu analize, postavlja se pitanje može li se bilo koja od ove dvije analitičke tehnike uspješno koristiti u forenzičnoj analizi krivotvorenih novčanica kako bi se dobila saznanja o svojstvima papira kao nositelja krivotvorene ispisane ili tiskane informacije te krivotvorenoj ispisanj ili tiskanoj informaciji kao takvoj. Neophodan preduvjet nedestruktivnosti analitičkih metoda koje bi bile primjenjive u analizi krivotvorenih novčanica kod ovih dviju metoda je ispunjen dok je tek potrebno eksperimentalno potvrditi mogućnost zasebne analize papira kao najčešće podloge krivotvorenih novčanica te tonera, *inkjet* tinte i ofsetnog tiskarskog bojila kao najčešćih tehnika kojima su krivotvorene novčanice reproducirane.

Svrha istraživanja provedenog u okviru ovog doktorskog rada jest istražiti potencijal primjene mikro-Ramanove spektroskopije i EDXRF metode kao nedestruktivnih metoda analize

krivotvorenih novčanica izrađenih na papirnim podlogama ispisom tonerom, *inkjet*¹ tintom ili ofset tiskom.

1.2. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja je dokazati da su mikro-Ramanova spektroskopija i EDXRF metoda uspješno primjenjive u analizi tonera, *inkjet* tinte, ofsetnog tiskarskog bojila i/ili papira te sukladno navedenom, primjenjive u analizi krivotvorenih novčanica.

U praktičnim okvirima, cilj je utvrditi mogu li se mjerenja ovim dvjema tehnikama izvršiti na velikom broju primjeraka krivotvorenih novčanica u relativno kratkom vremenskom periodu odnosno da li su ove analitičke tehnike i u kojim uvjetima pogodne za uvođenje u svakodnevnu praksu forenzičnih laboratorija u kojima se obavlja analiza krivotvorenih novčanica. Primjenom ovih tehnika bi se sakupile znanstveno objektivne informacije o krivotvorenim primjercima novčanica koje bi u pojedinim slučajevima mogle biti osnova za eventualno otkrivanje, potvrdu ili opovrgavanje povezanosti između pojedinačno analiziranih primjeraka krivotvorenih novčanica bez obzira na njihovu vizualnu sličnost ili različitost.

1.3. Hipoteze istraživanja

Na osnovu preliminarnih mjerenja izvršenih mikro-Ramanovom spektroskopijom i EDXRF metodom postavljene su hipoteze istraživanja. Spomenutim metodama međusobno se mogu razlikovati: uzorci različitih tonera reproducirani na različitim papirima, uzorci različitih *inkjet* tinti reproducirani na različitim papirima te uzorci različitih ofsetnih tiskarskih bojila reproducirani na različitim papirima te uzorci različitih papira.

1.4. Analiza krivotvorenih novčanica u okvirima analize sumnjivih dokumenata

Forenzična analiza sumnjivih dokumenata obuhvaća razne vrste materijala vještačenja poput putnih i identifikacijskih isprava, ugovora, anonimnih pisama, oporuka, srećaka, bankovnih kartica, čekova i sl. [1, 2]. Krivotvorene novčanice po svojoj kategorizaciji u forenzičnoj znanosti također pripadaju u skupinu sumnjivih dokumenata (engl. Questioned Documents) koja obuhvaća i forenzičnu analizu rukopisa, provjeru autentičnosti sredstava plaćanja,

¹ U nedostatku potpuno prikladnog prijevoda engleskog termina *inkjet ink*, u ovom radu je zadržan dio izvornog termina *inkjet*, a djelomično upotrebljavan prijevod dijela izvornog termina: tinta.

žigova, poštanskih maraka i biljega te tehničku analizu dokumenata i papira. Sumnjivi dokument može biti bilo koji ručno ili strojno ispisani ili tiskani dokument čiji su izvor ili autentičnost upitni [2]. U ovom poglavlju objašnjava se korelacija između objekata analize sumnjivih dokumenata u odnosu na objekte analize krivotvorenih novčanica te uvodi u problematiku vještačenja krivotvorenih novčanica.

Prema standardu [3] čiju je izradu inicirala uglavnom Znanstvena radna skupina za forenzičnu analizu dokumenata (engl. Scientific Working Group for Forensic Document Examination) objavljenom pod oznakom standarda ASTM E444-09, stručnjak za analizu sumnjivih dokumenata obavlja znanstvenu analizu i usporedbe dokumenata s ciljem da potvrdi ili opovrgne autentičnost, otkrije mijenjanje, dodavanje ili brisanje informacija na dokumentu, identificira ili eliminira osobe kao autore rukopisa, identificira ili eliminira izvor strojnog ispisa ili drugih otisaka i oznaka, piše izvještaje ili po potrebi svjedoči kako bi pojasnio rezultate provedene analize. Iako krivotvorena novčanica prema kategorizaciji pripada forenzičnom području sumnjivih dokumenata, postupak analize sumnjive novčanice prilično se razlikuje od postupka analize sumnjivih dokumenata te obuhvaća potvrdu ili opovrgavanje autentičnosti, pregled osnovnih svojstava papira krivotvorene novčanice, identifikaciju tehnika reprodukcija primijenjenih u izradi krivotvorene novčanice, usporedbu krivotvorene novčanice s autentičnom novčanicom s ciljem određivanja kvalitete imitacije zaštitnih obilježja, usporedbu krivotvorene novčanice s već registriranim krivotvorenim primjercima novčanica s ciljem identifikacije istovjetnosti u izradi, klasifikaciju krivotvorene novčanice, izradu izvještaja o vještačenju, po potrebi svjedočenje u pravosudnim postupcima s ciljem pojašnjenja rezultata vještačenja te ako je ona moguća, identifikaciju izvora strojnog ispisa ili otiska te identifikaciju drugih alata i /ili uređaja korištenih za izradu krivotvorenog primjerka. Važno je napomenuti da ne postoji općeprihvaćeni standard analize krivotvorenih novčanica, već se ona obavlja sukladno interno ustanovljenim procedurama institucija nadležnih za vještačenje sumnjivih i analizu krivotvorenih novčanica pojedinih valuta [4]. Stoga je prije navedeni opis postupka analize sumnjive odnosno krivotvorene novčanice u potpunosti zasnovan na proceduri koja je u primjeni u Nacionalnom centru za analizu novčanica Hrvatske narodne banke.

Osnovna razlika u načinu pojave primjerka krivotvorenog dokumenta i primjerka krivotvorene novčanice jest ta što su najčešći slučajevi da se specifičan tip krivotvorenog dokumenta registrira jednokratno, dok se, također u većini slučajeva, specifičan tip krivotvorene novčanice registrira višekratno odnosno u većem broju primjeraka. Razlika u

okolnostima analize tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila na krivotvorenim dokumentima u odnosu na krivotvorene novčanice jest činjenica da se toneri, *inkjet* tinta i ofsetno tiskarsko bojilo prilikom vještačenja dokumenta najčešće analiziraju na istom dokumentu odnosno istoj vrsti papira. Prilikom usporedbe krivotvorenih novčanica, koje mogu biti izrađene na različitim papirima, analiza se obavlja na potencijalno više različitih vrsta papira što predstavlja ograničenje u primjeni pojedinih metoda analize u odnosu na vještačenje sumnjivih dokumenata, primjerice analize apsorpcije i refleksije u infracrvenom području elektromagnetskog spektra [5]. Sukladno navedenom, usporedba tonera, *inkjet* tinti ili tiskarskih boja na istom dokumentu može se obavljati bez obzira na utjecaj papira na rezultat analize, dok se prilikom usporedbi tonera, *inkjet* tinti ili ofsetnih tiskarskih bojila na dva ili više primjeraka krivotvorenih novčanica, utjecaj papira na rezultat analize nužno mora uzeti u obzir ili se prethodno mora provesti analiza papira te utvrditi da su krivotvorene novčanice izrađene na istom papiru.

1.5. Pregled objavljenih istraživanja vezanih za odabrane metode i uzorke

U ovom istraživanju fokus je stavljen na Ramanovu spektroskopiju i EDXRF metodu iz razloga što su ove dvije analitičke tehnike sve češće u fokusu interesa stručnjaka za analizu sumnjivih dokumenata, bilo da se oni njima bave istraživački, eksperimentalno ili praktično. Tako je od ukupnog broja znanstvenih članaka objavljenih u razdoblju od 2000. do 2014. godine na temu analize sumnjivih dokumenata, 55 % ili 60 članaka posvećeno spektroskopskim metodama. Od toga broja 19 članaka posvećeno je analizi dokumenata Ramanovom spektroskopijom, a 6 članaka EDXRF metodom [6]. Nadalje, spomenute metode ispunjavaju preduvjet nedestruktivnosti važan prilikom analize krivotvorenih novčanica, zadržavajući pritom mogućnost objektivne znanstvene analize i interpretacije rezultata mjerenja uzoraka te jednostavnost i brzinu provedbe.

1.5.1. Ramanova spektroskopija

Rezultat mjerenja, koji je u slučaju Ramanove spektroskopije spektar, ponekad se može znatno poboljšati primjenom srebrnog ili zlatnog koloida, u površinski pojačanoj Ramanovoj spektroskopiji (engl. Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) ili površinski pojačanoj rezonantnoj Ramanovoj spektroskopiji (engl. Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy, SERRS) ako pobudna valna duljina odgovara maksimumu apsorpcije analizirane molekule. Međutim, te podvrste Ramanove spektroskopije nisu primijenjene u

okviru ovog istraživačkog doktorskog rada zbog složenosti pripreme uzoraka koja ne bi bila primjenjiva u praktičnoj analizi krivotvorenih novčanica te blage destrukcije uzoraka. Ipak, u pregledu objavljenih istraživanja, radi širine uvida navedena su i ona istraživanja u kojima su primijenjene upravo ove dvije podvrste Ramanove spektroskopije.

Mnogi se stručnjaci za analizu dokumenata u svom radu oslanjaju na Ramanovu spektroskopiju kojom se detektiraju vibracijski prijelazi molekule i kojom mjerimo neelastično raspršenje svjetlosti. Neelastično raspršenje laserskog zračenja daje informaciju o molekularnom sastavu uzorka. Pregledom dosada objavljenih istraživanja ustanovljeno je da se primjena Ramanove spektroskopije u forenzičnoj analizi dokumenata istražuje u posljednjih petnaestak godina. Početak široke primjene pisača za uredsku i osobnu uporabu krajem prošloga i početkom ovog stoljeća potakao je stručnjake za analizu dokumenata na pokušaj pronalaženja rješenja za rastući izazov identificiranja širokog raspona uzoraka ispisanih na različitim vrstama pisača. Razlikovanje uzoraka na osnovu kemijskog sastava postalo je još teže kada su se počeli koristiti zamjenski, neoriginalni spremnici za tinte ili tonere [3].

1.5.1.1. *Inkjet tinte*

U jednom od prvih radova koji govori o primjeni Ramanove spektroskopije u analizi ispisa tintnih pisača, analiza dvanaest crnih i više od dvadeset tinti² u boji izvedena je površinski pojačanim rezonantnim ramanskim raspršenjem uz primjenu He-Ne lasera valne duljine od 632.8 nm i laserske diode od 784.8 nm. Zaključak istraživanja bio je da se različite vrste crnih tinti gotovo uvijek mogu razlikovati. Nadalje, plavozelena i žuta tinta pokazale su vrlo sličan ramanski spektar, dok se samo ramanski spektar purpurne pokazao drugačijim. Za razliku od rezultata istraživanja dobivenih za tinte, mala razlika u spektrima dobivena je za isti toner ispisan na različitim pisačima što je objašnjeno različitim temperaturama primijenjenim prilikom ispisa. Autori nisu primijetili razliku u rezultatima dobivenim Ramanovom spektroskopijom u odnosu na rezultate dobivene površinski pojačanom rezonantnom Ramanovom spektroskopijom [7]. U istraživanju koje je obuhvaćalo analizu uzoraka *in situ* (bez potrebe prethodne pripreme) pet različitih tintnih pisača na pet različitim

² Termin *tinta* u ovome radu uvijek se odnosi na djelomični prijevod termina *inkjet ink* iz engleskog jezika, ako nije drugačije naznačeno. Međutim, u citiranoj literaturi engl. termin *ink* ponegdje se odnosi na *ballpoint pen ink*, *fluid pen ink* i *gel pen ink* osim na *inkjet ink* (op. autora rada).

papira, uspoređeni su ramanski spektri plavozelenih, purpurnih, žutih i crnih (engl. CMYK³) tinti snimljeni primjenom pobudnih zračenja od 514, 633 i 1064 nm. Spektri svih tinti, snimljeni pobudom od 1064 nm, bili su bolje kvalitete uslijed smanjene fluorescencije. Ovo poboljšanje posljedica je činjenice da je pobudna frekvencija navedenog zračenja jako daleko od rezonantnog efekta vidljivih kromofora uporabljenih u tintama i većine fluorescentnih materijala koji se mogu naći u papirima. Jedini nedostatak bila su duga vremena snimanja od 2 do 30 minuta, u usporedbi s onima od 10 s izvedenih s pobudnim zračenjima od 514 i 633 nm. Prilikom snimanja navedenim izvorima, s ciljem smanjenja fluorescencije uzoraka, primijenjena je površinski pojačana rezonantna Ramanova spektroskopija. Autori su zaključili da ne postoje razlike među ramanskim spektrima uzoraka ispisanih istim pisačem na različitim papirima u odnosu na ramanske spektre uzoraka ispisanih različitim pisačima na istome papiru. Osnovni je zaključak da proces ispisa ne utječe na rezultat analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom [8]. Slično, ali puno opsežnije istraživanje provedeno je na 22 tintna pisača u boji, različitih proizvođača i modela. Uzorci su analizirani primjenom lasera od 785 nm za pobuđenje ramanskog raspršenja. Ramanski spektri purpurne tinte diskriminirani su u jedanaest skupina, dok se spektri plavozelene boje nisu mogli međusobno razlikovati. Žuta tinta nije pokazala karakteristične ramanove spektre. Dodatno, 31 uzorak različitih vrsta papira je analiziran pri čemu su uzorci pokazali vrlo sličan ramanski spektar [9]. U studiji uzoraka deset različitih tintnih pisača crne i primarnih boja suptraktivne sinteze (plavozelene, purpurne i žute) ispisanih na šest različitih vrsta papira zaključeno je da razlike među ramanskim spektrima crnih tinti nisu dovoljne za njihovu međusobnu diskriminaciju. Ramanov efekt na svim uzorcima izazvan je pobudnim zračenjem od 785 nm. Uzorci purpurne tinte diskriminirani su u pet skupina, plavozelene u dvije, a žute u šest grupa. Dodatno, uzorci plavozelene tinte analizirani pobudnim zračenjem od 532 nm, diskriminirani su u četiri grupe. U provedenim analizama papiri nisu imali utjecaj na konačni ramanski spektar tinte [10].

1.5.1.2. Toneri

Osim netom navedenih radova iz područja forenzične znanosti, postoji nekoliko radova koji se bave analizom tinti i digitalnih ispisa Ramanovom spektroskopijom u industrijske svrhe. Ta istraživanja s ciljem poboljšanja kvalitete tinte ili trajnosti ispisa donose vrijedne informacije o papiru, toneru i tinti prikupljene Ramanovom spektroskopijom. U jednom od

³ CMYK je kratica za nazive boja procesne reprodukcije na engleskom jeziku: plavozelenu (engl. Cyan) purpurnu (engl. Magenta), žutu (engl. Yellow) i crnu (engl. Keyline).

spomenutih istraživanja interakcija između tinte i papira te tonera i papira analizirana je pobudnim zračenjem od 785 nm. Prilikom snimanja ramanskih spektara uzoraka tinte opažena je snažna fluorescencija koja je reducirana smanjenjem konfokalne pukotine prilikom mjerenja. Dubinska analiza uzoraka tinte pokazala je da je količina tinte na površini papira zanemariva, navodeći na zaključak da tinte prodiru u papir te ne formiraju sloj na površini papira. Prilikom analize uzoraka tonera nije se javila fluorescencija, a dubinska analiza pokazala je da su toneri na površini papira formirali sloj debljine oko 8 μm . Na dubini oko 12 μm opažene su ramanske vrpce i tonera i papira dok je izvor ramanskog signala detektiran na dubini od 16 μm bio samo papir [11].

Da proces ispisa ne utječe na izmjereni ramanski spektar pokazalo je i jedno od novijih istraživanja u kojem je monokromatski izvor zračenja od 785 nm korišten za ramansku analizu trideset uzoraka žutog tonera. Ramanski spektri istog tonera, u praškastom stanju i ispisanog na papir, bili su jednaki. Nadalje, toneri iz dva različita spremnika iste oznake i istog proizvođača analizirani su i pokazali su identičan ramanski spektar. Ramanski spektri pokazali su visoku razinu ponovljivosti, a minimalne razlike u intenzitetu primijećene u spektrima pripisane su različitim koncentracijama komponenata tonera [12]. Ramanova spektroskopija provedena na jedanaest uzoraka plavozelenih, purpurnih i žutih tonera pobudnim zračenjem od 514.5 nm pokazala je da analizirani žuti toneri posjeduju izrazito karakterističan ramanski spektar na kojoj se osnovi mogu međusobno razlikovati, što istovremeno nije potvrđeno za analizirane purpurne i plavozelene tonere koji su imali međusobno sličnije ramanske spektre. Nadalje, utvrđeno je da papir može imati ramanski signal koji se može opažati zajedno s ramanskim spektrom tonera ispisanog na papiru [13].

1.5.1.3. Tiskarske boje

Radovi o analizi ofsetnih tiskarskih bojila Ramanovom spektroskopijom nisu objavljeni. Pregledom dosadašnjih istraživanja, jedini znanstveni rad na ovu temu jest Ramanova spektroskopija sintetičkih organskih pigmenata i bojila u povijesnim litografskim bojama [14]. Ramanovom spektroskopijom istraživana je i autentičnost dvaju sumnjivih pečata pobudnim zračenjima od 514, 633 i 785 nm. Boja kojom su otisnuti pečati uspoređivana je sa bojom na originalnom pečatu. Ramanski spektri dobiveni pobudnim zračenjem od 785 nm pokazali su sličnosti sumnjive i originalne boje što je bilo dovoljno za donošenje zaključka da su pečati autentični. Ramanski spektri pobudnog zračenja od 514 i 633 nm pokazali su određene razlike, no budući da one nisu bile ponovljive, autori rada su ih pripisali prisutnosti

nečistoća organskog porijekla. Diskriminacija ovih boja omogućena je kombinacijom Ramanove spektroskopije, analizom u vidljivom i infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra te EDXRF metodom [15].

Osim netom navedene literature koja je i objektima istraživanja i primijenjenom metodom analize izravno vezana za uzorke i metodu ovog istraživanja, od velikog su značaja za ovo istraživanje i znanstveni radovi koji se tiču analize drugih vrsta tinti i boja Ramanovom spektroskopijom.

1.5.2. Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka

Najučestalija pak metoda elementarne analize u vještačenju dokumenata jest EDXRF metoda. Dok se makronačin koristi za analizu papira, mikro način se može primijeniti prilikom analize tonera ili druge tinte kojoj je osnova pigment. Slične primjene, ali uz mnogostruko povećanje obavljaju se pomoću elektronskog mikroskopa sa detektorom za energetsko disperzivnu fluorescenciju rendgenskih zraka (engl. SEM-EDXS). U spomenutim metodama, bombardiranje uzorka rendgenskim, gama zrakama visoke energije (kod EDXRF) ili elektronima (kod SEM-EDXS) rezultira emisijom sekundarnih (ili fluorescentnih) rendgenskih zraka koje su karakteristične za pojedini element koji se nalazi u uzorku te tako daju kemijski sastav uzorka [16].

Što se tiče istraživanja primjene EDXRF metode u analizi krivotvorenih dokumenata, objavljeno je svega nekoliko radova, i to u proteklih devet godina. U postojećim radovima istraživana je primjena ove metode u svrhu diferenciranja rukopisnih tinti i drugih forenzičnih uzoraka, prikupljanjem informacija o kemijskom sastavu uzorka bez njegove prethodne pripreme. U istraživanjima je prilikom interpretacije rezultata u obzir uzet utjecaj podloge na kojoj je dokument izrađen. U danim istraživanjima navedena metoda nadopunjava se drugim spektroskopskim metodama analize, poimence Ramanovom i infracrvenom spektroskopijom [17, 18]. U jednom od spomenutih radova analizirana su 162 uzorka crnih praškastih tonera iz 82 vrste spremnika od 21 proizvođača koji su pomoću EDXRF metode klasificirani u 28 skupina. U navedenom istraživanju uspješno je korištenjem navedene metode (nadopunjene FTIR analizom) diskriminirano 90.8% parova analiziranih uzoraka [19]. U sličnom, ali manje opsežnom istraživanju, 9 uzoraka tonera analizirano je mikro metodom energetsko disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka [20]. U jedinom znanstvenom radu koji se bavi forenzičnom analizom 25 uzoraka višenamjenskih uredskih papira zaključeno je da je

primjena EDXRF metode dobra metoda za razlikovanje navedenih uzoraka u kombinaciji sa drugim metodama (u ovom slučaju LA–ICP–MS i IRMS) analize dokumenata [21].

Iako je opus istraživačkog rada primjene EDXRF metode u svrhu forenzične analize dokumenata skroman, pregledom istraživanja iz područja očuvanja kulturne baštine u okviru kojeg je publicirano više radova na temu određivanja kemijskog sastava različitih vrsta papira ovom metodom [22-24] kao i jednog rada iz područja nuklearnih instrumentalnih metoda [25], može se utvrditi da je primjena ove metode u svrhu forenzične analize krivotvorenih novčanica obećavajuća.

Osim u analizi tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila te papira istraživana je primjena Ramanove spektroskopije i srodnih metoda te EDXRF metode u analizi ostalih vrsta tinti i bojila [26-38]. Nakon detaljnog pregleda svjetske literature, znanstvenih radova i projekata, zaključeno je da se istraživanjem u ovome području može doći do novih znanstvenih spoznaja.

2. TEORETSKI DIO

2.1. Fizikalni principi Ramanove spektroskopije

2.1.1. Otkriće Ramanovog efekta

Fenomen na kojem se bazira Ramanova spektroskopija opazili su po prvi puta 1928. godine indijski fizičari Sir Chandrasekhara Venkata Raman i Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. Neovisno od njihova rada, o opažanju fenomena izvijestili su znanstvenici Grigory Landsberg i Leonid Mandelstam. Međutim, fenomen je teoretski opisan čak i prije, krajem 1920. godine na osnovu klasičnog modela. U početku se metoda koristila primarno za proučavanje vibracijskih stanja jednostavnih molekula. Nakon toga metoda je zaboravljena na nekoliko desetljeća jer je signal bio vrlo slab. Osim toga na to je utjecala i nedostupnost intenzivnih monokromatskih izvora svjetla te nedostatak prikladnih optičkih komponenti i detektora. Ramanova spektroskopija doživjela je renesansu u 1960-ima nakon otkrića lasera koji su se počeli koristiti kao izvori svjetla u spektroskopiji.

Osnove ramanskog raspršenja mogu se objasniti na osnovu zakona klasične fizike međutim mnogo razumljivija teorija zahtjeva upotrebu zakona kvantne mehanike. U nastavku se opisuju oba modela [39].

2.1.2. Klasična teorija ramanskog raspršenja

Zamislimo jednu molekulu bez trajnog dipolnog momenta. Efekt dipolnog momenta može joj se jednostavno pobuditi (inducirati). Oscilirajuće vanjsko električno polje

$$F = F_0 \cos(\nu_0 t) \quad (1)$$

stvora dipolni moment

$$p = \alpha F_0 \cos(\nu_0 t) \quad (2)$$

Veličina α je polarizabilnost molekule. Polarizabilnost nije konstanta već varira sa svakim vibracijskim pomakom molekule.

Neka su vlastite (rezonantne) vibracijske frekvencije molekule ν_k , $k=1, 2, 3, \dots, M$. One se još nazivaju normalne vibracije molekule ili normalni modovi. Tada je

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{k=1}^M \alpha_k \cos(\nu_k t + \phi_k). \quad (3)$$

Fazni faktor ϕ_k uključen je u formulu. Uvrstimo li formulu (3) u formulu (2) dobivamo inducirani dipolni moment, koji se može pisati u obliku tri člana nakon primjene jednostavnih trigonometrijskih jednakosti:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \alpha_0 \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) + \sum_{k=1}^M \alpha_k \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) \cos(\nu_k + \phi_k) \\ &= \alpha_0 \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) \\ &\quad + \sum_{k=1}^M \alpha_k \mathbf{F}_0 \{ \cos[(\nu_0 + \nu_k)t + \phi_k] + \cos[(\nu_0 - \nu_k)t + \phi_k] \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Klasična teorija elektromagnetizma kaže da oscilirajući dipol emitira zračenje intenziteta

$$I = \frac{\nu_0^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} |p|^2. \quad (5)$$

Jednostavnim umetanjem (4) u (5) dobivamo da je:

$$\begin{aligned} I &= \frac{\nu_0^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \alpha_0^2 \mathbf{F}_0^2 \cos^2(\nu_0 t) \\ &\quad + \frac{1}{12\pi\epsilon_0 c^3} \sum_{k=1}^M \alpha_k^2 \mathbf{F}_0^2 \times \{ (\nu_0 + \nu_k)^4 \cos^2[(\nu_0 + \nu_k)t + \phi_k] \\ &\quad \quad + (\nu_0 - \nu_k)^4 \cos^2[(\nu_0 - \nu_k)t + \phi_k] \} \\ &\quad \quad \quad + \dots \end{aligned}$$

Dakle, oscilirajući dipolni moment emitira frekvenciju upadnog polja (Rayleigh-ovo raspršenje) u fazi s upadnim poljem. Nadalje, molekula zrači dvama frekvencijama koje odgovaraju frekvenciji pobude modulirane normalnim vibracijama molekule i one su i fazno pomaknute (ramansko raspršenje). Ramanski raspršena svjetlost ima nižu frekvenciju nego upadna svjetlost (Stokes-ovo ramansko raspršenje) ili višu (anti-Stokes-ovo ramansko raspršenje).

Jedan od nedostataka klasičnog modela jest odnos Stokes-ovog i anti-Stokes-ovog intenziteta koji bi trebao biti

$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti - Stokes})} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4},$$

što eksperiment ne potvrđuje [39].

2.1.3. Kvantna teorija ramanskog raspršenja

Kvantno-mehanički sustav u ovom slučaju čine molekula i električno polje. Obično se vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba sustava rješava korištenjem teorije perturbacije te se na isti način se računa i iznos Einsteinova prijelaza, i to do drugog reda smetnje. Stoga su intenziteti ramanskih vrpca koje odgovaraju prijelazu iz vibracijskog stanja m u n :

$$I_i^{nm} = \frac{4e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2c^4} (\nu_0 \pm \nu_k)^4 |\langle n|m_i|m \rangle|^2$$

s matičnim elementima inducirano dipolnog momenta

$$\begin{aligned} \langle n|m_i|m \rangle = & \frac{\pi}{h} \sum_j \sum_r \left\{ \frac{\langle n|\hat{\mu}_i|r \rangle \langle r|\hat{\mu}_i\hat{F}_j^0|m \rangle}{\nu_{rm} - \nu_0} \right. \\ & \left. + \frac{\langle n|\hat{\mu}_i\hat{F}_j^0|r \rangle \langle r|\hat{\mu}_i|m \rangle}{\nu_{nr} - \nu_0} \right\}. \end{aligned}$$

Trenutni dipolni moment μ_i ovdje je također određen polarizabilnošću što je ilustrirano jednadžbom $F=F_0 \cos(\nu_0 t)$. Uz postojeća vlastita stanja molekula također ima bezbroj virtualnih stanja r . Prilikom pobude molekule, foton pobudi molekulu u virtualno stanje nakon čega se molekula ponovno vraća u jedno od osnovnih vlastitih vibracijskih stanja i emitira foton koji može biti iste energije kao pobudni (Rayleighovo raspršenje), manje nego pobudni (Stokesovo ramansko raspršenje) ili veće (antiStokesovo raspršenje). Pri tom energija upadnog fotona ne smije biti jednaka (ili veća od) razlike energija osnovnog i pobuđenog elektronskog stanja molekule jer će u tom slučaju foton biti apsorbiran, a ne raspršen. U kvantno mehaničkom modelu intenzitet ovisi o populaciji početnog vibracijskog stanja što je određeno Boltzmannovom distribucijom. Tako je odnos intenziteta

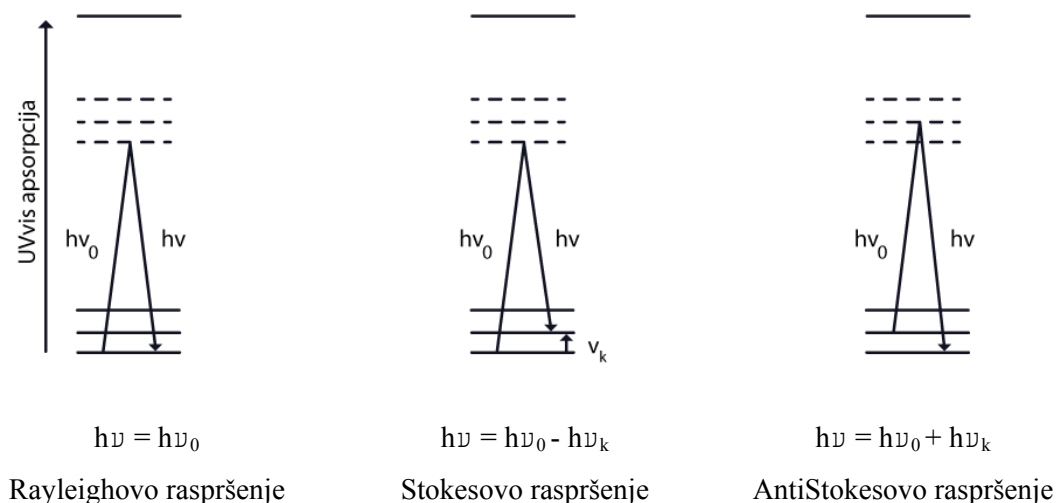
$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti-Stokes})} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4} e^{h.c\tilde{\nu}_k/kT}.$$

Ovaj odnos ovisi o temperaturi T. Zbog toga se temperatura uzorka može odrediti mjerenjem intenziteta Stokesovih i odgovarajućih antiStokesovih linija [39]. Temperatura je dana formulom

$$T = \frac{-\tilde{\nu}_k \times 1.43879}{[\ln\{\frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})}\} + 4 \ln\{\frac{\nu_0 - \nu_k}{\nu_0 + \nu_k}\}]}.$$

2.1.4. Vrste raspršenja svjetla

Prilikom interakcije svjetlosti i materije, fotoni koji tvore svjetlost mogu biti apsorbirani ili raspršeni ili mogu uopće ne međudjelovati s tvari nego proći kroz nju. Samo jedan foton od 10^3 ili 10^4 biva raspršen. Velika većina raspršenih fotona pokazuju Rayleighovo raspršenje jer im je frekvencija nakon raspršenja jednaka početnoj frekvenciji upadnog svjetla. Samo jednom od tisuću ili deset tisuća raspršenih fotona promijenit će se frekvencija što znači da će pokazivati Ramanovo raspršenje. Zbog toga je intenzitet Rayleighovog signala tisućiti dio intenziteta upadnog svjetla dok je intenzitet Ramanovog signala milijunti dio intenziteta upadnog svjetla.

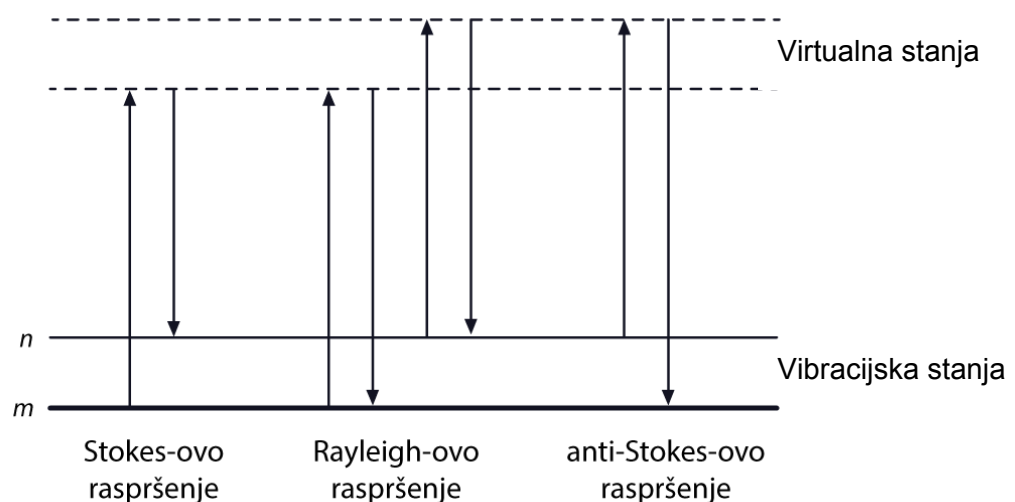


Slika 1. Shematski prikaz Ramanova efekta

Izvor: [39]; Obrada: Autor

U Ramanovu raspršenju svjetlost reagira s molekulom i polarizira oblak elektrona oko jezgre da bi se ostvarilo kratkotrajno "virtualno" stanje koje nije stabilno te se foton brzo reemitira. Izmjene energija koje detektiramo vibracijskom spektroskopijom su one koje mogu izazvati vibracijsko gibanje jezgre. Ako je u raspršenju uključena samo polarizacija elektronskog oblaka, raspršeni fotoni će imati istu energiju kao pobudni. Ovaj proces raspršenja smatra se elastičnim raspršenjem, dominantan je proces i naziva se Rayleighovim raspršenjem.

Međutim, ako je tijekom procesa raspršenja inducirana vibracija jezgre, energija će se prenijeti ili s upadnog fotona na molekulu ili s molekule na raspršeni foton. U takvim slučajevima proces je neelastičan i energija raspršenog fotona je različita od energije upadnog fotona za iznos energije normalnog moda vibracije. To je Ramanovo raspršenje i to je relativno slab proces u kojem se samo jedan od 10^6 - 10^8 fotona raspršuje. Ipak, ovaj proces nije zanemariv budući da se s modernim laserima i mikroskopima mogu postići vrlo visoke gustoće snage na vrlo malim uzorcima. Međutim mogu se pojaviti popratne pojave kao što su degradacija uzorka ili fluorescencija (opaža se kada dođe do pobude molekule u pobuđeno elektronsko stanje).



Slika 2. Shematski prikaz Rayleighova i Ramanova raspršenja

Izvor: [40]; Obrada: Autor

Slika 2. pokazuje osnovne procese koji se pojavljuju za vrijeme raspršenja fotona na molekuli. Na sobnoj temperaturi većina molekula, ali ne sve, egzistiraju na vibracijskom nivou najniže energije (m). Budući da virtualna stanja nisu stvarna stanja molekule nego su izazvana interakcijom lasera i elektrona koja uzrokuje polarizaciju, energija tih stanja

određena je frekvencijom korištenog izvora zračenja. Najintenzivniji proces je elastično Rayleighovo raspršenje jer se mnogi fotoni raspršuju upravo na taj način. On ne uključuje nikakvu promjenu energije i molekula se vraća u prvotno energetska stanje. Ramanovo raspršenje iz osnovnog vibracijskog stanja molekule (stanje m) vodi apsorpciji energije od strane molekule i njenom prijelazu u pobuđeno vibracijsko stanje više energije (n). To se naziva Stokesovim raspršenjem. Međutim, zahvaljujući toplinskoj energiji, neke molekule mogu biti prisutne u pobuđenom stanju (stanje n na Slici 2). Raspršenje iz ovih stanja u osnovno stanje (m) naziva se antiStokesovim raspršenjem i uključuje prijenos energije sa molekule na raspršeni foton. Relativni intenziteti ovih dvaju procesa ovise o populaciji različitih stanja u molekuli. Populacija (engl. populations) se izvodi iz Boltzmannove jednadžbe koja definira broj članova na određenoj energiji nivoa odnosom: $N_n = N_0 e^{-E_n/T}$. Na sobnoj temperaturi broj molekula koje će biti u nekom drugom pobuđenom vibracijskom stanju osim stanju niske energije je malen. Zbog toga će, u usporedbi sa Stokesovim raspršenjem, antiStokesovo raspršenje biti slabo i slabjeti će s povećanjem frekvencije vibracije zbog smanjene brojnosti pobuđenih vibracijskih stanja. Nadalje, antiStokesovo će se raspršenje povećati u odnosu na Stokesovo raspršenje kako temperatura raste.

Obično Ramanovo raspršenje snima se samo u području niske energije da bi se dobilo Stokesovo raspršenje, ali ponekad je anti-Stokes-ovo raspršenje poželjnije. Primjerice, ako postoji fluorescencija kao smetnja, ona će se pojaviti u području niže energije od pobudne frekvencije i posljedično antiStokesovo raspršenje može se primijeniti za izbjegavanje smetnje. Razlike u intenzitetima ramanskih vrpca u Stokesovom i antiStokesovom raspršenju mogu se koristiti i za mjerenje temperature.

Raspršenje fotona ima različite primjene, međutim glavna tehnika raspršenja fotona koja se koristi za identifikaciju molekula jest Ramanovo raspršenje. Zračenje se često opisuje valnom duljinom (λ). Međutim u spektroskopiji, budući da se radi o interakciji zračenja i molekule uslijed čega se mijenjaju njena energetska stanja, često je korisno definirati frekvenciju (ν) ili valni broj (ω) koji su proporcionalni energiji. Odnosi između tih veličina definirani su sljedećim formulama:

$$\lambda = c / \nu$$

$$\nu = \Delta E / h$$

$$\omega = \nu / c = 1 / \lambda$$

Iz jednadžbi je jasno da je energija obrnuto proporcionalna valnoj duljini.

U Ramanovoj spektroskopiji koristi se jedna frekvencija zračenja da bi se ozračio uzorak, a detektira se zračenje raspršeno s molekule, koje je jednu vibracijsku jedinicu energije različito od upadnog [40].

2.1.5. Praktično značenje Ramanove spektroskopije

Tijekom Ramanove spektroskopije dolazi do promjene frekvencije fotona za iznos koji odgovara energiji pojedinog vibracijskog prijelaza. U Stokesovu procesu, koji odgovara apsorpciji, raspršenim fotonima snižava se frekvencija kako molekula prima energiju od pobudnih fotona. U antiStokesovu procesu, koji odgovara emisiji, raspršenim fotonima povećava se frekvencija uslijed primanja energije oslobođene iz molekula prilikom prijelaza u osnovno stanje. Nadalje, određenom broju raspršenih fotona ne mijenja se frekvencija. Oni pripadaju Rayleighovu raspršenju.

Da bi molekula bila pogodna za ramansku aktivnost, potrebna je razlika u polarizabilnosti molekule. Ramansko raspršenje koristi zračenje veće energije i mjeri razliku u energiji između vibracijskih stanja n i m , oduzimanjem energije raspršenog fotona od energije upadnog snopa.

Postoji više od jedne vlastite frekvencije molekule (tzv. normalne vibracije ili normalni modovi) koji daju efektivno ramansko raspršenje i postoje izborna pravila koja određuju koji normalni modovi će biti Raman aktivni. Broj normalnih modova ovisi o simetriji molekule. Ramansko raspršenje javlja se kod vibracija koje uzrokuju promjenu u polarizabilnosti elektronskog oblaka oko molekule. Obično simetrične vibracije uzrokuju najveće promjene i daju najjače raspršenje. Činjenica je da ne moraju sve normalne vibracije molekule davati ramanska raspršenja, te ga ne daju one kod kojih ne dolazi do promjene polarizabilnosti tijekom vibracije.

Ramansko raspršenje prikazuje se kao Stokesov spektar tj. kao pomak u energiji raspršenog zračenja u odnosu na energiju laserske zrake. To se postiže oduzimanjem energije raspršenog zračenja od energije lasera. Raspršenje se mjeri kao svjetlost detektirana spektrometrom, a maksimalna detektirana količina svjetlosti je prikazana kao najviša točka na spektru.

Strogo govoreći, Ramanovo raspršenje trebalo bi se zapisivati kao razlika u energiji između pobudnog i raspršenog zračenja i trebalo bi se izražavati u Δcm^{-1} , ali se obično izražava samo

kao cm^{-1} . Iako su mogući različiti rasponi energije, najčešće područje interesa je raspon od 3600 do 200 cm^{-1} budući da ti rasponi uključuju većinu karakterističnih vrsta molekula. U nekim slučajevima, promatraju se mnogo veće ili manje promjene energije s čime se moderna oprema za Ramanovu spektroskopiju može nositi. Jedna specifična prednost ramanskog raspršenja jest da se pomaci od laserske linije od 50 cm^{-1} ili niži lako mogu snimiti s prikladnom opremom. Mnogi moderni uređaji iz razloga cijene i jednostavnosti nisu konfigurirani da mjere pomake ispod $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$. Intenziteti vrpce u ramanskom spektru ovise o prirodi vibracije koja se promatra, o frekvenciji pobudne svjetlosti te čimbenicima uzorka. Moderni uređaji trebaju biti kalibrirani da bi se uklonio utjecaj nesavršenosti uređaja, međutim to nije uvijek slučaj. Vrsta uzorka u smislu agregatnog stanja, veličine čestica, kristaliničnosti i sl. ima snažan utjecaj na apsolutne intenzitete, širine vrpce i pozicije vrpce [39, 40].

2.2. Fizikalni principi energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka

EDXRF metoda analitička je metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata u uzorku neovisno o njihovom kemijskom obliku. U energetske disperzivnom sustavu, emitirane rendgenske zrake detektiraju se putem njihovih energija. To je nedestruktivna i multielementarna analitička tehnika primjenjiva na uzorke različitih sastava i svojstava. Temelji se na činjenici da pojedini atomi pobuđeni vanjskim izvorom energije emitiraju rendgenske zrake odnosno fotone karakterističnih energija i valnih duljina. Brojanjem fotona svake energije koji su emitirani s uzorka, kemijski elementi koji su prisutni u uzorku mogu biti identificirani i kvantificirani [41, 42].

2.2.1. Kratki pregled razvoja XRF spektrometrije

Začetnik XRF spektrometrije je Henry Moseley koji je utemeljivši svoj rad na otkriću W.C. Röntgena sagradio rendgensku cijev koju je koristio za pobuđivanje uzoraka elektronima visoke energije. Moseley je 1912. godine otkrio matematički odnos između frekvencije emitiranih rendgenskih zraka i atomskog broja kemijskog elementa. Godine 1925. Coster i Nishina su prvi upotrijebili rendgenske zrake umjesto elektrona za pobudu uzorka. Prvu kvantitativnu analizu materijala pomoću XRF-a obavili su Glocker i Schreiber 1928. godine, međutim da bi tehnika postala praktična bili su potrebni bolji detektori koji su se pojavili 1940-ih. U 1950-ima komercijalno su proizvedeni prvi spektrometri. Primjena ove tehnike češća je od 1960-ih godina zahvaljujući razvoju detektora čvrstog stanja hlađenih tekućim

dušikom, precizne elektronike i osobnih računala. U 1970-ima razvijen je litijsko-silicijski detektor koji je i danas u upotrebi [41, 42].

2.2.2. Osnovna teorija

Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka temelji se na činjenici da elementi koji se izlože rendgenskom zračenju imaju određenu vjerojatnost emitiranja karakterističnih rendgenskih zraka čije su energije jedinstvene za svaki element. Energija (E) zračenja jedinstvena je i ovisna o kemijskom elementu koji emitira karakteristične rendgenske zrake prema Moseleyevu zakonu

$$E = K (Z-s)^2$$

gdje su K i s konstante koje se mijenjaju sa spektralnom serijom, dok je Z atomski broj kemijskog elementa. U energetsko disperzivnim sustavima, emitirane rendgenske zrake detektiraju se prema svojim energijama. Odnos energije i valne duljine opisuje se jednostavnom relacijom

$$E = h \nu \quad \text{dok je} \quad \lambda \nu = c$$

iz čega proizlazi da je

$$E = h c / \lambda$$

iz čega proizlazi da je

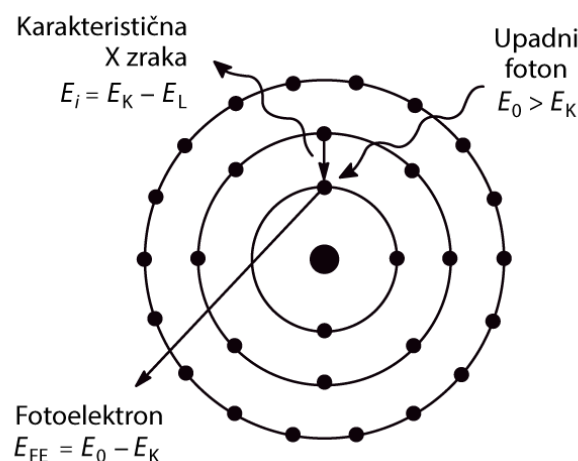
$$E \text{ (keV)} = 1.2396 / \lambda \text{ (nm)}$$

iz kojih se jednadžbi vidi da su valna duljina i energija elektromagnetskog zračenja recipročne.

Kada rendgenska zraka djeluje na uzorak ona će reagirati sa atomima uzorka na tri načina; fotoelektričnim efektom, koherentnim (Rayleighovim) i nekoherentnim (Comptonovim) raspršenjem. Da bi se ostvario fotoelektrični efekt, energija upadnih fotona mora biti dovoljno velika da stvori šupljinu u jednoj od ljusaka elemenata uzorka koji se analizira. Fotoelektrični efekt može rezultirati emisijom karakterističnih rendgenskih zraka, ali nakon stvaranja šupljina u unutarnjoj ljusci atom se može vratiti u početno stanje emisijom Augerovih elektrona. Vjerojatnost da će karakteristične rendgenske zrake biti emitirane, a ne Augerovi elektroni, različita je od elementa do elementa i opisuje se kao fluorescentni prinos. Za kemijske elemente niskih atomskih brojeva dominira emisija Augerovih elektrona, dok je

emisija karakterističnih rendgenskih zraka vjerojatnija za elemente viših atomskih brojeva. Shematski prikaz XRF procesa u atomu koji vodi emisiji karakterističnih rendgenskih zraka prikazan je na Slici 3. Na temelju Moseleyeva zakona valna duljina ili energija emitiranog zračenja je karakteristična za pojedini element koji se tako može identificirati.

Postoje dvije vrste raspršenja, koherentno i nekoherentno. Vjerojatnost obje vrste raspršenja mijenja se u odnosu na energiju fotona i sastav uzorka. Raspršene rendgenske zrake važan su dio pozadinskog zračenja iznad kojeg se izdižu karakteristični maksimumi.



Slika 3. Shematski prikaz XRF procesa u atomu

Izvor: [42]; Obrada: Autor

Na Slici 3. shematski je prikazan XRF proces u atomu. Upadni foton energije E_0 prenosi svoju energiju na elektron u K ljusci. Elektron biva izbačen iz atoma i ostavlja upražnjeno mjesto. Elektron iz L ljuske može prijeći u K ljusku da bi popunio mjesto. Razlika u energijama dviju ljusaka potrebnim za vezanje elektrona, $E_K - E_L$, proizvodi emisiju karakteristične rendgenske zrake energije E [41, 42].

2.2.3. Principi kvantitativne evaluacije koncentracije elemenata

Kvantitativna evaluacija koncentracije elemenata putem EDXRF-a ovisi o tome da li je izvor monokromatski ili sadrži raspon različitih energija. Međutim, polikromatski izvori rendgenskog zračenja mogu se tretirati kao suma (integral) monokromatskih izvora. U ovom slučaju, s daljnjim ograničenjima homogenosti uzorka i u odsutnosti međuelementarnih efekata, može se dobiti jednostavan odnos između površinske gustoće m_i specifičnog elementa i izmjerenog intenziteta I_i karakterističnog rendgenskog vrha:

$$I_i = I_0 K_i m_i D_i$$

gdje je I_0 intenzitet primarne zrake energije E_0 na koju, u slučaju da je izvor rendgenska cijev utječe anodni materijal te napon i struja. I_i je intenzitet karakterističnih rendgenskih zraka (K- ili L- zračenje) elementa "i" energije E_i . D_i je korektivni faktor za slabljenje obaju ulaznih rendgenskih zraka i karakterističnih X-zraka elementa "i" u uzorku. K_i je faktor koji ovisi o postavkama instrumenta i osnovnih fizičkih procesa. K_i zato ovisi o instrumentalnim faktorima i o osnovnim fizičkim parametrima povezanim s energijama ulaznih i karakterističnih rendgenskih zraka elementa. Važni parametri koje je potrebno uzeti u obzir su:

- geometrija XRF spektrometra
- slabljenje pobudnog i karakterističnog zračenja uzduž putanje snopa i u otvoru detektora
- efikasnost detektora za zračenje energije E
- vjerojatnost nastajanja slobodnog mjesta utjecajem upadnog zračenja energije E_0 u relevantnoj ljusci elementa "i"
- fluorescentni prinos elementa "i"

Međutim, bitna značajka jednadžbe $I_i = I_0 K_i m_i D_i$, pod pretpostavkom homogenosti i odsutnosti međuelementarnih efekata u uzorku, jest da je parametar K_i neovisan o površinskoj gustoći m_i analiziranog elementa i korekciji prigušenja D_i . K_i se može odrediti kroz kalibraciju instrumenta prema primjerenim standardima kalibracije u dobro definiranim uvjetima. Količina analita često se izražava kao:

$$m_i = W_i m$$

gdje je W_i težinski udio, m_i površinska gustoća elementa "i" u uzorku, a m je masa uzorka. Korekcija prigušenja D_i u jednadžbi $I_i = I_0 K_i m_i D_i$ definirana je jednadžbom:

$$D_i = \frac{1 - \exp - [(\mu(E_0) \csc \varphi_1 + \mu(E_i) \csc \varphi_2) \cdot m]}{[\mu(E_0) \csc \varphi_1 + \mu(E_i) \csc \varphi_2] \cdot m}$$

U prethodnoj jednadžbi, $\mu(E_0)$ i $\mu(E_i)$ su maseni koeficijenti prigušenja za pobudno i karakteristično zračenje energija E_0 i E_i . Oni mogu biti izraženi kao ponderirana suma pojedinih masenih koeficijenata prigušenja za sve elemente u uzorku. φ_1 je kut gledanja

između pobudnog zračenja i površine uzorka a φ_2 kut gledanja između karakterističnog zračenja i površine uzorka. U dva slučaja korekcija prigušenja i jednadžba drastično se pojednostavljaju, naime za "tanke" i "beskonačno debele" uzorke.

U nekim slučajevima također je neophodno u obzir uzeti činjenicu da karakteristično zračenje elementa kao i raspršeno zračenje može prouzročiti fluorescenciju drugog elementa. Ovaj efekt vodi do jačanja jedne spektralne linije. Nadalje, da bi se izvela kvantitativna evaluacija, treba znati da li su u materijalu spektrometra ili detektora prisutne nečistoće.

Navedene jednadžbe zahtijevaju unos neto površine signala koji odgovaraju karakterističnim vrhovima u spektru rendgenskih zraka za određivanje koncentracije elemenata u uzorku. To se može obaviti i automatski pomoću računalnog programa. U procjeni neto površina signala u spektru, pozornost treba obratiti na problem interferencije/preklapanja između spektralnih linija [41, 42].

2.2.4. Ovisnost granica detekcije i dubine prodiranja o energiji rendgenskog zračenja i svojstvima izvora zračenja

U uzorku koji se sastoji od mnogo elemenata, na svaki element djelovat će zračenje drugih elemenata. Intenzitet snopa rendgenskih zraka koje prolaze kroz uzorak je oslabljen međuelementarnim fotoelektričnim procesima i procesima raspršenja sukladno eksponencijalnom zakonu:

$$I(E) = I_0(E) \exp(-[\mu(E)\rho\chi])$$

gdje je $I_0(E)$ izvorni intenzitet snopa, $I(E)$ intenzitet snopa nakon prelaska udaljenosti χ u uzorku, ρ je gustoća uzorka, a $\mu(E)$ je maseni koeficijent prigušenja materijala uzorka. Budući da su tri parametra prigušenja koja utječu na ukupno slabljenje snopa međusobno neovisni, maseni koeficijent prigušenja može biti prikazan kao suma koherentnih, nekoherentnih i fotoelektričnih masenih koeficijenata prigušenja. Svaki proces funkcionalno ovisi o energiji fotona E što je vidljivo u navedenoj jednadžbi [41, 42].

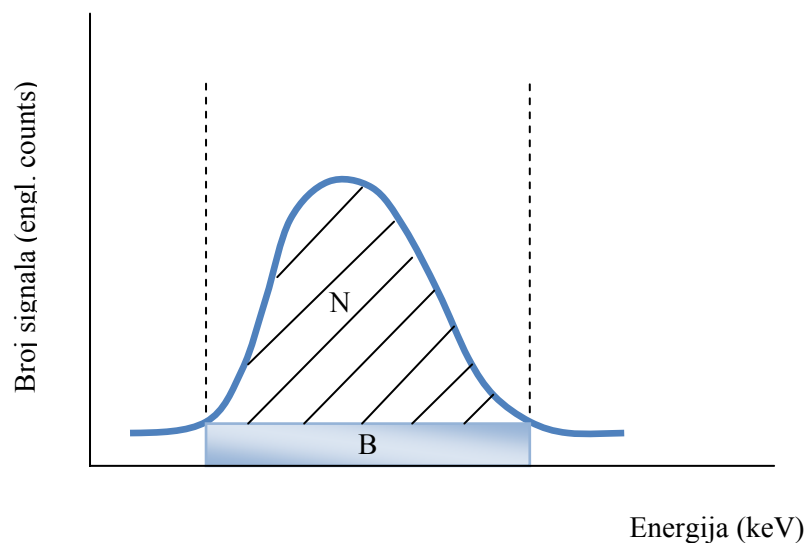
2.2.4.1. Dubina prodiranja

Bitno pitanje u XRF analizi je koliko duboko će rendgenske zrake prodrijeti u uzorak. Kvantitativno se to može izraziti *dubinom prodiranja* koja je obično definirana duljinom putanje koju rendgensko zračenje treba prijeći da bi se njegov intenzitet smanjio za određeni

faktor. Budući da maseni koeficijenti prigušenja μ (E) variraju u ovisnosti o energiji rendgenskog zračenja i sastavu materijala, dubine prodiranja su uistinu vrlo različite za jako i slabo rendgensko zračenje i značajno variraju u ovisnosti od sastava uzorka [41, 42].

2.2.4.2. Minimalna granica detekcije

Široko korištena definicija minimalnih granica detekcije u EDXRF metodi je koncentracija potrebna da bi broj izmjerenih signala u karakterističnom vrhu elementa bio jednak ili veći od $3\sqrt{B}$, gdje je B broj signala u pozadini ispod vrha karakterističnog zračenja elementa (Slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz broja signala u spektru;

N=broj signala, B=broj signala u pozadini

Konkretno

$$MDL = 3\sqrt{B} / k$$

gdje je k pripadajuća konstanta osjetljivosti, mjerena kao neto broj signala u karakterističnom vrhu po jedinici koncentracije i vremena.

Iz jednadžbe je očito da se osnovni problem snižavanja granica detekcije može riješiti pronalaženjem načina povećanja intenziteta karakterističnog vrha te smanjivanjem intenziteta pozadinskog zračenja. Znatno dio pozadinskog zračenja rezultat je nekoherentnog i koherentnog raspršenja primarnog zračenja u uzorku. Ti će raspršeni fotoni putem sekundarnih procesa u uzorku povećati šum. Nadalje, raspršeno zračenje također će pridonijeti povećanju razine šuma zahvaljujući nepotpunom prikupljanju napona na rubu detektora i drugim procesima u detektorima za uzorke u čvrstom stanju. Zbog toga, svojstva

uzorka koja utječu na proces raspršenja, primjerice debljina i prosječni atomski broj imaju ključan utjecaj na granice detekcije u EDXRF spektrometru.

Broj signala u vrhu i pozadinskom zračenju (šumu) vremenski su ovisne, ali na različit način: vrh se povećava linearno s vremenom, pošto se \sqrt{B} povećava s korijenom vremena. To znači da će se granice detekcije smanjiti što analiza dulje traje [41, 42].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Instrumenti kojima su provedene analize uzoraka

3.1.1. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija izvođena je na sustavu Jobin Yvon T64000 u mikromodu pogodnom za izvođenje mjerenja mikrometarskih dimenzija kako bi se omogućilo snimanje ramanskih spektara na površini od oko $1\mu\text{m}^2$. Izvor monokromatskog zračenja bio je Argon Ion laser (Coherent, Innova 400, Santa Clara, CA) valne duljine 514.5 nm, a za fokusiranje snopa korišten je mikroskopski objektiv s povećanjem od 100 puta. Kako bi se izbjeglo oštećenje uzoraka u fokusu laserske zrake, korišteni su neutralni filtri s ciljem smanjenja snage laserske zrake i prilagođavanja iste ovisno o boji uzorka na snagu od 2 ili 7 mW. Ramanski spektri snimani su u području od 200 do 1700 cm^{-1} s vremenom snimanja između 1 i 10 sekundi sa 4 ponavljanja zbog usrednjavanja spektara kako bi se smanjio šum. Po potrebi spektri su korigirani oduzimanjem pozadine (engl. baseline correction) korištenjem LabSpec programske podrške. Uzorci su snimani direktno bez prethodne pripreme.



Slika 5. Sustav za Ramanovu spektroskopiju Jobin Yvon T64000

Laboratorij za molekulsku fiziku, Institut Ruđer Bošković

Nadalje, dodatna Ramanova spektroskopija uzoraka uredskih i ofsetnih papira izvođena je na prenosivom sustavu Maya 2000, proizvođača Oceanoptics i izvora monokromatskog zračenja, poluvodičkog lasera proizvođača PD-LD –LS2 (Pennington, NJ) valne duljine 784.3 nm sa spektrometrom podešenim za detekciju u području valnih brojeva od 150 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Za fokusiranje snopa korišten je optički sistem BAC-100 Raman probe proizvođača BWTEK Inc. koji fokusira probnu zraku na površinu od oko 1 mm^2 i sa nje sakuplja emitirano svjetlo u spektrometar. Inicijalna snaga laserske zrake je držana na 100 mW, no prolaskom kroz optička vlakna i sistem za fokusiranje, aktualna snaga na uzorku je manja, ali istog reda veličine. Spektri su snimani tijekom 3 sekunde uz usrednjenje od 10 spektara pomoću programa Spectrasuite, tvrtke Oceanoptics. Energija pobudne zrake ($784\text{ nm} = 1.6\text{ eV}$) je manja od energije elektronskih prijelaza pa većina uzoraka nije pokazivala luminiscenciju koja bi maskirala ramanski signal. Uzorci su snimani direktno bez prethodne pripreme.



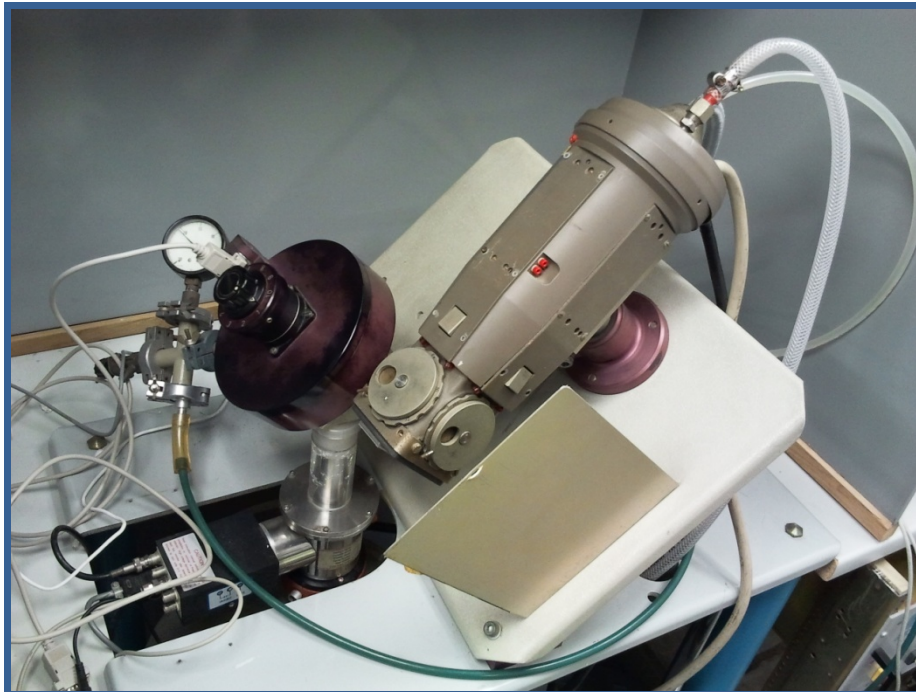
Slika 6. Sustav za Ramanovu spektroskopiju Maya 2000

Izvor: Institut Ruder Bošković

3.1.2. Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka

EDXRF analiza izvođena je pomoću Siemensove W rendgenske cijevi, maksimalnog napona 60 kV i maksimalne struje 60mA. Uzorci su ozračivani sekundarnim Mo zračenjem u pravokutnoj geometriji pod vakuumom od 100 bara. Za detekciju karakterističnog zračenja

korišten je poluvodički Si(Li) detektor (CANBERRA 7500) aktivne površine 30 mm^2 i debljine 3 mm, koji je smješten zajedno s predpojačalom u kriostat hlađen tekućim dušikom. Debljina berilijevog prozora Si(Li) detektora je $\text{Be} = 25 \text{ }\mu\text{m}$ i zlatnog sloja: $\text{Au} = 0.02 \text{ }\mu\text{m}$. Na pojačalu (CANBERRA 2022) izabrana je vremenska konstanta od $12 \text{ }\mu\text{s}$ s optimalnim omjerom intenziteta karakterističnih linija i šuma. Višekanalni analizator (CANBERRA S100) analizira amplitudu impulsa i svrstava ih u 2048 kanala jedne od ukupno četiri memorijske jedinice. Korišteni detektor ima razlučivanje od 170 eV na energiji 5,9 keV. Radni parametri iznosili su 35 kV i 35 mA uz ozračivanje od 300 s. Za određivanje intenziteta karakterističnih rendgenskih linija korišten je QXAS paket programa (IAEA 1995). Uzorci su snimani direktno bez prethodne pripreme.



Slika 7. Sustav za energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka

Izvor: Institut Ruđer Bošković

3.2. Izbor i priprema uzoraka za analizu

Svrha ovog istraživanja jest unapređenje postupka vještačenja krivotvorenih novčanica implementacijom znanstveno utemeljenih metoda analize. Sukladno tome izabrani su uzorci koji odgovaraju najčešćim stvarnim uvjetima analize krivotvorenih novčanica neovisno o valuti i imitiranoj nominalnoj vrijednosti. U međunarodnim, ali i domaćim okvirima imajući u vidu višegodišnji period najčešće su registrirane krivotvorene novčanice otisnute ofsetnim

tiskom, ispisane tintom ili tonerom te reproducirane na papirnim podlogama različitih vrsta koje su nositelj vizualne informacije. Primjerice, na području Republike Hrvatske od 2010. do 2014. godine iz optjecaja je izdvojeno ukupno 7468 primjeraka krivotvorenih novčanica, od kojih je 4929 komada (66 %) otisnuto ofsetom, 2082 (27.9 %) ispisano tintom i 454 (6.1 %) ispisano tonerom dok ostatak od tri komada otpada na krivotvorene novčanice izrađene drugim tehnikama reprodukcije.

Za papirne podloge registriranih krivotvorenih novčanica postojećim metodama analize krivotvorenih novčanica koje se primjenjuju nemoguće je utvrditi kojim skupinama papira pripadaju pa su uzorci papira odabrani na temelju povezanosti tehnika reprodukcije s vrstama papira prema stvarnim okolnostima uporabe papira i uvriježenim nepisanim pravilima grafičke struke.

3.2.1. Uzorci tonera

Od grafičke opreme koja se koristi za krivotvorenje novčanica, sustavi za ispis dokumenata na bazi tonera svakako zauzimaju važno mjesto. Svi su upravljani računalom i koriste optičke ili električne metode za formiranje elektrostatičke latentne slike na koju se praškasti ili tekući toner privlači i zatim prenosi na podlogu za ispis [43]. Glavne vrste spomenutih sustava su: elektrofotografija, ionografija, magnetografija i elektrografija [44]. Od tih, daleko najkorišteniji sustav je elektrofotografija ili kserografija, kao što se ponekad naziva, na osnovu kojeg funkcionira većina fotokopirnih i tzv. laserskih pisaa [43]. S aspekta krivotvorenja novčanica, visokoproduktivni sustavi za digitalni ispis bazirani na bilo kojoj od prije navedenih tehnologija predstavljaju najveću prijetnju zbog njihove sposobnosti da proizvedu velike količine krivotvorina u kratkom razdoblju i zbog činjenice da je upravljanje njima jednostavno i vrlo pristupačno korisniku, gotovo kao upravljanje stolnim pisaa, što znači da krivotvoritelj ne mora imati posebna znanja ili iskustva u grafičkoj industriji kako bi ih koristio. Prijetnju pojačava i činjenica da u neke od tih visokoproduktivnih sustava nije implementiran sustav kodova zaštite od krivotvorenja [45, 46].

Uzorci tonera (Tablica 1.) reproducirani na različitim vrstama papira prikupljeni su na sajmovima grafičke industrije i industrije papira te u registriranim obrtima za umnožavanje i ispis dokumenata u boji na području grada Zagreba. U većini slučajeva zaposlenicima obrta za umnožavanje i ispis dokumenata bio je dozvoljen ispis na papire klijenata pa je za ispis uzoraka upotrijebljen pripremljeni predložak (vidi Prilog 1) kako bi se osigurala mogućnost izdvojene analize elemenata reprodukcije u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji tonera.

U navedenim slučajevima prikupljeni su uzorci istog tonera na četiri različite vrste papira: izrazito glatkom papiru nepoznatog naziva i gramature (G), Conqueror Navigatori, gramature 100 gm⁻² (CN100), Navigator Universal, gramature 80 gm⁻² (NU80) i Navigator Presentation, gramature 100 gm⁻² (NP100), u svrhu analize utjecaja papira na rezultate mjerenja. U preostalom manjem broju slučajeva, u kojima ispis pripremljenog predloška nije bio moguć, analizi je podvrgnut drugi dostupni uzorak ispisan tonerom na kojem je bilo moguće obaviti zasebnu analizu prije spomenutih elemenata CMYK reprodukcije. U tim slučajevima papir ispisanih uzoraka označen je kao nepoznat. Ukupno su prikupljena 44 uzorka tonera, ispisanih na 36 različitih modela pisača proizvedenih od deset različitih proizvođača.

Analizi su bili podvrgnuti samo oni uzorci tonera za koje je proizvođač pisača s pomoću kojeg je uzorak ispisan i njegov model bili poznati te za koje je prilikom prikupljanja uzorka potvrđeno da pisač koristi samo originalne, od proizvođača preporučene, spremnike tonera.

Tablica 1. Uzorci tonera prikupljeni za analizu

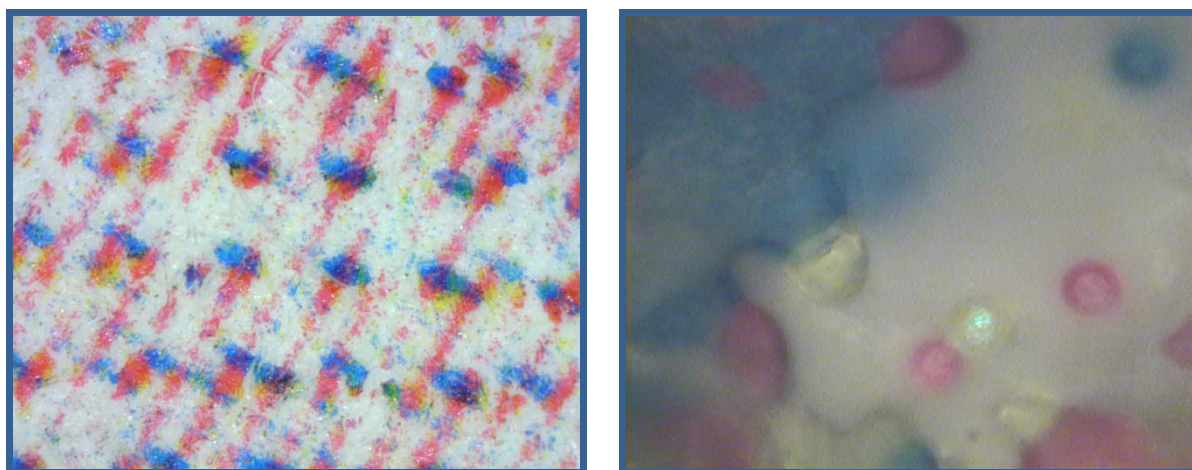
UZORAK BROJ	PROIZVOĐAČ	NAZIV PISAČA	VRSTA TONERA	PAPIR
1A⁴	Hewlett Packard	Indigo 5500	tekući	G
1B	Hewlett Packard	Indigo 5500	tekući	CN100
1C	Hewlett Packard	Indigo 5500	tekući	NU80
1D	Hewlett Packard	Indigo 5500	tekući	NP100
2	Hewlett Packard	Indigo	tekući	nepoznat
3	Infotec	ISC 25252-super 3G	praškasti	nepoznat
4A	Kodak	Nexpress 2500	praškasti	G
4B	Kodak	Nexpress 2500	praškasti	CN100
4C	Kodak	Nexpress 2500	praškasti	NU80
4D	Kodak	Nexpress 2500	praškasti	NP100
5	Oce	Eagle Colorstream	praškasti	nepoznat
6	OKI	C9600	praškasti	nepoznat
7	OKI	C5510 MFP	praškasti	nepoznat
8	OKI	C3200	praškasti	nepoznat
9	Xerox	Phaser 6250	praškasti	nepoznat
10	Xerox	Phaser 7750	praškasti	nepoznat
11	Xerox	DocuColor 5000	praškasti	nepoznat
12	OKI	C9800	praškasti	nepoznat
13	Xerox	Colorpress 700	praškasti	nepoznat
14A	Konica Minolta	Bizhub C350	praškasti	G
14B	Konica Minolta	Bizhub C350	praškasti	CN100
14C	Konica Minolta	Bizhub C350	praškasti	NU80
14D	Konica Minolta	Bizhub C350	praškasti	NP100

⁴ U Tablici 1. crveni je tekst za uzorke koji su podvrgnuti analizi.

15A	Konica Minolta	Bizhub C10	praškasti	G
15B	Konica Minolta	Bizhub C10	praškasti	CN100
15C	Konica Minolta	Bizhub C10	praškasti	NU80
15D	Konica Minolta	Bizhub C10	praškasti	NP100
16	Xerox	DocuColor 6060	praškasti	nepoznat
17A	Xerox	DocuColor 250	praškasti	G
17B	Xerox	DocuColor 250	praškasti	CN100
17C	Xerox	DocuColor 250	praškasti	NU80
17D	Xerox	DocuColor 250	praškasti	NP100
18A	Xerox	DocuColor 252	praškasti	G
18B	Xerox	DocuColor 252	praškasti	CN100
18C	Xerox	DocuColor 252	praškasti	NU80
18D	Xerox	DocuColor 252	praškasti	NP100
19	Xerox	Colour 560	praškasti	nepoznat
20	Xerox	Workcentre	praškasti	nepoznat
21	Xerox	DocuColor 8000	praškasti	nepoznat
22A	Konica Minolta	Bizhub C220	praškasti	G
22B	Konica Minolta	Bizhub C220	praškasti	CN100
22C	Konica Minolta	Bizhub C220	praškasti	NU80
22D	Konica Minolta	Bizhub C220	praškasti	NP100
23	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	nepoznat
24A	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	G
24B	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	CN100
24C	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	NU80
24D	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	NP100
25A	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	G
25B	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	CN100
25C	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	NU80
25D	Konica Minolta	Bizhub C250	praškasti	NP100
26A	Konica Minolta	Bizhub C351	praškasti	G
26B	Konica Minolta	Bizhub C351	praškasti	CN100
26C	Konica Minolta	Bizhub C351	praškasti	NU80
26D	Konica Minolta	Bizhub C351	praškasti	NP100
27A	Konica Minolta	Bizhub C451	praškasti	G
27B	Konica Minolta	Bizhub C451	praškasti	CN100
27C	Konica Minolta	Bizhub C451	praškasti	NU80
27D	Konica Minolta	Bizhub C451	praškasti	NP100
28A	Konica Minolta	Bizhub C450	praškasti	G
28B	Konica Minolta	Bizhub C450	praškasti	CN100
28C	Konica Minolta	Bizhub C450	praškasti	NU80
28D	Konica Minolta	Bizhub C450	praškasti	NP100
29A	Konica Minolta	C550	praškasti	G
29B	Konica Minolta	C550	praškasti	CN100
29C	Konica Minolta	C550	praškasti	NU80
29D	Konica Minolta	C550	praškasti	NP100
30	MGI	Meteor DP8700 XL	praškasti	nepoznat

31	Canon	CLC 3200	praškasti	nepoznat
32A	Canon	IRC 3380i	praškasti	G
32B	Canon	IRC 3380i	praškasti	CN100
32C	Canon	IRC 3380i	praškasti	NU80
32D	Canon	IRC 3380i	praškasti	NP100
33A	Canon	IRC 3200 PS3	praškasti	G
33	Canon	IRC 3200 PS3	praškasti	CN100
33C	Canon	IRC 3200 PS3	praškasti	NU80
33D	Canon	IRC 3200 PS3	praškasti	NP100
34A	Canon	IRC 3220N	praškasti	G
34B	Canon	IRC 3220N	praškasti	CN100
34C	Canon	IRC 3220N	praškasti	NU80
34D	Canon	IRC 3220N	praškasti	NP100
35A	Canon	iRC 3200N	praškasti	G
35B	Canon	iRC 3200N	praškasti	CN100
35C	Canon	iRC 3200N	praškasti	NU80
35D	Canon	iRC 3200N	praškasti	NP100
36A	Canon	iRC 3220N	praškasti	G
36B	Canon	iRC 3220N	praškasti	CN100
36C	Canon	iRC 3220N	praškasti	NU80
36D	Canon	iRC 3220N	praškasti	NP100
37A	Canon	Image Press C1	praškasti	G
37B	Canon	Image Press C1	praškasti	CN100
37C	Canon	Image Press C1	praškasti	NU80
37D	Canon	Image Press C1	praškasti	NP100
38A	Canon	Image Press C1+	praškasti	G
38B	Canon	Image Press C1+	praškasti	CN100
38C	Canon	Image Press C1+	praškasti	NU80
38D	Canon	Image Press C1+	praškasti	NP100
39A	Canon	Colour Laser Copier 1100	praškasti	G
39B	Canon	Colour Laser Copier 1100	praškasti	CN100
39C	Canon	Colour Laser Copier 1100	praškasti	NU80
39D	Canon	Colour Laser Copier 1100	praškasti	NP100
40A	Canon	CLC 3220	praškasti	G
40B	Canon	CLC 3220	praškasti	CN100
40C	Canon	CLC 3220	praškasti	NU80
40D	Canon	CLC 3220	praškasti	NP100
41	Canon	IRC2380i	praškasti	nepoznat
42	Canon	IRC 3220N	praškasti	nepoznat
43A	Canon	CLC 3200	praškasti	G
43B	Canon	CLC 3200	praškasti	CN100
43C	Canon	CLC 3200	praškasti	NU80
43D	Canon	CLC 3200	praškasti	NP100

Dodatno, u okviru istraživanja analizi su podvrgnuti samo oni uzorci tonera čije se porijeklo ne može utvrditi niti jednom od postojećih metoda analize krivotvorenih novčanica odnosno koji su ispisani na pisačima u koje nije implementiran sustav kodova zaštite od krivotvorenja [45, 46]. Spomenuta svojstva posjeduju uzorci tonera broj 1-12 iz Tablice 1., od kojih su prema vrsti dva tekuća, a ostali su praškasti.



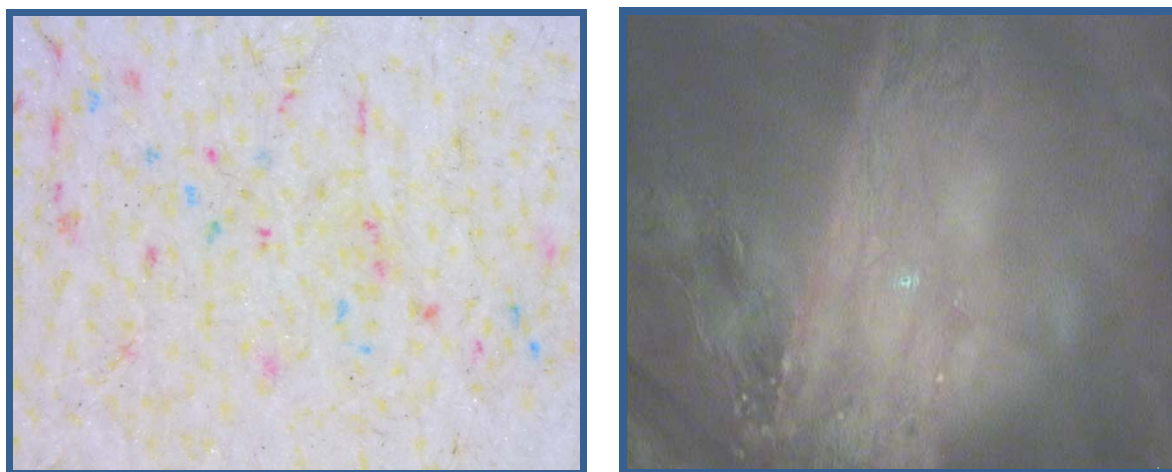
Slika 8. Toner na papiru snimljen optičkim mikroskopom [x40] (lijevo) i mikroskopom koji je korišten za ramansku analizu u sklopu sistema JobinYvon T64000 [x100] (desno)

Prema osnovnoj kategorizaciji toneri mogu biti praškasti, u obliku suhog praha ili tekući, u obliku koloidne disperzije vrlo finih submikronskih čestica u tekućini. Većina tonera sastoji se od vezivne smole, bojila, sredstva za regulaciju naboja, sredstva za odvajanje te dodataka za poboljšanje tečnosti i čišćenja [47].

3.2.2. Uzorci *inkjet* tinti

Sustave za ispis dokumenata prskanjem mikrokapljica tinte na papir tzv. *inkjet* pisači također se često koriste za krivotvorenje novčanica. Glavne vrste spomenutih sustava jesu termalni (engl. *thermal*) *inkjet* i piezoelektrični (engl. *piezo*) *inkjet*. Velika većina ove vrste pisača koristi tekuće tinte na bazi vode. Rijetki pisači koriste krute (engl. *solid*, *hot-melt* ili *phase-change*) tinte. Bez obzira na vrstu, tinte se sastoje od mješavine otapala, dodataka, tvari koja im daje obojenje (bojila ili pigmenta) i veziva koje je po sastavu prirodni ili sintetički vosak, a zbog svoje uloge u procesu ispisa slove kao najkompleksniji dio svakog *inkjet* sustava [47, 48, 1].

Na sajmovima grafičke industrije i industrije papira te u registriranim obrtima za umnožavanje i ispis dokumenata u boji na području grada Zagreba prikupljeni su i uzorci *inkjet* tinti (Tablica 2.) reproducirani na različitim vrstama papira. Za ispis uzoraka upotrijebljen je pripremljeni predložak (vidi Prilog 1) kako bi se osigurala mogućnost izdvojene analize elemenata reprodukcije u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji tinte koji je korišten u većini slučajeva u kojima je zaposlenicima obrta za umnožavanje i ispis dokumenata bio je dozvoljen ispis na papire klijenata. U tim slučajevima uzorci istih tinti ispisani su na četiri različite vrste papira: izrazito glatkom papiru nepoznatog naziva i gramature (G), Conqueror Navigatori, gramature 100 gm^{-2} (CN100), Navigator Universal, gramature 80 gm^{-2} (NU80) i Navigator Presentation, gramature 100 gm^{-2} (NP100), u svrhu analize utjecaja papira na rezultate mjerenja. U manjem broju slučajeva ispis pripremljenog predloška nije bio moguć, pa su analizi podvrgnuti drugi dostupni uzorci ispisani tintom na kojima je bilo moguće obaviti zasebnu analizu prije spomenutih elemenata procesne reprodukcije. U tim slučajevima papir ispisanih uzoraka označen je kao nepoznat. Ukupno je prikupljeno deset uzoraka tinti, ispisanih na deset različitih modela pisača proizvedenih od tri različita proizvođača.



Slika 9. Tinta na papiru snimljena optičkim mikroskopom [x40] (lijevo) i mikroskopom na sistemu JobinYvon T64000 [x100] (desno)

U preostalom manjem broju slučajeva, u kojima ispis pripremljenog predloška nije bio moguć, analizi je podvrgnut drugi dostupni uzorak ispisani tintom na kojem je bilo moguće obaviti zasebnu analizu prije spomenutih elemenata reprodukcije. U tim slučajevima papir ispisanih uzoraka označen je kao nepoznat.

Tablica 2. Uzorci inkjet tinti prikupljeni za analizu

UZORAK BROJ	PROIZVOĐAČ	NAZIV PISAČA	VRSTA TINTE	PAPIR
1A⁵	Canon	i9950	tekuća	G
1B	Canon	i9950	tekuća	CN100
1C	Canon	i9950	tekuća	NU80
1D	Canon	i9950	tekuća	NP100
2A	Canon	pro9000	tekuća	G
2B	Canon	pro9000	tekuća	CN100
2C	Canon	pro9000	tekuća	NU80
2D	Canon	pro9000	tekuća	NP100
3A	Canon	MX850	tekuća	G
3B	Canon	MX850	tekuća	CN100
3C	Canon	MX850	tekuća	NU80
3D	Canon	MX850	tekuća	NP100
4A	Hewlett Packard	Photosmart Premium	tekuća	G
4B	Hewlett Packard	Photosmart Premium	tekuća	CN100
4C	Hewlett Packard	Photosmart Premium	tekuća	NU80
4D	Hewlett Packard	Photosmart Premium	tekuća	NP100
5A	Hewlett Packard	Officejet Pro K5400	tekuća	G
5B	Hewlett Packard	Officejet Pro K5400	tekuća	CN100
5C	Hewlett Packard	Officejet Pro K5400	tekuća	NU80
5D	Hewlett Packard	Officejet Pro K5400	tekuća	NP100
6A	Hewlett Packard	Officejet Pro K8600 Series	tekuća	G
6B	Hewlett Packard	Officejet Pro K8600 Series	tekuća	CN100
6C	Hewlett Packard	Officejet Pro K8600 Series	tekuća	NU80
6D	Hewlett Packard	Officejet Pro K8600 Series	tekuća	NP100
7A	Hewlett Packard	Officejet 7310 al.l-in-One	tekuća	G
7B	Hewlett Packard	Officejet 7310 al.l-in-One	tekuća	CN100
7C	Hewlett Packard	Officejet 7310 al.l-in-One	tekuća	NU80
7D	Hewlett Packard	Officejet 7310 al.l-in-One	tekuća	NP100
8	Hewlett Packard	Designjet 4000	tekuća	nepoznat
9	Hewlett Packard	Designjet 130	tekuća	nepoznat
10	Xerox	Phaser 8560	kruta	nepoznat

Nadalje, analizi su bili podvrgnuti samo oni uzorci tinti za koje je proizvođač pisača pomoću kojeg je uzorak ispisan i njegov model bili poznati i za koje je prilikom prikupljanja uzorka potvrđeno da pisač koristi samo originalne, od proizvođača preporučene, spremnike tinte.

⁵ U Tablici 2. crveni je tekst za uzorke koji su podvrgnuti analizi.

3.2.3. Uzorci ofsetnih tiskarskih bojila

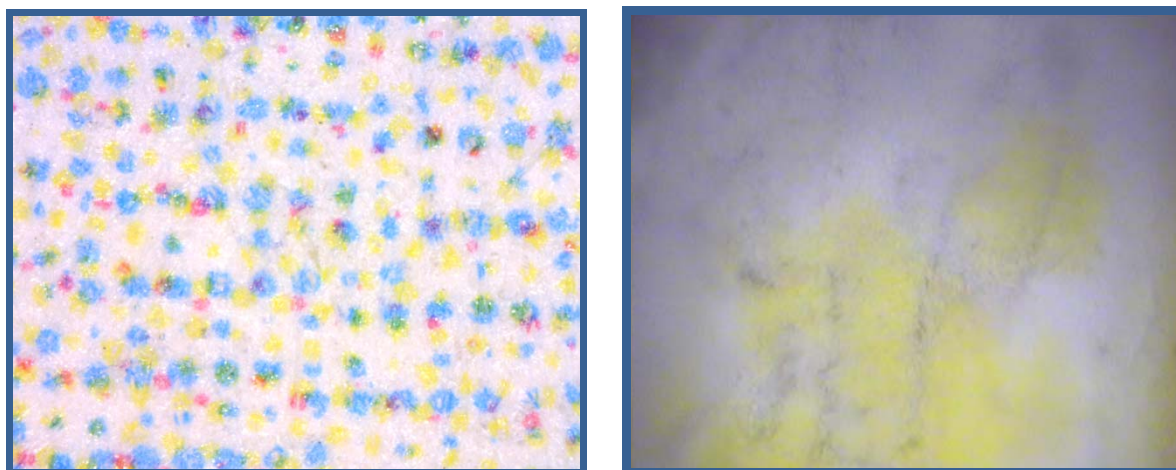
Promatrano iz perspektive krivotvorenja novčanica u svjetskim okvirima, ofsetni tisak predstavlja najčešće registriranu tehniku neovlaštene reprodukcije originalnih novčanica. Za čak 66 % registriranih krivotvorenih novčanica na području Republike Hrvatske u proteklih pet godina (2010.–2014.) kao osnovna tehnika reprodukcije registriran je ofsetni tisak.

Uzorci ofsetnih tiskarskih bojila (Tablica 3.) reproducirani na različitim vrstama papira nepoznatih naziva i proizvođača prikupljeni su na sajmu grafičke industrije i industrije papira izvan Republike Hrvatske. Prikupljeni su uzorci na kojem je otisnut kontrolni klin kako bi se osigurala mogućnost izdvojene analize elemenata reprodukcije u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji. U preostalim slučajevima, na uzorcima na kojima kontrolni klin nije otisnut, analizi je podvrgnut drugi dostupni uzorak otisnut ofsetnim tiskarskim bojom na kojem je bilo moguće obaviti zasebnu analizu prije spomenutih elemenata reprodukcije u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji.

Tablica 3. Uzorci ofsetnih tiskarskih bojila prikupljeni za analizu

UZORAK BROJ	PROIZVOĐAČ BOJE	TISKARSKA BOJA (NAZIV)
1	ManRoland	ManRoland Printcom (CMY)
2	Heidelberg	Saphira Anicolor Ink S (CMY)
3	ManRoland	S 203V UV foil (CMY)
4	Heidelberg	Saphira Ink Oxy Dry (CMY)
5	Toyo Ink	Toyo H-UV Inks for European market (CMY)
6	Huber Low Migration Ink	Corona MGA Cyan (CMY; MGA 5046)
7	Toyo Ink	Toyo Aqualess Ecco (CMY)
8	Flint Group	Huber Group Ink Oxi Dry (CMY)
9	Royal Dutch Printing Ink Factories Vanson	VS1830 Quickson Perfect (CMY)
10	Janecke und Schneeman Druckfarben (New LED UV Series)	Supra UV LED (CMY)
11	EPPLER Druckfarben for KBA	KBA PressConsum PrimePrint (CMY)
12	Hans Gronhi	UV Bestcure UV 161S 1111030198
13	DIC Graphics Corporation	Daicure Abirio LED Series
14	Heidelberg	Saphira LM 110 (CMY)
15	Heidelberg	Saphira LM 110 (CMY)
16	Sun Chemical (member of DIC group)	Sun Cure Lite Process (CMY) CK01
17	Heidelberg	Saphira Eco Excel (CMY)
18	Toyo Ink	Toyo Ink FD LED Series

Ofsetna tiskarska bojila sastoje se od pigmenata, veziva na bazi smole, uljnih otapala, dodataka i smola u različitim omjerima ovisno o načinu sušenja, ekonomskim čimbenicima, primjeni konačnog proizvoda i sl. [49].



Slika 10. Ofsetno tiskarsko bojilo na papiru snimljeno optičkim mikroskopom [x40] (lijevo) i mikroskopom na Jobin Yvon T64000 [x100] (desno)

Svi uzorci tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila analizirani u ovom istraživanju su komercijalno dostupni na slobodnom tržištu. Nadalje, proizvođači tonera i tinti istovjetni su proizvođačima pisača koji su korišteni za ispis uzoraka.

Svi uzorci ispisani su ili otisnuti na A4 ili većem formatu papira.

3.2.4. Uzorci papira

Uzimajući u obzir da se originalne novčanice najčešće neovlašteno reproduciraju ispisom tonerom ili tintom te ofsetnim tiskom, u izbor uzoraka namijenjenih analizi uvršteni su tzv. uredski papiri (Tablica 4.) te papiri za ofsetni tisak (Tablica 5.). Uzorci uredskih papira prikupljeni su iz različitih izvora za osobnu ili poslovnu uporabu na području grada Zagreba.

Tablica 4. Uzorci uredskih papira prikupljeni za analizu

UZORAK BROJ	PROIZVOĐAČ	NAZIV PAPIRA	GRAMATURA
1	www.lakepaper.com	Extra Matt	90 gm ⁻²
2	www.lakepaper.com	Extra Pure	90 gm ⁻²
3	www.navigator-paper.com	Navigator Universal	80 gm ⁻²
4	www.navigator-paper.com	Navigator Presentation	100 gm ⁻²

5	www.navigator-paper.com	Navigator Ink Jet	90 gm ⁻²
6	www.conquerorpaper.com	Conqueror Navigatori	100 gm ⁻²
7	www.paperone.com	All Purpose Office Paper	80 gm ⁻²
8	www.internationalpaper.com	NaNo Premium	80 gm ⁻²
9	www.mondigroup.com	Maestro Standard	80 gm ⁻²
10	www.internationalpaper.com	Cro Copy	80 gm ⁻²
11	www.portucelsoporcel.com	Office Paper	80 gm ⁻²
12	www.doublepaper.com	Office Paper	80 gm ⁻²
13	www.doublepaper.com	Smart Copy	90 gm ⁻²
14	http://inacopia-paper.com at www.portucelsoporcel.com	Inacopia Elite	80 gm ⁻²
15	http://www.radecepaper.si	Specijalni risalni papir	200 gm ⁻²
16	https://internationalpaper.com	Rey Success	100 gm ⁻²
17	https://internationalpaper.com	Rey Adagio	80 gm ⁻²
18	www.conquerorpaper.com	White Office Paper	90 gm ⁻²
19	http://allbusinesspaper.com	IBM Document Pro Paper	80 gm ⁻²
20	www.mondigroup.com	Maestro Extra	80 gm ⁻²

Uzorci papira za ofsetni tisak prikupljeni su od jednog od dobavljača ofsetnih papira na području Republike Hrvatske.

Tablica 5. Uzorci ofsetnih papira prikupljeni za analizu

UZORAK BROJ	PROIZVOĐAČ	NAZIV PAPIRA	GRAMATURA
1	www.arcticpaper.com	Munken Print White 15	90 gm ⁻²
2	www.arcticpaper.com	Munken Print White 18	90 gm ⁻²
3	www.arcticpaper.com	Munken Print White 20	90 gm ⁻²
4	www.arcticpaper.com	Munken Print Cream 15	90 gm ⁻²
5	www.arcticpaper.com	Munken Print Cream 18	90 gm ⁻²
6	www.arcticpaper.com	Munken Print Cream 20	90 gm ⁻²
7	www.arcticpaper.com	Munken Lynx	90 gm ⁻²
8	www.arcticpaper.com	Munken Polar	90 gm ⁻²
9	www.arcticpaper.com	Munken Pure	90 gm ⁻²
10	www.arcticpaper.com	Pamo Classic 15	80 gm ⁻²
11	www.arcticpaper.com	Pamo Classic 17,5	80 gm ⁻²
12	www.arcticpaper.com	Pamo Classic 20	80 gm ⁻²
13	www.arcticpaper.com	Pamo Art 15	90 gm ⁻²

14	www.arcticpaper.com	Pamo Art 18	80 gm ⁻²
15	www.arcticpaper.com	Pamo Art 20	80 gm ⁻²
16	www.mondigroup.com	Maestro Print	90 gm ⁻²
17	www.igepagroup.com	Maxioffset	90 gm ⁻²
18	www.igepagroup.com	Soporset Premium Offset	90 gm ⁻²
19	www.igepagroup.com	Soporset Premium Pre-Print	90 gm ⁻²
20	www.mondigroup.com	IQ Print	90 gm ⁻²

Svi prikupljeni uzorci papira su A4 formata. Iako bi analiza bila moguća i bez prethodne pripreme uzoraka, za istraživanje su pripremljeni uzorci dimenzija 4 x 4 cm te je na njima provedena analiza.

3.3. Metodologija analize uzoraka

Snimanja svih uzoraka provedena su na način da je obavljena izdvojena analiza papira i elemenata reprodukcije u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji.

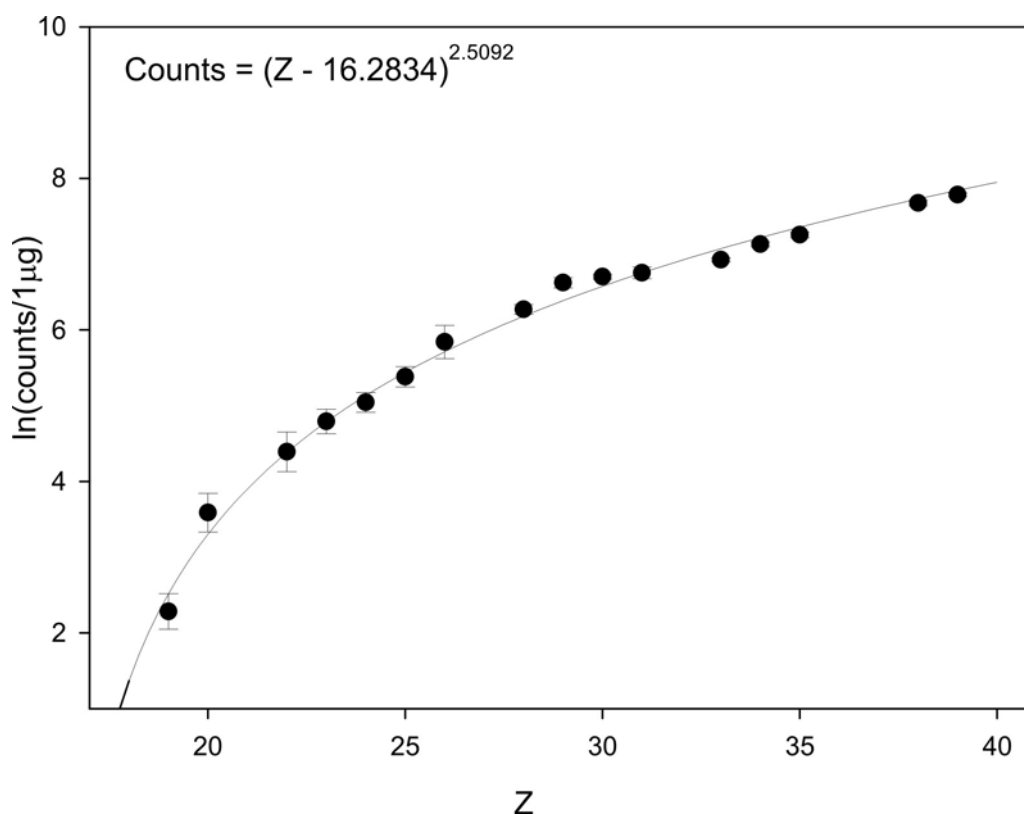
3.3.1. Ramanova spektroskopija

U primjeni Ramanove spektroskopije bilo je nužno odabrati samo jednu točkicu pojedinog tona procesnih boja kako bi se napravilo mikro-mjerenje područja površine od oko 1 μm^2 . Uzimajući u obzir prethodno objavljena istraživanja [7, 9, 12, 46] koja su pokazala da pojedini papiri posjeduju karakterističan ramanski spektar, za svaki uzorak obavljena je provjera posjeduje li papir karakterističan ramanski spektar te utječe li na konačan spektar *inkjet* tinte, tonera ili ofsetnog tiskarskog bojila snimljen na papiru. U većini slučajeva od ramanskog spektra tinte, tonera ili ofsetne tiskarske boje, pomoću programske podrške LabSpec oduzet je ramanski spektar papira, kako bi se izbjegao njegov utjecaj na konačni spektar uzorka *inkjet* tinte, tonera ili ofsetnog tiskarskog bojila. Ramanski spektar papira sniman je na neispisanom odnosno neotisnutom području papira na istoj strani papira na kojoj se nalazi ispis odnosno otisak.

3.3.2. Energetsko disperzivna fluorescencija rendgenskih zraka

EDXRF metodom mjereni su elementi Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, W i Pb u uzorcima različitih papira i procesnih boja (plavozelene, purpurne, žute i

crne) otisnutim na tim papirima tonerom, *inkjet* tintom ili ofsetnim tiskarskim bojilom. Pregledom rezultata mjerenja zaključeno je da su kalcij (Ca), stroncij (Sr), željezo (Fe), brom (Br) i titan (Ti) najznačajniji elementi jer su najčešće prisutni u različitim vrstama papira analiziranim u ovom istraživanju. Zbog tog se diskriminacija uzoraka papira obuhvaćenih ovim istraživanjem temelji na usporedbi udjela koje navedeni kemijski elementi posjeduju u sastavu predmetnih uzoraka papira. Ti udjeli elemenata prikazani su kao omjeri dvaju elemenata jer se na taj način izbjegava problem količine analiziranog materijala s obzirom da papiri dolaze u različitim gramaturama. Svaki od omjera Ca/Sr, Ca/Fe, Ca/Br i Ca/Ti dobiven iz izmjerenih vrijednosti na uzorcima dijeljen je s koeficijentom za pripadajući omjer dobiven iz linije efikasnosti (Slika 11.) određene za EDXRF sustav korišten u ovom istraživanju kako bi rezultati bili univerzalno usporedivi.



Slika 11. Linija efikasnosti za EDXRF sustav korišten u ovom istraživanju
(Counts = broj signala)

Rezultat dijeljenja navedenih omjera kemijskih elemenata pripadajućim koeficijentima služio je kao osnova za međusobnu usporedbu uzoraka papira.

Tablica 6. Koeficijenti za izračun udjela pojedinih elemenata u uzorcima papira

Ca:Sr	0,012
Ca:Fe	0,090
Ca:Br	0,017
Ca:Ti	0,339

Statistička obrada podataka obavljena je *analizom glavnih komponenti između grupa* (eng. Between Group-Principal Components Analysis , BG-PCA). Grupa podataka, koju u ovom istraživanju čine podatci dobiveni mjerenjem intenziteta linija kemijskih elemenata u n uzoraka, može se prikazati kao vektor $X = (x_1, x_2, \dots, x_m)$, pri čemu svaka komponenta x_i predstavlja određenu izmjerenu varijablu. Broj varijabli odnosno omjera kemijskih elemenata je m . Na taj se način svaki od n uzoraka može shvatiti kao točka u m -dimenzionalnom prostoru. Svi podatci zajedno čine matricu Y_{nm} (dimenzije n redaka puta m stupaca) gdje n predstavlja broj uzoraka, a m označava broj varijabli. *BG-PCA* primjenjuje se da bi se ustanovilo da li je značajnost varijacija među grupama veća nego unutar same grupe, u ovom slučaju između grupa podataka prikupljenih na različitim vrstama papira.

BG-PCA metoda kombinira uzorke tako da traži nekolerirane linearne transformacije zadržavajući maksimalnu varijancu, s unaprijed definiranim grupama . Za N grupa računa se $N-1$ vlastitih vektora ili osi koje razmještaju grupe na način da maksimiziraju varijancu između grupa. Svaki vlastiti vektor koristi se kao diskriminator koji odvaja jednu od ostalih grupa. Individualni uzorci razmještaju se uzduž tih osi oko centroida izračunatih za svaku grupu. Na taj način provjerava se da li su grupe dobro predefinirane i pripisuje se nepoznati uzorak određenoj grupi, odnosno ispituje se pripadnost uzoraka unaprijed zadanim grupama. Metoda je neosjetljiva kako na broj varijabli, tako i na broj grupa i broj mjerenja unutar grupe. Prva faza analize sastoji se u tome da se izračuna centroid za svaku grupu koji označava središnju točku (težište) grupe od koje se računa udaljenost svih točaka (uzoraka koji su upotrebljeni u analizi). Centroid označava srednju vrijednost svih varijabli za određenu grupu. Kao rezultat dobije se tablica koja pokazuje raspodjelu odnosno klasifikaciju uzoraka u grupe koja je izračunata na osnovu ulaznih varijabli.

Klasifikacija grupa računa se na osnovi vjerojatnosti koje se dobiju iz Mahalanobisovih udaljenosti uzorka od centroida za pojedinu grupu (u jedinicama standardne devijacije). Što je vrijednost udaljenija od grupnog centroida, to je manja vjerojatnost da pripada toj grupi.

Uzorak je dakle klasificiran u grupu u kojoj ima najveću vjerojatnost, odnosno najmanju Mahalanobisovu udaljenost od grupnog centroida. Mahalanobisove udaljenosti slične su kvadratima Euklidovih udaljenosti uzorka od centroida za svaku grupu, ali još uzimaju u obzir interkorelaciju između varijabli (dakle, radi se o standardiziranim, odnosno ponderiranim varijablama) [50, 51].

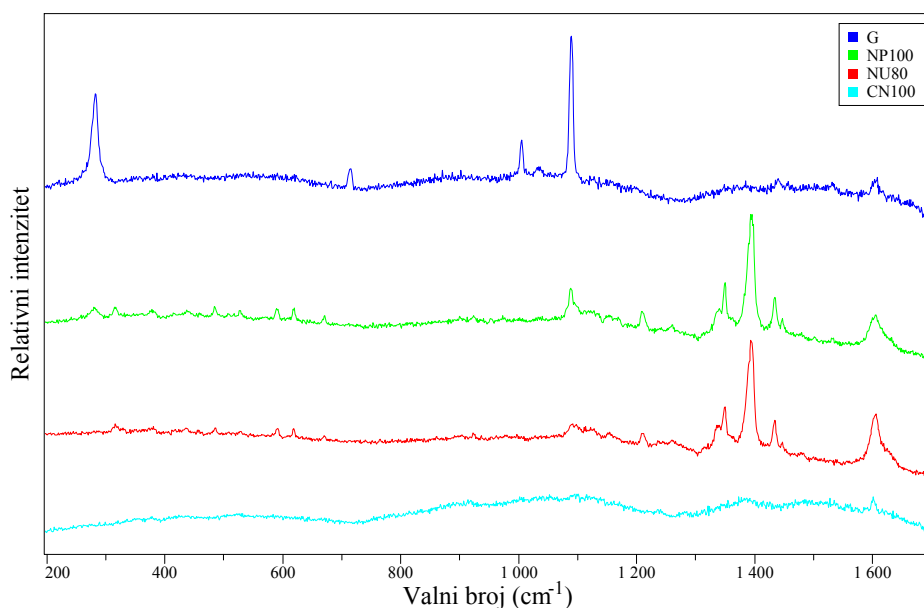
4. REZULTATI

4.1. Rezultati analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom

Usporedbe ramanskih spektara obavljene su na osnovu prisutnosti karakterističnih ramanskih vrpce u spektrima na način da se ramanski spektri smatraju različitim ako postoji barem jedna razlika u pozicijama (u valnim brojevima) ramanskih vrpce među dvama spektrima. Ako ne postoji očita razlika u pozicijama, dva spektra svrstana su u istu skupinu i smatrana identičnima.

4.1.1. Analiza uredskih papira

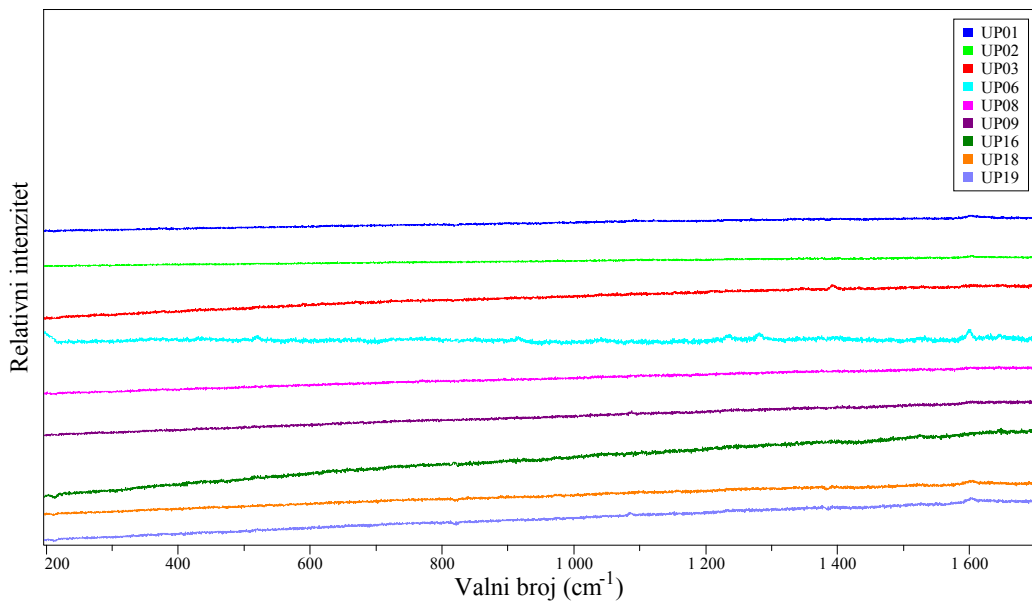
Ramanovom spektroskopijom preliminarno je obavljena analiza poznatih uzoraka papira na kojima su ispisani uzorci tinte i tonera (Tablica 1. i Tablica 2.) na način da su mjerenja izvršena na neispisanim područjima papira kako bi se izbjegao utjecaj ispisa tinte ili tonera na konačan rezultat mjerenja. Tri od četiri vrste papira G, NP100 i NU80 pokazale su izrazito karakterističan ramanski spektar.



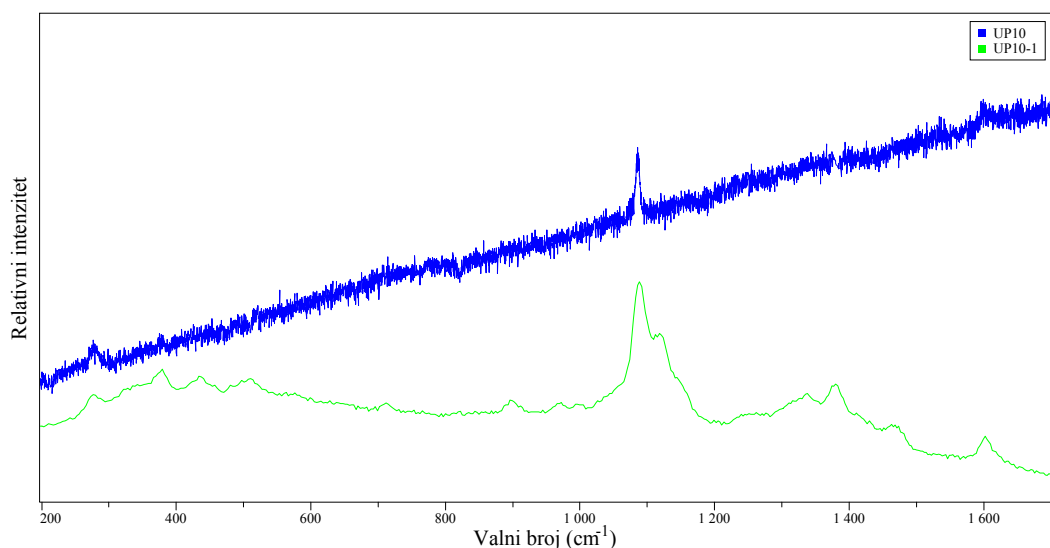
Slika 12. Ramanski spektri G, NP100, NU80 i CN100 papira (514.5 nm)

Uočeno je također da dvije vrste papira koje dolaze od istog proizvođača NP100 i NU80 imaju vrlo sličan, iako ne identičan ramanski spektar. CN100 papir imao je najmanje intenzivan karakterističan ramanski spektar koji gotovo da nije utjecao na ramanski spektar tonera i tinte snimljene na toj vrsti papira. Međutim, pojedine vrpce ramanskih spektara triju

prethodno spomenutih papira bile su vidljive i u ramanskim spektrima tinte i tonera snimljenih na tim papirima. Nadalje, analiza uzoraka uredskih papira navedenih u Tablici 4. obavljena je Ramanovom spektroskopijom na sustavu Jobin Yvon T64000 s pobudom valne duljine od 514.5 nm. Prilikom snimanja većine papira ovom pobudom javljala se fluorescencija zbog koje je karakterističan ramanski spektar papira bio minimalno uočljiv i zahtijevala je oduzimanje pozadine spektra pomoću programske podrške Lab Spec.



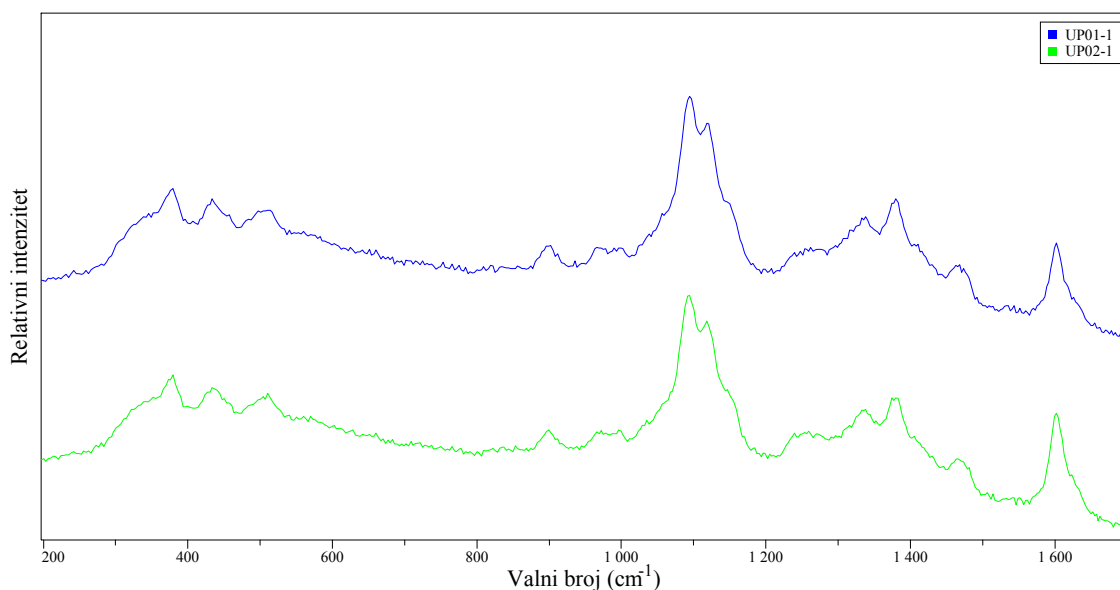
Slika 13. Ramanski spektri uredskih papira 1,2,3,6,8,9,16,18 i 19 (514.5 nm)



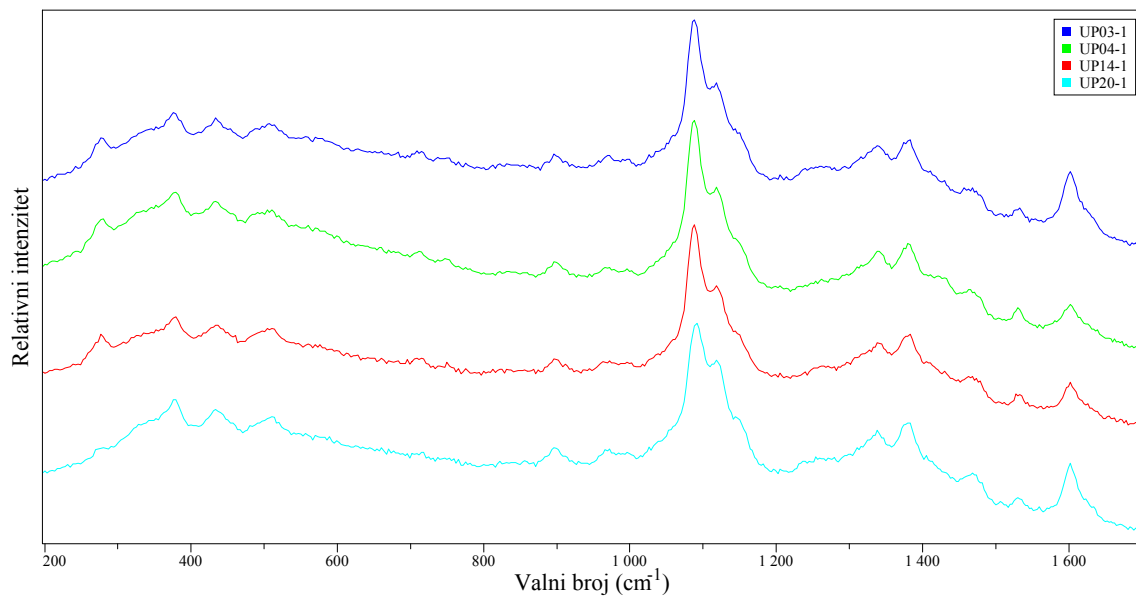
Slika 14. Ramanski spektri uredskog papira UP10 snimljeni različitim pobudama (UP10→514.5 nm, UP10-1→784.3 nm)

Usporedba ramanskih spektara uredskih papira snimljenih pod utjecajem pobude od 514.5 nm pokazala je da njihovi spektri ne sadržavaju karakteristične ramanske vrpce ili su slabe vidljivosti zbog fluorescencije koja prekriva ramanski spektar (Slika 13.). Zbog navedenih razloga i nemogućnosti provođenja postupka diskriminacije različitih uzoraka papira na osnovu dobivenih rezultata mjerenja, izvršena je dodatna analiza uzoraka uredskih papira Ramanovom spektroskopijom s pobudom valne duljine od 784.3 nm na sustavu Maya 2000. Ramanski spektri snimljeni tim sustavom bili su bolje kvalitete, s jasnije vidljivim vrpcoma i manje šuma (Slika 14.).

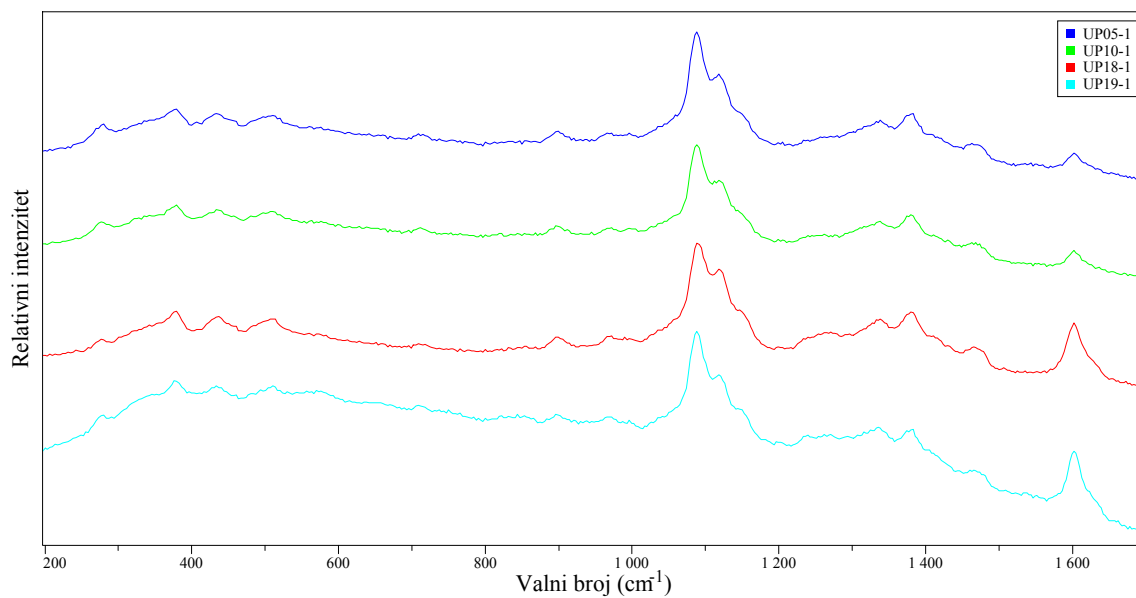
Usporedbom ramanskih spektara uredskih papira snimljenih pobudom od 784.3 nm uočeno je da ramanski spektri uredskih papira posjeduju karakteristične vrpce te se prema sličnosti mogu grupirati u pet skupina. Prvu skupinu čine papiri 1 i 2 (Slika 15.), drugu skupinu uredski papiri 3, 4, 14 i 20 (Slika 16.), treću skupinu papiri 5, 10, 18 i 19 (Slika 17.), četvrtu 6 i 15 (Slika 18.), petu skupinu 7, 11, 12 i 13 (Slika 19.) te šestu skupinu 9 i 16 (Slika 20.). Ramanski spektri papira 8 i 17 nisu mogli biti snimljeni.



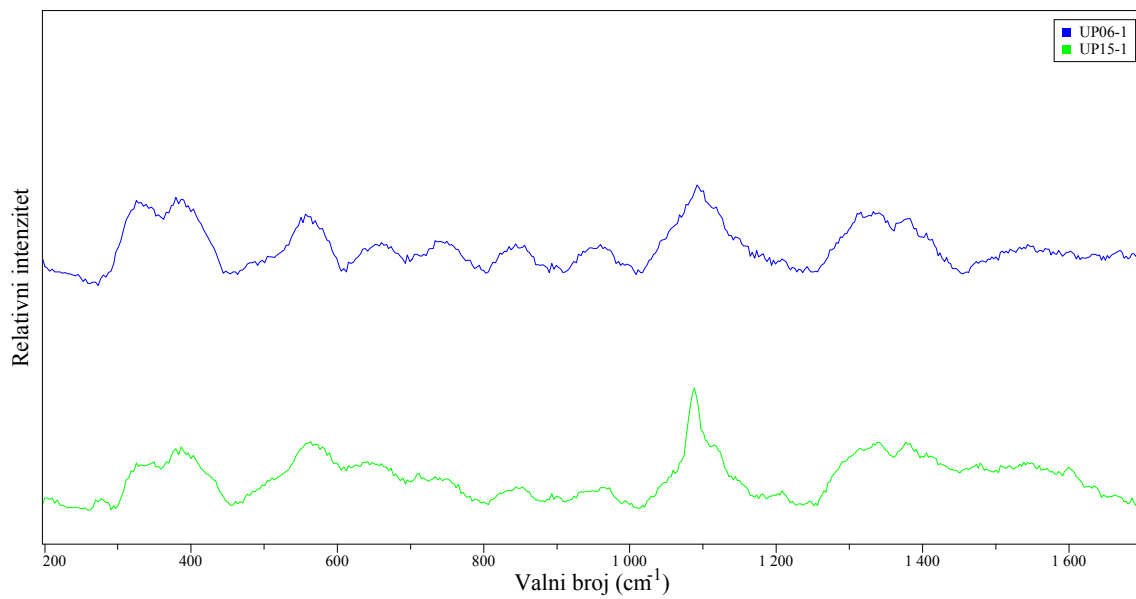
Slika 15. Ramanski spektri uredskih papira 1 i 2 (784.3 nm)



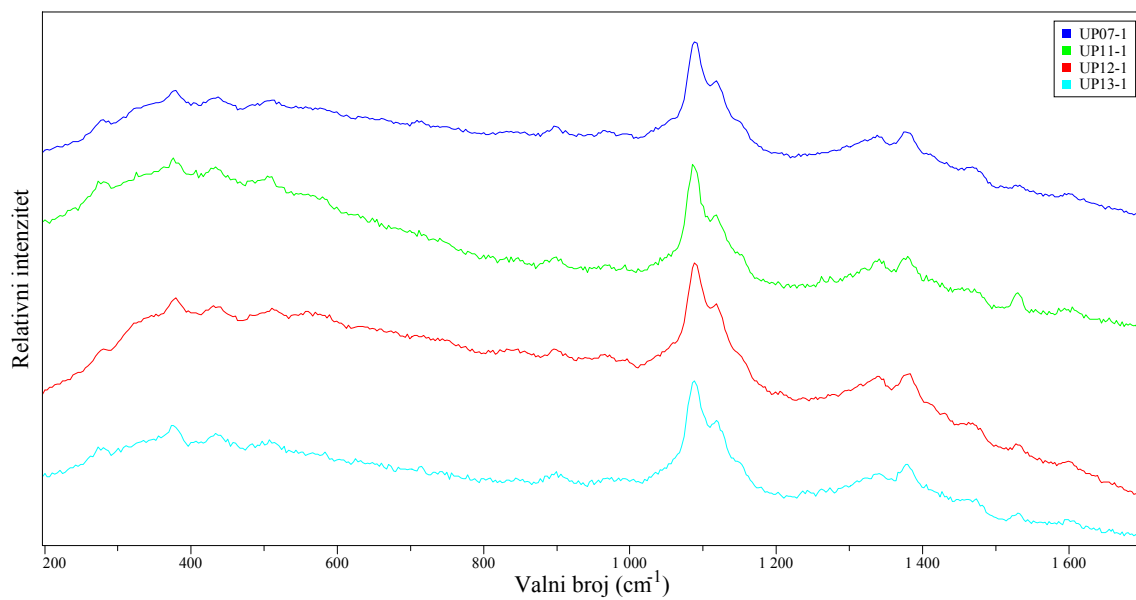
Slika 16. Ramanski spektri uredskih papira 3, 4, 14 i 20 (784.3 nm)



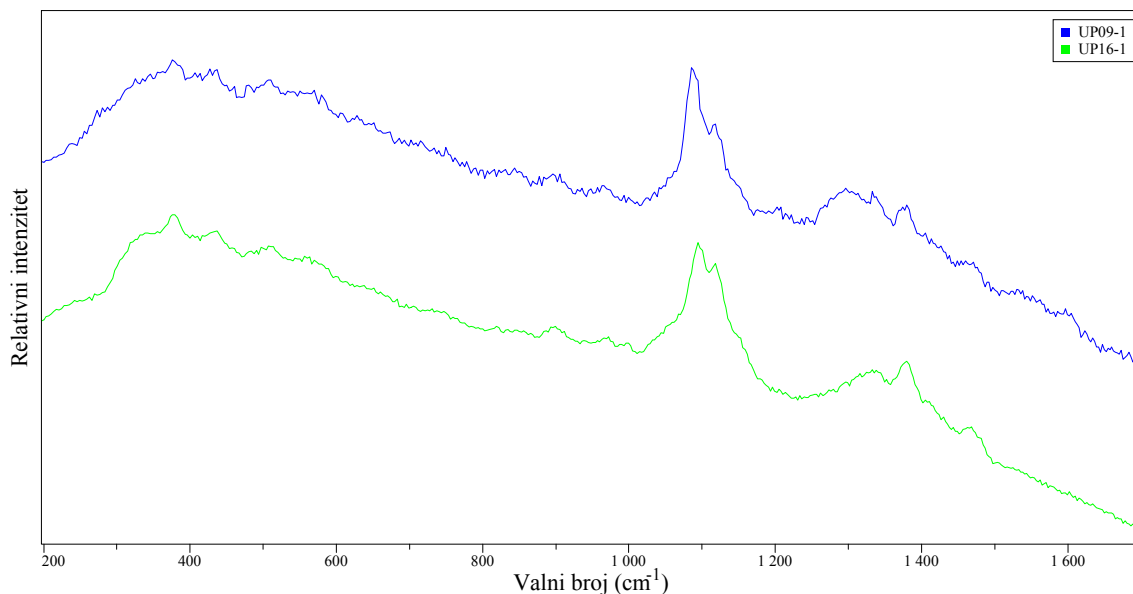
Slika 17. Ramanski spektri uredskih papira 5, 10, 18 i 19 (784.3 nm)



Slika 18. Ramanski spektri uredskih papira 6 i 15 (784.3 nm)



Slika 19. Ramanski spektri uredskih papira 7, 11, 12 i 13 (784.3 nm)

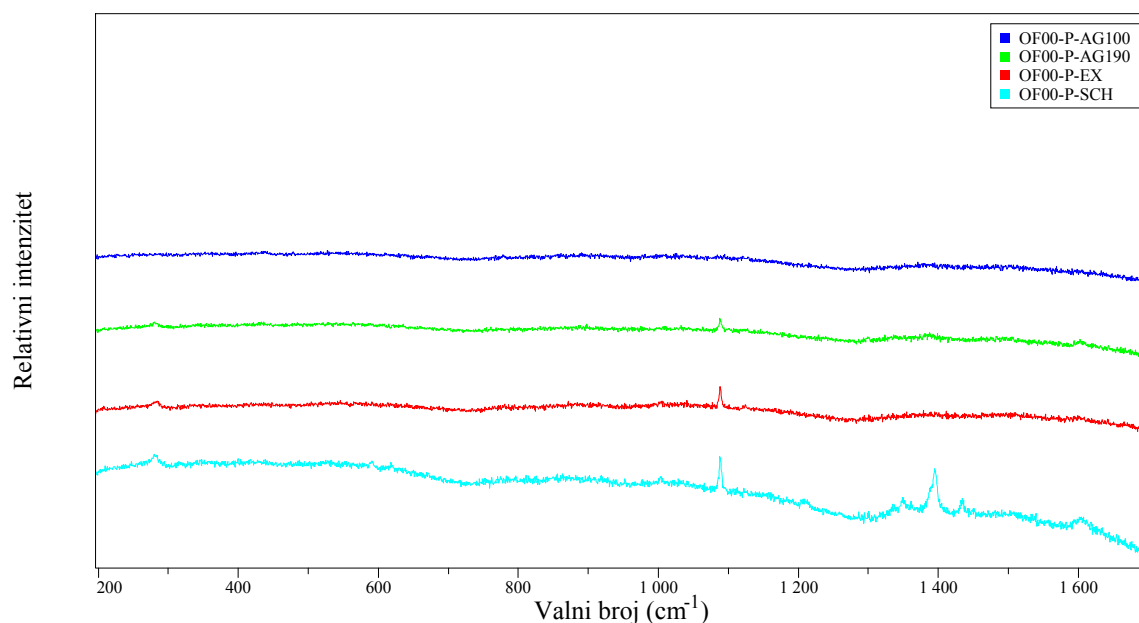


Slika 20. Ramanski spektri uredskih papira 9 i 16 (784.3 nm)

4.1.2. Analiza ofsetnih papira

Preliminarnim mjerenjima obavljena je Ramanova spektroskopija četiri vrste ofsetnih papira: bezdrvnog nepremazanog papira izrazito bijelog tona Agrippina gramature 100 gm^{-2} (AG100), matiranog papira za umjetnički tisak Explore Silk gramature 100 gm^{-2} (EX), bezdrvnog premazanog papira s poboljšanim bijelim tonom BVS Gloss-Scheufelen (SCH) gramature 135 gm^{-2} i bezdrvnog nepremazanog papira izrazito bijelog tona Agrippina gramature 190 gm^{-2} (AG190).

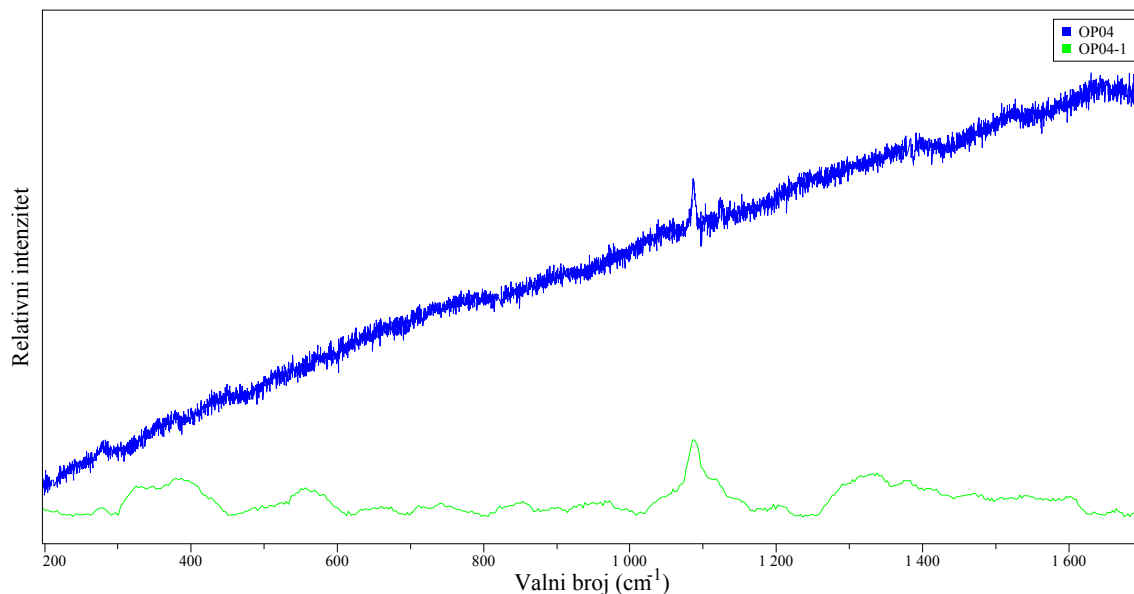
Usporedbom dobivenih ramanskih spektara zaključeno je da pojedini ofsetni papiri imaju karakterističan ramanski spektar te da je spektar premazanog papira SCH najintenzivniji što je moguće uzrokovano upravo premazom papira. Uočeno je također da dvije vrste papira koje dolaze od različitih proizvođača AG190 i EX imaju vrlo sličan, iako ne identičan ramanski spektar. (Slika 21.). Papir AG100 nije imao intenzivan ramanski spektar te je zbog toga minimalno utjecao na ramanski spektar ofsetne tiskarske boje snimljen na toj vrsti papira.



Slika 21. Ramanski spektri ofsetnih papira AG100, AG190, EX i SCH

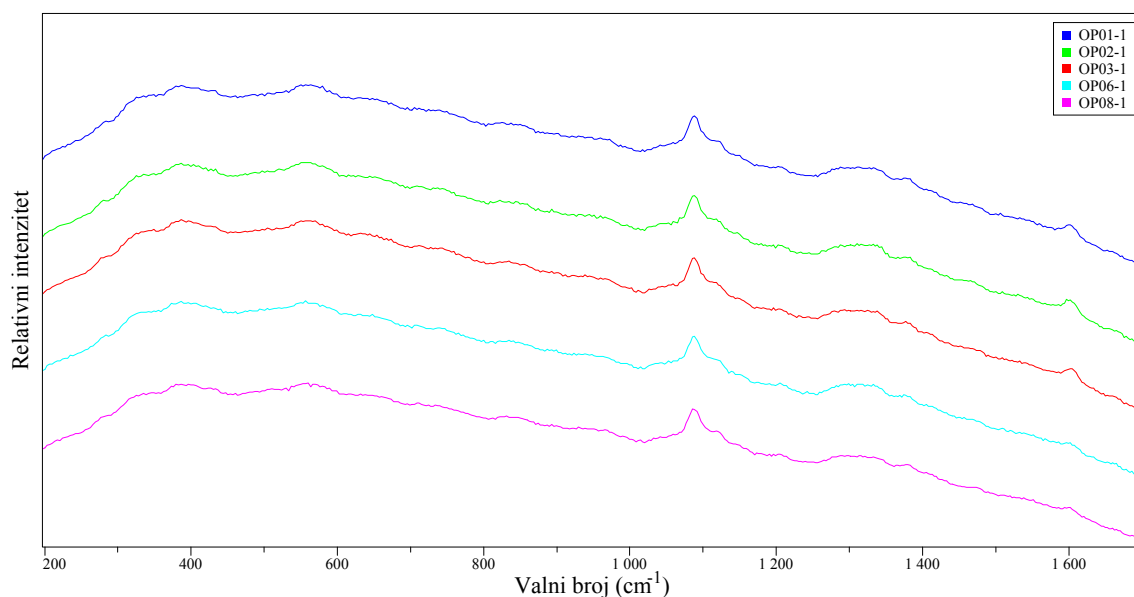
Analiza uzoraka ofsetnih papira navedenih u Tablici 5. najprije je obavljena na ramanskom sustavu s pobudom valne duljine od 514.5 nm. Analizom dobivenih ramanskih spektara zaključeno je da većina ofsetnih papira ne posjeduje karakterističan ramanski spektar ili su ramanske vrpce vrlo slabe vidljivosti zbog fluorescencije koja prekriva ramanski spektar.

Očekivano, oduzimanje pozadine spektara uzrokovane fluorescencijom pomoću programske podrške Lab Spec nije utjecalo na poboljšanje vidljivosti postojećih ramanskih vrpca. Zbog navedenih razloga i nemogućnosti provođenja postupka diskriminacije različitih uzoraka papira na osnovu dobivenih rezultata mjerenja, izvršena je dodatna analiza uzoraka ofsetnih papira Ramanovom spektroskopijom s pobudom valne duljine od 784.3 nm na sustavu Maya 2000. Ramanski spektri snimljeni tim sustavom bili su bolje kvalitete, s jasnije vidljivim vrpcama i manje šuma. Na Slici 21. prikazana je usporedba kvalitete ramanskih spektara uzorka ofsetnog papira OP04 snimljenog pobudama od 514.5 i 784.3 nm.



Slika 22. Ramanski spektri ofsetnog papira OP04 snimljeni različitim pobudama
(OP04→514.5 nm, OP04-1→784.3 nm)

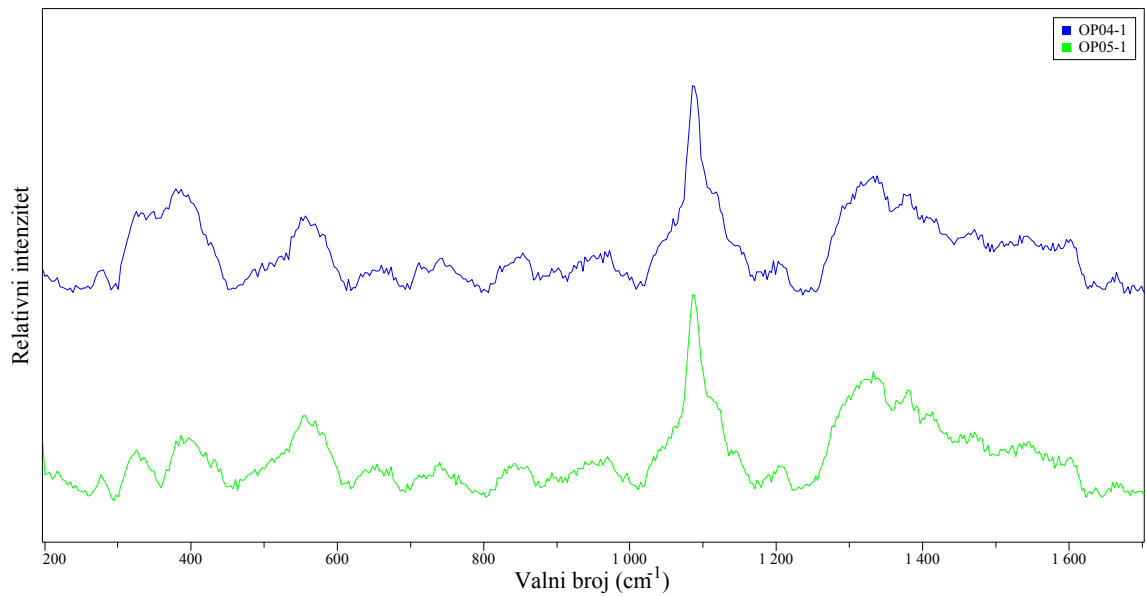
Usporedbom ramanskih spektara ofsetnih papira snimljenih pobudom od 784.3 nm uočeno je da ramanski spektri ofsetnih papira snimljeni tim pobudim zračenjem posjeduju vidljive karakteristične vrpce te se prema sličnosti mogu grupirati u pet skupina.



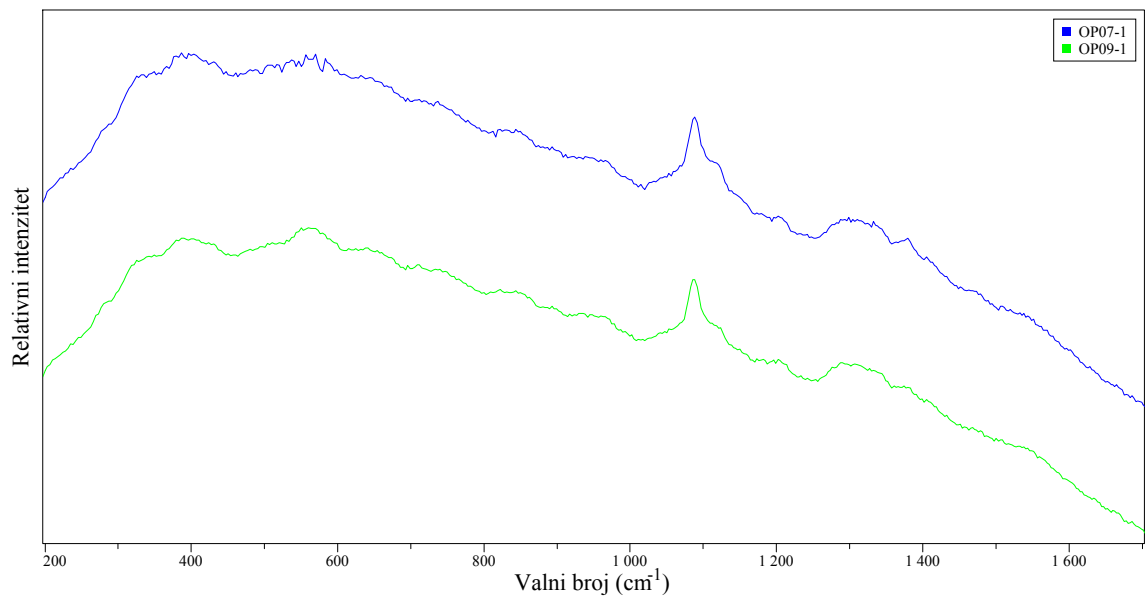
Slika 23. Ramanski spektri ofsetnih papira 1, 2, 3, 6 i 8 (784.3 nm)

Prvu skupinu čine papiri 1, 2, 3, 6 i 8 (Slika 23.), drugu skupinu ofsetni papiri 4 i 5 (Slika 24.), treću skupinu papiri 7 i 9 (Slika 25.), četvrtu 10, 11, 12, 13, 14 i 15 (Slika 26.) te petu

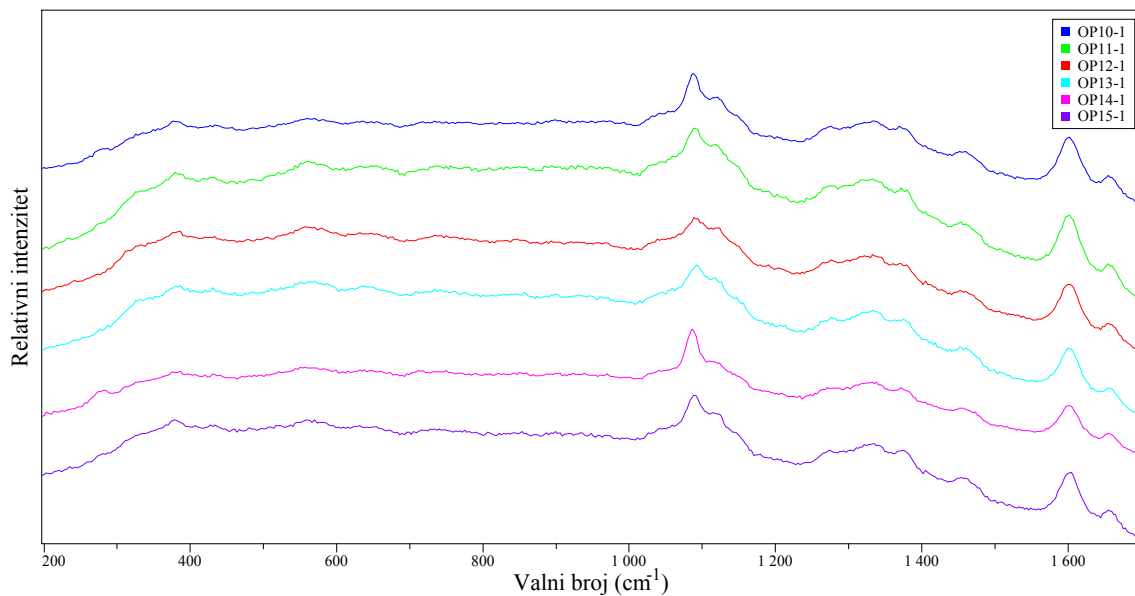
skupinu 16, 17, 18 19 i 20 (Slika 27.). Ramanski spektri ofsetnih papira snimljeni su sa 100%-tnom uspjehnošću.



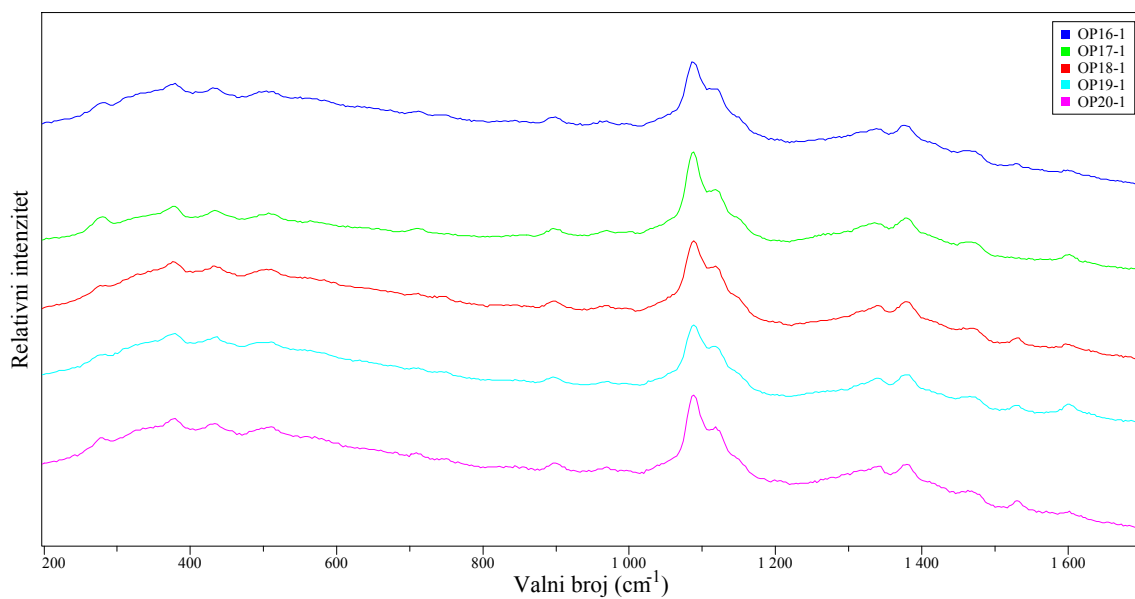
Slika 24. Ramanski spektri ofsetnih papira 4 i 5 (784.3 nm)



Slika 25. Ramanski spektri ofsetnih papira 7 i 9 (784.3 nm)



Slika 26. Ramanski spektri ofsetnih papira 10, 11, 12, 13, 14 i 15 (784.3 nm)

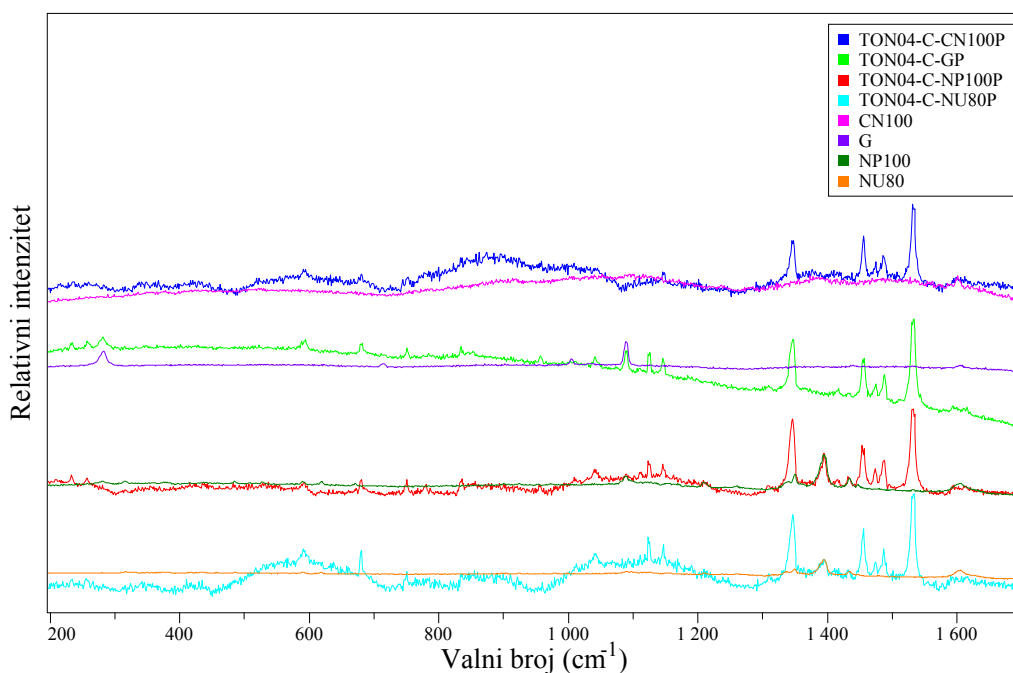


Slika 27. Ramanski spektri ofsetnih papira 16, 17, 18, 19 i 20 (784.3 nm)

Ramanski spektri ofsetnih papira snimljenih pobudnim zračenjem od 784.3 nm posjeduju karakteristične ramanske vrpce prema kojima ih se može identificirati i klasificirati iako su one slabijeg intenziteta i neoštarih pikova. Ova pobuda ne izaziva prelaze u pobuđena elektronska stanja te zbog toga fluorescentna pozadina ne prekriva ramanske spektre.

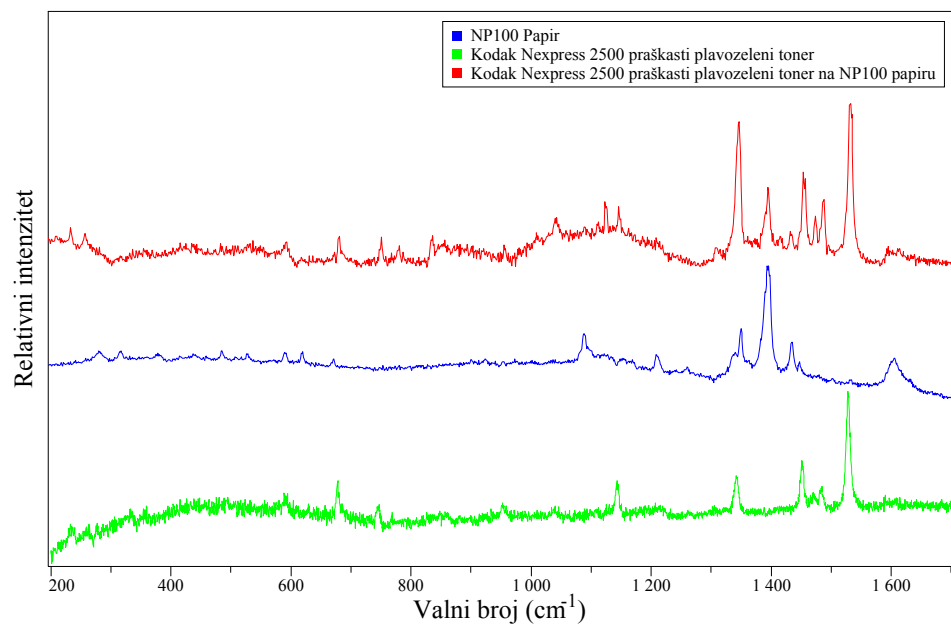
4.1.3. Analiza tonera

Ramanova spektroskopija za sve je uzorke tonera izvršena tako da je s pomoću mikrometerske probe izdvojena čestica tonera u svakoj od boja procesne reprodukcije, plavozelenoj, purpurnoj i žutoj. Preliminarna mjerenja obavljena na crnom toneru i rezultirajući spektri nisu bili zadovoljavajući za interpretaciju tako da ramanski spektri za crni toner nisu snimani. Uzimajući u obzir da pojedini papiri na kojima su ispisani uzorci tonera posjeduju karakterističan ramanski spektar, postavljalo se pitanje nije li ramanski spektar dobiven mjerenjem tonera na papiru u nekim slučajevima zapravo rezultirajući spektar tonera i papira na kojem je on ispisan. Analiza je pokazala da je upravo to slučaj kod pojedinih papira koji imaju karakterističan spektar (Slika 28.) pa je u tim slučajevima od ramanskog spektra dobivenog snimanjem tonera na papiru pomoću aplikacije LabSpec oduzet ramanski spektar papira kako bi se izolirala informacija koja se odnosi samo na toner.



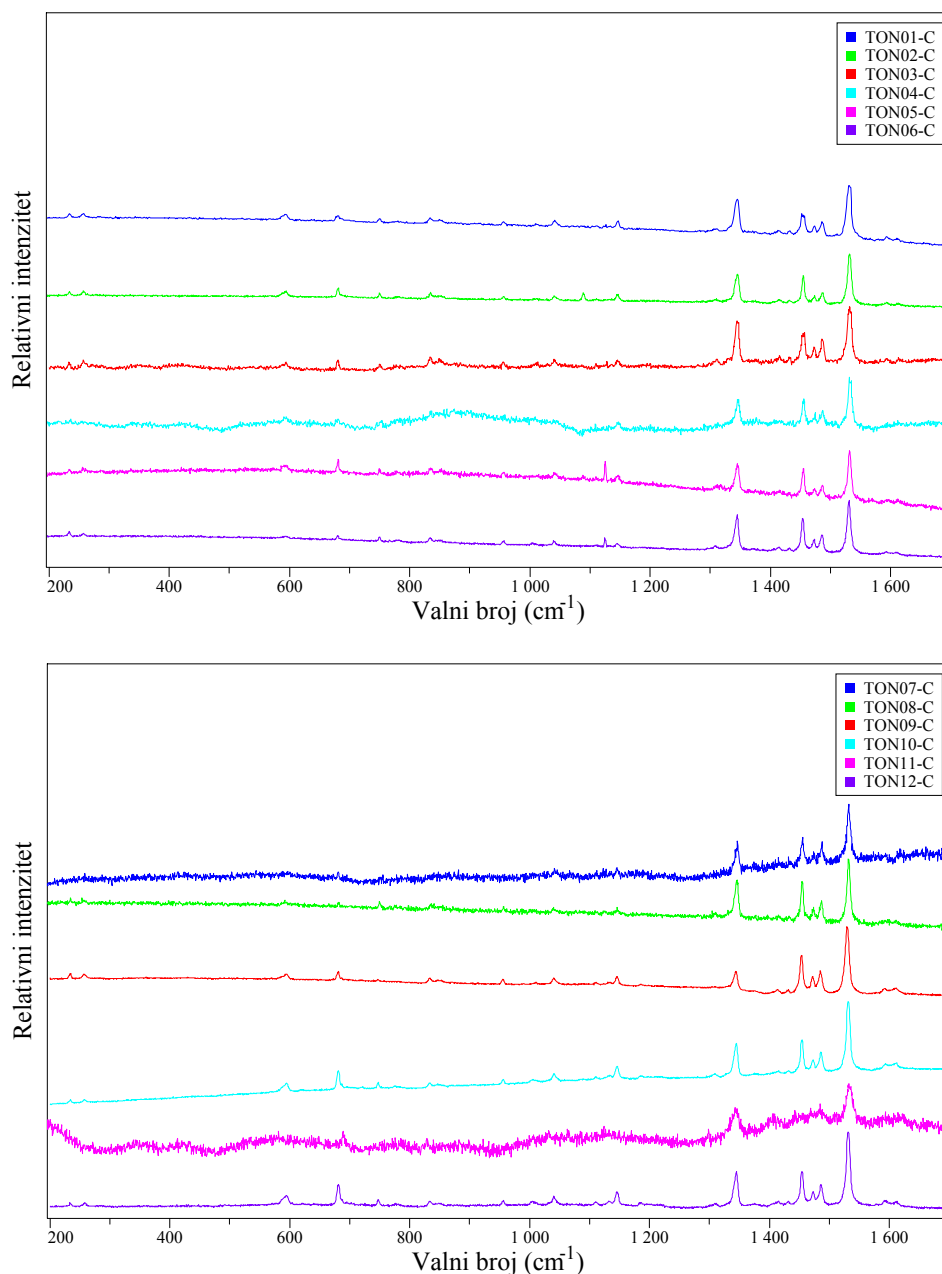
Slika 28. Usporedni prikaz ramanskih spektara papira i tonera na dotičnom papiru

Dodatno, izvršeno je mjerenje praškastog tonera 4 (Tablica 1.) direktno iz spremnika te je obavljena usporedba njegovog ramanovog spektra sa spektrom papira i spektrom tonera na istom papiru čime je potvrđeno da papir utječe na konačni Ramanov spektar (Slika 29.)



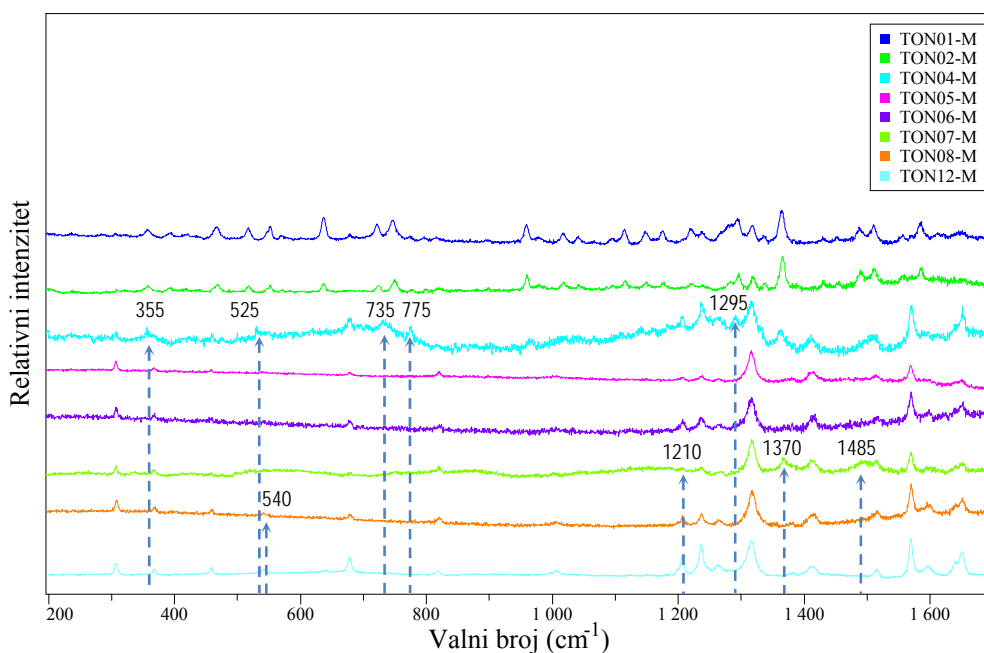
Slika 29. Prikaz utjecaja papira na ramanski spektar tonera ispisanog na tom papiru

Snimanjem plavozelenih i žutih tonera prikupljeni su kvalitetni spektri za interpretaciju dok se prilikom snimanja purpurnih tonera laserskom pobudom 514.5 nm često javljala snažna luminescencija koja je narušavala kvalitetu spektara ili čak onemogućavala vidljivost karakterističnih ramanskih vrpci. Nakon oduzimanja spektra papira te oduzimanja pozadine uzrokovane fluorescencijom, analizom i usporedbom ramanskih spektara plavozelenih tonera zaključeno je da su ramanski spektri svih plavozelenih tonera identični i to za tonere od istog ili različitih proizvođača i bez obzira jesu li praškasti ili tekući (Slika 30.).



Slika 30. Ramanski spektri plavozelenih tonera 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 i 12

Snimanje purpurnih tonera nije bilo potpuno uspješno s obzirom da prilikom snimanja zbog prije navedenih razloga fluorescencije nije bilo moguće dobiti kvalitetne ramanske spektre za tonere 3, 9, 10 i 11 koji bi bili dovoljno dobri za interpretaciju. Analizom i usporedbom ramanskih spektara preostalih osam purpurnih tonera zaključeno je da su ramanski spektri purpurnih tonera slični, ali ne identični te se mogu međusobno razlikovati.

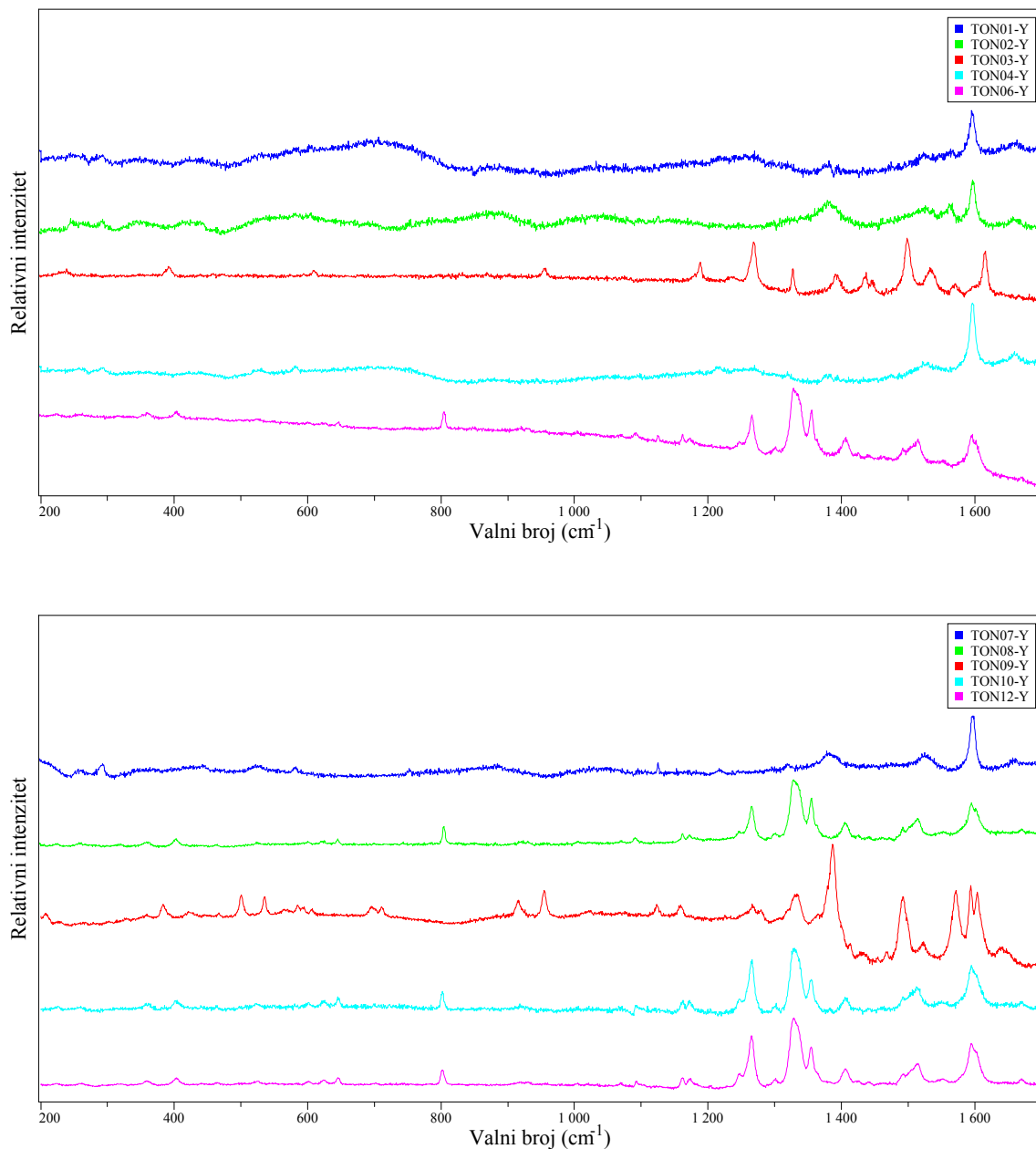


Slika 31. Ramanski spektri purpurnih tonera 1,2,4,5,6,7,8 i 12

Analizom i usporedbom ramanskih spektara uzoraka purpurnih tonera istog proizvođača (toneri 6, 7, 8 i 12) utvrđeno je da su slični, pokazujući samo male razlike u položaju pojedinih ramanskih vrpce, primjerice kod tonera 7 vrpce u spektru na 1210, 1370 i 1485 cm^{-1} te kod tonera 8 na 540 i 1380 cm^{-1} su pomaknute samo za nekoliko valnih brojeva u odnosu na toner 6 i 12 (Slika 31.). Ramanski spektri tonera 6 i 12 identični su budući da su porijeklom iz istog modela spremnika tonera koji se koristi na više različitih modela pisača ovog proizvođača.

Nadalje, analiza i usporedba ramanskih spektara purpurnih tonera različitih proizvođača pokazala je veće razlike među spektrima. Najočitiya razlika je u slučaju tonera 4 u čijem se ramanskom spektru uočavaju brojne ramanske vrpce, na 355, 525, 735, 775, 1295 i 1365 cm^{-1} koje nisu vidljive u spektrima preostalih tonera. Ramanski spektri purpurnih tonera 1 i 2 također su identični budući da su porijeklom iz istog modela spremnika tonera.

Prilikom snimanja ramanskih spektara uzoraka žutih tonera nije uspjelo snimanje tonera 5 i 11 zbog pojave fluorescencije. Analizom i usporedbom preostalih ramanskih spektara uzoraka žutih tonera istog proizvođača, različitih modela pisača i spremnika, primjećene su znatne razlike među spektrima, kao što je slučaj sa tonerom 7 u odnosu na tonere 6, 8 i 12 (Slika 32.).

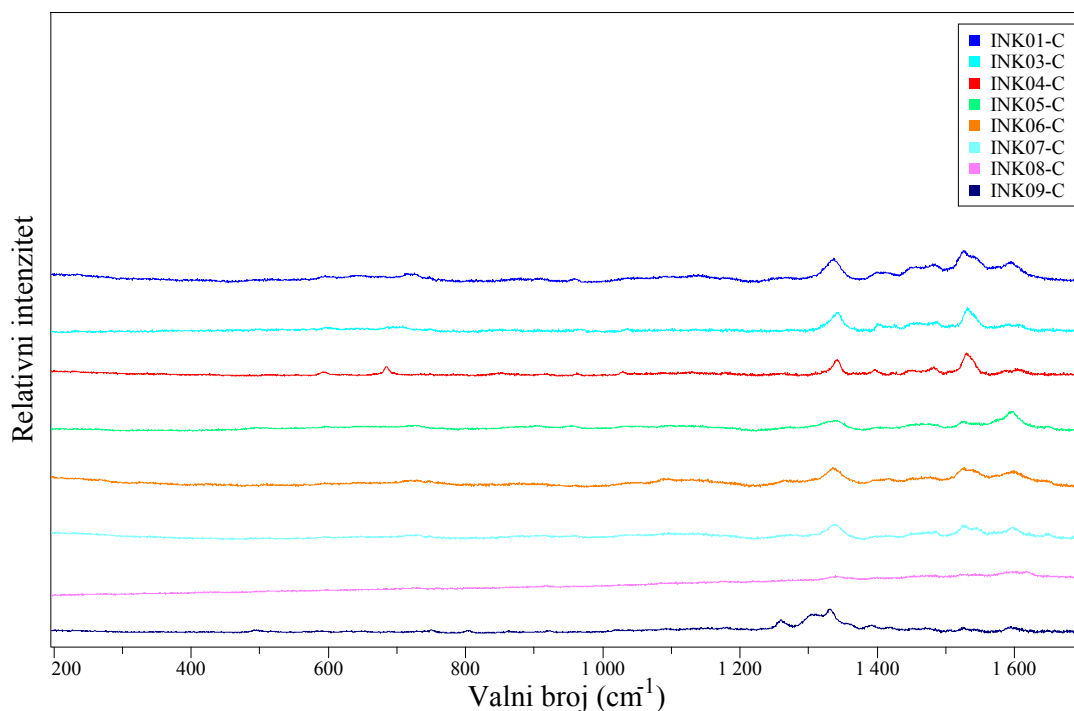


Slika 32. Ramanski spektri žutih tonera 1,2,3,4,6,7,8,9,10 i 12

Nadalje, analizom i usporedbom ramanskih spektara žutih tonera različitih proizvođača uočeno je da svaki žuti toner određenog proizvođača posjeduje specifični ramanski spektar koji ga razlikuje od ostalih proizvođača što znači da žuti toneri mogu biti međusobno razlikovani uzimajući u obzir pozicije ramanskih vrpca kao i relativni intenzitet te oštrinu istih vrpca.

4.1.4. Analiza *inkjet* tinti

Prilikom analize uzoraka *inkjet* tinti primjećeno je da ramanski spektri pojedinih papira prilikom snimanja također utječu na ramanski spektar tinti. U tim je slučajevima u svrhu izdvajanja ramanskog spektra tinte od izmjereneog ramanskog spektra s uzorka pomoću aplikacije LabSpec oduzet ramanski spektar papira.

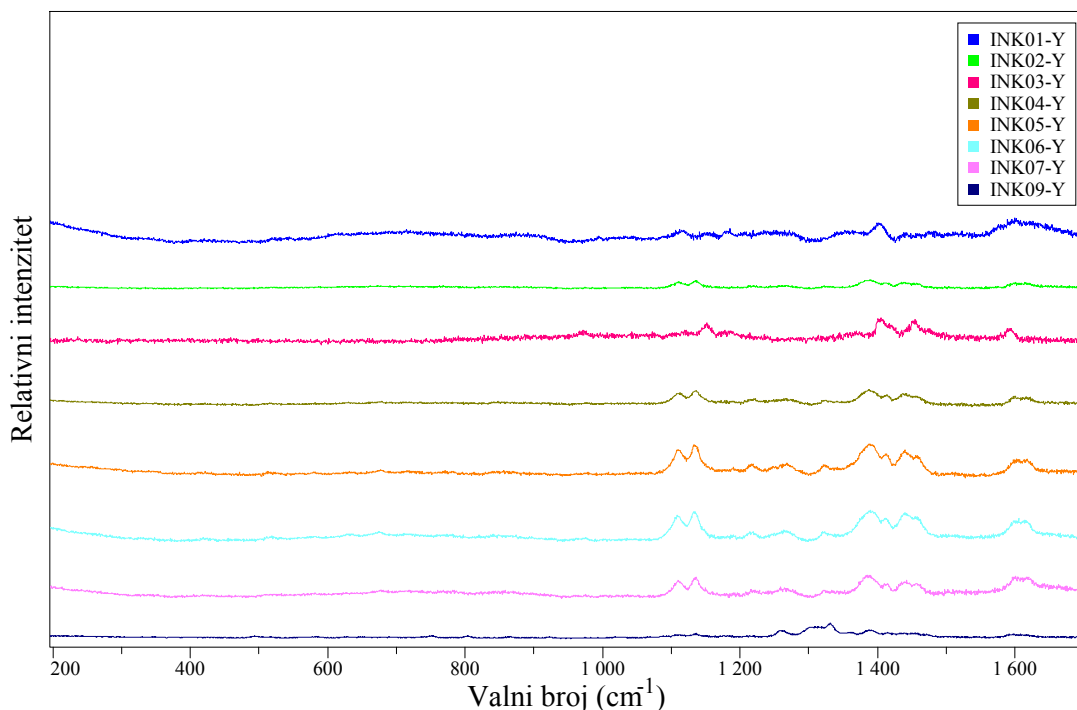


Slika 33. Ramanski spektri plavozelenih tinti 1,3,4,5,6,7,8 i 9

Analizom i usporedbom ramanskih spektara uzoraka plavozelenih *inkjet* tinti unutar skupine proizvođača Canon (tinte 1 i 3) utvrđeno je da su gotovo identične, pokazujući minimalnu razliku u širini ramanske vrpce na oko 1530 cm^{-1} . Unutar modela druge skupine pisača proizvođača Hewlett Packard (tinte 4,5,6,7,8 i 9) uočljive su veće razlike u položaju pojedinih ramanskih vrpca, primjerice kod tinte 4 vrpca u spektru na 690 cm^{-1} te kod tinte 9 na 1270 i 1310 cm^{-1} u odnosu na tinte 5, 6 i 7 (Slika 33.). Na žalost ramanski spektar tinte 8 nije pogodan za interpretaciju zato što ne posjeduje karakteristične ramanske vrpce. Iz istog razloga te zbog pojave fluorescencije prilikom snimanja nije moguća usporedba spektara tinti 2 i 10.

Usporedbom i analizom ramanskih spektara žutih *inkjet* tinti zaključeno je da su ramanski spektri uzoraka žutih tinti unutar skupine modela pisača istog proizvođača Canon (tinte 1,2 i

3) slični, ali ne i istovjetni jer se međusobno razlikuju u položaju ramanskih vrpci u području između 1100 i 1200 cm^{-1} , 1350 i 1450 cm^{-1} te 1550 i 1650 cm^{-1} .



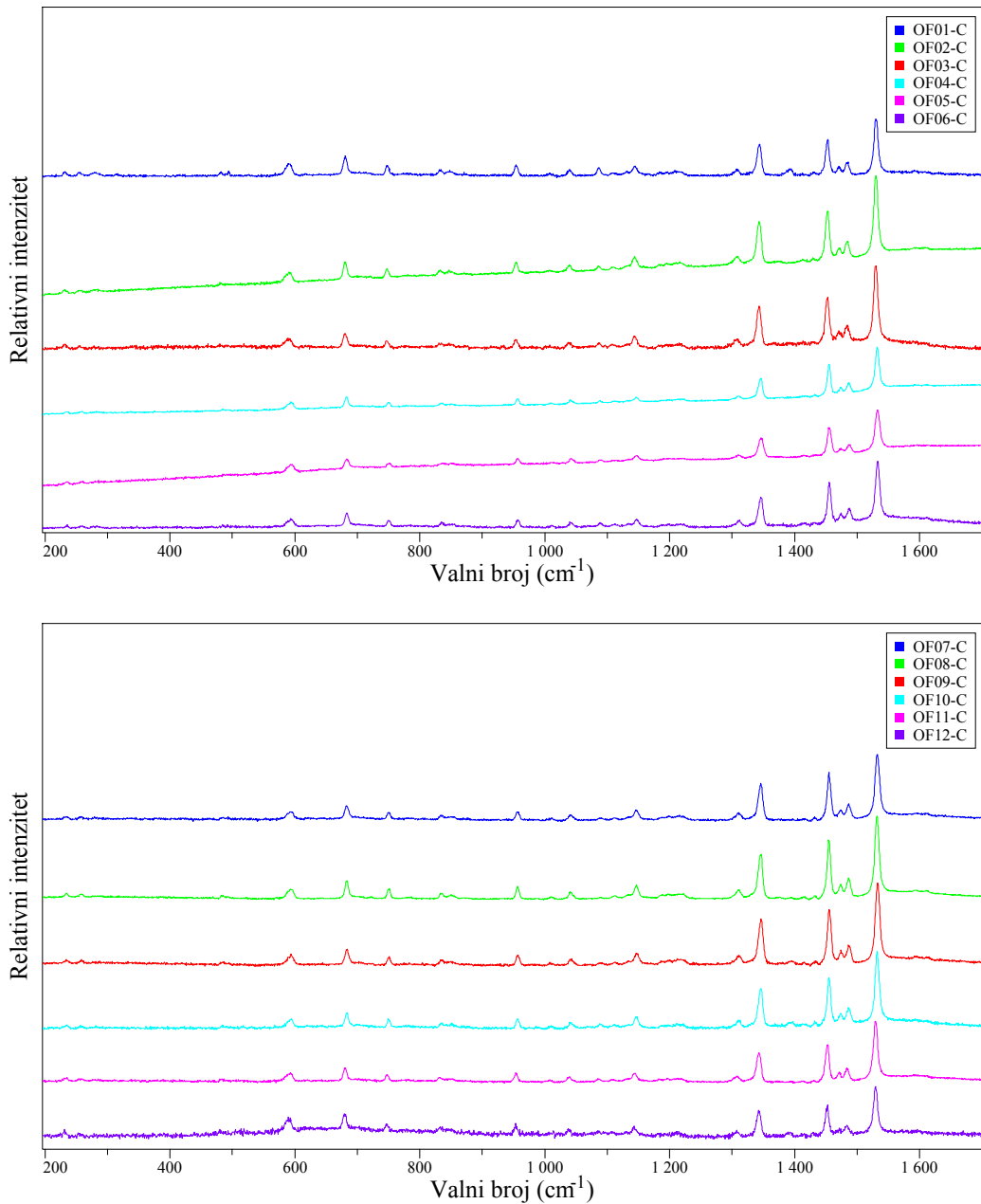
Slika 34. Ramanski spektri žutih tinti 1,2,3,4,5,6,7 i 9

Usporedbom i analizom ramanskih spektara žutih *inkjet* tinti unutar skupine modela pisača proizvođača Hewlett Packard (tinte 4,5,6,7 i 9) zaključeno je da sve tinte imaju identične položaje ramanskih vrpci osim tinte 9 koja je izuzetak u usporedbi s ostalima. Primjećena je također sličnost između tinte 3 i tinti 4,5,6,7, kojoj međutim ipak nedostaje jedna karakteristična vrpca na oko 1510 cm^{-1} da bi im bila jednaka (Slika 34.).

Prilikom snimanja purpurnih tinti javila se fluorescencija velikog intenziteta pa snimanje uzoraka *inkjet* tinti tog tona nije bilo moguće jer ramanske vrpce nisu bile uočljive. Uzrok je moguće povezan sa komplementarnom zelenom bojom izvora pobudnog zračenja (514.5 nm) dok hipoteza da je uzrok fluorescenciji papir [10] ovdje nije potvrđena jer su uzorci plavozelenih i žutih tinti na istim vrstama papira snimljeni s puno većim uspjehom.

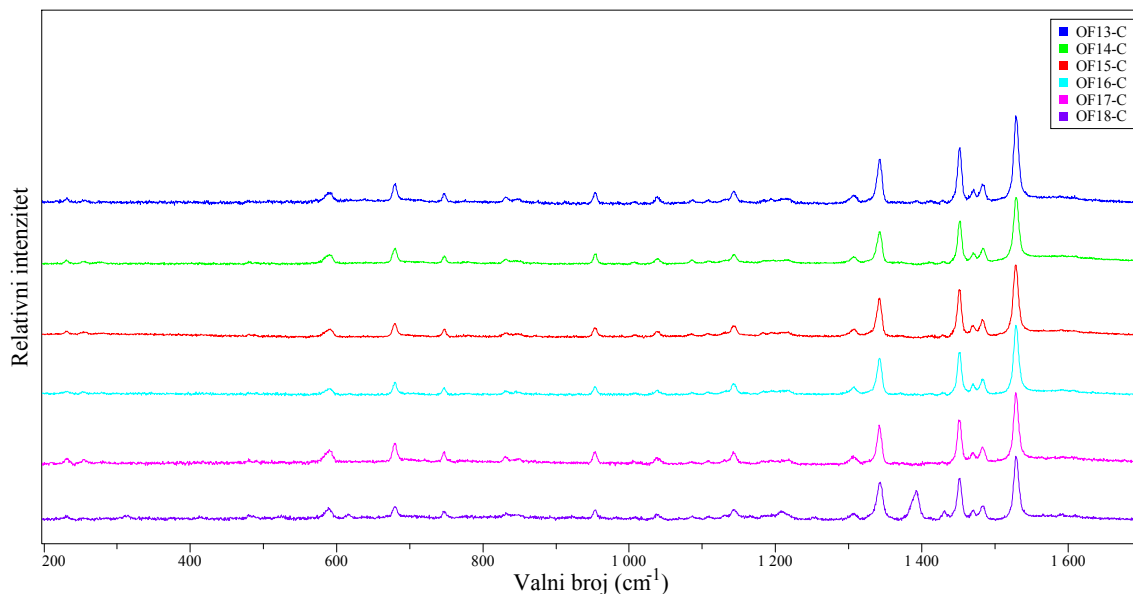
4.1.5. Analiza ofsetnih tiskarskih bojila

Snimanjem uzoraka plavozelenih ofsetnih tiskarskih boja na uzorcima nepoznatih ofsetnih papira dobiveni su ramanski spektri vrlo dobre kvalitete. Oduzimanje spektara papira izvršeno je u slučajevima kada je on utjecao na spektar izmjeren na uzorku.



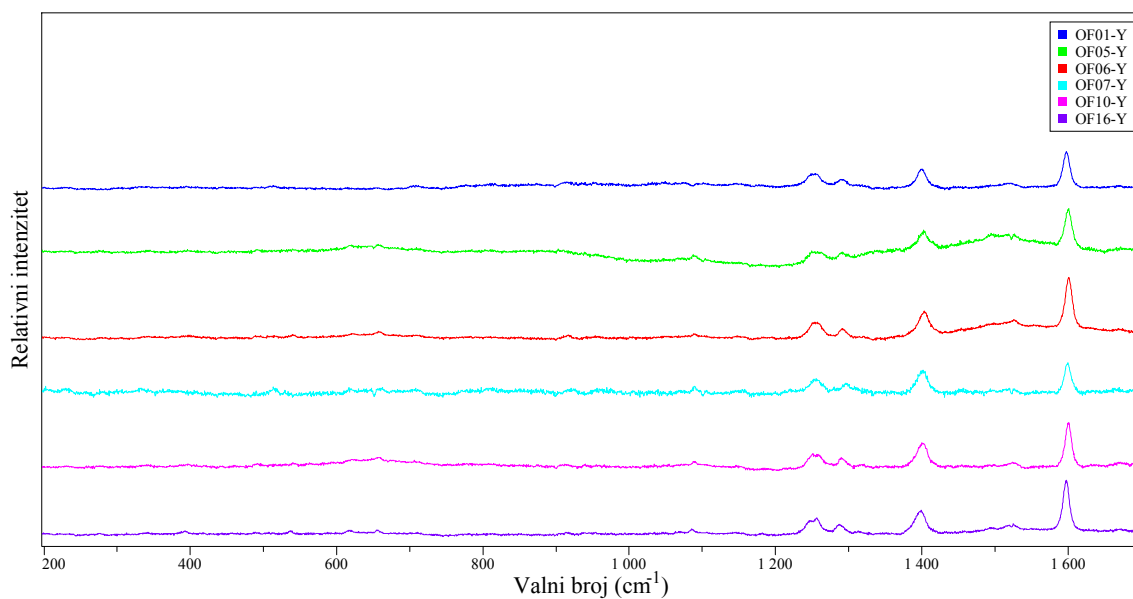
Slika 35. Ramanski spektri plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila

1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 i 12



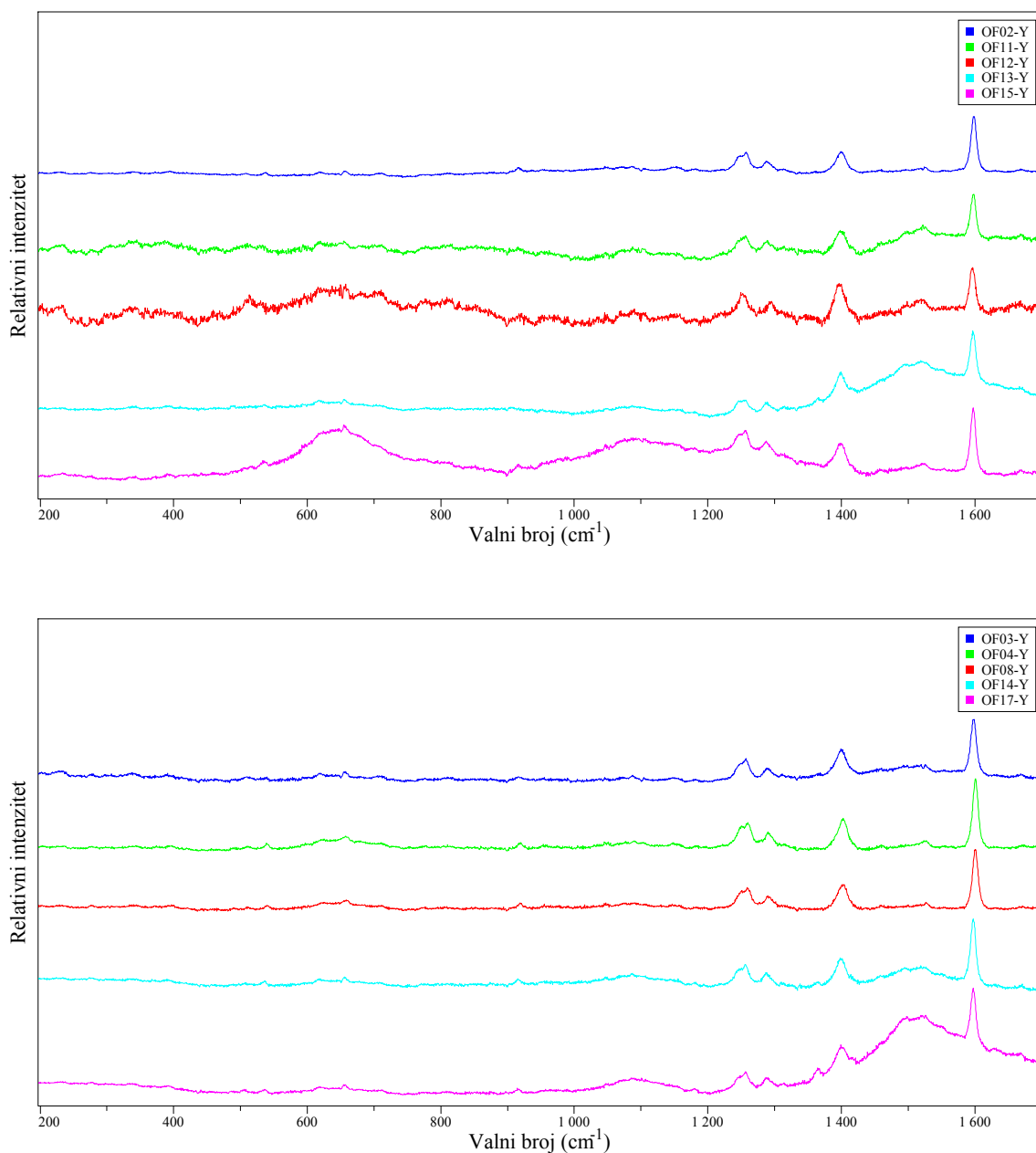
Slika 36. Ramanski spektri plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila 13,14,15,16, 17 i 18

Usporedbom i analizom ramanskih spektara plavozelenih ofsetnih tiskarskih boja različitih proizvođača (Tablica 3.) ustanovljeno je da su svi ramanski spektri istovjetni te ne postoji mogućnost diskriminacije među njima na temelju pozicija karakterističnih ramanskih vrpei (Slike 35. i 36.). Snimanje uzoraka purpurnih ofsetnih tiskarskih boja na uzorcima nepoznatih ofsetnih papira nije uspjelo jer se prilikom snimanja javila fluorescencija velikog intenziteta pa snimanje uzoraka ofsetnih tiskarskih boja purpurnog tona nije bilo moguće jer je detektor otišao u zasićenje.



Slika 37. Ramanski spektri žutih ofsetnih tiskarskih bojila 1,5,6,7,10 i 16

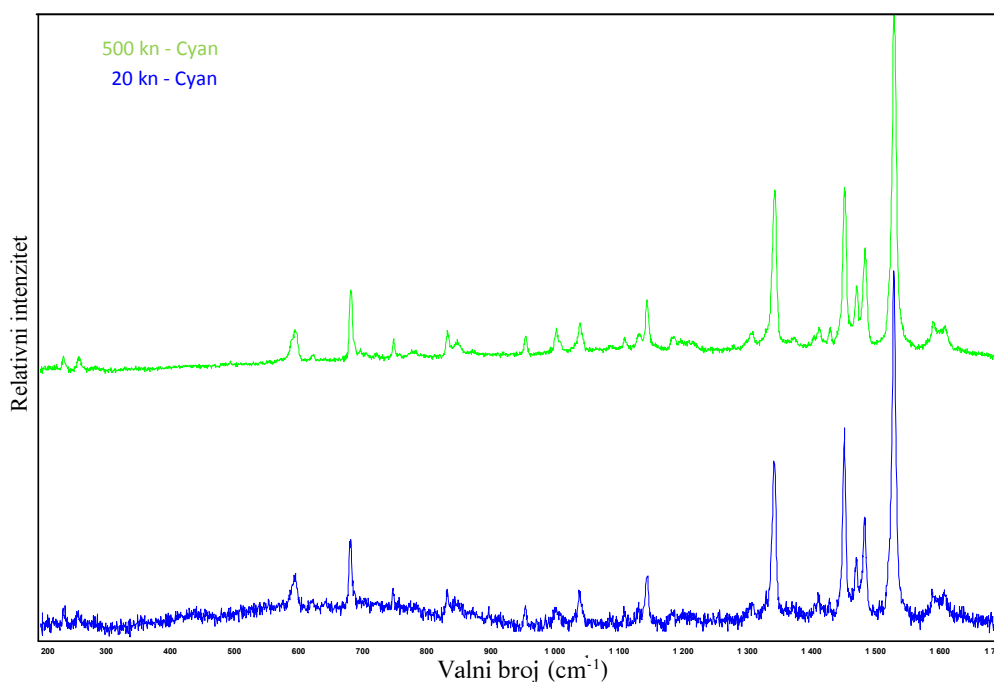
Snimanjem uzoraka žutih ofsetnih tiskarskih boja na uzorcima nepoznatih ofsetnih papira dobiveni su ramanski spektri dobre kvalitete. Oduzimanje spektara papira izvršeno je u slučajevima kada je utvrđeno da je utjecao na spektar izmjeren na uzorku. Usporedbom i analizom ramanskih spektara ofsetnih tiskarskih boja različitih proizvođača (Tablica 3.) ustanovljeno je da su svi ramanski spektri istovjetni te ne postoji mogućnost diskriminacije među njima na temelju pozicija karakterističnih ramanskih vrpca (Slika 38.).



Slika 38. Ramanski spektri žutih ofsetnih tiskarskih bojila 2,3,4,8,11,12,13,14,15 i 17

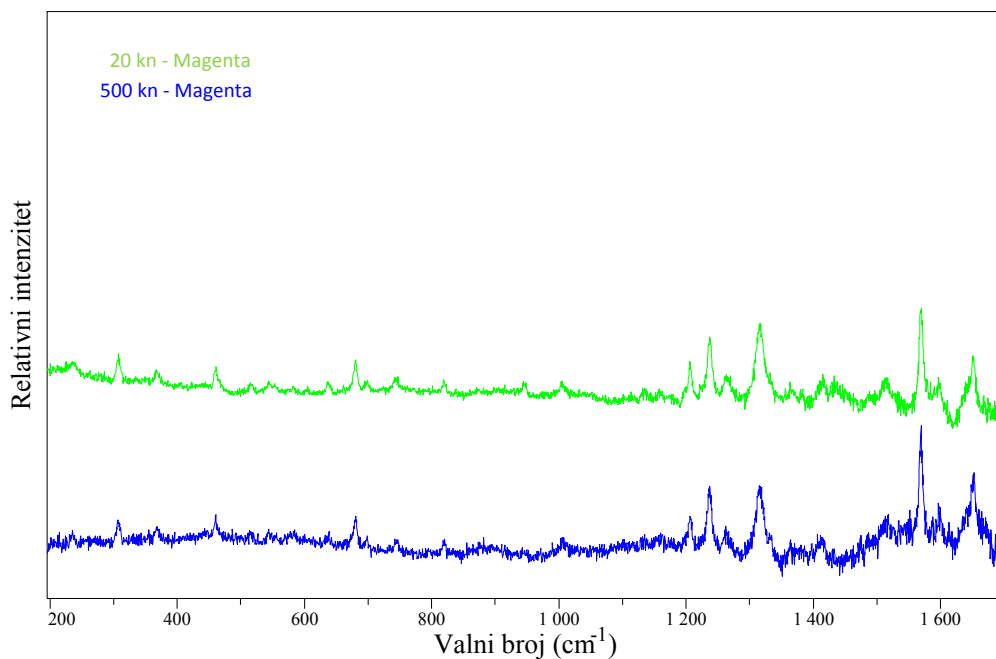
4.1.6. Analiza krivotvorenih novčanica Ramanovom spektroskopijom

Sukladno metodologiji ispitivanja uzoraka tonera ispisanih na papiru provedena je analiza krivotvorenih novčanica od 20 i 500 kuna, indikativa HRHRK0020 L-228 i HRHRK0500 L-185 koje su registrirane u Nacionalnom centru za analizu novčanica Hrvatske narodne banke i za koje je na osnovu vještačenja optičkim metodama zaključeno da posjeduju istovjetne karakteristike te posljedično tome potječu iz istog izvora. Kao što je i bilo za očekivati, uzimajući u obzir rezultate istraživanja provedenih na uzorcima tonera, usporedbom ramanskih spektara plavozelenih tonera snimljenih na objema krivotvorinama zaključeno je da su identični (Slika 39.)

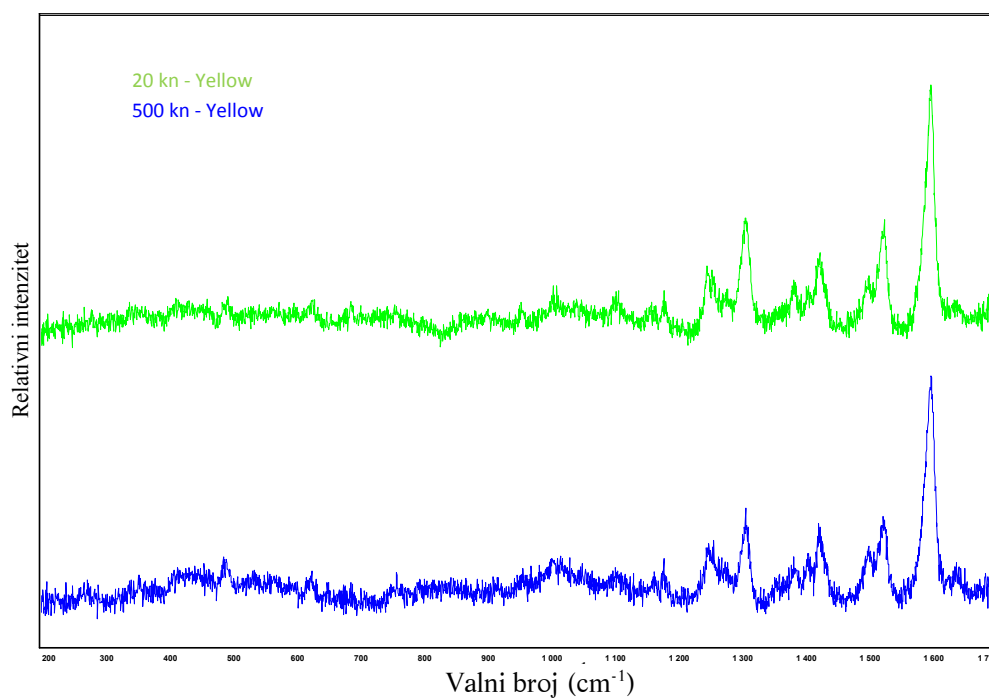


Slika 39. Usporedba plavozelenih tonera na krivotvorinama od 20 i 500 kn

Usporedba ramanskih spektara purpurnih i žutih tonera također je pokazala podudarnost u pozicijama ramanskih vrpci u spektrima snimljenim na uzorcima krivotvorenih novčanica od 20 i 500 kuna (Slike 40. i 41.).



Slika 40. Usporedba purpurnih tonera na krivotvorinama od 20 i 500 kn



Slika 41. Usporedba žutih tonera na krivotvorinama od 20 i 500 kn

Na osnovu analize i usporedbe ramanskih spektara plavozelenih, purpurnih i žutih tonera na obje krivotvorene novčanice zaključeno je da uzorci tonera sa obje krivotvorine posjeduju identične ramanske spektre što dovodi do zaključka da je vrlo vjerojatno da krivotvorine dolaze iz istog izvora.

4.2. Rezultati analize uzoraka EDXRF metodom

Energetsko disperzivnom fluorescencijom rendgenskih zraka mjereni su elementi Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, W i Pb u uzorcima različitih papira i procesnih boja (plavozelene, purpurne, žute i crne) koje su na tim papirima ispisane tonerom, *inkjet* tintom ili otisnute ofsetnom tiskarskom bojom. Prvo su napravljene preliminarne EDXRF analize papira različitih proizvođača provođenjem jednog mjerenja na svakom uzorku papira da bi se utvrdilo da li se sastav papira razlikuje s obzirom na uredske i ofsetne papire i s obzirom na proizvođača. BG-PCA metodom je utvrđeno da nema statistički značajnih razlika između grupe ofsetnih i uredskih papira kao niti između različitih proizvođača. Međutim, neki primjerci iz podgrupa tipova papira unutar skupina istog proizvođača izgledali su slično, dok su se iz istih podgrupa drugi izdvajali navodeći na zaključak o različitom kemijskom sastavu. Između ukupno 40 analiziranih papira samo su dva para papira nađena sličnog sastava, a da pritom pripadaju različitim proizvođačima. Jedan par nađen je među uredskim papirima, a jedan je spojio različitog proizvođača uredskih i ofsetnih papira. Slični papiri ipak se mogu statistički značajno razlikovati ako se napravi više mjerenja za isti papir i tako nastala grupa rezultata usporedi nekom statističkom metodom, npr. BG-PCA, s drugom grupom rezultata nastalih mjerenjem drugog papira. Takva analiza je napravljena za 18 ofsetnih papira nepoznatog proizvođača, koji su nasumično prikupljeni na različitim grafičkim sajmovima. Za razliku od prethodno analiziranih papira, ovi papiri su sadržavali ispisane uzorke ofsetnih tiskarskih bojila poznatih naziva i proizvođača, pa su ujedno napravljene i analize različitih ofsetnih tiskarskih bojila. U pravilu jedan papir je snimljen pet puta (neotisnuti papir i te polja kontrolnog klina reproducirana u plavozelеноj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji). Pokazalo se da se svih 18 ofsetnih papira međusobno statistički značajno razlikuju prema elementarnom sastavu papira s obzirom na elemente Ca, Ti, Fe, Br i Sr, međutim ofsetna tiskarska bojila se nisu mogla razlikovati osim plavozelene prema sadržaju bakra.

4.2.1. Analiza uredskih papira

Diskriminacija uzoraka papira temelji se na usporedbi udjela koje kemijski elementi kalcij (Ca), stroncij (Sr), željezo (Fe), brom (Br) i titan (Ti) imaju u uzorcima jer su ti elementi prisutni u svim vrstama papira analiziranim u ovom istraživanju. EDXRF metodom obavljena je analiza uzoraka dvadeset vrsta uredskih papira od deset različitih proizvođača (Tablica 4). Usporedba rezultata mjerenja prema prije opisanoj metodologiji pokazala je da se

uredski papiri različitih proizvođača mogu temeljem jednog mjerenja razlikovati u 85 % slučajeva (Tablica 7.).

Tablica 7. Grupiranje uredskih papira prema vrijednosti omjera kemijskih elemenata

Naziv Uzorka	Ca:Sr	Ca:Fe	Ca:Br	Ca:Ti	Naziv Papira
UP1	1397,7	169,2	3946,5	0,0	Extra Matt
UP2	5097,2	989,7	0,0	0,0	Extra Pure
UP3	4296,7	1429,0	32063,0	0,0	Navigator Universal
UP4	3990,2	1693,7	0,0	0,0	Navigator Presentation
UP5	1170,8	26,5	0,0	207,8	Navigator Ink Jet
UP6	3667,8	1887,0	0,0	0,0	Conqueror Navigatori
UP7	6106,6	0,0	8908,5	0,0	All Purpose Office Paper
UP8	4758,8	0,0	0,0	0,0	NaNo Premium
UP9	5440,3	0,0	0,0	0,0	Maestro Standard
UP10	6337,1	829,3	26839,6	0,0	Cro Copy
UP11	3374,6	0,0	4805,3	0,0	Office Paper
UP12	2901,2	0,0	6222,5	0,0	Office Paper
UP13	4855,5	1621,8	14943,5	0,0	Smart Copy
UP14	385,8	1364,7	25303,9	0,0	Inacopia Elite
UP15	32,6	0,4	0,0	4,4	Specijalni risalni papir
UP16	7799,8	1545,3	0,0	0,0	Rey Success
UP17	5197,0	0,0	15692,8	0,0	Rey Adagio
UP18	4463,6	601,8	2638,5	0,0	White Office Paper
UP19	3973,9	0,0	7012,8	0,0	IBM Document Pro Paper
UP20	4798,1	1105,2	16663,5	0,0	Maestro Extra

Od ukupno dvadeset uzoraka uredskih papira, četiri uzorka izgledaju vrlo slično, od toga 2 pripadaju istom proizvođaču (UP11 i UP12), 2 različitim proizvođačima (UP13 i UP20), a jedan (UP3) je sličan s ofset papirom (OP18) iz Tablice 8.

4.2.2. Analiza ofsetnih papira

Nadalje, EDXRF metodom obavljena je analiza uzoraka dvadeset vrsta ofsetnih papira od tri različita proizvođača (Tablica 8.). Usporedbom rezultata mjerenja pokazalo se da čak pet grupa papira izgledaju slično, međutim samo jedan par je spojio dva različita proizvođača, dok je jedan uzorak nađen sličan s uredskim papirima istog proizvođača.

Tablica 8. Grupiranje ofsetnih papira prema vrijednosti omjera kemijskih elemenata

Naziv Uzorka	Ca:Sr	Ca:Fe	Ca:Br	Ca:Ti	Naziv Papira
OP1	670,6	1754,2	5925,0	0,0	Munken Print White 15
OP2	689,2	1088,9	2622,4	0,0	Munken Print White 18

OP3	653,0	1214,6	8175,3	0,0	Munken Print White 20
OP4	657,2	1156,1	16392,2	0,0	Munken Print Cream 15
OP5	722,5	1658,4	13023,1	0,0	Munken Print Cream 18
OP6	658,1	1217,4	0,0	0,0	Munken Print Cream 20
OP7	562,4	1217,5	15355,6	0,0	Munken Lynx
OP8	635,0	1852,2	5582,9	0,0	Munken Polar
OP9	576,4	1543,7	13296,0	0,0	Munken Pure
OP10	2954,9	0,0	0,0	0,0	Pamo Classic 15
OP11	3293,5	0,0	0,0	0,0	Pamo Classic 17,5
OP12	3836,3	391,4	0,0	0,0	Pamo Classic 20
OP13	2903,2	101,1	0,0	71,0	Pamo Art 15
OP14	3231,0	0,0	0,0	0,0	Pamo Art 18
OP15	2983,6	0,0	0,0	0,0	Pamo Art 20
OP16	5582,6	1478,0	13728,7	0,0	Maestro Print
OP17	948,9	1331,4	0,0	0,0	Maxioffset
OP18	4425,6	1048,3	29008,4	0,0	Soporset Premium Offset
OP19	4537,0	1685,6	0,0	0,0	Soporset Premium Pre-Print
OP20	0,0	112,0	491,3	0,0	IQ Print

Od ukupno dvadeset uzoraka ofsetnih papira, dvanaest uzoraka može se grupirati u tri skupine, uzorci OP1, OP2, OP3 i OP8 u prvu skupinu (Munken Print White i Polar), OP4, OP5, OP7 i OP9 u drugu skupinu (Munken Print Cream, Munken Lynx i Munken Pure) te OP10, OP11, OP14 i OP15 u treću. Uzorak OP16 pokazao se sličan uzorcima uredskih papira UP13 i UP20 iz Tablice 7, a uzorak OP18 istovjetnim uzorku uredskog papira UP3 iz Tablice 7.

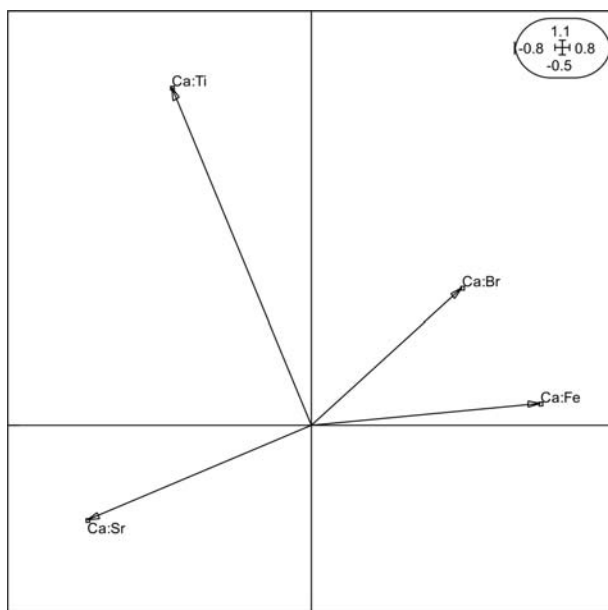
Dodatno, EDXRF metodom obavljena je analiza uzoraka osamnaest različitih ofsetnih papira na kojima su ispisani uzorci ofsetnih tiskarskih bojila poznatih naziva i proizvođača (Tablica 3.) na način da je izvršeno pet mjerenja za svaki uzorak, po jedno mjerenje na neotisnutom području papira uzorka i na svakom od reproduciranih elemenata u plavozelenoj, purpurnoj, žutoj i crnoj boji kako bi se analizirao utjecaj ofsetnog tiskarskog bojila na konačan rezultat mjerenja te homogenost uzoraka papira. Nakon odbacivanja analiza koje su pokazivale odstupajuće vrijednosti (zbog analitičke pogreške ili kontaminacije uzorka), ukupno osamdeset rezultata mjerenja obrađeno je prije opisanom metodologijom uključujući i statističku analizu dobivenih vrijednosti BG-PCA metodom (Tablica 9.), u svrhu utvrđivanja istovjetnosti ili različitosti uzoraka.

Statistička obrada podataka dobivenih EDXRF analizom pokazala je da su se podatci prema vrijednostima omjera Ca:Sr, Ca:Fe, Ca:Br i Ca:Ti grupirali sukladno pripadnosti pojedinom papiru (Slike 42. i 43.).

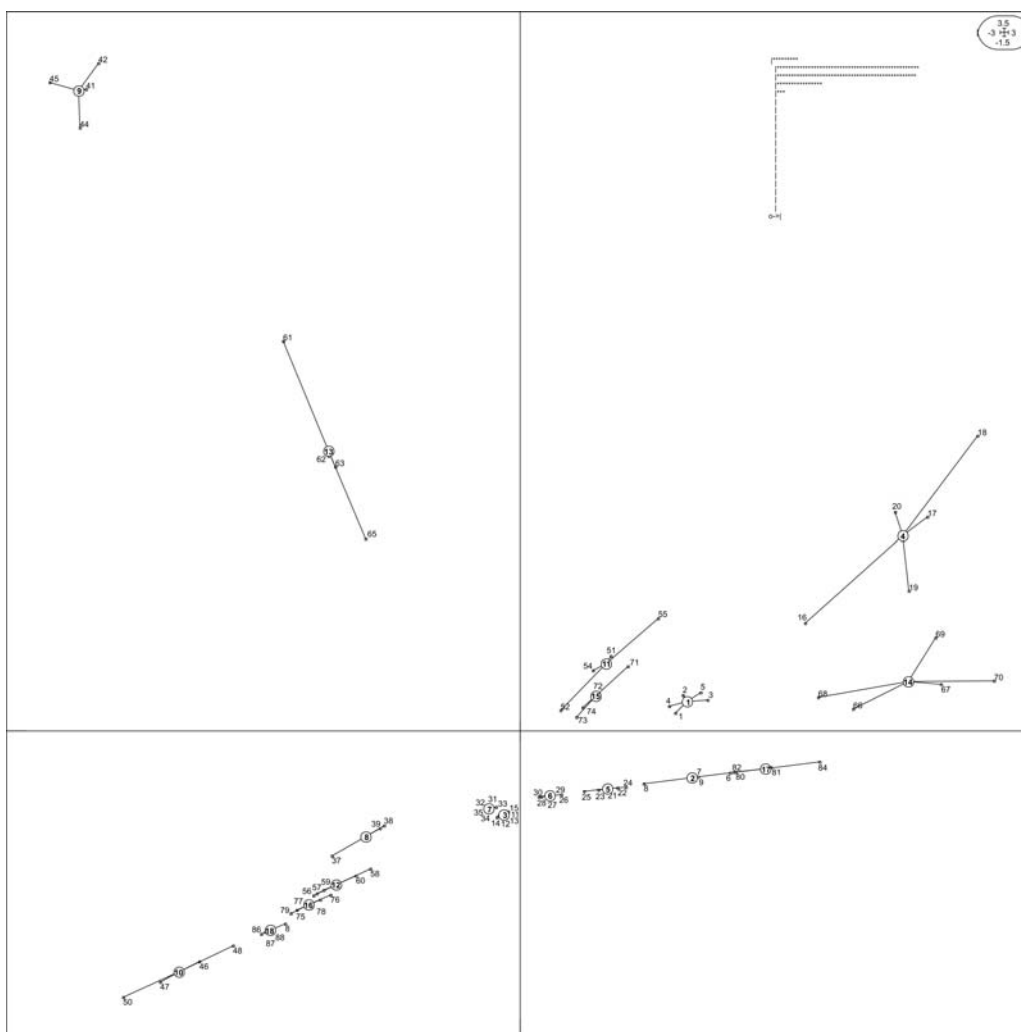
Tablica 9. Uzorci ofsetnih papira s vrijednostima kemijskih elemenata

Naziv Uzorka	Mjesto Snimanja	Oznaka Uzorka	Ca:Sr	Ca:Fe	Ca:Br	Ca:Ti	Grupe
OFFSET 1	P	OF01-P	344,1	1067,5	7328,0	0,0	1
OFFSET 1	C	OF01-C	342,5	996,9	9162,7	0,0	1
OFFSET 1	M	OF01-M	344,1	1242,0	8369,8	0,0	1
OFFSET 1	Y	OF01-Y	328,2	958,7	8103,6	0,0	1
OFFSET 1	K	OF01-K	347,9	1129,9	9259,0	0,0	1
OFFSET 2	P	OF02-P	344,7	2011,9	0,0	0,0	2
OFFSET 2	C	OF02-C	348,0	1736,0	0,0	0,0	2
OFFSET 2	M	OF02-M	354,3	1348,4	0,0	0,0	2
OFFSET 2	Y	OF02-Y	364,4	1771,2	0,0	0,0	2
OFFSET 3	P	OF03-P	896,9	544,5	0,0	0,0	3
OFFSET 3	C	OF03-C	985,3	513,3	0,0	0,0	3
OFFSET 3	M	OF03-M	1055,9	609,9	0,0	0,0	3
OFFSET 3	Y	OF03-Y	1085,7	540,3	0,0	0,0	3
OFFSET 3	K	OF03-K	943,7	560,9	0,0	0,0	3
OFFSET 4	P	OF04-P	381,6	1495,8	15662,3	0,0	4
OFFSET 4	C	OF04-C	389,8	1729,2	25698,3	0,0	4
OFFSET 4	M	OF04-M	374,8	1528,7	33918,8	0,0	4
OFFSET 4	Y	OF04-Y	376,0	2138,8	17814,2	0,0	4
OFFSET 4	K	OF04-K	379,8	1412,0	26611,8	0,0	4
OFFSET 5	P	OF05-P	382,0	1101,5	0,0	0,0	5
OFFSET 5	C	OF05-C	396,5	1166,0	0,0	0,0	5
OFFSET 5	M	OF05-M	389,0	1014,4	0,0	0,0	5
OFFSET 5	Y	OF05-Y	408,6	1234,8	0,0	0,0	5
OFFSET 5	K	OF05-K	389,8	902,7	0,0	0,0	5
OFFSET 6	P	OF06-P	405,3	738,1	0,0	0,0	6
OFFSET 6	C	OF06-C	389,5	665,4	0,0	0,0	6
OFFSET 6	M	OF06-M	409,3	587,8	0,0	0,0	6
OFFSET 6	Y	OF06-Y	374,7	648,4	0,0	0,0	6
OFFSET 6	K	OF06-K	385,1	555,1	0,0	0,0	6
OFFSET 7	P	OF07-P	637,9	278,9	0,0	0,0	7
OFFSET 7	C	OF07-C	675,2	267,0	0,0	0,0	7
OFFSET 7	M	OF07-M	621,5	330,5	0,0	0,0	7
OFFSET 7	Y	OF07-Y	643,8	270,9	0,0	0,0	7
OFFSET 7	K	OF07-K	631,1	256,7	0,0	0,0	7
OFFSET 8	C	OF08-C	3770,8	137,9	4629,2	0,0	8
OFFSET 8	M	OF08-M	3022,9	150,8	5393,8	0,0	8
OFFSET 8	Y	OF08-Y	3059,6	147,3	5260,9	0,0	8
OFFSET 9	P	OF09-P	2775,5	191,8	0,0	814,6	9

OFFSET 9	C	OF09-C	2473,4	196,5	0,0	832,8	9
OFFSET 9	Y	OF09-Y	3056,3	189,6	0,0	783,3	9
OFFSET 9	K	OF09-K	3293,0	196,4	0,0	837,9	9
OFFSET 10	P	OF10-P	5888,0	380,1	0,0	0,0	10
OFFSET 10	C	OF10-C	6601,6	397,1	0,0	0,0	10
OFFSET 10	M	OF10-M	5368,6	413,6	0,0	0,0	10
OFFSET 10	K	OF10-K	7073,8	323,4	0,0	0,0	10
OFFSET 11	P	OF11-P	2185,3	562,0	19024,8	0,0	11
OFFSET 11	C	OF11-C	2461,7	619,1	14438,5	0,0	11
OFFSET 11	Y	OF11-Y	2298,9	548,9	17961,2	0,0	11
OFFSET 11	K	OF11-K	2133,6	660,0	22458,5	0,0	11
OFFSET 12	P	OF12-P	3570,4	232,5	0,0	0,0	12
OFFSET 12	C	OF12-C	3485,5	223,1	0,0	0,0	12
OFFSET 12	M	OF12-M	2678,1	275,4	0,0	0,0	12
OFFSET 12	Y	OF12-Y	3377,8	227,7	0,0	0,0	12
OFFSET 12	K	OF12-K	2898,9	260,0	0,0	0,0	12
OFFSET 13	P	OF13-P	2685,9	264,7	7501,3	469,1	13
OFFSET 13	C	OF13-C	2116,0	298,5	4581,9	362,8	13
OFFSET 13	M	OF13-M	2379,6	252,6	6718,8	337,9	13
OFFSET 13	K	OF13-K	2459,0	250,4	7578,2	256,2	13
OFFSET 14	P	OF14-P	536,4	2627,8	5895,9	0,0	14
OFFSET 14	C	OF14-C	552,9	3192,0	7554,4	0,0	14
OFFSET 14	M	OF14-M	535,1	2233,5	7625,7	0,0	14
OFFSET 14	Y	OF14-Y	531,7	2775,6	12714,7	0,0	14
OFFSET 14	K	OF14-K	535,6	3618,8	7168,5	0,0	14
OFFSET 15	P	OF15-P	740,2	400,6	14090,1	0,0	15
OFFSET 15	C	OF15-C	782,1	348,3	11680,1	0,0	15
OFFSET 15	M	OF15-M	840,5	378,3	9451,9	0,0	15
OFFSET 15	Y	OF15-Y	767,3	332,9	10253,1	0,0	15
OFFSET 15	K	OF15-K	4119,0	347,5	0,0	0,0	16
OFFSET 16	P	OF16-P	3627,6	391,7	0,0	0,0	16
OFFSET 16	C	OF16-C	4015,9	368,4	0,0	0,0	16
OFFSET 16	M	OF16-M	3782,4	380,5	0,0	0,0	16
OFFSET 16	Y	OF16-Y	4234,6	354,0	0,0	0,0	16
OFFSET 16	K	OF16-K	332,6	2033,4	0,0	0,0	17
OFFSET 17	P	OF17-P	317,7	2314,3	0,0	0,0	17
OFFSET 17	C	OF17-C	349,8	2056,5	0,0	0,0	17
OFFSET 17	Y	OF17-Y	333,4	2693,0	0,0	0,0	17
OFFSET 18	P	OF18-P	4997,0	461,2	0,0	0,0	18
OFFSET 18	C	OF18-C	4940,2	468,9	0,0	0,0	18
OFFSET 18	M	OF18-M	4832,2	442,7	0,0	0,0	18
OFFSET 18	Y	OF18-Y	4677,9	505,3	0,0	0,0	18



Slika 42. Odnos varijabli BG-PCA analize uzoraka ofsetnih papira



Slika 43. BG-PCA analiza uzoraka ofsetnih papira

Slika 42. prikazuje varijable statističke analize koje su u ovom slučaju omjeri odabranih kemijskih elemenata. Na slici 43. vidljiva je grupacija izvršenih mjerenja za pojedine uzorke papira. U gornjem desnom kutu Slike 43. prikazan je histogram koji ukazuje na statističku značajnost ove analize što je preduvjet koji treba biti ispunjen da bi se analiza uopće mogla izvršiti. Ovakav rezultat diskriminantne analize pokazuje da je EDXRF metoda primjenjiva za analizu i definiranje istovjetnosti ili različitosti dvaju ili više uzoraka papira na osnovu omjera kemijskih elemenata u sastavu papira Ca:Sr, Ca:Fe, Ca:Br i Ca:Ti. Od ukupno devedeset mjerenja deset je proglašeno nevaljanima budući da su u velikoj mjeri odstupali od preostala četiri mjerenja prikupljena na istom uzorku papira te su na taj način ušli u kategoriju statističke pogreške. Na osnovu toga zaključeno je da bi prilikom analize uzoraka papira u praktičnim slučajevima primjene EDXRF metode u svrhu forenzične analize uzoraka papira odnosno krivotvorenih novčanica trebalo napraviti više mjerenja istog uzorka kako bi se izbjegle pogreške ovakve vrste.

4.2.3. Analiza tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila

Analizom elemenata grafičke reprodukcije u plavozelenoj, žutoj, purpurnoj i crnoj boji na uzorcima ispisanim tonerom (toner 1 i toner 7) i *inkjet* tintom (*inkjet* 3 i *inkjet* 7) kao i uzoraka otisnutim ofset tiskom (Tablica 3.) na različitim uzorcima papira, identificirano je zajedničko svojstvo plavozelenih *inkjet* tinti, tonera i ofsetnih tiskarskih bojila da sadrže značajan udio bakra (Cu). Isto svojstvo primjećeno je i za pojedine crne *inkjet* tinte, ali ne i za crne tonere i crno ofsetno tiskarsko bojilo. Zaključeno je da bi se jedino na osnovu usporedbe količine bakra prisutnog u različitim uzorcima plavozelenih tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila mogli donijeti zaključci o istovjetnosti ili različitosti pojedinih uzoraka, ali bi pritom trebalo isključiti mogući doprinos bakra iz ofsetnih ili uredskih papira (koji može biti prisutan u tragovima) pa bi u takvim slučajevima informacija koja dolazi od tonera, tinte ili tiskarske boje mogla biti razlučena od informacije koja dolazi od papira kada bi se obavljala analiza ispisa ili otiska na papiru bez prethodne pripreme. Kolika bi bila uspješnost primjene takve vrste usporedbe različitih uzoraka plavozelenih tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila s obzirom na moguće variranje debljina nanosa tonera, tinti ili tiskarske boje, iz rezultata mjerenja obavljenih u okviru ovog istraživanja nije moglo biti zaključeno.

4.2.4. Analiza krivotvorenih novčanica EDXRF metodom

EDXRF metodom obavljena je analiza uzoraka 23 primjerka krivotvorenih novčanica iste valute i različitih apoeni za koje je osnovna tehnika reprodukcije ofset tisak. Na osnovu metoda analize koje se trenutno primjenjuju u postupku analize krivotvorenih novčanica između pojedinih primjeraka analiziranih krivotvorina ustanovljene su dvije vrste povezanosti. U Tablici 10. kolona *Indikativ* indicira povezanost među krivotvorinama prema osnovnim vizualnim karakteristikama dok kolona *Vrsta Povezanosti* indicira povezanost u grupe prema jednom od tri kriterija: potvrđenom zajedničkom izvoru, sumnje na zajednički izvor i tehničkim karakteristikama. U koloni *Vrsta Povezanosti* broj prije crtice indicira pripadnost grupi (1-5), a broj nakon crtice vrstu povezanosti: potvrđeni isti izvor (1), sumnja na isti izvor (2) i iste tehničke karakteristike (3).

Za svaku krivotvorenu novčanicu izvršena su dva mjerenja, jedno na neotisnutom području papira uzorka i jedno na motivu otisnutom u spotnoj plavoj boji. Budući da vrijednosti omjera promatranih elemenata Ca:Sr, Ca:Fe, Ca:Br i Ca:Ti promatrano za isti primjerak krivotvorine nisu međusobno odstupale, zaključeno je da nije potrebno obaviti i treće mjerenje kako bi se omogućila usporedba uzoraka. Ipak, kao standard preporučuje se napraviti što više mjerenja iste novčanice na nekoliko različitih mjesta (primjerice pet analiza).

Ukupno 46 rezultata mjerenja obrađeno je prije opisanom metodologijom uključujući i statističku analizu dobivenih vrijednosti BG-PCA metodom u svrhu utvrđivanja istovjetnosti ili različitosti uzoraka. Statistička obrada podataka dobivenih EDXRF analizom je podatke prema vrijednostima omjera Ca:Sr, Ca:Fe, Ca:Br i Ca:Ti grupirala u četrnaest skupina (Tablica 10., kolona *EDXRF Grupe*), dok je vizualnom identifikacijom određeno sedamnaest skupina. Svrstavanje u istu EDXRF grupu zapravo podrazumijeva istovjetne karakteristike papira na kojima su krivotvorine izrađene. Iz rezultata prikazanih u prethodnim poglavljima vidljivo je koliko je teško naći istovjetne uzorke papira. Stoga se s velikom vjerojatnošću može zaključiti da papiri istovjetnih karakteristika mogu ukazati na povezanost primjeraka krivotvorenih novčanica čak i kada se radi o različitim apoenima koji nemaju zajedničke osnovne vizualne karakteristike. Isto tako primjerci krivotvorenih novčanica koji posjeduju iste osnovne vizualne karakteristike, ali su tiskani na različitim vrstama papira mogu ukazivati na distribuciju istih tiskarskih matrica među različitim ilegalnim tiskarama krivotvorina.

Tablica 10. Uzorci krivotvorenih novčanica s vrijednostima kemijskih elemenata

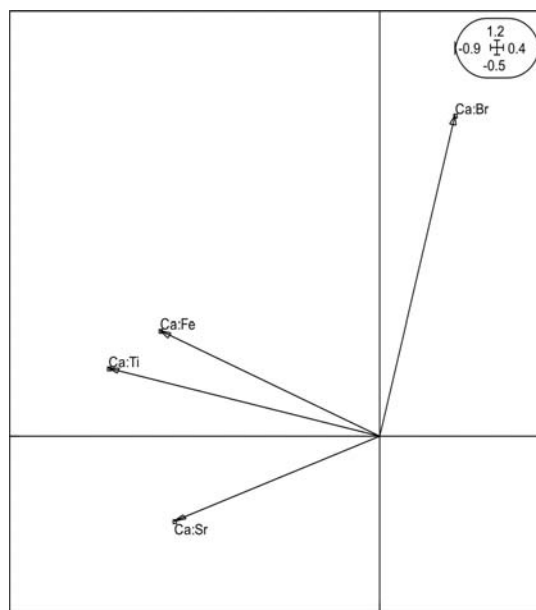
Redni Broj Krivotvorine	Ca:Sr	Ca:Fe	Ca:Br	Ca:Ti	Indikativ	Vrsta Povezanosti	EDXRF Grupe
1	6062,2	619,2	0,0	2,852	A	1-2	1
1	3567,7	1122,4	0,0	3,259	A	1-2	1
2	2004,3	1502,4	0,0	7,007	A	-	7
2	2231,4	1277,4	0,0	7,085	A	-	7
3	7315,7	385,7	0,0	1,007	A	-	2
3	5006,4	457,8	0,0	2,805	A	-	2
4	4761,8	908,7	0,0	3,609	A	2-1	1
4	4608,2	1081,1	0,0	3,394	A	2-1	1
4	4327,9	1677,7	0,0	3,817	A	2-1	1
5	5588,3	1977,9	0,0	2,685	B	-	1
5	5215,0	2379,9	0,0	2,821	B	-	1
6	472,2	23,9	0,0	0,096	C	3-1	12
6	569,4	24,2	0,0	0,127	C	3-1	12
7	0,0	34,5	0,0	0,119	C	3-1	3
7	0,0	23,9	0,0	0,090	C	3-1	3
8	0,0	11,0	0,0	0,134	D	3-1	3
8	0,0	6,9	0,0	0,131	D	3-1	3
9	369,4	631,9	9451,7	2,121	F	-	8
9	371,4	1330,9	7155,8	2,382	F	-	8
10	0,0	8,1	0,0	0,022	G	2-1	4
10	0,0	19,1	0,0	0,035	G	2-1	4
11	5536,0	484,5	0,0	1,789	G	-	6
11	4987,3	396,4	0,0	1,789	G	-	6
12	3708,3	46,0	0,0	0,000	H	-	5
12	3854,7	71,9	0,0	0,000	H	-	5
13	4433,8	284,3	0,0	1,779	I	-	6
13	4041,7	251,9	0,0	1,972	I	-	6
14	700,9	1111,4	0,0	2,118	J	1-2	10
14	720,7	913,6	0,0	3,469	J	1-2	10
15	3480,4	266,8	0,0	5,444	K	4-2	14
15	3163,7	247,5	0,0	5,328	K	4-2	14
16	5690,5	1094,0	0,0	6,506	L	1-3	7
16	4908,2	1056,7	0,0	9,600	L	1-3	7
17	4377,2	1444,4	0,0	3,154	M	-	1
17	4310,9	1689,3	0,0	3,491	M	-	1
18	4113,0	538,6	0,0	3,335	N	-	2
18	4777,8	429,5	0,0	3,599	N	-	2
19	3981,0	391,4	8196,1	2,760	O	-	13
19	3516,2	380,0	8499,1	2,713	O	-	13

20	4469,6	165,8	0,0	1,609	O	-	11
20	5645,8	168,2	0,0	1,678	O	-	11
21	6003,9	437,8	0,0	3,170	P	-	2
21	5405,9	421,5	0,0	3,359	P	-	2
22	5478,5	0,0	0,0	5,393	S	5-3	9
22	2944,4	0,0	0,0	5,227	S	5-3	9
23	590,5	1204,9	0,0	4,211	T	5-3	10
23	616,8	1534,3	0,0	4,169	T	5-3	10

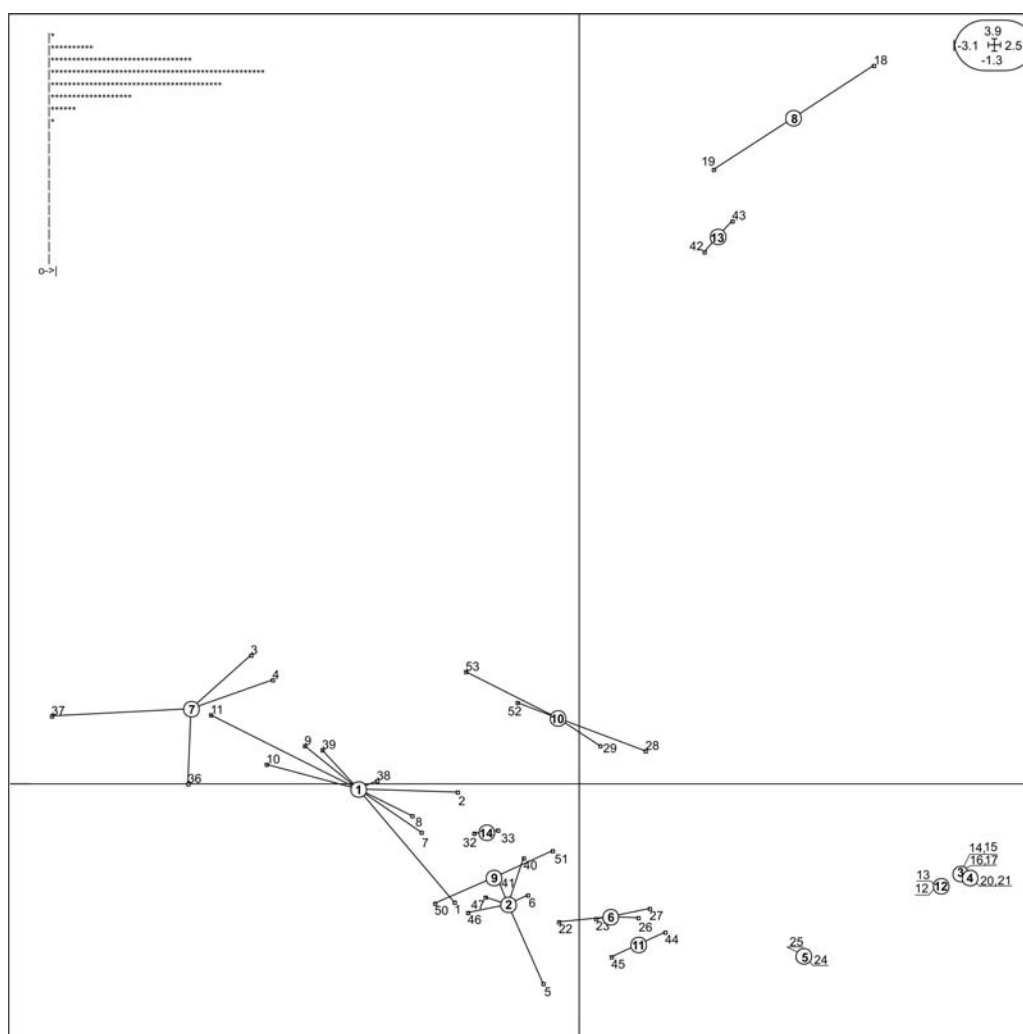
Iz rezultata BG-PCA analiza vidljivo je sljedeće:

- ✚ Krivotvorine Indikativa A, povezanosti 1-2 (sumnja na isti izvor) i 2-1 (potvrđen isti izvor), svrstane su u istu EDXRF skupinu 1 što je potvrda rezultata optičkih metoda analize krivotvorenih novčanica koje su djelomično izrađene različitim tiskarskim matricama na papiru istovjetnog kemijskog sastava
- ✚ Krivotvorine indikativa C međusobne povezanosti 3-1 (potvrđen isti izvor) svrstane u EDXRF skupine 3 i 12 indiciraju na tisak krivotvorina na papirima različitog kemijskog sastava od strane istog odnosno iste skupine krivotvoritelja (ili distribuiranje istih matrica među različitim krivotvoriteljima te otiskivanje krivotvorenih novčanica istima). Isto vrijedi i za EDXRF grupe 4 i 6 odnosno 11 i 13.
- ✚ Indikativi S i T se preko vrste povezanosti 5-3 svrstavaju u EDXRF skupine 9 i 10 što indicira tisak krivotvorina na papirima različitog kemijskog sastava od strane istog odnosno iste skupine krivotvoritelja (ili distribuiranje istih matrica među različitim krivotvoriteljima te otiskivanje krivotvorenih novčanica istima)
- ✚ Indikativi C i D, povezani vrstom povezanosti 3-1, svrstani su u istu EDXRF skupinu 3, što potvrđuje rezultate provedenih policijskih istraga koje su potvrdile zajednički izvor primjercima krivotvorenih novčanica ovih dvaju indikativa

Na osnovu rezultata provedene analize krivotvorenih primjeraka smatra se da bi EDXRF analiza bila izvrsna dodatna metoda analize krivotvorenih novčanica uz postojeće vizualne metode koje se već primjenjuju.



Slika 44. Odnos varijabli BG-PCA analize uzoraka krivotvorenih novčanica



Slika 45. BG-PCA analiza uzoraka krivotvorenih novčanica

5. RASPRAVA

Imajući na umu početnu ideju i svrhu ovog istraživanja te mogućnost konačne primjene istraživanih metoda u analizi krivotvorenih novčanica, potrebno je naglasiti da je osnovni cilj primjene, bilo Ramanove spektroskopije ili EDXRF metode u forenzičnoj analizi krivotvorenih novčanica, ustanoviti, potvrditi ili opovrgnuti međusobnu istovjetnost ili različitost dvaju uzoraka tonera, *inkjet* tinte, tiskarske boje ili papira. Zato u fokusu interesa ovog istraživanja nije utvrditi fizičke ili kemijske karakteristike ispitivanih uzoraka već njihov međuodnos ne uzimajući u obzir njihove vizualne karakteristike koje bi se mogle proučavati primjenom uobičajenih metoda analize grafičkih materijala i reprodukcija.

5.1. Rasprava o rezultatima analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom

5.1.1. Papiri

Iako ne postoje objavljena znanstvena istraživanja kojima je osnovni cilj usporedba ramanskih spektara papira, takve se informacije spominju kao sporedne u nekoliko publikacija [7, 9, 10, 12] u kojima je postojanje papira koji imaju karakterističan ramanski spektar registrirano, ali nije bilo u fokusu interesa. Ipak, Mazzella sa suradnicima objavljuje rad u kojemu je primjenom lasera od 785 nm za pobuđenje ramanskog raspršenja analiziran 31 uzorak različitih vrsta uredskih papira, pri čemu su uzorci pokazali vrlo sličan ramanski spektar [9]. Nedugo nakon što su spoznaje istraživanja na kojima se temelji jedan od znanstvenih doprinosa ove disertacije, o utjecaju ramanskog spektra papira na ramanski spektar tonera ispisanog na tom papiru, usmeno izložene javnosti na konferenciji International Association of Forensic Sciences 2011, Heudt sa suradnicima u siječnju 2012. objavljuje studiju u čijem se zaključku upućuje na obaveznu analizu ramanskog spektra papira radi mogućeg utjecaja na konačni spektar tinte [10]. Zoran prikaz utjecaja ramanskog spektra papira na ramanski spektar tonera ispisanog na tom papiru, kao jedan od rezultata ovog doktorskog istraživanja objavljen je krajem iste godine [13].

U ovom istraživanju Ramanovom spektroskopijom analizirano je 20 vrsta uredskih papira od 10 različitih proizvođača i 20 vrsta ofsetnih papira od tri različita proizvođača. Za snimanje uzoraka primjenjene su dvije vrste pobudnog zračenja valnih duljina 514.5 nm i 784.3 nm. Primjenom pobudnog zračenja od 784.3 nm uredski papiri diskriminirani su pet skupina. Primjenom istog izvora pobude ofsetni papiri su prema položajima karakterističnih ramanskih

vrpci diskriminirani također u pet skupina. Bez obzira na valnu duljinu primjenjenog pobudnog zračenja uočeno je da uredski papiri, u usporedbi s ofsetnim papirima, imaju intenzivnije karakteristične ramanske spektre. Na osnovu rezultata analize papira možemo zaključiti da je pobudno zračenje od 784.3 nm učinkovitije u svrhu diskriminacije uzoraka kako ofsetnih tako i uredskih papira. Prilikom analize nije uočeno da je svrstavanje uzoraka uredskih i ofsetnih papira u skupine prema karakterističnim položajima ramanskih vrpci povezano sa njihovom pripadnošću pojedinom proizvođaču, iako su preliminarna istraživanja četiriju uzoraka uredskih papira mogla navesti na upravo takav zaključak. Poteškoće prilikom snimanja kod pojedinih uzoraka uzrokovala je pojava fluorescencije koja je prikrila informaciju ramanskog raspršenja pa u tim slučajevima ramanske spektre nije bilo moguće snimiti ili nisu bili dovoljno dobre kvalitete za interpretaciju. Uzrok pojave fluorescencije osim već navedene komplementarne boje uzorka mogla bi biti optička bjelila koja se dodaju u masu papira prilikom njegove proizvodnje [10] međutim ne postoje istraživanja koja bi potkrijepila bilo koju od te dvije hipoteze. Pojava fluorescencije onemogućila je snimanje ramanskog spektra u osam od ukupno osamdeset mjerenja što bi značilo da je Ramanova spektroskopija uzoraka papira uspjela u 90 % slučajeva. U literaturi se navodi da se pojava fluorescencije može izbjeći primjenom pobudnog zračenja većih valnih duljina kao što je i ovo od 784 nm, što je eksperimentalnim mjerenjima papira provedenim u ovom istraživanju djelomično potvrđeno jer su ramanski spektri papira snimljeni pobudnim zračenjem od 784 nm bili kvalitetniji i pogodniji za međusobnu usporedbu, iako je uspješnost izvedbe snimanja spektara bila jednaka za obje valne duljine pobude.

Od ostalih metoda analize koje su istraživane u svrhu forenzične analize uzoraka papira u literaturi se navode rendgenska difrakcija i infracrvena spektroskopija [52], EDXRF metoda [21], LIBS [53] (engl. Laser Induced Breakdown Spectroscopy), ICPMS [21, 53, 54, 55] (engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) i IRMS [21] (engl. Isotope Ratio Mass Spectrometry), te DART-MS [56] (engl. Direct Analysis in Real Time Mass Spectroscopy). Uz iznimku infracrvene spektroskopije, EDXRF tehnike i rendgenske difrakcije, Ramanova spektroskopija pred navedenima ima prednost jer je nedestruktivna.

5.1.2. Toneri

Znanstveni radovi o primjeni Ramanove spektroskopije u analizi tonera u boji nisu brojni. U jednom od prvih istraživanja iz 2002. godine, Savioli je sa suradnicima istražio postoji li razlika u ramanskim spektrima tonera dobivenim Ramanovom spektroskopijom u odnosu na spektre dobivene površinski pojačanom rezonantnom Ramanovom spektroskopijom. Zaključeno je da među spektrima ne postoje razlike. Nadalje, uočena je mala razlika u ramanskim spektrima dobivenim za isti toner ispisan na različitim pisačima što je opravdano različitim temperaturama primijenjenim prilikom ispisa [7]. Da proces ispisa ipak ne utječe na izmjereni ramanski spektar pokazalo je jedno od novijih istraživanja u kojem je monokromatski izvor zračenja od 785 nm korišten za ramansku spektroskopiju 30 uzoraka žutog tonera. Ramanski spektri istog tonera, u praškastom stanju i ispisanog na papir, bili su jednaki [12] što je potvrđeno i ovim doktorskim istraživanjem, snimanjem tonera 4 (Kodak NexPress 2500) u praškastom obliku te njegovom usporedbom sa ramanskim spektrom uzorka tonera izmjerenog na papiru od kojega je prije toga oduzet karakteristični ramanski spektar papira. Usporedba je pokazala da su ramanski spektri tonera prije i nakon ispisa na papir jednaki. Nadalje, u prethodno spomenutom istraživanju [12] toneri iz dva različita spremnika iste oznake i istog proizvođača pokazali su identični ramanski spektar. Isto je zaključeno i u ovom istraživanju usporedbom ramanskih spektara tonera 6 i 12, koji su iz dva različita spremnika iste oznake i istog proizvođača, ispisani na različitim modelima pisača istog proizvođača, koji posjeduju karakteristične ramanske vrpce na identičnim pozicijama (Slike 28.,29. i 30.). Dodatno, u ovom istraživanju provedena Ramanova spektroskopija na 12 uzoraka plavozelenih, purpurnih i žutih tonera pobudnim zračenjem od 514.5 nm pokazala je da analizirani žuti toneri posjeduju bitno različit karakterističan ramanski spektar, pogotovo ako potječu od različitih proizvođača na kojoj se osnovi mogu međusobno razlikovati [13]. Uočeno je da su ramanski spektri svih plavozelenih tonera identični nevezano za činjenicu da li potječu od istog ili različitih proizvođača kao i za činjenicu da li su praškasti ili tekući. Usporedbom ramanskih spektara purpurnih tonera zaključeno je da su ramanski spektri purpurnih tonera različitih proizvođača različiti (Hewlett Packard toner 1/2; Kodak toner 4; Oce toner 5; OKI toneri 6/12,7,8) dok ramanovi spektri purpurnih tonera istog proizvođača mogu biti isti (OKI toneri 6/12; 8) ili minimalno različiti (OKI toner 7). Pojava fluorescencije onemogućila je snimanje ramanskih spektara dvaju žutih i četiriju purpurnih tonera dok je pobuda valne duljine 514.5 nm bila optimalna za snimanje plavozelenih tonera što znači da je

uspješnost Ramanove spektroskopije uzoraka plavozelenih tonera 100% dok je Ramanova spektroskopija purpurnih i žutih tonera uspjela u 66 % odnosno 83 % slučajeva. Snimanje uzoraka tekućih tonera zahtijevalo je fokusiranje laserske zrake dublje u papir budući da se takva vrsta tonera (kao i *inkjet* tinta) djelomično apsorbira u papir dok su uzorci praškastih tonera snimani na površini papira što je potvrdilo zaključke prije objavljenih istraživanja o interakciji tonera i tinti s tiskovnom podlogom [11].

U području forenzične znanosti, godinama su različite metode istraživane u svrhu pronalaska najprikladnije za određivanje karakteristika tonera. Najraniji radovi vezani su za analizu fotokopirnih tonera difuznom refleksijom (engl. Diffuse Reflectance, DR), mikroskopskom prigušenom totalnom refleksijom (engl. Attenuated Total Reflectance, ATR) infracrvenom spektroskopijom [57], koje slijedi istraživanje o mogućnostima diskriminacije fotokopirnih tonera pomoću FTIR-a (engl. Fourier Transform Infrared) [58-59]. Istraživane su i mikroskopska refleksija-apsorpcija infracrvene spektroskopije (R-A IR) u analizi polimernih smola prisutnih u suhom, crnom fotokopirnom toneru i toneru pisača [60] kao i skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. SEM) s energetsom disperzijom rendgenskog zračenja (engl. SEM-EDX) te masena spektroskopija [61]. Međutim, nedostatak je što su u svim ovim istraživanjima analizirani samo crni toneri. Destruktivne metode ovdje nisu navedene.

5.1.3. *Inkjet* tinte

U jednom od prvih istraživanja Rodger i suradnici ispitali su uzorke jednog seta plavozelene, purpurne, žute i crne tinte istog proizvođača pomoću pet različitih sustava za ispis na pet različitih papira. Ramanski spektri snimljeni su uporabom pobudnih zračenja od 514, 633 i 1064 nm. Spektri svih tonova tinte, snimljeni pobudom od 1064 nm, bili su bolje kvalitete uslijed smanjene fluorescencije, međutim nedostatak su bila duga vremena snimanja od 2 do 30 minuta. Snimanja iz navedenog istraživanja koja bi mogla biti primjenjiva u praktičnom postupku analize krivotvorenih novčanica su ona izvedena pobudnim zračenjima od 514 i 633 nm u trajanju od 10 s, međutim prilikom snimanja navedenim izvorima, s ciljem smanjenja fluorescencije uzoraka primijenjena je površinski pojačana rezonantna Ramanova spektroskopija, za izvođenje koje je nužno bilo pripremiti suspenziju te čekati oko 5 minuta da se ona osuši prije početka snimanja, što također ne bi bilo prikladno u analizi krivotvorenih novčanica zbog dugotrajnosti postupka i djelomične destrukcije uzorka. Osnovni je zaključak navedenog istraživanja da ne postoje razlike među ramanskim spektrima uzoraka ispisanih istim pisačem na različitim papirima u odnosu na ramanske spektre uzoraka ispisanih

različitim pisačima na istome papiru odnosno da proces ispisa ne utječe na rezultat analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom [8]. Slično, ali puno opsežnije istraživanje provedeno je na dvadesetdva različita uzorka tinte od pet različitih proizvođača. Uzorci su analizirani primjenom lasera od 785 nm. Ramanski spektri purpurne tinte diskriminirani su u jedanaest skupina, dok se spektri plavozelene boje nisu mogli međusobno razlikovati, a ramanski spektri za žutu tintu nisu uspješno snimljeni [9]. Nemogućnost snimanja ramanskih spektara žutih *inkjet* tinte djelomično je potvrđena ovim doktorskim istraživanjem budući da od dvanaest uzoraka četiri nisu uspješno snimljena. Međutim, nasuprot navedenom za uspješno snimljene uzorke ovim istraživanjem dokazana je mogućnost međusobne diskriminacije žutih *inkjet* tinte. Mogućnost snimanja žute tinte te razlikovanja plavozelenih *inkjet* tinte može se objasniti primjenom pobudnog zračenja valne duljine od 514.5 nm. U studiji uzoraka crne i primarnih boja suptraktivne sinteze (plavozelene, purpurne i žute) ispisanih na šest različitih vrsta papira sa deset različitih modela tintnih pisača, od 4 različita proizvođača, koju su proveli Heudt i suradnici, zaključeno je da razlike među ramanskim spektrima crnih tinte nisu dovoljne za njihovu međusobnu diskriminaciju. Istovjetno je zaključeno i u ovom istraživanju, s razlikom da je Ramanov efekt na svim uzorcima u navedenom istraživanju izazvan pobudnim zračenjem od 785 nm, dok je u ovoj disertaciji korištena pobuda od 514.5 nm. Heudt i suradnici purpurne su tinte diskriminirali u pet skupina, plavozelene u dvije, a žute u šest grupa što se u načelu podudara i sa rezultatima ovog dokorskog istraživanja, s tom razlikom da su uzorci plavozelene tinte u navedenom istraživanju dodatno analizirani pobudnim zračenjem od 532 nm, te su na osnovu toga na kraju diskriminirani u četiri skupine. U provedenim analizama autori tvrde kako papiri nisu imali utjecaj na konačne ramanske spektre tinte [10].

U ovom istraživanju Ramanovom spektroskopijom analizirano je deset različitih tinti plavozelenog, purpurnog i žutog tona od tri različita proizvođača. Ramanski spektri uzoraka plavozelenih *inkjet* tinte proizvođača Canon (tinte 1 i 3) pokazali su se istovjetnima. Međutim, između pojedinih tinti modela druge skupine pisača proizvođača Hewlett Packard uočljive su veće razlike u položaju pojedinih ramanskih vrpci pa se tako ramanski spektar plavozelene tinte pisača Photosmart Premium (tinta 4) i DesignJet 130 (tinta 9) razlikuju kako međusobno tako i od ostalih tinti ovog proizvođača koje su međusobno identične (tinte 5, 6 i 7), što zapravo znači da sedam uzoraka plavozelenih tinti možemo diferencirati u tri skupine. Prvu skupinu u tom slučaju čine uzorci tinte 1,5,6 i 7, a preostale dvije skupine imaju svaka po jednoga člana, tintu 4 i 9. Na žalost ramanski spektar tinte 8 nije pogodan za interpretaciju

budući da ne posjeduje karakteristične ramanske vrpce. Iz istog razloga te zbog pojave fluorescencije prilikom snimanja nije moguća usporedba spektara tinti 2 i 10. Iz navedenog zaključujemo da je uspješnost snimanja plavozelenih tinti kod analiziranih uzoraka bila 70 %. Usporedbom i analizom ramanskih spektara žutih *inkjet* tinti zaključeno je da su ramanski spektri uzoraka žutih tinti unutar skupine modela pisača istog proizvođača Canon (tinte 1, 2 i 3) slični, ali ne i istovjetni. Usporedbom i analizom ramanskih spektara žutih *inkjet* tinti unutar skupine pisača proizvođača Hewlett Packard (tinte 4,5,6,7 i 9) zaključeno je da sve tinte imaju identične položaje ramanskih vrpce osim tinte 9 koja je izuzetak u usporedbi s ostalima. Primjećena je također sličnost između tinte 3 i tinti 4,5,6,7 koje ipak nisu identične. Zaključujemo da je žute *inkjet* tinte iz ovog izbora uzoraka moguće diskriminirati u 4 skupine, tinte 1,3 i 9 svrstane su u skupine sa po jednim članom dok četvrtu skupinu čine tinte 2,4,5,6 i 7. Ramanski spektri za uzorke 8 i 10 nisu mogli biti snimljeni što znači da je uspješnost snimanja uzoraka žutih tinti 80%.

Osim nedestruktivne analize uzoraka *inkjet* tinti SEM-EDX metodom [55] u literaturi o forenzičnoj analizi *inkjet* tinti često je istraživana i primjena destruktivnih metoda analize, poimence tekućinske kromatografije (engl. Thin Layer Chromatography, TLC) [62], kapilarne elektroforeze (engl. *capillary electrophoresis*, CE) [63], laserske ablacije-spektroskopije masa (engl. laser ablation mass spectrometry, LA-MS) [64], laserske desorpcije-spektroskopije masa (engl. *laser desorption mass spectrometry*, LD-MS) [65] i sl.

5.1.4. Ofsetna tiskarska bojila

Radovi o analizi ofsetnih tiskarskih bojila Ramanovom spektroskopijom gotovo da i ne postoje, a pogotovo ne oni kojima je u cilju forenzična analiza ofsetnih bojila, što i nije iznenađujuće uzevši u obzir da su krivotvoreni dokumenti, iz područja analize kojih zapravo proizlaze forenzični znanstveni radovi, najčešće izrađeni nekim drugim tehnikama reprodukcije. Pregledom dosada objavljenih istraživanja, jedini znanstveni rad iz područja forenzike koji bi se eventualno mogao povezati s forenzičnom analizom ofsetnih tiskarskih bojila jest analiza autentičnosti dvaju sumnjivih pečata Ramanovom spektroskopijom, i to pobudnim zračenjima od 514, 633 i 785 nm. Boja kojom su otisnuti pečati uspoređivana je sa bojom na originalnom pečatu. Ramanski spektri pobudnog zračenja od 785 nm pokazali su sličnosti sumnjive i originalne boje što je bilo dovoljno za donošenje zaključka da su pečati autentični. Ramanski spektri pobudnog zračenja od 514 i 633 nm pokazali su određene razlike, no budući da one nisu bile ponovljive autori rada su ih pripisali prisutnosti nečistoća

organskog porijekla. Diskriminacija ovih boja omogućena je kombinacijom Ramanove spektroskopije, analizom u vidljivom i infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra te XRF-om [15]. U ovom znanstvenom istraživanju Ramanovom spektroskopijom analizirano je osamnaest uzoraka ofsetnih tiskarskih bojila, na način da su odvojeno analizirane žuta, purpurna i plavozelena boja. U slučajevima kada je ramanski spektar papira utjecao na ramanski spektar boje on je oduzet od konačnog spektra boje snimljenog na papiru. Usporedbom i analizom ramanskih spektara osamnaest plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila različitih proizvođača ustanovljeno je da su svi ramanski spektri istovjetni te ne postoji mogućnost diskriminacije među njima na temelju pozicija karakterističnih ramanskih vrpci. Isti zaključak donesen je i za uzorke žutih ofsetnih tiskarskih bojila što bi značilo da diskriminacija među uzorcima plavozelenih kao ni žutih ofsetnih tiskarskih bojila, koji su prikupljeni u svrhu ovog istraživanja, nije moguća. Prilikom snimanja uzoraka ofsetnih bojila 9 i 18 žutog tona opažena je vrlo intenzivna fluorescencija pa snimanje nije bilo moguće provesti.

Kao što je spomenuto u poglavlju *Rezultati*, snimanje uzoraka purpurnih ofsetnih tiskarskih bojila na uzorcima nepoznatih ofsetnih papira nije bilo moguće zbog fluorescencije velikog intenziteta.

5.2. Rasprava o rezultatima analize uzoraka EDXRF metodom

5.2.1. Papiri

U ovom istraživanju EDXRF metodom analizirano je 20 vrsta uredskih papira od 10 različitih proizvođača i 20 vrsta ofsetnih papira od tri različita proizvođača. Na osnovu rezultata analize uzoraka papira EDXRF metodom zaključeno je da je ova metoda prikladna za diskriminiranje uzoraka papira pod uvjetom da oni imaju različit kemijski sastav. Prilikom analize uredskih i ofsetnih papira uočeno je da svrstavanje uzoraka u skupine prema omjerima analiziranih elemenata (Ca/Sr, Ca/Ti, Ca/Fe, Ca/Br) može i ne mora biti povezano s njihovom pripadnošću pojedinom proizvođaču. Tako su unutar skupine petnaest uzoraka ofsetnih papira proizvođača *Arctic Paper* uzorci grupirani po sličnosti u tri skupine od po četiri člana, dok su se kod uredskih papira *Office Paper* grupirali u posebnu skupinu. Također, uzorak ofsetnog papira OP16 pokazao se sličnim uzorku uredskog papira UP20, a oba uzorka potječu od istog proizvođača *Mondi Group*. Treba napomenuti da se u svim slučajevima radi o različitim papirima različitih svojstava iako dolaze od istih proizvođača. Kako sličnost ne mora značiti i

istovjetnost, da bi se uzorci papira određene podgrupe unutar istog proizvođača mogli jasnije razlikovati međusobno, potrebno je napraviti više od jednog mjerenja. Isto vrijedi i za papire koji su sličnog sastava, a pripadaju različitim proizvođačima. Nađena su dva takva para na 40 uzoraka.

Rezultati analize uredskih i ofsetnih papira EDXRF metodom u okviru ovog istraživanja potvrdili su rezultate prethodno objavljenog jedinog znanstvenog rada koji se bavi forenzičnom analizom dvadesetpet uzoraka višenamjenskih uredskih papira u kojem je zaključeno je da je primjena energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka dobra metoda za razlikovanje navedenih uzoraka u kombinaciji sa drugim metodama (u navedenom slučaju LA–ICP–MS i IRMS) analize dokumenata [21].

Nadalje, na osnovu rezultata analize uzoraka osamnaest različitih ofsetnih papira na kojima su ispisani uzorci ofsetnih tiskarskih bojila zaključeno je da je prilikom praktične primjene EDXRF metode u analizi krivotvorenih novčanica nužno imati na umu mogućnost pojave odstupajućih mjerenja, mjerenja neprikladnih za daljnju statističku analizu, koja su rezultat analitičke pogreške ili prisutnosti nečistoća. Stoga je papir, kako bi se izbjegle takve neželjene situacije, potrebno mjeriti na čim više različitih mjesta. Očekivani rezultat takvog načina obrade uzoraka bio bi povećanje uspješnosti međusobne diskriminacije uzoraka. Zbog velikog broja podataka koji se prikupljaju takvim načinom analize, metodologija obrade uzoraka nužno mora uključivati i primjenu određene statističke metode koja će omogućiti statističku obradu vrijednosti omjera Ca: Sr, Ca: Fe, Ca: Br i Ca: Ti i grupiranje uzoraka u skupine. Na osnovu analize rezultata mjerenja uzorci osamnaest ofsetnih papira diferencirani su u osamnaest skupina koje su odgovarale vrstama papira.

Analiza papira EDXRF metodom zbog svoje nedestruktivnosti posjeduje početnu prednost pred ostalim prije spomenutim metodama čija je primjena istraživana u literaturi o forenzičnoj analizi dokumenata.

5.2.2. Toneri, *inkjet* tinte i ofsetna tiskarska bojila

Iako postoje radovi objavljeni na temu forenzične analize tonera i to samo crnog tona [19, 20, 66] istraživanja na temu analize *inkjet* tinti ili ofsetnih tiskarskih bojila EDXRF metodom nisu objavljeni. U jednom od spomenutih radova analizirana su 162 uzorka crnih praškastih tonera iz 82 vrste spremnika od 21 proizvođača koji su pomoću EDXRF metode klasificirani u 28 skupina. U navedenom istraživanju uspješno je korištenjem navedene metode

(nadopunjene FTIR analizom) diskriminirano 90.8 % parova analiziranih uzoraka [19]. U sličnom, ali manje opsežnom istraživanju, devet uzoraka tonera analizirano je mikro metodom energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka [20]. Analizom rezultata mjerenja prikupljenih ovom metodom za plavozelene, purpurne, žute i crne procesne tonove na različitim uzorcima ispisanim tonerom, *inkjet* tintom kao i ofsetnim tiskom zaključeno je da nije moguća međusobna diskriminantna usporedba uzoraka iste vrste i istog tona zbog nemogućnosti razdvajanja informacije o kemijskom sastavu uzorka tonera, *inkjet* tinte ili ofsetne tiskarske boje od informacije o kemijskom sastavu uzorka papira. Takva analiza mogla bi biti moguća drugim tipovima EDXRF spektrometrije kao što je primjerice Grazing Emission X-ray Fluorescence Spectroscopy.

6. ZAKLJUČCI

Provedenom analizom uzoraka papira, tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila Ramanovom spektroskopijom zaključeno je sljedeće:

- ✚ Pojedini papiri posjeduju karakterističan ramanski spektar čije vrpce se opažaju u ramanskom spektru *inkjet* tinte, tonera ili ofsetnog tiskarskog bojila, snimljenom direktno na papiru bez prethodne pripreme. Zbog toga je važno navedeno uzeti u obzir prilikom primjene Ramanove spektroskopije u analizi krivotvorenih novčanica ili sumnjivih dokumenata. U slučajevima kada se opažaju ramanske vrpce spektra papira u izmjerenom ramanskom spektru uzorka, od ramanskog spektra uzorka nužno je oduzeti ramanski spektar papira uz pomoć programske podrške uređaja na kojem se Ramanova spektroskopija izvodi.
- ✚ Nakon što je oduzimanjem spektara anuliran utjecaj ramanskog spektra papira moguće je zasebno analizirati ramanski spektar tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila te ih uspoređivati sa ramanskim spektrima drugih tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila koji su obrađeni na isti način, bez obzira na karakteristike papira na kojima su ispisani.
- ✚ Ramanova spektroskopija pobudnim zračenjem od 784.3 nm učinkovitija je u svrhu diskriminacije uzoraka kako ofsetnih tako i uredskih papira, od Ramanove spektroskopije pobudnim zračenjem od 514.5 nm.
- ✚ Svrstavanje uzoraka uredskih i ofsetnih papira u skupine prema karakterističnim položajima ramanskih vrpce nije povezano sa njihovom pripadnošću pojedinom proizvođaču.
- ✚ Ramanovom spektroskopijom pobudnog zračenja od 514.5 nm moguća je međusobna diskriminacija žutih i purpurnih tonera, dok diskriminacija plavozelenih tonera nije moguća. Uspješnost snimanja plavozelenih tonera bila je 100 %, žutih 83 % i purpurnih 66 %.
- ✚ Svrstavanje uzoraka tonera u skupine prema karakterističnim položajima ramanskih vrpce nije povezano sa njihovom pripadnošću pojedinom proizvođaču.
- ✚ Ramanovom spektroskopijom pobudnog zračenja od 514.5 nm moguća je međusobna diskriminacija žutih i plavozelenih *inkjet* tinti, dok purpurne tinte nije bilo moguće snimiti. Uspješnost snimanja plavozelenih tinti bila je 70 %, žutih 80 %.
- ✚ Svrstavanje uzoraka tinti u skupine prema karakterističnim položajima ramanskih vrpce nije povezano sa njihovom pripadnošću pojedinom proizvođaču.

- ✚ Ramanovom spektroskopijom pobudnog zračenja od 514.5 nm nije moguća međusobna diskriminacija žutih i plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila, dok purpurne tiskarske boje nije bilo moguće snimiti. Uspješnost snimanja plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila bila je 94 %, žutih 89 %.

Provedenom analizom uzoraka papira, tonera, tinti i ofsetnih tiskarskih bojila **energetsko disperzivnom fluorescencijom rendgenskih zraka** zaključeno je sljedeće:

- ✚ Uzorci papira analizirani u ovom istraživanju imaju karakterističan omjer kemijskih elemenata Ca/Sr, Ca/Ti, Ca/Fe i Ca/Br koji čine osnovu za njihovo međusobno razlikovanje.
- ✚ Elementalni sastav papira utječe na analizu elementalnog sastava *inkjet* tinte, tonera ili ofsetnog tiskarskog bojila EDXRF metodom, koja je izvedena direktno na tom papiru bez prethodne pripreme. Zbog toga je važno navedeno uzeti u obzir prilikom primjene EDXRF metode u analizi krivotvorenih novčanica ili sumnjivih dokumenata.
- ✚ EDXRF analizom papira moguće je diskriminirati papire različitog elementalnog sastava.
- ✚ Metodom EDXRF analize primjenjene u ovom istraživanju nije moguće obaviti usporednu analizu tonera, *inkjet* tinti ili ofsetnih tiskarskih bojila jer je informaciju o kemijskom sastavu tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila uzorka *nemoguće* odvojiti od informacije o kemijskom sastavu papira, međutim postoje druge EDXRF metode kao što je Grazing-Emission X-ray Fluorescence Spectroscopy kojima bi se to moglo postići.
- ✚ EDXRF metodom analize teško je naći istovjetne uzorke papira. Stoga se s velikom vjerojatnošću može zaključiti da papiri istovjetnih karakteristika mogu ukazati na povezanost primjeraka krivotvorenih novčanica čak i kada se radi o primjercima koji nemaju zajedničke osnovne vizualne karakteristike. Nadalje, primjerci krivotvorenih novčanica koji posjeduju iste osnovne vizualne karakteristike, ali su tiskani na različitim vrstama papira mogu ukazivati na distribuciju istih tiskarskih matrica među različitim ilegalnim tiskarama krivotvorina.

6.1. Verifikacija hipoteza

Rezultati analize uzoraka papira, tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila **Ramanovom spektroskopijom** pokazali su da se spomenutom metodom međusobno mogu razlikovati

uzorci različitih tonera reproducirani na različitim papirima te uzorci različitih tinti reproducirani na različitim papirima. Preduvjet njihove međusobne diskriminacije jest naravno njihov različit kemijski sastav. Zbog identičnih ramanskih spektara kojima je vjerojatno uzrok vrlo sličan ili istovjetan kemijski sastav različitih ofsetnih bojila istog tona uzorci različitih ofsetnih tiskarskih bojila reproducirani na različitim papirima ne mogu se razlikovati.

Rezultati analize uzoraka papira, tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila EDXRF metodom pokazali su da se spomenutom metodom vrlo dobro međusobno mogu razlikovati uzorci različitih papira. Preduvjet njihove međusobne diskriminacije jest naravno njihov različit kemijski sastav. Rezultati analize uzoraka tonera, *inkjet* tinti i ofsetnih tiskarskih bojila EDXRF metodom reproduciranih na različitim papirima pokazali su da se spomenutom metodom međusobno ne mogu razlikovati jer je informaciju o kemijskom sastavu tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila uzorka nemoguće odvojiti od informacije o kemijskom sastavu papira. Ipak, kod sustava koji dozvoljavaju mikro analizu uzorka tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila, odnosno razlučivanje elementalnog sastava papira na različitim mikro dubinama kao što je Grazing-Emission X-ray Fluorescence Spectroscopy te anuliranje utjecaja kemijskog sastava papira, analiza uzoraka tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila u svrhu njihove usporedbe možda bi bila moguća s obzirom na koncentracije bakra u plavozelenim tonerima, *inkjet* tintama i ofsetnim tiskarskim bojilima kao i crnim *inkjet* tintama. Saznanja koja su proizašla iz obrade rezultata analize uzoraka u ovom istraživanju primjenjiva su u forenzičnoj analizi krivotvorenih novčanica sa svrhom identifikacije karakterističnih ramanskih spektara uzoraka papira, tonera, *inkjet* tinte ili ofsetnog tiskarskog bojila pomoću ramanove spektroskopije kao i elementalnog sastava papira pomoću EDXRF analize.

Cilj istraživanja da su mikroramanova spektroskopija i EDXRF metoda uspješno primjenjive u analizi tonera, *inkjet* tinte, ofsetnog tiskarskog bojila i/ili papira te, sukladno navedenom, primjenjive i u analizi krivotvorenih novčanica potvrđen je.

6.2. Znanstveni doprinos

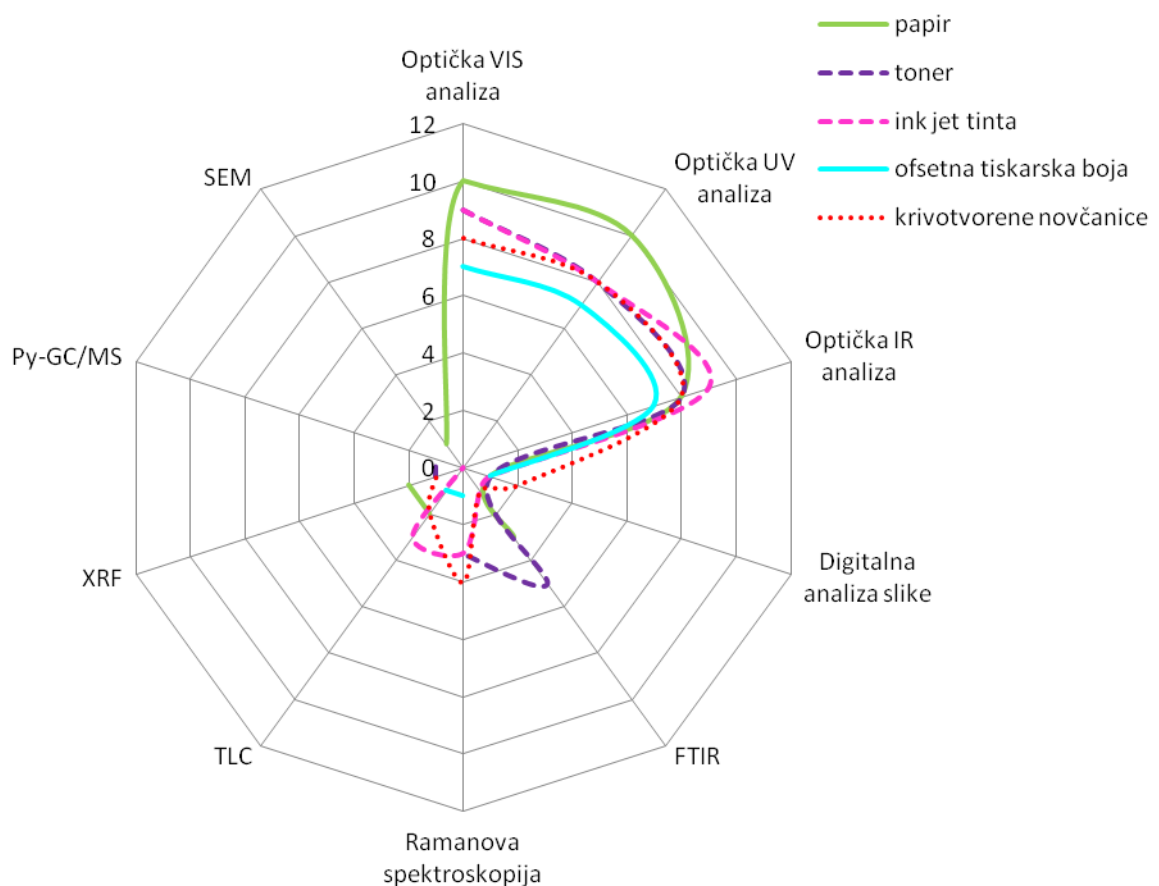
Znanstveni doprinos ovog doktorskog istraživačkog rada sastoji se prije svega u provedenom dokaznom postupku da se Ramanova spektroskopija i EDXRF metoda, koje se primjenjuju u različitim znanstvenim područjima, mogu uspješno primjeniti u forenzičnoj analizi

krivotvorenih novčanica. Nadalje, iz postupaka komparativne analize elemenata različitih tehnika reprodukcija i papira predmetnim metodama kao i rezultata tih analiza izvedeni su zaključci o uspješnosti primjene pojedine metode analize ovisno o vrsti papira i tehnici reprodukcije koje su informacije relevantne za definiranje parametara optimalnih uvjeta analize krivotvorenih novčanica ovisno o vrsti tehnike reprodukcije i vrsti papira te optimizaciji postupka i povećanju kvalitete rezultata analize. Dodatno, znanstveni doprinos ovog istraživačkog rada jest i procjena opsega primjene i ograničenja predmetnih metoda analize u ovisnosti o objektima analize na osnovi dobivenih rezultata analize.

7. DODATAK

7.1. Rezultati ankete

Tijekom svibnja 2015. godine elektroničkom poštom u ime Nacionalnog centra za borbu protiv krivotvorenja novčanica i kovanog novca Hrvatske narodne banke odaslan je upitnik svim institucijama koje su članovi europske mreže forenzičnih znanstvenih instituta (European Network of Forensic Science Institutes, ENFSI) u svrhu prikupljanja podataka o metodama analize koje se u ovim institutima primjenjuju u svrhu analize papira, tonera, *inkjet* tinte i ofsetnih tiskarskih bojila te krivotvorenih novčanica. Upitnik je odaslan na 64 javno dostupne adrese elektroničke pošte institucija koje su locirane u 36 država. Upitnikom koji je dostupan u [Prilogu 2](#) ovog rada bile su obuhvaćene sve nedestruktivne i destruktivne metode analize koje se spominju u literaturi o forenzičnoj analizi sumnjivih dokumenta.



Slika 46. Grafički prikaz rezultata ankete

Odaziv na upitnik bio je izuzetno skroman pa je od očekivana 64 odgovora na adresu Nacionalnog centra za borbu protiv krivotvorenja pristiglo samo deset odgovora. Iako je zbog

slabog odaziva ispitanika relevantnost podataka prikupljenih ovom anketom upitna na Slici 40. prikazani su rezultati ankete na osnovu prikupljenih informacija.

Opći zaključak koji proizlazi iz analize pristiglih odgovora i dijagrama na Slici 40. jest da se u svrhu analize tonera, *inkjet* tinte, ofsetnog tiskarskog bojila i papira primjenjuju najčešće vizualne metode analize dok se analitičke metode kao što su Ramanova spektroskopija i XRF primjenjuju puno rjeđe.

7.2. Implementacija zaključaka istraživanja

Izvođenje mjerenja pokazalo je da se analize krivotvorenih novčanica ovim dvjema tehnikama mogu izvršiti na velikom broju primjeraka krivotvorenih novčanica u relativno kratkom vremenskom periodu i pogodne su za uvođenje u svakodnevnu praksu forenzičnih laboratorija u kojima se obavlja analiza krivotvorenih novčanica.

Uvođenje ovih dvaju tehnika kao dodatnih metoda analize krivotvorenih novčanica podrazumijevalo bi nabavu opreme za Ramanovu spektroskopiju i energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka čije se karakteristike mogu razlikovati od karakteristika instrumenata primjenjenih u ovom istraživanju. Prednost je takvih komercijalno dostupnijih uređaja, primjerice za Ramanovu spektroskopiju što posjeduju više različitih izvora pobudnog zračenja i vrijeme mjerenja je kraće za obje metode analize, međutim vjerojatno je i kvaliteta rezultata mjerenja niža.

Prije uvođenja ovih dviju metoda u standardnu praktičnu primjenu u laboratorijima za analizu krivotvorenih novčanica također je nužno na osnovu zaključaka ovog istraživanja provesti dodatno istraživanje u stvarnim uvjetima analize krivotvorenih novčanica te donijeti procjenu u kolikoj bi mjeri primjena predmetnih metoda analize unaprijedila analizu krivotvorenih novčanica prikupljanjem znanstveno objektivnih informacija o krivotvorenim primjercima koje bi u pojedinim slučajevima mogle biti osnova za eventualno otkrivanje, potvrdu ili opovrgavanje povezanosti između pojedinačno analiziranih primjeraka krivotvorenih novčanica bez obzira na njihovu vizualnu sličnost ili različitost.

U svrhu potvrde zaključaka ovog istraživanja bilo bi poželjno provesti daljnja istraživanja u stvarnim okolnostima analize krivotvorenih novčanica u Centrima za analizu novčanica koji postoje u svakoj zemlji članici Europske unije. Takvo bi istraživanje trebalo podrazumijevati svakodnevnu analizu svih pristiglih primjeraka krivotvorenih novčanica te njihovu usporedbu

na osnovu provedene analize. Ono bi podrazumijevalo izbor, primjenu i kvalitativnu procjenu komercijalno dostupne opreme za Ramanovu spektroskopiju i energetske disperzivne fluorescencije rendgenskih zraka koja se cijenom, tehničkim karakteristikama te nekim svojim prednostima i nedostacima razlikuje od instrumenata korištenih u ovom istraživanju.

8. LITERATURA

1. Mršić, G. et al. (2014) *Forenzika dokumenata, novca i rukopisa*. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada.
2. Braz, A., López-López, M. et García-Ruiz, C. (2013) Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents, *Forensic Science International*, 232, str. 206–212.
3. Scientific Working Group for Forensic Document Examination (2013) *SWGDOC Standard for Scope of Work of Forensic Document Examiners*. Dostupno na: <http://www.swgdoc.org/index.php/standards/published-standards> [05. studenoga 2015.]
4. Sanz, L. (2012) Analysis of banknotes and coins: the experience of the FNMT-RCM (Fábrica Nacional de Moneda y Timbre-Real Casa de la Moneda) Laboratory, *Billetaria*, 11, str. 22-23.
5. European Document Expert Working Group (2003) *NIR Absorption and Reflection Examination of Documents*, European Network of Forensic Science Institutes, personal communication.
6. Calcerrada, M., et García-Ruiz, C. (2015) Analysis of questioned documents: A review, *Analytica Chimica Acta*, 853, str. 143-166.
7. Savioli, S., Bersani, D., Lottici, P.P., Placidi, M. et Garofano, L. (2002) Forensic applications of Raman spectroscopy: investigation of different inks and toners. In: G. Messina et S. Santangelo, eds. *GNSR State of Art and Future Development in Raman Spectroscopy and Related Techniques*, Amsterdam: IOS Press, str. 36-42.
8. Rodger, C., Dent, G., Watkinson, J. et Smith, E. (2000) Surface-enhanced resonance Raman scattering and near-infrared Fourier transform Raman scattering as in Situ probes of ink jet dyes printed on paper, *Applied Spectroscopy*, 54 (11), str. 1567–1576.
9. Mazzella, W.D., Mathieu, A. et Buzzini, P. (2006) Micro-Raman spectroscopy of color inkjet printed documents, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 9 (1), str. 1–8.
10. Heudt, L. et al., Raman spectroscopy and laser desorption mass spectrometry for minimal destructive forensic analysis of black and color inkjet printed documents, *Forensic Science International*, 219 (2012), str. 64–75.

11. Vikman K. et Sipi, K. (2003) Applicability of FTIR and Raman spectroscopic methods to the study of paper – ink interactions in digital prints, *Journal of Imaging Science and Technology*, 47 (2), str. 139–148.
12. Udriștioiu, E.G., Bunaciu, A.A., Aboul-Enein, H.Y. et Tănase, I.Gh. (2009) Forensic analysis of color toners by Raman spectroscopy, *Instrumentation Science and Technology*, 37 (1), str. 23–29.
13. Skenderović Božičević, M., Gajović, A. et Zjakić, I. (2012) Identifying a common origin of toner printed counterfeit banknotes by micro-Raman spectroscopy, *Forensic Science International*, 223, str. 314–320.
14. Centeno, S.A., Buisan, V.L. et Ropert, P. (2006) Raman study of synthetic organic pigments and dyes in early lithographic inks (1890–1920), *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, str. 1111-1118.
15. Zięba-Palus, J. et Trzcińska, B. M. (2011) Establishing of chemical composition of printing ink, *Journal of Forensic Sciences*, 56 (3), str. 819-821.
16. De Koeijer, J. (2013) Analytical Methods. In: Siegel, J.A., Saukko, P.J. et Houck, M.M., eds, *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Waltham: Academic Press, str. 342-350.
17. Zięba-Palus, J. et Kunicki, M. (2006) Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks, *Forensic Science International*, 158, str. 164–172.
18. Zieba-Palus, J., Borusiewicz, R. et Kunicki, M. (2008) PRAXIS – combined micro-Raman and micro-XRF spectrometers in the examination of forensic samples, *Forensic Science International*, 175, str. 1–10.
19. Trzcińska, B. M. (2006) Classification of Black Powder Toners on the Basis of Integrated Analytical Information Provided by Fourier Transform Infrared Spectrometry and X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Journal of Forensic Sciences*, 51 (4), str. 919-924.
20. Luo, Y., Shi, S., Xi J., Xu, C. et Yang, X. (2008) Differentiation of Laser Printer Toners by μ -XRF, *Chinese Journal of Forensic Sciences*, 2.
21. Van Es, A., De Koeijer, J. et Van der Peijl, G. (2009) Discrimination of document paper by XRF, LA-ICP-MS and IRMS using multivariate statistical techniques, *Science & Justice*, 49 (2), str. 120-126.

22. Manso, M. et Carvalho, M.L. (2007) Elemental identification of document paper by X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, str. 164–170.
23. Manso, M., Costa, M. et Carvalho, M.L. (2007) From papyrus to paper: Elemental characterization by X-ray fluorescence spectrometry, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580 (1), str. 732–734.
24. Manso, M., Costa, M. et Carvalho, M.L. (2007) Comparison of elemental content on modern and ancient papers by EDXRF, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 90, str. 43–48.
25. Rožić, M., Mačefat, M.R. et Oreščanin, V. (2005) Elemental analysis of ashes of office papers by EDXRF spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 229 (1), str. 117–122.
26. Andermann, T. (2001) Raman spectroscopy of ink on paper, *Problems of Forensic Sciences*, XLVI, str. 335–344.
27. Smith, K.J. (2004) Raman analysis in document examination, *Journal of Forensic Document Examination*, 15, str. 29–48.
28. Mazzella, W.D. et Buzzini, P. (2005) Raman spectroscopy of blue gel pen inks, *Forensic Science International*, 152, str. 241–247.
29. Skenderovska, M., Minčeva-Šukarova, B. et Andreeva, L. (2008) Application of micro-Raman and FT-IR spectroscopy in forensic analysis of automotive topcoats in the Republic of Macedonia, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27 (1), str. 9–17.
30. Shivashanker, B. (2002) Application of Raman techniques for paper coatings, PhD Thesis, University of Maine.
31. Littleford, R.E., Hughes, M.P., Dent, G., Tackley, D. et Smith, W.E. (2003). Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering of Black Inkjet Dyes in Solution and in Situ Printed onto Paper, *Applied Spectroscopy*, 57, str. 977-983.
32. Bell, S.E.J., Stewart, S.P., Ho, Y.C., Craythorne, B.W. et Speers, S.J. (2013) Comparison of the discriminating power of Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy with established techniques for the examination of liquid and gel inks, *Journal of Raman Spectroscopy*, 44 (4), str. 509–517.

33. Wagner, E. et Clement, S. (2001) Surface enhanced resonance Raman scattering (SERRS) spectroscopy – study on inks, *Problems of Forensic Sciences*, XLVI, str. 437–441.
34. Luo, Z., Smith, J.C., Goff, T.M., Adair, J.H. et Castleman Jr., A.W. (2013) Gold cluster coatings enhancing Raman scattering from surfaces: Ink analysis and document identification, *Chemical Physics*, 423, str. 73–78.
35. Geiman, I., Leona, M. et Lombardi, JR. (2009) Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks, *Journal of Forensic Sciences*, 54, str. 947–949.
36. Hoehse, M., Paul, A., Gornushkin, I. et Panne, U. (2012) Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, str. 1443–1450.
37. Wang, X.F., Yu, J., Zhang, A.L., Zhou, D.W. et Xie, M.X. (2012) Nondestructive identification for red ink entries of seals by Raman and Fourier transform infrared spectrometry, *Spectrochimica Acta part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, str. 986–994.
38. Raza, A. et Saha, B. (2013) Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks, *Science & Justice*, 53, str. 332–338.
39. McHale, J.L. (1999) *Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall.
40. Smith, E. et Dent G. (2005) *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
41. Jenkins R. (2000) X-ray Techniques: Overview. In: Meyers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, str. 13269-13288.
42. Wobrauschek P., Strelci C. et Selin Lindgren E. (2010) Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis. In: Meyers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, str. 13315-13327.
43. J.W. Birkenshaw (2007) Toner printing systems. In: Leach, R.H. et Pierce, R.J. (eds), *The Printing Ink Manual*. Fifth ed. Dordrecht: Springer, str. 66-74.
44. H. Kipphan (2001) Printing Technologies without a Printing Plate (NIP Technologies)., In: Kipphan, H. (ed.), *Handbook of Print Media: Technologies and*

- Production Methods*, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo: Springer, str. 676-758.
45. Chi-Keung, L., Wai-Chung, C., Yau-Sang, C. et Sze-Chung, L. (2004) The Differentiation of Color Laser Printers, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 7, 2, str. 105-110.
46. Tweedy, J.S. (2001) Class Characteristics of Counterfeit Protection System Codes of Color Laser Copiers, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 4, 2, str. 53-66.
47. Allen, R.R., Dispoto, G., Hanson, E., Meyer, J.D. et Moroney, N. (2006) Inkjet. In: Rosen, M. et Ohta, N. (eds), *Color Desktop Printer Technology*, Boca Raton: CRC Press, str. 111-155.
48. Birkenshaw, J.W. (2007) Ink-jet printing. In: Leach, R.H. et Pierce, R.J. (eds), *The Printing Ink Manual*. Fifth ed. Dordrecht: Springer, str. 62-66.
49. Burdall, G. B., Owen, D., Paradine, R. (2007) Lithographic inks, In: Leach, R.H. et Pierce, R.J. (eds), *The Printing Ink Manual*. Fifth ed. Dordrecht: Springer, str. 343-452.
50. Culhane A.C., Perrière, G., Considine, E.C., Cotter, T.G. et Higgins, D.G. (2002) Between-group analysis of microarray data. *Bioinformatics*, 18/12, str. 1600-1608.
51. Doldec, S. et Chessel, D. (1997) Between – and within-groups principal components analysis: User manual [online]. Lyon: Université de Lyon. Dostupno na: <http://pbil.univ-lyon1.fr/R/pdf/thema26.pdf> [pristupljeno 15. listopada 2015.]
52. Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Casamassima, R., Peluso, G. et Ripani, L. (2010) Forensic differentiation of paper by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, *Forensic Science International*, 197, str. 70–74.
53. Trejos, T., Flores, A. et Almirall, J.R. (2010) Micro-spectrochemical analysis of document paper and gel inks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65, 11, str. 884–895.
54. Spence, L.D., Baker, A.T. et Byrne, J.P. (2000) Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, str. 813–819.
55. McGaw, E.A., Szymanski, D.W. et Smith, R.W. (2009) Determination of trace elemental concentrations in document papers for forensic comparison using inductive-

- ly coupled plasma-mass spectrometry, *Journal of Forensic Science*, 54, str. 1163–1170.
56. Adams, J. (2011) Analysis of printing and writing papers by using direct analysis in real time mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 301, 1-3, str. 109–126.
57. Bartick, E.G., Mazzella, W.D. et Merrill, R.A. (1996) Studies Of Techniques For Analysis of Photocopy Toners by IR, *Journal of Forensic Sciences*, 41, 2, str. 264-271.
58. Bartick, E.G., Egan, W.J., Morgan, S.L., Merrill, R.A. et Kochanowski, B.K. (1998) Forensic Discrimination of Photocopy Toners by FT-Infrared Reflectance Spectroscopy, unpublished results.
59. Merrill, R.A., Bartick, E.G. et Taylor, J.H. 3rd (2003) Forensic discrimination of photocopy and printer toners. I. The development of an infrared spectral library, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, str. 1272-1278.
60. Egan, W.J., Morgan, S.L., Bartick, E.G., Merrill, R.A. et Taylor, J.H. 3rd (2003) Forensic discrimination of photocopy and printer toners, II. Discriminant analysis applied to infrared reflection-absorption spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, str. 1279-1285.
61. Egan, W.J., Galipo, R.C., Kochanowski, B.K., Morgan, S.L., Bartick, E.G., Miller, M.L., Ward, D.C., Mothershead, R.F. 2nd (2003) Forensic discrimination of photocopy and printer toners, III. Multivariate statistics applied to scanning electron microscopy and pyrolysis gas chromatography/ mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, str. 1286-1297.
62. Poon, N.L., Ho, S.S. et Li, C.K. (2005) Differentiation of coloured inks of inkjet printer cartridges by thin layer chromatography, *Science & Justice*, 45, 4, str. 187–194.
63. Szafarska, M., Wietecha-Posluszny, R., Wozniakiewicz, M. et Koscielniak, P. (2011) Application of capillary electrophoresis to examination of color inkjet printing inks for forensic purposes, *Forensic Science International*, 212, 1-3, str. 78–85.
64. Trejos, T., Corzo, R., Subedi, K. et Almirall, J. (2014) Characterization of toners and inkjets by laser ablation spectrochemical methods and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*, 92, str. 9–22.

65. Donnelly, S., Marrero, J.E., Cornell, T., Fowler, K. et Allison, J. (2010) Analysis of pigmented inkjet printer inks and printed documents by laser desorption/mass spectrometry, *Journal of Forensic Sciences*, 55, 1, str. 129–135.
66. P.C. Chu, B.Y. Cai, Y.K. Tsoi, R. Yuen, K.S.Y. Leung et N.H. Cheung (2013) Forensic analysis of laser printed ink by X-ray fluorescence and laser-excited plume fluorescence, *Analytical Chemistry*, 85, 9, str. 4311–4315.

PRILOG 1



PRILOG 2

Laboratory Analysis of Questioned Documents

The aim of this research is to get an overview which type of analysis is being applied in your laboratory on different types of questioned documents on a daily basis.

NOTE TO THE RESPONDENTS:

The technical information which you will provide me with through this questionnaire won't be published anywhere except as a part of the final report with an aim of improving counterfeit banknote analysis. Personal information like your name and surname as a respondent as well as the name of institution/company you work for will not be mentioned at all.

Please answer the following questions. You are allowed to mark more than one answer!

1. Please mark the **analytical methods** that are being applied in your lab.

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GC/MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRIFTS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> | |

2. Please mark the **type of specimens on questioned documents** that can be analysed in your lab.

- | | | |
|--|--------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> Paper | <input type="checkbox"/> Gel pen ink | <input type="checkbox"/> Fluid pen ink |
| <input type="checkbox"/> Toner | <input type="checkbox"/> Ink jet ink | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> |
| <input type="checkbox"/> Ballpoint pen ink | <input type="checkbox"/> Offset ink | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> |

3. Please mark the analytical methods that are being applied in your lab for the **analysis and comparison of paper**.

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GC/MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRIFTS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> | |

4. Please mark the analytical methods that are being applied in your lab for the **analysis and comparison of toners.**

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GC/MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRIFTS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> | |

5. Please mark the analytical methods that are being applied in your lab for the **analysis and comparison of ink jet inks.**

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GC/MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRIFTS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> | |

6. Please mark the analytical methods that are being applied in your lab for the **analysis and comparison of offset inks.**

- | | | |
|--|--|--|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GC/MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRIFTS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: <input type="text"/> | |

7. If **counterfeit banknotes** are being analysed in your lab please mark with which analytical techniques.

- | | | |
|--|---|---|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GCMS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRETS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: _____ | <input type="checkbox"/> We don't analyze counterfeit banknotes |

8. If **ink stained banknotes** damaged due to the activation of anti theft devices are being analysed in your lab please mark with which analytical techniques.

- | | | |
|--|---|---|
| <input type="checkbox"/> Optical VIS analysis | <input type="checkbox"/> Optical UV analysis | <input type="checkbox"/> Optical IR analysis |
| <input type="checkbox"/> Hyperspectral imaging | <input type="checkbox"/> Digital image analysis | <input type="checkbox"/> FTIR |
| <input type="checkbox"/> Raman spectroscopy | <input type="checkbox"/> SERS | <input type="checkbox"/> SERRS |
| <input type="checkbox"/> XRF | <input type="checkbox"/> TLC | <input type="checkbox"/> SIMS |
| <input type="checkbox"/> HPLC-MS | <input type="checkbox"/> LA-ICPMS | <input type="checkbox"/> TD-GCMS |
| <input type="checkbox"/> LDI-MS | <input type="checkbox"/> Py-GC/MS | <input type="checkbox"/> DRETS |
| <input type="checkbox"/> IRMS | <input type="checkbox"/> LIBS | <input type="checkbox"/> MALDI-MS |
| <input type="checkbox"/> LDI-TOFMS | <input type="checkbox"/> TOF-SIMS | <input type="checkbox"/> DESI-MS |
| <input type="checkbox"/> DART-MS | <input type="checkbox"/> UPLC | <input type="checkbox"/> CZE |
| <input type="checkbox"/> MECC | <input type="checkbox"/> Other: _____ | <input type="checkbox"/> We don't analyze ink stained banknotes |

Your Name & Surname: _____ (not obligatory)

Company / Institution: _____ (not obligatory)

I am very grateful on your effort and time you spent completing this questionnaire. Stay well and healthy!

With kind regards

Martina Škenderović Božičević

Head of National Counterfeit, National Analysis and Coin National Analysis Centers

Croatian National Bank

Trg hrvatskih vojskovača 3

po.box.: 603

10002 Zagreb

Phone: 138514584708

Fax.: +38511610649

E-mail: martina.bozicevic@hnb.hr

www.hnb.hr



Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz Ramanova efekta	14
Slika 2. Shematski prikaz Rayleighova i Ramanova raspršenja.....	15
Slika 3. Shematski prikaz XRF procesa u atomu	20
Slika 4. Shematski prikaz broja signala u spektru;.....	23
Slika 5. Sustav za Ramanovu spektroskopiju Jobin Yvon T64000.....	25
Slika 6. Sustav za Ramanovu spektroskopiju Maya 2000.....	26
Slika 7. Sustav za energetske disperzivnu fluorescenciju rendgenskih zraka	27
Slika 8. Toner na papiru snimljen optičkim mikroskopom [x40] (lijevo) i mikroskopom koji je korišten za ramansku analizu u sklopu sistema JobinYvon T64000 [x100] (desno).....	32
Slika 9. Tinta na papiru snimljena optičkim mikroskopom [x40] (lijevo) i mikroskopom na sistemu JobinYvon T64000 [x100] (desno).....	33
Slika 10. Ofsetno tiskarsko bojilo na papiru snimljeno optičkim mikroskopom [x40] (lijevo) i mikroskopom na JobinYvon T64000 [x100] (desno)	36
Slika 11. Linija efikasnosti za EDXRF sustav korišten u ovom istraživanju.....	39
Slika 12. Ramanski spektri G, NP100, NU80 i CN100 papira (514.5 nm).....	42
Slika 13. Ramanski spektri uredskih papira 1,2,3,6,8,9,16,18 i 19 (514.5 nm).....	43
Slika 14. Ramanski spektri uredskog papira UP10 snimljeni različitim pobudama.....	43
Slika 15. Ramanski spektri uredskih papira 1 i 2 (784.3 nm)	44
Slika 16. Ramanski spektri uredskih papira 3, 4, 14 i 20 (784.3 nm)	45
Slika 17. Ramanski spektri uredskih papira 5, 10, 18 i 19 (784.3 nm)	45
Slika 18. Ramanski spektri uredskih papira 6 i 15 (784.3 nm)	46
Slika 19. Ramanski spektri uredskih papira 7, 11, 12 i 13 (784.3 nm)	46
Slika 20. Ramanski spektri uredskih papira 9 i 16 (784.3 nm)	47
Slika 21. Ramanski spektri ofsetnih papira AG100, AG190, EX i SCH.....	48
Slika 22. Ramanski spektri ofsetnog papira OP04 snimljeni različitim pobudama.....	49
Slika 23. Ramanski spektri ofsetnih papira 1, 2, 3, 6 i 8 (784.3 nm)	49
Slika 24. Ramanski spektri ofsetnih papira 4 i 5 (784.3 nm)	50
Slika 25. Ramanski spektri ofsetnih papira 7 i 9 (784.3 nm)	50
Slika 26. Ramanski spektri ofsetnih papira 10, 11, 12, 13, 14 i 15 (784.3 nm)	51
Slika 27. Ramanski spektri ofsetnih papira 16, 17, 18, 19 i 20 (784.3 nm)	51
Slika 28. Usporedni prikaz ramanskih spektara papira i tonera na dotičnom papiru	52
Slika 29. Prikaz utjecaja papira na ramanski spektar tonera ispisanog na tom papiru	53
Slika 30. Ramanski spektri plavozelenih tonera 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 i 12.....	54
Slika 31. Ramanski spektri purpurnih tonera 1,2,4,5,6,7,8 i 12	55
Slika 32. Ramanski spektri žutih tonera 1,2,3,4,6,7,8,9,10 i 12	56
Slika 33. Ramanski spektri plavozelenih tinti 1,3,4,5,6,7,8 i 9.....	57
Slika 34. Ramanski spektri žutih tinti 1,2,3,4,5,6,7 i 9	58
Slika 35. Ramanski spektri plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 i 12	59
Slika 36. Ramanski spektri plavozelenih ofsetnih tiskarskih bojila 13,14,15,16, 17 i 18	60
Slika 37. Ramanski spektri žutih ofsetnih tiskarskih bojila 1,5,6,7,10 i 16.....	60
Slika 38. Ramanski spektri žutih ofsetnih tiskarskih bojila 2,3,4,8,11,12,13,14,15 i 17.....	61
Slika 39. Usporedba plavozelenih tonera na krivotvorinama od 20 i 500 kn.....	62
Slika 40. Usporedba purpurnih tonera na krivotvorinama od 20 i 500 kn	63
Slika 41. Usporedba žutih tonera na krivotvorinama od 20 i 500 kn	63
Slika 42. Odnos varijabli BG-PCA analize uzoraka ofsetnih papira.....	69
Slika 43. BG-PCA analiza uzoraka ofsetnih papira	69
Slika 44. Odnos varijabli BG-PCA analize uzoraka krivotvorenih novčanica.....	74
Slika 45. BG-PCA analiza uzoraka krivotvorenih novčanica	74
Slika 46. Grafički prikaz rezultata ankete	88

Popis tablica

Tablica 1. Uzorci tonera prikupljeni za analizu.....	29
Tablica 2. Uzorci inkjet tinti prikupljeni za analizu	34
Tablica 3. Uzorci ofsetnih tiskarskih bojila prikupljeni za analizu	35
Tablica 4. Uzorci uredskih papira prikupljeni za analizu	36
Tablica 5. Uzorci ofsetnih papira prikupljeni za analizu.....	37
Tablica 6. Koeficijenti za izračun udjela pojedinih elemenata u uzorcima papira	40
Tablica 7. Grupiranje uredskih papira prema vrijednosti omjera kemijskih elemenata	65
Tablica 8. Grupiranje ofsetnih papira prema vrijednosti omjera kemijskih elemenata	65
Tablica 9. Uzorci ofsetnih papira s vrijednostima kemijskih elemenata	67
Tablica 10. Uzorci krivotvorenih novčanica s vrijednostima kemijskih elemenata	72

Životopis

Obrazovanje




Martina Skenderović Božičević rođena je 29. prosinca 1979. godine u Ogulinu. Osnovnu školu završava u Oštarijama. Opću gimnaziju upisuje 1994., a završava 1998. godine s odličnim uspjehom uz oslobođenje od polaganja mature. Iste godine upisuje diplomski studij na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu gdje je diplomirala u siječnju 2004. godine uz završni rad naslova "Laboratorijsko ispitivanje pastoznih tiskarskih boja".

Zaposlenje

U listopadu 2004. započinje rad u Hrvatskoj narodnoj banci kao pripravnica u Direkciji trezora, Odjelu za izdavanje, kontrolu i preuzimanje vrijednosti. Nakon jednogodišnjeg pripravništva nastavlja raditi kao stručnjak za krivotvorene novčanice i kovanice. Nakon osnivanja Odjela nacionalnih centara za borbu protiv krivotvorenja i analizu novčanica i kovanog novca u ožujku 2009. godine unutar Direkcije trezora Hrvatske narodne banke imenovana je na mjesto voditelja Odjela.

Tijekom godina sudjelovala je u više od 20 različitih međunarodnih seminara, tečajeva, razmjena zaposlenika i konferencija na temu borbe protiv krivotvorenja novca od kojih ističe 1. i 2. međunarodnu konferenciju na temu zaštite eura od krivotvorenja u organizaciji Europske središnje banke, Europol-a i Ureda za suzbijanje prijevara Europske komisije, trening o digitalnim tiskarskim tehnikama vezanim za krivotvorenje eura u organizaciji Media Institute Eindhoven, nizozemske policije, nizozemske središnje banke i Ureda za suzbijanje prijevara Europske komisije kao i trening za stručnjake za krivotvorine u Centru za analizu krivotvorina Europske središnje banke. Od 2010. godine u sličnim konferencijama sudjeluje kao predavač, primjerice u tehničko-taktičkom treningu "Protecting the Money against Counterfeiting" za policijske službenike u Skopju, seminaru "Suzbijanje krivotvorenja novca i kartičnog kriminaliteta" u organizaciji MUP-a RH te tehničko-taktičkom treningu "Strengthening the protection of the euro in investigations" u Sarajevu. Tijekom 2011. član je jedinice za implementaciju IPA 2008 Twinning Light projekta "Razvijanje efikasnog sustava za borbu protiv krivotvorenja u Republici Hrvatskoj" te blisko surađuje sa stručnjacima za krivotvorine iz središnjih banaka Savezne Republike Njemačke i Republike Češke. Od 2012. godine sudjeluje kao stalni predstavnik nadležnog nacionalnog tijela u sastancima Skupine stručnjaka za krivotvorine eura pri Europskoj komisiji te povremeno kao predstavnik nadležnog nacionalnog tijela u sastancima Skupine stručnjaka za krivotvorine novčanica pri Europskoj središnjoj banci te Skupine stručnjaka za krivotvorine kovanica pri Europskoj komisiji.

Radno iskustvo

-  Voditelj Odjela nacionalnih centara za borbu protiv krivotvorenja i analizu novčanica i kovanog novca, Direkcija trezora, Hrvatska narodna banka (6 godina 4 mjeseca)
-  Printel d.o.o. (5 mjeseci)
-  Bechtel International d.d. (5 mjeseci)

Popis objavljenih radova

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

Martina Skenderović Božičević, Andreja Gajović, Igor Zjakić,
Identifying a common origin of toner printed counterfeit banknotes by micro-Raman spectroscopy, Forensic Science International, Volume 223, Issues 1-3, 30 November 2012, Pages 314-320, ISSN 0379-0738, <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.10.007> (članak, znanstveni).

Ostali radovi u drugim časopisima

Petra Poldrugáč, Martina Skenderović Božičević,
Sustav za prevenciju i suprotstavljanje krivotvorenju gotovog novca u Republici Hrvatskoj, Policija i sigurnost, Volume 22, No.1, srpanj 2013., stranice 178-196, ISSN 1848-428X, http://www.mup.hr/UserDocsImages/PA/onkd/1-2013/poldrugac_skenderovic-bozicevic.pdf (članak, stručni)

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

Martina Skenderović Božičević, Andreja Gajović, Igor Zjakić,
Raman spectroscopy of counterfeits made on paper substrates, Zbornik radova 15. međunarodnog savjetovanja tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić, Mikota, Miroslav (ur.), Senj, 2011., 503-514, ISBN 978-953-56838-1-0, Hrvatsko društvo grafičara Zagreb (članak, znanstveni)

Sažeci u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

Martina Skenderović Božičević, Andreja Gajović,
Identifying a common origin of toner printed counterfeit banknotes by micro-Raman spectroscopy, 19th International Association of Forensic Sciences Meeting - Abstractbook, p 459, 2011, Funchal, Portugal, 2011.

Martina Skenderović Božičević, Jasmina Obhodaš, Danijela Šmajgl,
Forensic examination of counterfeit and damaged banknotes by using energy dispersive X-ray fluorescence, European Conference on X-Ray Spectrometry - Abstractbook, Bologna, Italija, 2014.

Martina Skenderović Božičević, Jasmina Obhodaš,
XRF analysis of office and offset printing papers: Can we link the counterfeit banknotes?, 7th European Academy of Forensic Science Conference, Abstractbook, Prag, Češka Republika, 2015.

Sažeci u zbornicima skupova s domaćom recenzijom

Martina Skenderović Božičević, Andreja Gajović, Igor Zjakić,
Ramanova spektroskopija krivotvorenih novčanica, 3. radionica Sekcije za primijenjenu i industrijsku fiziku Hrvatskog fizikalnog društva - Knjiga sažetaka, Gracin, D. i Juraić, K. (ur.), str. 17-18, ISBN: 978-953-6690-96-1, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 2012.