

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Daina Afanovaitė
SERS SPEKTRINIO METODO TAIKYMAS RAŠALŲ IR RAŠYTINIŲ SIMBOLIŲ
CHEMINĖJE ANALIZĖJE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos
studijų programa

Studentė

Daina Afanovaitė

Leista gintis

2021-05-20

Darbo vadovas

Dr. Martynas Velička

Instituto direktorius

Prof. Dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1. Rašalai	4
1.2. Rašytiniams tekstams naudojamas popierius	8
1.3. Standartiniai rašytinio teksto autentifikavimo metodai	10
1.4. Ramano sklaida	14
1.5. Paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida	17
1.5.1. Elektromagnetinis stiprinimas	18
1.5.2. Lokalizuoti paviršiaus plazmonai	20
1.6. ATR-FTIR spektrometrija	23
2. Eksperimentinė dalis	24
2.1. Darbe naudotos medžiagos ir eksperimentinė įranga	24
2.2. Nanodalelių paruošimas	25
2.3. Bandinių paruošimas	26
3. Rezultatai ir jų aptarimas	27
3.1. SERS spektrų analizė.	27
3.2. ATR-FTIR spektrų analizė	29
3.3. Rašytinio teksto rašalo analizė	33
Išvados	37
Literatūros sąrašas	38
Summary	43
Santrauka	44
1 Priedas	45
2 Priedas	47

Įvadas

Dokumentų padirbinėjimas yra vienas iš sukčiavimo būdų, dažnai pasireiškiančių pinigų, meno kūrinių, diplomų, draudimo dokumentų, testamentų ir t.t. klastotėje [1]. Tokių padirbimų nustatymas yra sudėtingas ir priklauso nuo kiekvieno atvejo. Dažnai tyrimai turi būti atliekami nepažeidžiant dokumento, tačiau tada nukenčia tyrimų tikslumas [2]. Kriminalistikoje dokumento autentiškumui nustatyti ieškoma naujų metodų, kadangi naudojant įprastus metodus paimamas dokumento bandinys taip šį pažeidžiant. Todėl svarbu rasti metodą, kurį naudojant būtų išsaugomi dokumentai, ir kuris būtų greitas ir lengvai interpretuojamas. Optiniai metodai dažnai atitinka šiuos reikalavimus, kadangi tyrimai atliekami naudojant šviesą ir taip išsaugant dokumentą [3]. Ramano sklaidos, infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektroskopija ar pažeistojo visiškojo vidaus atspindžio infraraudonosios spinduliuotės sugerties, rentgeno fluorescencijos metodikos yra plačiai naudojamos tyrimuose siekiant surasti praktiškiausią būdą nustatyti klastotei.

Ramano spektroskopija yra greitas ir nedestruktyvus metodas leidžiantis nustatyti skirtumus tarp skirtingų dokumento vietų, ar netgi nustatyti medžiagos komponentus. Dažnai moksliniuose tyrimuose šia metodika tiriami rašalai, nustatoma jų sudėtis ar rašalo degradacija [3]. Kai kuriais tyrimų atvejais tam tikri rašalai pasižymi fluorescencija ir yra užstojamas silpnas Ramano signalas, tokiu atveju naudojama paviršiaus sustiprinta Raman sklaidos spektroskopija (angl. *surface enhanced Raman spectroscopy* – SERS). Naudojant tauriųjų metalų nanodaleles yra sustiprinamas Ramano signalas ir tuo pačiu silpninama fluorescencija.

Kitas optinis metodas yra infraraudonoji spektroskopija, kur naudojama infraraudonoji spinduliuotė analizuojant bandinius. Šiame darbe bus naudojama pažeisto visiškojo vidaus atspindžio infraraudonoji spektroskopija (angl. *attenuated total reflectance Fourier transform infrared* – ATR-FTIR) siekiant gauti daugiau informacijos apie bandinius, kuri gali būti nepastebima SERS atveju.

Šio darbo tikslas:

Pritaikyti SERS ir ATR-FTIR spektroskopijas nustatant rašalų sudėtį dokumentų autentiškumo tyrimuose.

Tikslui pasiekti iškelti šie uždaviniai:

1. Užregistruoti kelių rašalo gamintojų skirtingų spalvų SERS spektrus, nustatyti rašalų cheminę sudėtį ir palyginti juos tarpusavyje.
2. Užregistruoti ATR-FTIR sugerties spektrus ir patikslinti cheminę sudėtį.
3. Patikrinti ar SERS ir ATR-FTIR metodai yra pakankamai tikslūs siekiant atskirti skirtingus rašalus.
4. Praktiškai pritaikyti šiuos metodus autentifikuojant rašalus rašytiniuose tekstuose.

1. Literatūros apžvalga

Dokumentai ar rašytiniai tekstai yra svarbus metodas įvykių, sutarčių, planų, bylų ir kitų dokumentų, informacijos užfiksavimui, saugojimui, patvirtinimui ar pranešimui. Šie rašytiniai tekstai padeda įrodyti teisėtumą ar pasiekti susitarimą. Dokumentų klastojimo atveju siekiant vienpusės naudos dokumentas yra padirbamas, pakeičiama dalis teksto turinio, pridedama papildomos informacijos ar sukuriamas netikras dokumentas [4]. Klastojimas stebimas asmens dokumentų padirbinėjime ir gali lemti nepilnamečių alkoholio vartojimą, finansinius nusikaltimus ar netgi rimtus nusikaltimus kaip prekyba žmonėmis ir terorizmas. Kadangi klastojami dokumentai gali būti tiek asmens tapatybės dokumentai tiek testamentai ar įvairios sutartys, sunku nustatyti tikslų klastočių skaičių. Siekiant suprasti šio nusikaltimo mastą Šveicarijoje, kurioje gyvena 8 milijonai žmonių, kasmet nustatoma 4200 dokumentų klastojimo atvejų [5].

Kriminalistikoje suklastotų dokumentų analizė atliekama vizualiai apžiūrint ar ekspertiniu dokumentų tyrimo metodu [6]. Pirminės dokumentų apžiūros metu vizualiai pastebėti skirtumai tarp panašių rašalų ar popieriaus yra sudėtinga, todėl dažnai naudojami moksliniai tyrimai, kuriais galima analizuoti rašalus ar popierių ir nustatyti šių medžiagų sudėtį ir amžių. Medžiagos kaip popierius ir rašalas yra pagrindinės priemonės naudojamos dokumentų rašyme, todėl tiriama šių komponentų sudėtis skirtingose dokumento vietose ar lyginama su paimtais iš įtariamojo rašikliais ir popieriumi [7]. Tyrejai, nagrinėjantys dokumentų klastotes, 60% atvejų analizuoja rašalų sudėtį ar amžių ir kitais atvejais popierių ar sankirtas tarp dviejų rašalų [3]. Atvejais kai dokumente naudotas popierius nepakeistas, tačiau jame prirašoma papildoma neteisinga informacija, tirti popierių yra neverta, todėl dažnai analizuojamas tik rašalas.

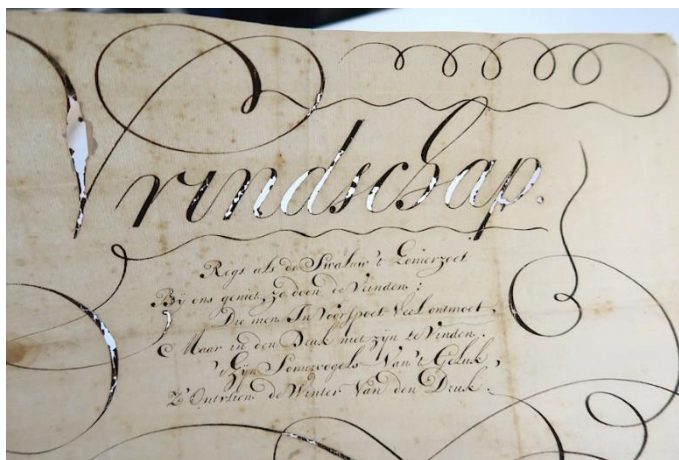
Atliekant tyrimus svarbu nepažeisti ar minimaliai pažeisti dokumentą, nepakeičiant, neištrinant teksto turinio [6]. Taip pat autentifikavimui naudojami metodai turi nustatyti medžiagų cheminę sudėtį ar atitikimą naudojamam palyginimui. Tiek istorinių, tiek šio meto dokumentų autentiškumo nustatyme šie metodai pasirenkami pagal tiriamas medžiagas ar atvejo svarbumą, todėl svarbu žinoti galimas bandinių sudėtis ir metodikas, kuriomis galima tai nustatyti.

1.1. Rašalai

Tobulėjant technologijomis rašalo poreikiai kito ir laikui bėgant kito rašalo sudėtis ir jo gamybos būdai. Pirmasis rašalas buvo naudojamas Egipte 3200 metų pr. m. e. Šis rašalas buvo daromas iš lempos suodžių sumaišytų su vandeniu, tačiau toks rašalas išdžiūvęs lengvai nusitrindavo. Apie 256 metais pr. m. e. vanduo buvo pakeistas iš gyvūno odos ir kaulų pagamintais klijais.

Sumaišius klijus ir suodžius buvo gaunamos rašalo lazdelės. Po kiek laiko gyvūnų klijuose prasidėjęs bakterijų skaidymas sukeldavo nemalonius kvapus, dėl kurių kartais rašalo gamybos metu įdėdavo į muskusą panašių kvapalų paslėpti kvapui [8]. Piešimui ar tapybai gyvūnų klijai buvo pakeisti pušų sakais.

Apie 400-tuosius metus buvo sukurtas naujas rašalo gaminimo būdas. Buvo pradėta naudoti geležies druskas, galus (*lot. galla* – rašalinis riešutėlis) dar vadinamus cecidijomis ir tam tikrą tirštiklį. Toks rašalas laikui bėgant iš juodos spalvos išblukdavo į rudą. Dėl lengvos rašalo gamybos bei kokybės ir atsparumo vandeniui, greitai išpopuliarėjęs rašalas dar kelis amžius buvo laikomas pačiu geriausiu rašalu. Laikui bėgant jame pradėdavo gamintis rūgštys, kurios ardydavo popierių, kaip pavaizduota 1 paveikslėlyje [9, 10]. Maišant iš cecidijų gautą taniną su geležies sulfatu gaunamas vandenyje tirpus divalentės geležies tanato kompleksas, kuris įsigerdavo į popieriaus paviršių. Kai divalentės geležies tanato kompleksas yra paveikiamas oru jis pavirsta trivalentės geležies tanatu, kuris yra netirpus vandenyje. Dėl oksidacijos susidaro Fe^{3+} , kurie reaguoja su tanino rūgštimi ar kitais komponentais ir formuoja polimerinį organinį metalo junginį ir dėl to rašalas patamsėja. Šio proceso metu sunaudojama ne visa tanino rūgštis ir likęs šios medžiagos kiekis palaipsniui ardo popierių [11, 12].



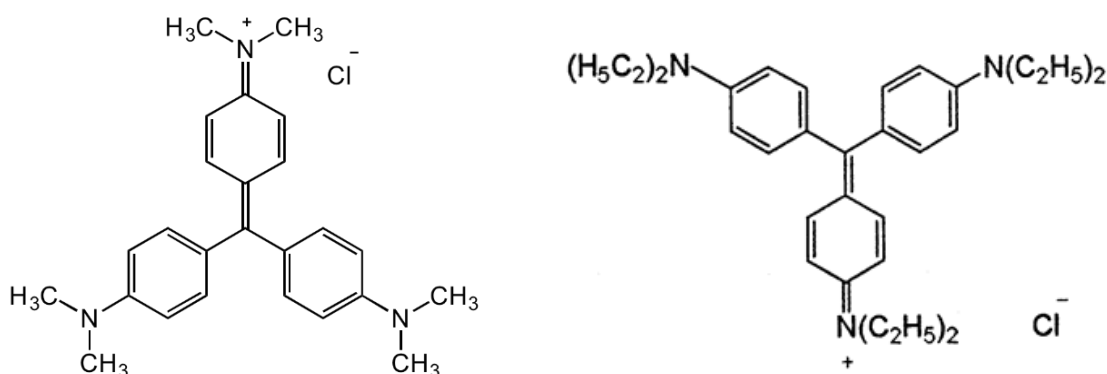
1 pav. Geležies - cecidijos rašalo korozija. Adaptuota pagal [11].

Šiuo metu populiarūs automatiniai plunksnakočiai buvo pirmą kartą panaudoti X amžiuje Egipte, kai atsirado poreikis gaminti rašiklius: nedažančius rankų ir netepančius drabužių [13]. Tokie plunksnakočiai laikydavo tik labai mažą kiekį rašalo, todėl nuo 1702 metų buvo gaminami plunksnakočiai su rašalo rezervuarais. Plunksnakočiuose naudojami rašalai iki šiol yra gaminami iš vandens ir dažų, kadangi pigmentai ar specialūs tirštikliai užkimšdavo rašiklius. Svarbesniems dokumentams, kuriuose reikalingas rašalas atsparus vandeniui, naudojami geležies – cecidijos (angl. *iron – gall*) pagrindo rašalai. Tačiau susidariusios rūgštys gadina patį plunksnakotį ir gali jį užkimšti, todėl svarbu po kiekvieno naudojimo išvalyti rašiklį [14].

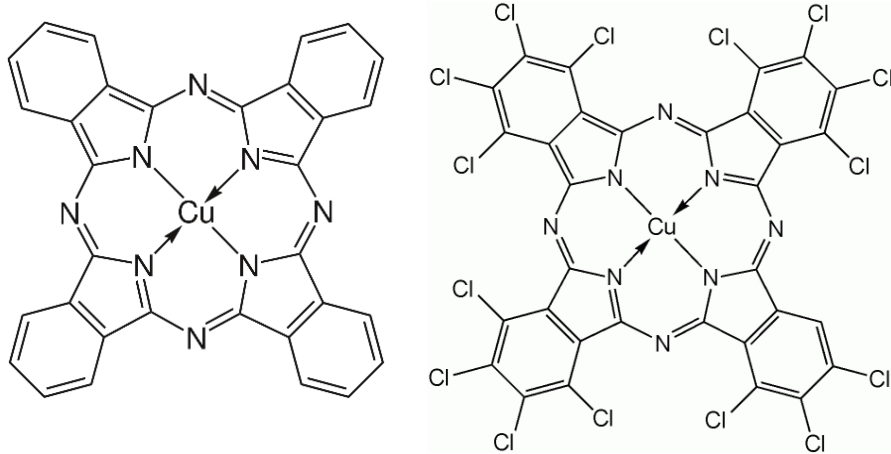
Populiarėjant spausdinimui XV amžiuje J. Gutenbergas sukūrė rašalą tinkamą spausdinimo mašinoms. Dauguma rašalų, kurie buvo naudojami rašytiniuose dokumentuose, užkimšdavo mašinas ir prastai prilipdavo prie popieriaus, todėl spausdinimo rašalas buvo gaminamas iš suodžių, terpentino, specialaus lako ir graikinių riešutų aliejaus [15].

Šiuolaikiniai rašalai, naudojami rašikliuose, gali būti sudaryti iš daugybės skirtingų komponentų. Jų sudėtį gali lemti keli svarbūs faktoriai, gaminant rašalą svarbu, kad jo spalva net ir po ilgo laiko neišbluktų, kad užrašytas rašalas greitai išdžiūtų ir įsigertų į popieriaus paviršių bei neužkimštų rašiklio [16]. Didžiąją dalį rašalo sudėties sudaro pigmentai ar dažai suteikiantys spalvą. Dažai yra ištirpinami aliejiniuose ar vandens tirpikliuose. Tam, kad rašalas neuždžiūtų, rašiklyje dedama riebalų rūgščių, tokių kaip oleino rūgštis, rašalo susigėrimui į popierių pagerinti, prieš jam išdžiūstant, dedama alkanolaminai, kuris sumažina rašalo paviršiaus įtempį [17]. Rašalo kokybei užtikrinti taip pat svarbu, jog užrašytas rašalas nereaguotų su aplinka. Tai pasiekama pridėjus fenolio antioksidantų [18].

Dabartiniai tušinukai (šratinukai) yra pati populiariausia rašymo priemonė. Juose naudojami rašalai greit išdžiūsta, tolygiai padengia popierių ir yra pigmentuoti, todėl ryškiai matosi ant popieriaus. Kaip tirpikliai dažniausiai yra naudojami benzilo alkoholio ar fenoksietanolio aliejai. Tokie rašalai nesusigeria į popierių ir tolygiai jį padengia. Dažai, naudojami juodo ir mėlyno rašalo gamyboje, gali būti kelių pigmentų mišinys, kaip suodžių pigmento, prūsų mėlynos, kristolo violetinės ir ftalocianino [19]. Be triarilmetano (kelių dažų cheminės struktūros pateiktos 2 paveikslėlyje) ir ftalocianino (cheminė struktūra pateikta 3 paveikslėlyje) dažų grupių, azo ir azino dažų grupės taip pat naudojamos gauti skirtingus rašalo tonus [20]. Minėtos medžiagos yra pagrindinės šiuolaikinio tušinuko rašalo sudedamosios dalys, tačiau skirtingos įmonės, gaminant rašalą, gali pridėti papildomų medžiagų pagerinančių rašalo savybes. Dėl to šratinukų rašalo sudėtis yra labai įvairi.



2 pav. Triarilmetano grupės dažų: kristolo violetinė (kairėje) ir etilo violetinė (dešinėje).



3 pav. Ftalocianino grupės dažų cheminės struktūros. Kairėje ftalocianino mėlyna (dar vadinamas ftalocianinu, angl. *copper phthalocyanine*) ir dešinėje ftalocianino žalia (angl. *phthalocyanine green G*).

Geliniai tušinukai skiriasi nuo paprastų tušinukų juose naudojamu rašalu. Vietoje aliejinių tirpiklių naudojamas vandens pagrindo gelis, dėl kurio rašalas yra daug klampesnis, todėl yra naudojami didesni pigmento kiekiai. Tokie tušinukai yra ryškesni ir su jais lengviau rašoma. Kaip pigmentai dažniausiai naudojami ftalocianinas ir geležies oksidas, kurie yra maišomi su vandeniu ir ksantano dervos ar tragakanto gumos biopolimerais [21].

Tušas šiuo metu dažniausiai naudojamas piešimui. Šio rašalo sudėtis mažai kito ir dažnai šis rašalas yra ruošiamas iš vandens ir suodžių pigmento. Svarbu, kad rašalui išdžiūvus jis būtų patvarus, todėl įdedama želatinos ar šelako (dervos, gaunamos iš vabzdžių išskyry).

Pasitelkiant įvairius tyrimų metodus galima nustatyti rašalo cheminę sudėtį ir kai kuriais atvejais gaminančią įmonę. Kelių įmonių tušinukų sudėtis išrinkta iš literatūros šaltinių pateikta 1 lentelėje. Galima pastebėti, kad krištolo violetinės dažas yra dažniausiai naudojamas tiek juodų tiek mėlynų tušinukų rašalo gamybai.

1 lentelė. Skirtingų įmonių juodų ir mėlynų rašiklių tipai ir pagrindinės medžiagos [22–25].

Rašiklių įmonė ir modelis	Rašalo tipas	Rašalo spalva	Pagrindinė medžiaga, jos C. I.*
<i>BIC Crystal</i>	Aliejinis	Mėlyna	Krištolo violetinė (<i>Basic violet 3</i> C.I. 42555, cheminė formulė - $C_{25}H_{30}ClN_3$) Etilo violetinė (<i>Basic violet 4</i> C.I. 42600, cheminė formulė - $C_{31}H_{42}ClN_3$)
<i>Faber-Castell Graf</i>	Aliejinis	Mėlyna	Solvent blue 38 C.I. 74180
<i>Staedler Stick 430</i>	Aliejinis	Mėlyna	Krištolo violetinė (<i>Basic violet 3</i> C.I. 42555)
<i>Bic Crystal Gel</i>	Gelinis	Mėlyna	Rodaminas B (<i>Basic violet 10</i> C.I. 45170)
<i>Papermate Gel 2020</i>	Gelinis	Mėlyna	Ftalocianinas (<i>Phthalocyanine blue BN</i> C.I. 74160)
<i>Bic</i>	Aliejinis	Juoda	Krištolo violetinė (<i>Basic violet 3</i> C.I. 42555)
<i>Staedler</i>	Aliejinis	Juoda	Krištolo violetinė (<i>Basic violet 3</i> C.I. 42555)
<i>Bic Reaction Gel</i>	Gelinis	Juoda	Anglies juoda (<i>Pigment black 6</i> C.I. 77266)
<i>Papermate Gel 2020</i>	Gelinis	Juoda	Anglies juoda (<i>Pigment black 6</i> C.I. 77266)

*C.I. – spalvos indeksas (angl. *Color Index*)

1.2. Rašytiniams tekstams naudojamas popierius

Rašytiniuose tekstuose naudojamas popierius taip pat suteikia informacijos apie dokumento originalumą. Kriminalistikoje rašytinio teksto autentiškumas tikrinamas analizuojant skirtingų popieriaus lapo vietų pagaminimo laiką.

Pirmoji medžiaga, naudota kaip popierius, buvo papirusas, tačiau dėl medžiagos trapumo ir jautrumo oro drėgnumui bei netolygaus paviršiaus, papirusą pakeitė iš gyvūnų odos pagamintas pergamentas [26]. Tokio popieriaus gamyba trukdavo ilgai, kadangi gyvūno oda turėjo būti išdžiovinama, o ir pagamintas pergamento kiekis buvo mažas. Didėjant popieriaus poreikiui pergamentą kasdieniame naudojime pakeitė popierius gaminamas naudojant augalus. Šiuo metu popierius daromas iš medienos masės, karnienos pluoštų, tekstilės ir makulatūros. Popieriaus pluoštai yra maždaug 3-5 mm ilgio ir 50 μm skersmens [16]. Vien iš pluošto pagamintas popierius yra nelygus, rašant rašalas susilieja, todėl lygumui pagerinti, į plaušieną (augalinė plaušinė medžiaga) dedama užpildai ir klijuojantysis agentas (angl. *sizing agent*). Popieriaus gamyboje iš plaušienos gautas lapas yra šiek tiek gelsvas, todėl dedama optiškai šviesinančių cheminių medžiagų arba dar vadinamų fluorescuojančių dažų. Priklausomai nuo siekiamos popieriaus spalvos gali būti dedama tam tikros

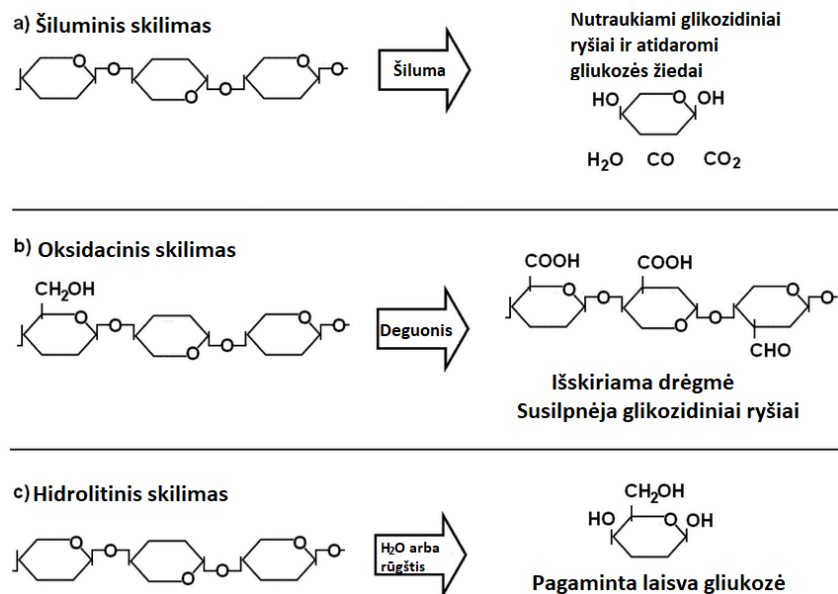
spalvos fluorescensinių dažų. Šios medžiagos fluorescuoja skirtingomis spalvomis jas apšvietus UV spinduliuote. Mėlyni fluoroforai pasižymi fluorescencija ties 450-470 nm, geltoni ir žali - ties 510-530nm ir t.t. [27]. Dažniausiai tiek į perdirbtą popierių tiek ir į popierių gaminamą iš augalų, yra dedama melsvo fluoroforai, kuris spinduliuoja šviesą 425-450nm srityje ir dėl to popierius gali pasirodyti melsvai baltas [28].

Priklausomai nuo popieriaus naudojimo srities, reikalingas kitokios sudėties popierius. Dokumentų, pinigų ir kartais braižybos popierius gaminamas iš tekstilės, tuo tarpu popierius, kuris naudojamas buityje, sąsiuvinuose daromas iš medienos masės ar karnienos pluoštų. Dažnai tokio tipo popierius yra gaminamas perdirbant senesnę popierių. Popierius taip pat gali skirtis nuo to, kiek plaušienos yra įdedama į kvadratinį popieriaus metrą. Kuo didesnis šis skaičius tuo gaunamas storesnis popieriaus lapas. Paprastas spausdinimo popierius yra 80 g/m² svorio.

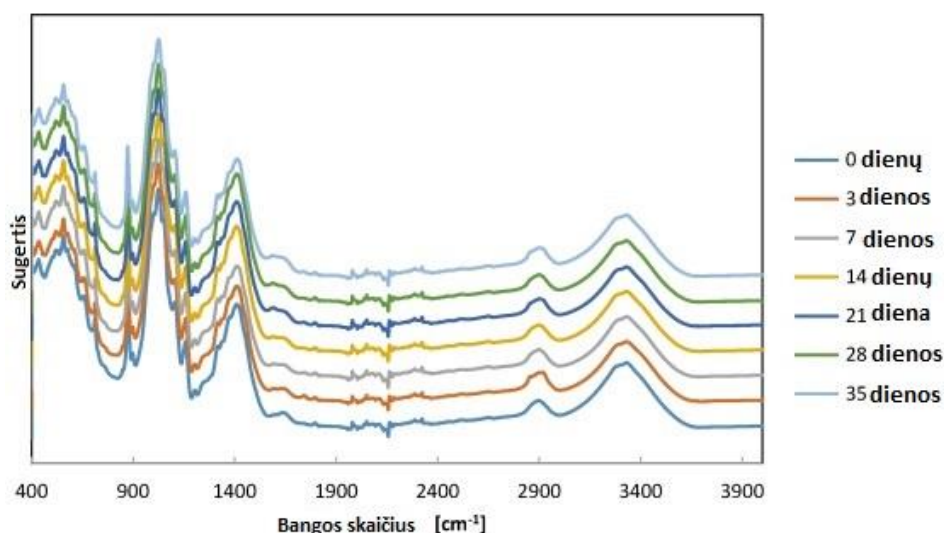
Spalvotas popierius yra naudojamas mene ir svarbu atsižvelgti į jo sudėtį tiriant istorinius piešinius. Popierius yra gaminamas iš minkštos medienos ir kai kuriais atvejais medvilnės, kuri yra nudažoma sintetiniais dažais [29].

Ypač atsparus yra sintetinis popierius. Jo gamyboje yra naudojami polianidų, poliesterių, polietileniniai pluoštai. Toks popierius atsparus trūkimams, vandeniui ir yra tamprus. Naudojamas spausdinti dokumentus, žemėlapių kūrime ir t.t..

Kriminalistinėje popieriaus analizėje tirama spalva, storis, svoris, pluoštų analizė ir istorinių dokumentų atveju pynimo būdai [30]. Kadangi popierius yra pagamintas iš tam tikrų augalų celiuliozės pluoštų, šios medžiagos senėjimas gali parodyti ar prie dokumento nebuvo pridėta papildomų lapų. Literatūroje aprašomi keli tyrimai analizuojantys popieriaus degradacijos įtaką autentiškumo tyrimuose [31, 32]. *J. Zieba-Palus* ir *A. Weselucha-Byrczynska* eksperimento rezultatai parodė, kad popieriaus senėjimas pasireiškia celiuliozės grandinės skilimu. Pagrindinės šio proceso reakcijos yra hidrolitinis skilimas, oksidacinis skilimas ir šiluminis skilimas [33]. Šių reakcijų schemas pateiktos 4 paveikslėlyje. Popieriaus degradacijos infraraudonosios sugerties spektrai pavaizduoti 5 paveikslėlyje, kur CH (1010 cm⁻¹) ir OH (1420 cm⁻¹) deformacijų sugerties juostų intensyvumo ir 1086/1096 cm⁻¹ juostų intensyvumo santykio kitimai apibūdina popieriaus senėjimą. Taip pat atsiranda pokyčių ir užpildo medžiagose, kurios šiame tyrime buvo karbonatai ir kaolinitas (Al₂Si₂O₅(OH)₄).



4 pav. Celiuliozės skilimo reakcijų schema. Adaptuota pagal [33]



5 pav. Popieriaus degradacijos infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektrai. Adaptuota pagal [31]

1.3. Standartiniai rašytinio teksto autentifikavimo metodai

Rašytiniai tekstai yra autentifikuojami pagal keletą faktorių. Vien vizualiai pažiūrėjus į istorinius dokumentus iš popieriaus ir rašalo galima nustatyti apytikslę erą. Tačiau išsamesnių tyrimų metu analizuojant rašymo stilių, kalbą ar popieriaus apkarpyimą galima tiksliau nustatyti dokumentų kilmę. Pagal teksto turinį taip pat galima įvertinti apytikslę rašto datą. Tačiau jei tokių detalių negalima matyti dokumente, sunku nustatyti teksto originalumą ir jo autorių.

Moksliniai tyrimai, analizuojantys rašalo sudėtį leidžia nustatyti dokumentų autentiškumą. Kriminalistikoje plačiai naudojamos chromatografijos, spektroskopijos, masių spektrometrijos, rentgeno spindulių fluorescencija ir kapiliarinės elektroforezės metodikos.

Plono sluoksnio chromatografija (angl. *thin layer chromatography* - TLC) yra ganėtinai pigus ir greitas autentifikavimo metodas. Taikant šią metodiką paruošiamas rašalo tirpalas, kuris užlašinamas ant chromatografinės plokštelės su aliuminio oksidu ar silicio dioksido geliu. Patalpinus šią plokštelę į vonelę su tam tikru tirpalu, dėl kapiliarinių vyksmų skystis juda per plokštelę ir atskiria rašalo komponentus. Atskirtų komponentų analizė atliekama vizualiai arba naudojant UV spindulių lempą ir matant atskiras dėmes atitinkančias kiekvieną komponentą, tokiu būdu komponentų koncentraciją galima nustatyti tik apytikriai pagal dėmelių dydį ar ryškumą. Todėl kiekybinei analizei taikomi kiti metodai. Nustatant rašalo cheminę sudėtį, gauti duomenys yra palyginami su duomenų bazėje turimų rašalų sudėtimi. TLC trūkumas yra tas, jog paimamas mažas mėginys nuo dokumento taip jį pažeidžiant [34]. Be to kai kurie rašalai gali būti panašios sudėties, todėl šis metodas ne visada tiksliai nustato rašto autentiškumą. Dėl metodo populiarumo yra daug įvairių straipsnių apie rašalo tyrimus taikant TLC metodiką [35]. Dažnai šis metodas naudojamas kartu su kitais metodais: Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija ar SERS spektroskopijomis [23, 36].

Kita chromatografijos rūšis dažnai naudojama rašalų analizėje yra aukšto efektyvumo skysčių chromatografija (angl. *high-performance liquid chromatography* - HPLC). Taikant šį metodą vietoje chromatografinės plokštelės naudojama kolonėlė, kurioje yra silicio dioksido ar kitų medžiagų kaip polimerai. Rašalas veikiamas slėgio juda per kolonėlę. Adsorbentai ir rašalo komponentai sąveikauja skirtingai, dėl to sudėtinės medžiagos juda skirtingu greičiu ir yra atskiriamos. Gautame tirpalo sraute esančių medžiagų savybių pokyčiai stebimi su UV detektoriumi. Tačiau šis metodas turi kelis trūkumus - reikia dažnai keisti kolonėles su adsorbentu, o metodikos jautrumas yra mažas [16].

L. C. Lee, M. A. Hakim ir A. A. Ishak naudojo HPLC metodiką juodų tušinukų rašalo analizei [37]. Rašalo bandinys buvo ištirpinamas metanolyje (CH_3OH) ir atskirtas etilo acetato ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), metanolio ir distiliuoto vandens mišiniu. Tyrimo metu nustatyta kelių rašiklių rašalų sudėtis ir rašalo homogeniškumas rašiklio kapsulėje. Pagrindinės nustatytos medžiagos yra krištolo violetinė, azo grupės dažai (*metanil yellow* ir *direct black 154*).

Dujų chromatografija (angl. *gas chromatography* - GC) dažnai naudojama kartu su masių spektrometrija (angl. *mass spectrometry* - MS) rašalo amžiaus nustatymui [38]. Tiriant bandinį GC metodu bandinys yra kaitinamas kol tampa dujinės būsenos, tada nešančiųjų dujų yra įvedamas į ploną vamzdelį padengtą tam tikromis medžiagomis, su kuriomis sąveikaus bandinys. Kaip ir TLC bei HPLC rašalo komponentai skirtingai sąveikauja su stacionariomis fazėmis ir taip yra atskiriami.

Tada gautos dujos yra jonizuojamos taip jas suskaldant į fragmentus. Gautas jonų srautas yra paveikiamas magnetiniu lauku, kuriuo atskiriamos skirtingos masės ir krūvio dalelės. Šios dalelės surenkamos masių spektrometro detektoriumi.

Ultravioletinės – regimosios šviesos sugerties spektroskopija (angl. *ultraviolet – visible spectroscopy* UV-Vis) yra metodika, kuria nustatoma rašalų sudėtis pagal sugeriamą šviesą. Šiuo metodu registruojami spektrai pasižymi plačiomis juostomis, todėl nėra galimybės nustatyti sudėtingų mišinių chemines sudėtis. Siekiant atlikti tyrimus rašalo bandinys turi būti paimamas nuo dokumento paviršiaus ir įdedamas į tirpalą taip sugadinant dokumentą.

Kitas nedestruktyvus metodas yra Rentgeno fluorescencijos spektroskopija (angl. *X-ray fluorescence spectroscopy* - XRF). Taikant šį metodą bandinys apšviečiamas rentgeno spinduliuote. Didelės energijos fotonai išmuša elektronus iš atomų. Tada elektronai relaksuoja į laisvą vietą ir išspinduliuojami rentgeno spinduliai, kurių bangos ilgis charakteringas atomui [16].

O. Hahn darbe XRF spektroskopija naudota, siekiant nustatyti skirtumus tarp mėnė naudojamų geležies – cecidijos ir anglies rašalų ir kaip šių rašalų sudėtis pakinta, dėl konservavimui naudojamų medžiagų [39]. Nagrinėjamo rašalo spalva priklauso nuo cinko bei vario ir geležies kiekių santykio. Juodas geležies – cecidijos rašalas turi daugiau cinko nei geležies, o rudas - daugiau vario. Daugiau cinko turintys rašalai pasižymi lėtesniu degradavimu, tuo tarpu varis yra organinių junginių oksidacijos katalizatorius. Istoriniai dokumentai yra apsaugomi restauravimo priemonėmis, ir kai kuriais atvejais bandoma sustabdyti rašalo popieriaus koroziją. Nustatyta, kad mangano ir geležies koncentracijos sumažėja po restauravimo, tuo tarpu vario ir cinko koncentracijos mažai pakinta.

Taikant kapiliarinės elektroforezės (angl. *capillary electrophoresis*) metodą skystas bandinys yra jonizuojamas. Veikiami elektrinio lauko, jonai migruoja - juda silicio dioksido kapiliaru. Specialus detektorius registruoja jonų srautą, kuriame yra atskirti analitės komponentai [40], [41].

Taigi yra daugybė įvairių metodikų rašytinių tekstų originalumo nustatymui. Antroje lentelėje aprašyti visų minėtų metodų privalumai ir trūkumai. Dėl kokybiškų rezultatų, lengvo naudojimosi ir analizės greičio FTIR spektroskopija dažnai naudojama tiriant rašalus. Metodikos kaip TLC ir kapiliarinė elektroforezė yra destruktivos, tačiau šių metodų praktiškumas, kokybiškumas bei greitumas yra svarbios savybės autentifikuojant dokumentus. Ramano sklaidos ir paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos (SERS) ir ATR-FTIR spektroskopijų taikymas autentifikuojant dokumentus aptariamas 1.4 ir 1.5 ir 1.6 skyreliuose.

2 lentelė. Rašalo cheminės sudėties analizavimo metodų privalumai ir trūkumai [16, 40–44].

Metodai	Privalumai	Trūkumai
TLC	Komponentų atskyrimas. Ganėtinai pigus ir greitas metodas.	Mažiau selektyvus ir tikslus metodas. Kai kurie rašalai gali būti panašios sudėties, todėl juos sunkiau atskirti. Bandinio sugadinimas.
HPLC	Komponentų atskyrimas. Kiekybinis nustatymas.	Brangi priežiūra. Detektoriai nepakankamai tikslūs. Bandinio sugadinimas.
GC	Patikima metodika. Didelis specifiškumas. Atrankos ir patvirtinimo analizės standartas.	Sudėtingas bandinių paruošimas. Ribotas termiškai stabilų, lakiųjų medžiagų panaudojimas.
Masių spektrometrija	Labai jautri metodika. Gali būti naudojama su kitomis metodikomis.	Sudėtingas bandinių paruošimas. Prastai identifikuoja panašius angliavandenilių jonus.
FTIR spektroskopija	Kokybinė analizė. Greita metodika. Nesugadinamas bandinys.	Popierius sugeria didelį kiekį IR spinduliuotės. Sunku analizuoti sudėtingus organinius junginius.
Ramano spektroskopija	Nesugadinamas bandinys. Paprasta ir greita metodika. SERS ir SERRS metodų išvedimas.	Gali vykti fluorescencija. Silpnas signalas.
SERS	Didelis signalo stiprinimas. Reikalingas mažas medžiagos kiekis. Galimybė tirti pavienes molekules.	Netolygus stiprinimas. Bandinio sugadinimas.
UV-VIS spektroskopija	Ekonomiška. Didelis jautrumas. Greitas metodas.	Nėra atominės skyros. Bandinys turi būti tirpale.
Rentgeno fluorescencijos spektroskopija	Paprasta ir greita metodika. Įrangos kaina ir priežiūra nėra didelė. Galima matuoti kietas ir skystas medžiagas.	Metodas nematuoja mažų bandinio kiekių. Detektoriumi registruojami minimalūs medžiagos kiekiai yra dideli palyginus su kitais metodais. Netinka organinių junginių analizei.
Kapiliarinė elektroforezė	Ekonomiškas metodas. Galima naudoti didesnes analites. Naudojami maži tirpiklių ir bandinių kiekiai.	Metodas yra netikslus ir ribotas. Bandinio sugadinimas.

1.4. Ramano sklaida

Šiuolaikinė Ramano spektroskopija leidžia nustatyti tiriamų medžiagų cheminę sudėtį ir molekulinę struktūrą, nesudėtingai ir nepažeidžiant bandinio. Cheminė bandinių analizė yra naudojama tokiose srityse kaip medicinoje, maisto pramonėje, kriminalistikoje ir t.t. [45–47]. Ramano spektroskopija yra plačiai naudojama ir dokumentų ar istorinių rašytinių šaltinių autentifikavimui. Kadangi taikant šį metodą nėra sugadinamas bandinys, galima tirti paveikslus ar istoriškai svarbius raštus ir pagal sudėtį nustatyti jų autentiškumą ar vietovę ir sukūrimo metus [48, 49].

Apšvietus monochromatine spinduliuote medžiagą, šviesa yra išsklaidoma bandinio molekulių. Maždaug 1 iš 10 milijonų krintančios spinduliuotės fotonų atiduoda dalį savo energijos molekulėms ir yra išspinduliuojami mažesnės energijos fotonai [50]. Tokia sklaida yra vadinama Stokso Ramano sklaida. Kitu atveju, kai sužadinta molekulė iš aukštesnio lygmens grįžta į žemesnį (mažesnės energijos) lygmenį yra išspinduliuojamas didesnės energijos fotonas, tai vadinama anti-Stokso Ramano sklaida. Kai išsklaidyto fotono energija yra tokia pati kaip ir krintančios spinduliuotės fotono energija vyksta Reilėjaus sklaida.

Molekulę veikiant elektromagnetinės bangos kintančiu elektriniu lauku, dalelė deformuojasi ir įgyja indukuotą dipolinį momentą, tai vadinama poliarizuojamumu. Indukuotas dipolinis momentas apibūdinamas:

$$\mu = \alpha E, \quad (1)$$

čia α yra molekulės poliarizuojamumas [51]. Molekulių poliarizuojamumas priklauso nuo atstumo tarp atomų branduolių x , kuris kinta dėl molekulės virpesių. Poliarizuojamumo priklausomybė nuo atstumo tarp branduolių skleidžiama Teilorio eilute. Skaičiavimams naudojami tik pirmi du nariai

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial x} x. \quad (2)$$

Atstumo tarp branduolių priklausomybė nuo laiko dviatomėje molekulėje gali būti aprašoma kaip periodinė funkcija

$$x = x_0 \cos[(2\pi\nu t) + \varphi_0], \quad (3)$$

čia x yra nuokrypis nuo pusiausvyros padėties, x_0 yra virpesių amplitudė, o φ_0 – pradinė virpesių fazė. Tada molekulių poliarizuojamumą galime užrašyti

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right) x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi). \quad (4)$$

Elektrinio lauko stipris E yra aprašomas

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\omega t), \quad (5)$$

kur ω yra dipolinio momento kitimo dažnis. Įsistačius 4 ir 5 išraiškas į 1 lygtį ir gauname

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega t) + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right) x_0 E_0 \cos 2\pi[(\omega + \nu)t + \varphi_0] + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right) x_0 E_0 \cos[2\pi(\omega - \nu)t + \varphi_0]. \quad (6)$$

Šioje išraiškoje pirmasis narys apibūdina Reilėjaus sklaidą, antras narys – Ramano anti-Stokso sklaidą, o trečiasis – Ramano Stokso sklaidą [52, 53].

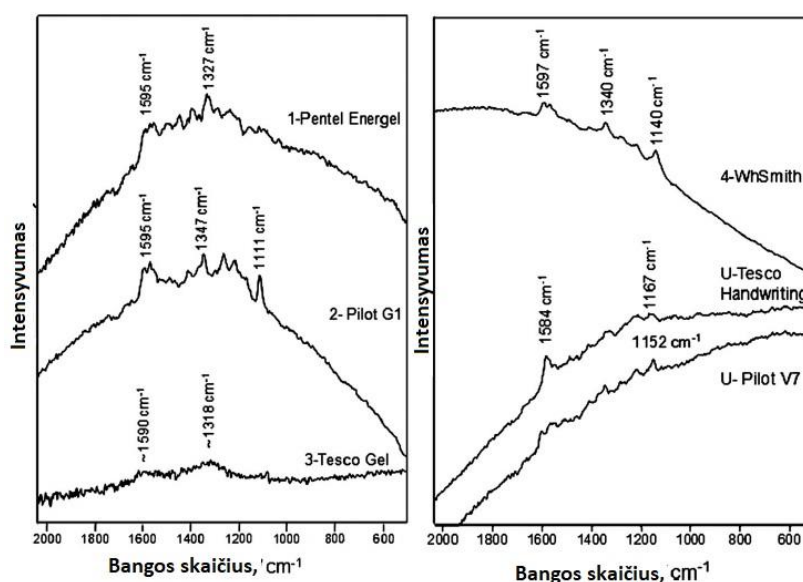
Kadangi Ramano sklaidos signalas yra silpnas, norint gauti intensyvesnį signalą mažinamas spinduliuotės bangos ilgis, nes Ramano signalo intensyvumas atvirkščiai proporcingas bangos ilgiui ketvirtuoju laipsniu. Kai žadinančiosios spinduliuotės energija yra artima molekulės elektrono šuolio energijai, stebimas rezonansinės Ramano sklaidos efektas. Rezonansinės Ramano sklaidos metu krintančios spinduliuotės energija sutampa su energijos skirtumu tarp molekulės elektroninių lygmenų ir dalelė yra sužadinta į aukštesnį elektroninį lygmenį. Rezonanso atveju Ramano sklaida yra sustiprinama. Šio reiškimo metu yra tikimybė įvykti fluorescencijai. Tokiu atveju, medžiaga sugeria žadinančią spinduliuotę ir molekulė nespindulinės relaksacijos būdu relaksuoja į to pačio elektroninio lygmens žemesnį virpesinį lygmenį. Molekulei grįžtant į pagrindinį elektroninį lygmenį yra išspinduliuojamas fotonas – vyksta fluorescencija. Fluorescencinis spinduliavimas yra daug našesnis vyksmas nei Ramano sklaida, todėl dažniausiai signalas yra užgožiamas fluorescencijos [54].

Kai kuriais atvejais taikant Ramano sklaidą gali įvykti rezonansas, kadangi naudojamos medžiagos yra fluorescencinės ar turi fluorescencinių priemaišų. Kai kurie rašalai naudojami dokumentų rašyme savo sudėtyje turi dažų, kurie fluorescuoja, todėl šis metodas ne visada tinka rašytinio teksto autentifikavimo tyrimams.

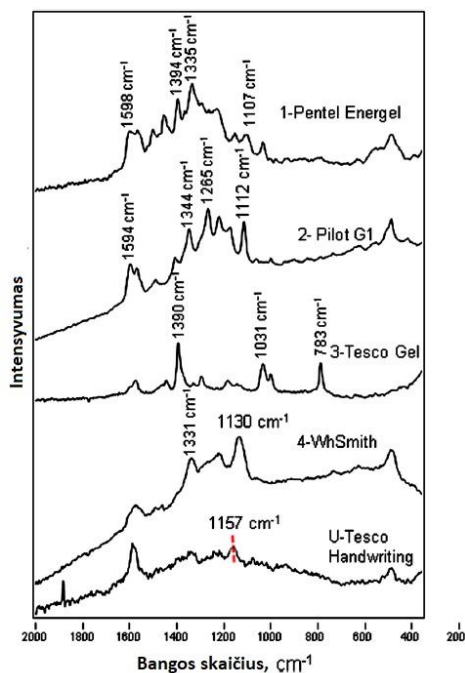
Keliuose literatūros šaltiniuose aptariama dokumentų autentiškumo analizė naudojant Ramano spektroskopiją. *M. Claybourn* ir *M. Ansell* tyrė dokumentų autentiškumą Ramano spektroskopijos metodu analizuodami rašalus [55]. Juodo rašalo Ramano sklaidos spektrai registruojami su 514 nm ir 782 nm bangos ilgių lazerine spinduliuote. Gryno rašalo spektruose naudojant 514 nm žadinančiąją spinduliuotę stebima fluorescencija, tuo tarpu spektrai registruoti bandinį sužadinus ilgesnio bangos ilgio spinduliuote pasižymėjo aiškiais spektrinėmis juostomis. Tačiau tiriant rašalą ant popieriaus, 514 nm spinduliuotė, viename iš rašalų, sužadino rezonansinę Ramano sklaidą, to pačio rašalo spektras su 782 nm žadinančiąją spinduliuote rodė bandinio fluorescenciją. Naudojant didesnės energijos spinduliuotę ir ilgą laiką (kelias minutes) veikiant ja bandinį, šis sugadinamas, todėl optimaliau naudoti ilgesnių bangų lazerinę spinduliuotę.

S. Bell su kolegomis aprašė juodų ir mėlynų skystų ir gelinių tušinukų Ramano sklaidos spektrus naudojant 785 nm žadinančiąją spinduliuotę [56]. Juodų tušinukų rašalo spektrai buvo

neaiškūs, didžioji dalis spektrinių linijų buvo užgožiama bandinio fluorescencijos, juodų tušinukų rašalo spektrai pavaizduoti 6 paveikslėlyje. Kadangi juodų tušinukų Ramano sklaida šiuo atveju buvo per silpna, buvo panaudota SERS metodika ir užregistruoti rašalų SERS spektrai, kurie pavaizduoti 7 paveikslėlyje. Naudojant SERS spektroskopiją buvo gesinama rašale esančių dažų fluorescencija ir sustiprinamas Ramano signalas.



6 pav. Skirtingų įmonių juodų rašalų Ramano sklaidos spektrai. Naudota žadinančioji spinduliuotė 785 nm. Adaptuota pagal [56].



7 pav. Skirtingų įmonių juodų rašalų SERS spektrai. Naudota žadinančioji spinduliuotė 785 nm. Adaptuota pagal [56].

1.5. Paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida

Ramano sklaida išsklaidytų fotonų kiekis yra labai mažas, dėl to registruojamas signalas yra silpnas ir spektre dažnai spektrinės juostos yra užgožiamos fluorescencijos. Naudojant nelygius metalinius paviršius ar nanostruktūras galima sustiprinti silpną Ramano sklaidą. Toks metodas vadinamas paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida (angl. *surface enhanced Raman scattering* - SERS). Naudojant šį metodą Ramano sklaidos intensyvumą galima padidinti iki 10^{14} kartų [57]. Dėl didelio stiprinimo metodas yra labai jautrus, todėl galima tirti net nedidelius cheminius pokyčius medžiagoje. Taip pat galima tirti bandinius, kurių koncentracija labai maža.

Šio metodo veikimas aiškinamas dviem modeliais, aprašančiais skirtingą signalo stiprinimo kilmę – cheminio stiprinimo modeliu ir elektromagnetinio stiprinimo modeliu [57, 58]. Cheminio stiprinimo modelio stiprinimo atsiradimo priežastimi įvardijama krūvio pernaša molekulės–metalo fazių riboje. Sąveikos tarp molekulės ir metalo metu, vykstant krūvio pernašai, bandinys kontaktuoja su metalu (vyksta chemisorbcija) tuomet pakinta molekulės elektroninė struktūra. Atliktuose tyrimuose buvo nustatyta, kad cheminio mechanizmo stiprinimo vertė priklauso nuo energijos skirtumo tarp metalo HOMO (aukščiausia užimta molekulinė orbitalė) lygmens ir molekulės LUMO (žemiausia neužimta molekulinė orbitalė) lygmens [59]. Skirtumui tarp lygmenų didėjant Ramano sklaidos signalo stiprinimas mažėja. Molekulės ir metalo sistema turinti HOMO-LUMO stabilizaciją (HOMO-LUMO energijos skirtumas tarp aukščiausios užimtos ir žemiausios laisvos molekulių orbitalių, apibūdina junginio cheminį stabilumą, didesnis energijos skirtumas reiškia stabilesnį junginį [60]) ir linkusi jungtis π ryšiais pasižymi dideliu Ramano sklaidos stiprinimu.

Šis stiprinimo mechanizmas priklauso nuo medžiagos ir metalo cheminių savybių ir todėl ne visada pasireiškia. Cheminio stiprinimo modelis paaiškina tik nedidelę dalį stiprinimo, vos 100-1000 kartų, tačiau šis mechanizmas paaiškina fluorescencijos gesinimą [61].

Ramano sklaidos stiprinimas aprašomas ir kitu, elektromagnetiniu modeliu. Pagal šį modelį, šviesa metalo paviršiuje sukuria krūvius, sukeliančius lokalizuotą plazmonų lauką. Šis laukas sukelia vietinio elektrinio lauko padidėjimą, kuris savo ruožtu sustiprina Ramano sklaidą. Ramano signalo sustiprinimas vyksta kai molekulė yra prie metalo paviršiaus ir yra veikiamas sukurto elektrinio lauko. Elektromagnetinio stiprinimo modeliu paaiškinamas stiprinimas, kurio vertės 10^6 - 10^{11} kartų [57].

1.5.1. Elektromagnetinis stiprinimas

Elektromagnetinio stiprinimo modelis SERS metode stebimą stiprinimą aiškina plazmonų rezonanso reiškiniu. Plazmonai yra kvantinės kvazi-dalelės atitinkančios kolektyvinius krūvio tankio virpesius plazmoje. Yra trys plazmonų rūšys: tūriniai plazmonai, paviršiaus plazmonai-polaritonai (SPP) ir lokalizuoti paviršiaus plazmonai (LSP). Reikia pažymėti, kad tūriniai plazmonai neturi didelės įtakos bandiniams, kadangi paviršiaus ploto ir tūrio santykis yra labai didelis, tad pagrindė bus aptarti paviršiaus plazmonai.

Plazmonų rezonansas vyksta dėl metalų optinių savybių, kurios kartu su fizikinėmis savybėmis atsiranda dėl elektronų. Laisvieji elektronai juda tarp fiksuotų teigiamų jonų. Toks judėjimas sukuria laisvųjų elektronų plazmą, kuri sukelia optinius reiškinius paprasčiau apibūdinamus naudojant Drudės modelį [62, 63]. Metalo dielektrinė skvarba pagal Drudės modelį aprašoma tokia lygtimi:

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}, \quad (7)$$

čia n – laisvųjų elektronų skaičius tūrio vienetė, m – jų masė, γ_0 yra slopinimas, nusakantis laisvųjų elektronų susidūrimų su kristalais ar priemaišomis spartą. Atsižvelgus į teigiamų jonų sukeltus optinius reiškinius, Drudės modelyje reikia pridėti foninę realią dielektrinę skvarbą $\varepsilon_\infty \geq 1$. Tada gauname

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \right). \quad (8)$$

Tada ω_p bus lygus:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_\infty}}. \quad (9)$$

Dydis ω_p yra vadinamas laisvųjų elektronų plazmos dažniu arba tiesiog plazmos dažniu.

Kai metalų dielektrinės funkcijos realioji dalis yra neigiama, o menamoji dalis yra labai maža, stebimas plazmonų rezonansas. Iš (8) lygties galime išreikšti realią ir menamą dielektrinės skvarbos dalis:

$$Re(\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \right), \quad (10)$$

$$Im(\varepsilon(\omega)) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2 \gamma_0}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)}. \quad (11)$$

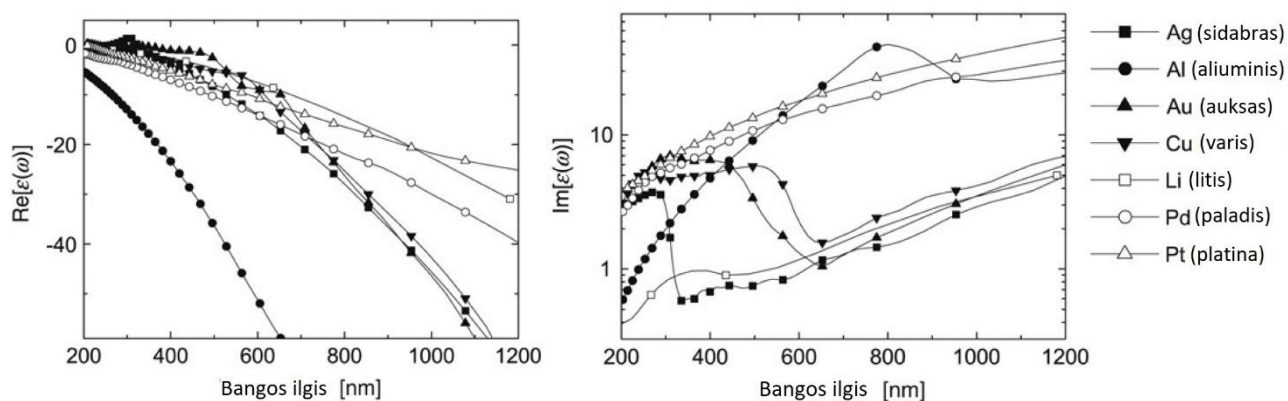
Drudės modeliu aprašomą plazmos dažnį ω_p galima įvertinti iš sąlygos $Re(\varepsilon(\omega_p)) \approx 0$, čia palyginus su ω , γ_0 yra mažas. Srityje, kurioje $\omega < \omega_p$ realioji dalis tampa $Re(\varepsilon(\omega_p)) < 0$. Taip pat kai dažnis nėra labai mažas, menamąja dalimi apibūdinama sugertis yra taip pat maža. Būtent tokios realios ir menamos dalies reikšmės, lemia tokius optinius efektus kaip plazmonų rezonansas. Šiam reiškiniui pagrindinės dvi sąlygos yra maža sugertis ir neigiama realioji dalis.

Metaluose esantys laisvi elektronai nėra vienintelės dalelės, kurios dalyvauja optiniuose procesuose. Surišti elektronai gali būti optiškai sužadinti į aukštesnį energijos lygmenį, tokie tarpjuostiniai šuoliai daro įtaką dielektrinei funkcijai, kuri įgyja tokią formą:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b(\omega) - \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}. \quad (12)$$

Papildomas parametras $\varepsilon_b(\omega)$ aprašo tarpjuostinius šuolius. Daugelyje atvejų tarpjuostiniai šuoliai vyksta esant daug didesnėms energijoms UV srityje, daug didesniu dažniu nei plazmos dažnis. Sidabro atveju šių šuolių sąlygota dielektrinės funkcijos realioji dalis regimojoje šviesoje yra pastovi. Tada (12) lygtis pertvarkoma į (8), kadangi $\varepsilon_b(\omega) = \varepsilon_\infty$. Tuo tarpu auksui galioja (12) formulė, kadangi šio metalo atveju, tarpjuostiniai šuoliai vyksta ties tokiu pat dažniu kaip ir plazmos dažnis ir turi įtakos laisvų elektronų plazmos virpesiams.

Metaluose realioji dielektrinės funkcijos dalis pastoviai kinta, nuo labai mažų verčių UV srityje iki neigiamų verčių regimojoje ir iki labai neigiamų verčių infraraudonojoje srityje (8 pav.). Kadangi tiriama regimosios šviesos srityje metalų realioji dalis yra neigiama, ir dėl šios vertės vyksta daugybė žinomų optinių efektų tokių kaip plazmonų rezonanso susidarymas.



8 pav. Įvairių metalų menamos (kairėje) ir realios (dešinėje) dielektrinės funkcijos dalių kitimas pagal bangos ilgį. Adaptuota pagal [63].

SERS metodikoje Ramano sklaidos signalas yra stiprinamas dėl LSP ir SPP. Paviršiaus plazmonų - poliaritonų virpesiai vyksta ties specifiniais dažniais, kadangi susidaro plazmonų rezonansas, kai šviesos šaltinio dažnis sutampa su medžiagos dažniu. Šie virpesiai slenka medžiagos

paviršiumi, ir dėl to yra labai jautrūs aplinkos pasikeitimams. Elektromagnetinės bangos energija yra dalinama tarp plazmono ir fotono, toks reiškinys yra poliaritonas.

Lokalizuoti paviršiaus plazmonai susidaro metalo nanodalelėse, kurių forma ir dydis turi įtakos stiprinimo dydžiui. Tokiu būdu galima kontroliuoti Ramano signalo stiprinimą SERS metodikoje ir pritaikyti specifiniams bandiniams.

1.5.2. Lokalizuoti paviršiaus plazmonai

Paprasčiausiam lokalizuotų paviršiaus plazmonų (LSP) paaiškinimui yra nagrinėjama metalinės sferos, apšviečiamos lazerine spinduliuote (sferos spindulys yra daug mažesnis nei spinduliuotės bangos ilgis) sistema. Sferos elektrinio lauko lygtis bus:

$$E_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\nu)+2\varepsilon_m} E_{exc}, \quad (13)$$

čia ε_m yra aplinkos dielektrinė konstanta, o E_{exc} išorinis elektrinis laukas. Elektrinis laukas sferos viduje yra pastovus ir proporcingas išoriniam elektriniam laukui. Vardiklyje esanti išraiška rodo, kad kai metalo dielektrinė skvarba yra $-2\varepsilon_m$, elektrinis laukas bus labai didelis ar begalinis. Tokia dielektrinė skvarba metaluose gali būti pasiekta, kai šių sugertis yra maža. Šios dvi sąlygos, $Re(\varepsilon(\nu)) \approx -2\varepsilon_m$ ir $Im(\varepsilon(\nu)) \approx 0$, yra būtinos siekiant tenkinti plazmonų rezonanso sąlygą [63].

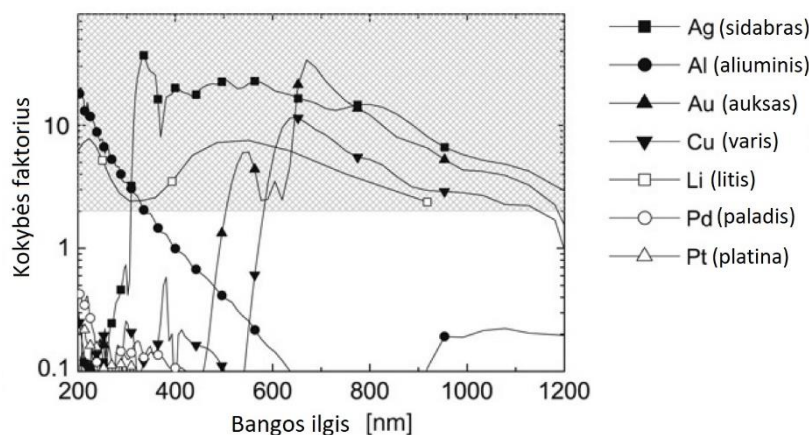
Paviršiaus plazmonai, tiek lokalizuoti tiek poliaritonai, labai priklauso nuo sugerties. Kuo didesnė sugertis tuo labiau susidare plazmonai silpnės, dėl įvairių mechanizmų lemiančių nuostolius. Tokį silpnėjimą LSP gali apibūdinti kokybės faktorius Q . Kai metalo sugertis $Im(\varepsilon)$ maža, kokybės faktorius yra didelis.

$$Q = \frac{\nu(d\varepsilon'/d\nu)}{2(\varepsilon''(\nu))^2}, \quad (14)$$

sugertis formulėje žymima $Im(\varepsilon)=\varepsilon''$, o atspindys $Re(\varepsilon)=\varepsilon'$.

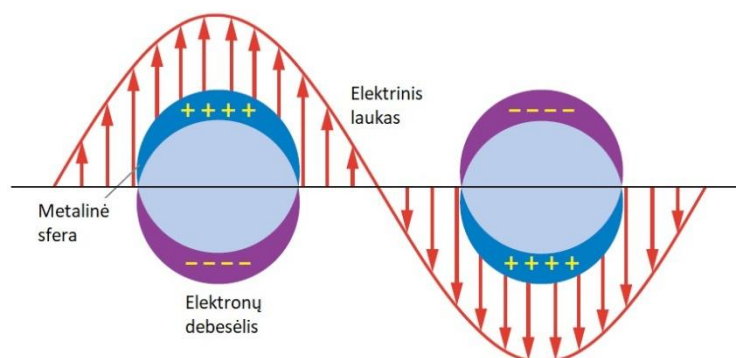
Kokybės faktorius taip pat apibūdina rezonanso stiprį ir plotį. Kokybės faktorius įvairiems metalams pavaizduotas 9 paveikslėlyje.

Iš 9 pav. matyti, kad tamsesniame fone yra metalai, kurių kokybės faktorius yra didelis, būtent metalai, esantys šioje srityje yra naudojami plazmonikoje. Grafike matyti, kad metalai kaip Ag, Au, Li ir Cu pasižymi dideliu kokybės faktoriu plačiame bangos ilgių intervale, t.y. sidabro atveju plazmoniniai reiškiniai gali vykti nuo UV iki IR sričių. Auksas ir varis naudojami ilgesnių ne 600 nm bangų srityje. Litis nėra praktiškas nes lengvai reaguoja su vandeniu ir sunkiai randamas gamtoje. Aliuminio atveju plazmonai susidaro tik UV srityje, tad jis nėra plačiai naudojamas.



9 pav. Įvairių metalų kokybės faktorius Q lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonansui. Adaptuota pagal [63].

Lokalizuoti paviršiaus plazmonai susidaro metalo nanodalelėse. Nanodalelės yra naudingos dar ir dėl to jog yra labai reaktyvios dėl didelio paviršiaus ploto ir tūrio santykio. Elektromagnetinės spinduliuotės elektriniam laukui paveikus sferinės dalelės laisvuosius elektronus, šie pajuda nuo dalelės į vieną pusę. Susidaro krūvių skirtumas ir dalelė tampa dipoliu, keičiančiu kryptį kintant elektriniam laukui [64]. Stiprinimas pasiekiamas kai dipolio virpesių dažnis susilygina su krintančios spinduliuotės dažniu – vyksta rezonansas. Dipolio virpesių schema pavaizduota 10 paveikslėlyje.



10 pav. Schema rodanti elektromagnetinės spinduliuotės elektrinį lauką, kuris sukuria krūvių skirtumą. Adaptuota pagal [64].

Dipolio osciliacijos ir šviesos dažniai yra vienodi ir dėl to paviršiaus plazmonų rezonansas lemia didelę krintančios šviesos sugertį, kartu ir atspindint dalį jos. Tokiu būdu galima tirti dalelių dydį, formą, metalo tipą ir struktūrą iš gautų UV-VIS spektrų.

SERS metodikoje naudojamos aukso, sidabro ar vario nanodalelės. Nors varis yra pigus ir praktiškas metalas, dalelių oksidacija trukdo šią medžiagą plačiau naudoti. Au koloidiniai tirpalai labiau tinkami tyrimams ilgesnių bangų srityse (daugiau nei 600 nm), todėl dažniausiai tyrimuose naudojamas sidabro koloidinis tirpalas [63]. Svarbu, kad naudojamos nanodalelės būtų pakankamai mažos ir neagreguotų. Yra daug įvairių metodų sidabro koloidiniam tirpalui paruošti. Garinimas – kondensavimas ir šalinimas lazeriu yra pagrindiniai fizikiniai metodai nanodalelių gaminime.

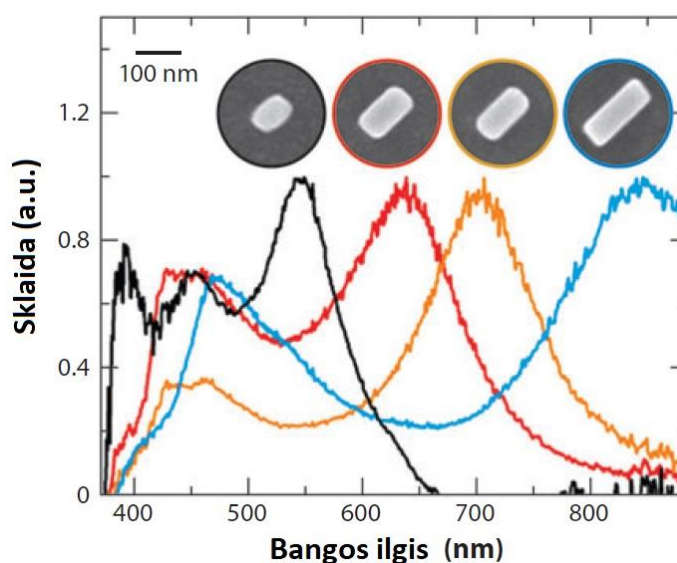
Cheminiai metodai yra cheminės, elektrocheminės ir fotoindukuotos redukcijos. Ruošiant nanodaleles naudojami skirtingi chemikalai dalelių formai ir dydžiui kontroliuoti, taip pat naudojamos paviršiaus aktyvintos medžiagos siekiant išvengti sedimentacijos, aglomeracijos ir dalelių paviršiaus savybių praradimo [65].

Nanodalelių parametrai yra labai svarbūs signalo stiprinimui. Siekiant gauti geriausius rezultatus svarbu pasirinkti tinkamą metalą, iš kurio bus daromos nanodalelės, ir kokio dydžio bei formos jos bus.

Sidabro nanolazdelių tamsaus lauko sklaidos (tamsiniu lauku yra vadinama, kai krintančios šviesos šaltinis nukreiptas taip, kad spinduliai nepatektų į objektyvą ar detektorius, registruojama būtų tik bandinio išsklaidyti ar difuziškai atsispindėję spinduliai) spektruose matyti, kad didėjant jų parametru (ilgio ir pločio) santykiui rezonanso dažnis slenkasi į ilgesnių bangų pusę, kaip matyti 11 paveikslėlyje.

Taigi plazmonų rezonanso reiškinys naudojamas daugelyje tyrimų metodikų. Taikant SERS metodą, plazmonų kuriamas elektrinis laukas stiprina net labai silpną signalą ir tokiu būdu atsiranda galimybė gauti informaciją apie pavienes molekules [66].

Naudojant SERS metodą dokumentų autentifikavimui yra svarbu atkreipti dėmesį į rašalo ir popieriaus sudėtį. Tam tikri rašalai gali pasižymėti didesne fluorescencija. Reiktų atsižvelgti ir į tikimybę, kad popieriaus sudėtis gali lemti papildomų spektrinių juostų atsiradimą. Todėl naudinga žinoti popieriaus ir rašalų sudėties įvairovę.



11 pav. Sidabro nanolazdelių tamsaus lauko sklaidos spektrai, keičiantis lazdelių ilgiui. Adaptuota pagal [64].

1.6. ATR-FTIR spektrometrija

Ramano spektroskopija nėra vienintelis metodas, kuriame bandinių paruošimas yra greitas ir nedestruktyvus. Kitas metodas pasižymintis tikslumu, greitumu ir paprastumu yra infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektroskopija (IR spektroskopija). Kitaip nei Ramano spektroskopijoje, IR spektroskopijoje yra naudojama mažesnės energijos spinduliuotė nei UV ar regimoji šviesa. Šiame metode analizuojama sąveika tarp infraraudonosios spinduliuotės, bangos ilgių srityje 2,5 – 15 μm , ir molekulės [67]. Bandinys apšviečiamas polichromatine IR spinduliuote tam tikrame bangų ilgių ruože. Šviesos spindulys naudojant interferometrą yra padalinamas į du spindulius, kur vienas iš jų eina per bandinį, o kitas spindulys naudojamas kaip šablonas. Detektorius registruoja kiekvieno dažnio spinduliuočių intensyvumus ir šie yra palyginami tarpusavyje. Tokiu būdu galima apskaičiuoti kokie bangos ilgiai buvo sugerti bandinyje esančių molekulių [68].

IR spektroskopijoje gaunami vibraciniai ir rotaciniai molekulės spektrai, kadangi molekulės sugerta energija pakeičia vibracinių virpesių energiją. Infraraudonosios spinduliuotės sugertis įvyksta tada, kai pakinta molekulės dipolinis momentas, priklausantis nuo molekulės orientacijos ir fotono elektrinio vektoriaus. Dipolinis momentas kinta kai ryšiai tarp molekulės atomų ilgėja ir susitraukia. Matematiškai tai galima aprašyti

$$\mu = eR,$$

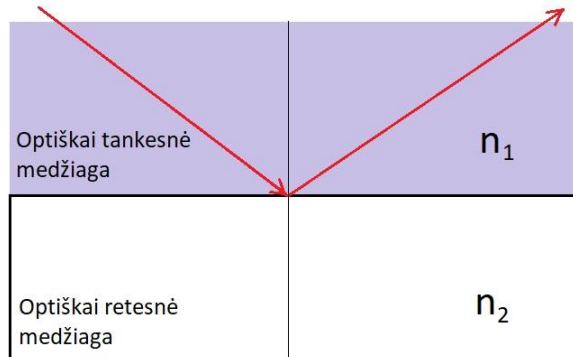
kur e yra krūviai, o R yra atstumas tarp krūvių. Sąryšis tarp dipolinio momento ir IR spinduliuotės intensyvumo yra

$$I_{IR} \propto \left(\frac{d\mu}{dQ} \right)^2.$$

IR spektroskopija turi kelias atrankos taisykles, kurios turi įvykti, kad būtų sugerama IR spinduliuotė. Viena iš jų yra jau minėtas dipolio momento pokytis, tik pakintant šiam dydžiui, yra galimi virpesiniai šuoliai. Kita taisyklė teigia, kad IR sugerties metu bus aktyvūs tik tie virpesiniai šuoliai, kurių metu pakinta kvantinis skaičius vienetu arba minus vienetu. Kvantiniai skaičiai molekulėse apibūdina jų elektronines energines būsenas.

Šis spektroskopinis metodas naudojamas pasitelkiant matavimo metodus, kaip pažeistojo visiškojo vidaus atspindžio (ATR) metodas. ATR prietaiso veikimas aiškinamas visiškojo vidaus atspindžio reiškiniu (angl. *total internal reflectance*) kai leidžiamas šviesos spindulys pro dvi skirtingų optinių tankių medžiagas. Pakreipus spindulį tam tikru kampu tuo atveju kai jis eina per optiškai tankesnę medžiagą, gaunamas visiškas vidaus atspindys ir šviesos srautas nepereina per optiškai retesnę medžiagą. Šio reiškinio schema pateikta 12 paveikslėlyje. Kampas, kuriuo krenta šviesa per optiškai tankesnę medžiagą turi būti didesnis nei

$$\theta_0 = \arcsin \frac{n_2}{n_1}.$$



12 pav. Visiškojo vidaus atspindžio schema, čia $n_1 > n_2$.

Kai kampas, kuriuo leidžiamas šviesos spindulys yra didesnis nei kritinis visiškojo vidaus atspindžio kampas, dalis šviesos įsiskverbia už kristalo, apie $0,1 - 5 \mu\text{m}$, tada gaunama vadinama silpstančioji banga (angl. *evanescent wave*). Silpstančiosios bangos įsiskverbimo gylis gali būti apskaičiuojamas šia formule

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}},$$

kur λ yra naudojamos šviesos bangos ilgis, d_p yra silpstančios bangos įsiskverbimo gylis [69]. Ta dalis šviesos sąveikauja su optiškai retesne medžiaga. Tokiu atveju gaunamas pažeisto visiškojo vidaus atspindžio reiškiny (angl. *attenuated total reflectance* - ATR). Atliekant tyrimus su ATR prietaisu, tiriamas bandinys atitinka optiškai retesnę medžiagą. Kaip optiškai tankesnes medžiagas ATR prietaisuose dažniausiai naudoja kristalus kaip - germanį, cinko selenidą, silicio oksidą ir deimantą. Šios medžiagos yra pasirenkamos dėl didelio lūžio rodiklio, kuris dažnai yra didesnis nei tiriamų bandinių.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Darbe naudotos medžiagos ir eksperimentinė įranga

Šiame darbe buvo tiriami skirtingų, tušinukus gaminančių, įmonių juodi ir mėlyni rašalai. Kaip pagrindas buvo naudojamas baltas spausdinimo popierius, kurio svoris - 80 g/m^2 . Visais tušinukais ant popieriaus lapo buvo užbraukiamos linijos ir atliekami matavimai. Bandinio SERS spektrai buvo registruojami su Ramano spektrometru MonoVista CRS+, prie kurio prijungtas

Olympus mikroskopas (S&I, Vokietija). Žadinančio lazerio spinduliuotės bangos ilgis 785 nm. Kiekvienas spektras registruojamas 30 s. Spektrai registruoti bangos skaičių intervale 50-3000 cm^{-1} .

SERS tyrimų metu naudoto koloidinio tirpalo paruošimui buvo naudojami sidabro nitrato (AgNO_3), vandens (H_2O) ir hidroksilamonio hidrochlorido ($\text{HONH}_2\cdot\text{HCl}$) ir natrio hidroksido (NaOH) vandeniniai tirpalai.

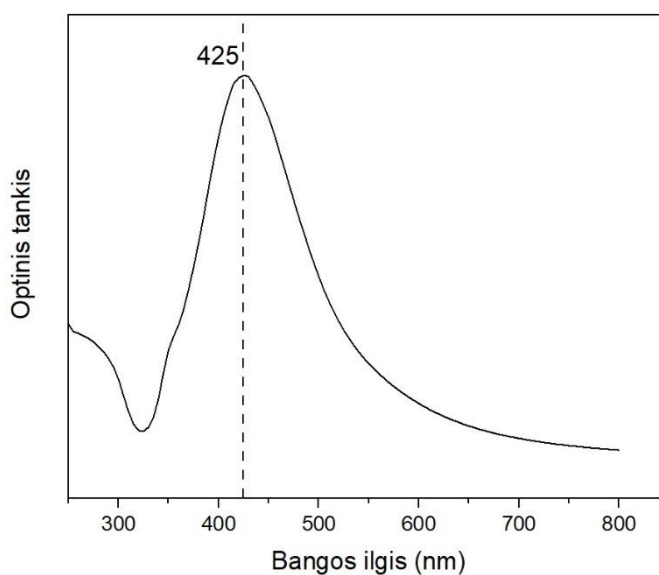
Tyrimams patikslinti papildomai naudojamas FT-IR spektrometras „ALPHA“ (Bruker) su ATR priedėliu.

2.2. Nanodalelių paruošimas

Tyrime naudotos sferinės nanodalelės buvo ruošiamos remiantis metodika, aprašyta literatūroje [70]. Indas, kuriame bus gaminamas ir laikomas koloidinis tirpalas, uždengiamas folija, siekiant tirpalą apsaugoti nuo saulės šviesos. Paruošiamas 90 mL $1,11 \cdot 10^{-3}$ M sidabro nitrato tirpalas, į kurį, greitai maišant, supilami 10 mL hidroksilamino hidrochlorido $1,5 \cdot 10^{-2}$ M ir natrio hidroksido $3 \cdot 10^{-2}$ M tirpalai. Paruoštas koloidinis tirpalas buvo laikomas 4 laipsnių temperatūroje, siekiant išvengti dalelių aglomeracijos. Sidabro nanodalelių dydis apskaičiuojamas pagal formulę

$$d = \sqrt{24,01 + 100(\lambda_{max} - 385)} + 4,9,$$

čia λ_{max} yra nanodalelių sugerties maksimumas, kurių galima nustatyti pagal 13 paveikslėlį. Į formulę įsistačius bangos ilgį, gautą iš nanodalelių sugerties spektro, pagamintų dalelių dydis yra 68,35 nm.



13 pav. Sidabro nanodalelių UV-VIS sugerties spektras.

Iš šio koloidinio tirpalo buvo gaminama sidabro nanodalelių pasta. Ji ruošta pagal metodą, aprašytą *M. Canamares* [71]. Iš pagaminto sidabro koloido paimama 5 mL tirpalo ir centrifuguojama

5 min. 8000 rpm (apsisukimų per minutę). Tada 4,5 mL skysčio nupilama ir įpilama toks pats kiekis koloido. Tai pakartojama dar 4 kartus, paskutinį kartą nepridėjus koloido. Tokiu būdu gaunama labai koncentruota sidabro nanodalelių pasta.

2.3. Bandinių paruošimas

Eksperimento metu buvo atkerpami 2x4 cm dydžio balto popieriaus lapeliai, ant kurių nubrėžiamos linijos su tiriamais tušinukais, siekiant atkartoti rašytinių tekstų rašalo kiekį ant popieriaus. Visų naudotų tušinukų sąrašas pateiktas 3 lentelėje. Taip pat papildomai buvo išspausti rašalų lašai, kurie buvo išdžiovinami ir matuojami ATR-FTIR metodu.

Lapeliai priklijuojami ant stiklinių plokštelių, kad bandiniai būtų stabilesni ir patikimai pritvirtinami spektrometre.

Užregistravus popieriaus Ramano sklaidos spektrus, bandiniai buvo ruošiami SERS spektrų registravimui. Ant rašalų buvo užlašinamas koloidinės pastos ir registruojami jų spektrai neišdžiūvus koloidui.

Papildomai tyrime buvo tiriama rašytiniai tekstai, kuriuose ant kelių skirtingų dokumento rašalo vietų užlašinamas koloido lašas ir registruojamas tų vietų SERS spektras. Vieno lašo vietoje spektrai buvo registruojami kelis kartus, siekiant įsitinkinti, kad naudojant SERS metodą galima ne tik atskirti rašalus, bet ir atpažinti pasikartojantį rašalą.

3 lentelė. Tyrime naudotų įmonių rašiklių pavadinimai ir jų rašalo spalvos.

Tušinukus gaminanti įmonė	Rašalo spalva	Bandinių žymėjimas
<i>BIC Round Stic</i>	Mėlyna	BIC RM
<i>BIC Round Stic</i>	Juoda	BIC RJ
<i>BIC Cristal Up</i>	Mėlyna	BIC CM
<i>MP Boligrafo Standard</i>	Mėlyna	MP M
<i>MP Boligrafo Standard</i>	Juoda	MP J
<i>Erich Krause</i>	Mėlyna	EK
<i>Centrum Pick</i>	Juoda	CE

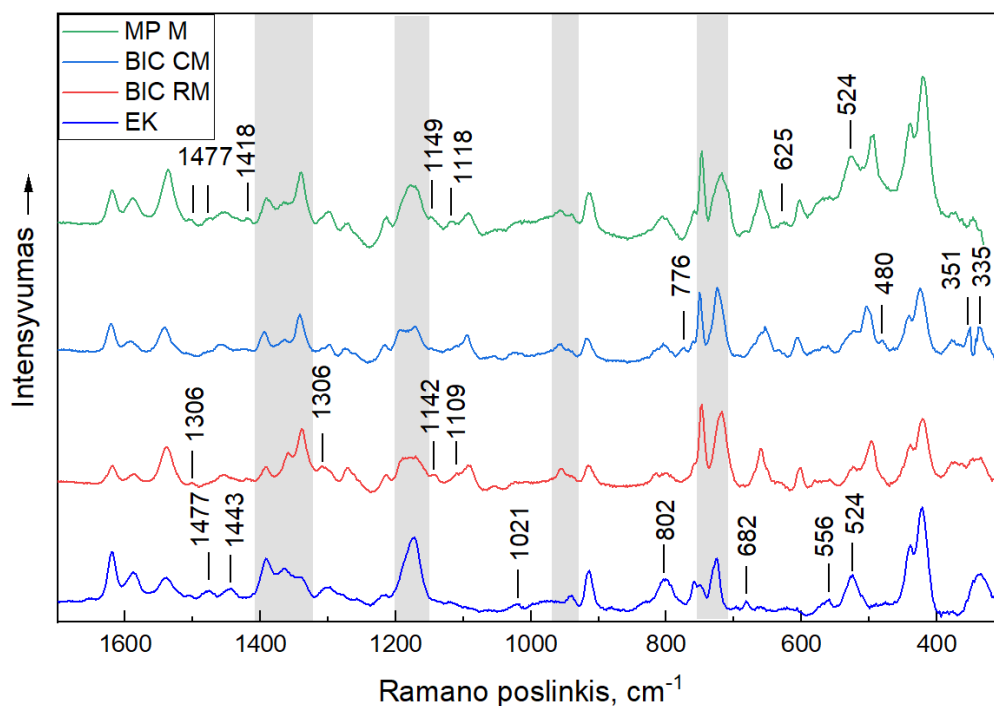
3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. SERS spektrų analizė.

Tyrimo metu ant popieriaus lapo užbrėžiama linija su tiriamais rašikliais ir papildomai užlašinami rašalo lašai siekiant pamatuoti grynos medžiagos spektrus. Naudojamas paprastas baltas spausdinimo popierius. Ant užbrėžtų linijų dedama nanodalelių pastos 1,5-2 mm skersmens lašelis. Tada registruojama rašalo linijų ir išdžiūvusių lašų SERS spektras.

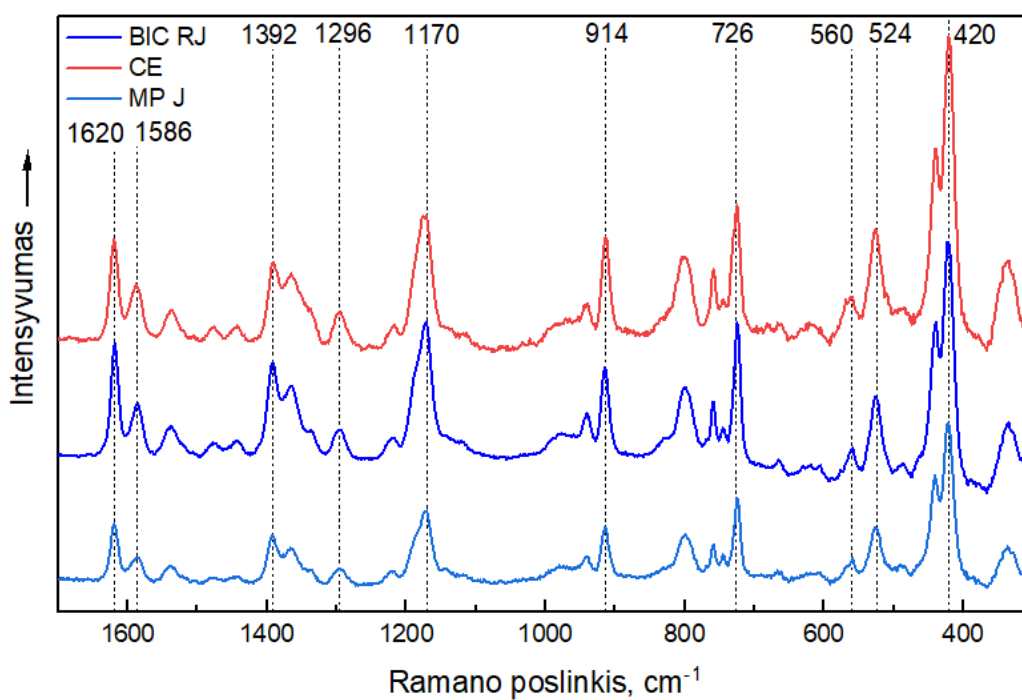
Mėlynų rašalų atveju iš registruotų SERS spektrų galima pastebėti skirtumus tarp skirtingų įmonių rašalų. Paveikslėlyje 14, galima matyti pažymėtas spektrines juostas, pagal kurias galima atskirti kiekvieną iš tirtų rašalų, pilkose srityse yra pažymėtos spektrinės juostos, kurių formos yra skirtingos skirtingų įmonių rašaluose.

Spektrinės juostos, kurios kartojasi ir yra matomos visuose rašaluose atitinka krištolo violetinės ir viktorijos mėlynos R dažus, dažnai naudojamus rašalų gamyboje. Intensyvesnis maksimumas gali rodyti į didesnę kiekį dažo, rašalo sudėtyje. Tuo tarpu juostų formos kitimas rodo, kad yra papildomos spektrinės juostos, kurios nėra matomos dėl gretimos juostos užgožimo. Bandinio MP M atveju stebimos papildomos juostos ties 524, 625, 1117, 1146, 1418, 1475 cm^{-1} ir 1501 cm^{-1} . Spektrinės juostos 1146 cm^{-1} ir 1475 cm^{-1} priskiriamos ftalocianino (angl. *copper phthalocyanine*) mėlynam dažui, spektrinės juostos ties 521, 627, 1418 cm^{-1} ir 1504 cm^{-1} atitinka viktorijos mėlyno (angl. *victoria blue R*) dažo spektrines juostas. Tuo tarpu BIC RM ir BIC CM pasižymėjo labai panašiomis spektrinėmis juostomis, su keliomis išimtim 300 - 380 cm^{-1} srityje, 1106 cm^{-1} ir 1141 cm^{-1} pasislinkusia juosta 1296-1305 cm^{-1} srityje. Šios spektrinės juostos yra labai mažų intensyvumų, dėl to galima manyti, kad jas atitinkančių komponentų koncentracija yra maža, tačiau to pakanka atskirti rašalus. EK bandinio SERS spektre matoma daugiau papildomų spektrinių juostų, ties 680, 758, 524 560, 801, 1022, 1443 cm^{-1} ir 1475 cm^{-1} . Maksimumai ties 1443 cm^{-1} ir 1475 cm^{-1} sutampa su MP M bandinio maksimumais ir atitinka viktorijos mėlynos dažą. Spektrinė juosta ties 680 cm^{-1} atitinka literatūroje rastą ftalocianino spektrinę juostą, tačiau dėl mažo kiekio duomenų sunku tiksliai nustatyti sudėtį. Visos mėlynų rašalų spektrinės juostos pateiktos 1 Priede.



14 pav. Skirtingų įmonių rašiklių mėlynų rašalų SERS spektrai. Žymekliais pažymėtos spektrinės juostos, kurios skiriasi tarp rašalų.

Šio darbo metu taip pat buvo tiriama skirtingų įmonių juodi rašalai. Juodų rašalų SERS spektrus galima matyti 15 paveikslėlyje. Iš spektrų galima pastebėti, kad visos spektrinės juostos yra vienodos skirtingiems rašalams ir jos atitinka kristalo violetinės dažo spektrines juostas. Visos juodų rašalų spektruose matomos spektrinės juostos pateiktos 2 Priede.

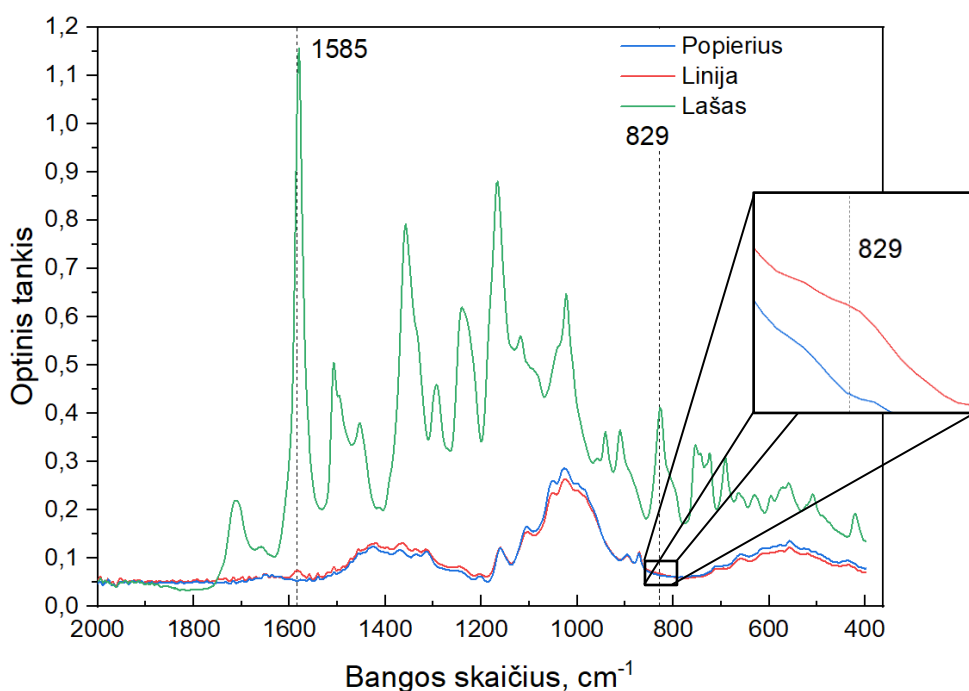


15 pav. Skirtingų įmonių rašiklių juodų rašalų SERS spektrai.

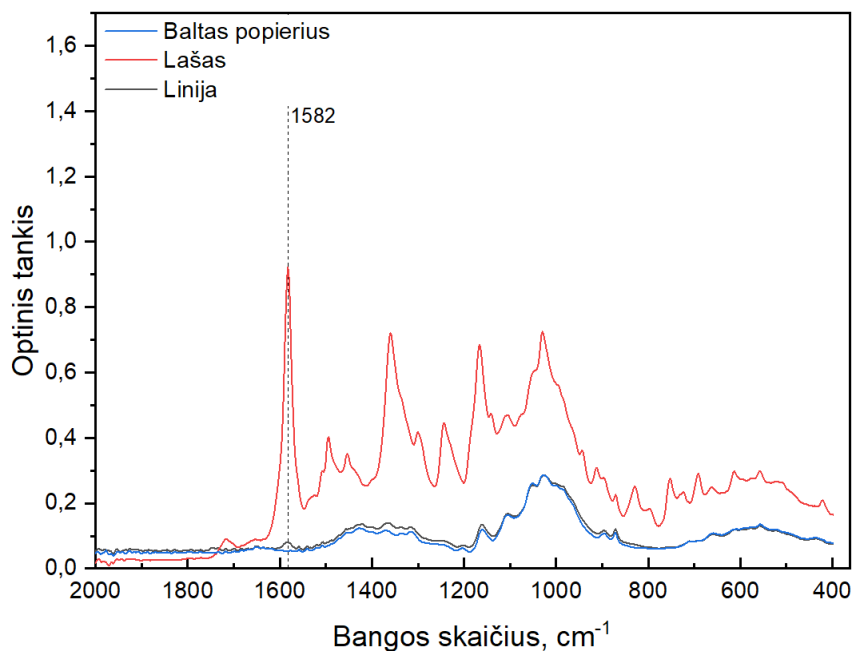
3.2. ATR-FTIR spektrų analizė

Kadangi su SERS metodika nepavyko atskirti skirtingų juodų rašalų papildomai buvo pasitelktas ATR-FTIR metodas patikslinti duomenis. Tyrimo metu registruojama linijų ir lašo spektrai, kurie analizės metu lyginami tarpusavyje kartu su naudoto popieriaus spektru. Tokiu būdu galima nustatyti ar spektre matomos rašalo ar popieriaus spektrinės juostos.

Analizuojant rašalo linijos spektrines juostas buvo pastebėta, kad bandinio spektrai yra identiški popieriaus spektrui ir tik keliuose rašalo atvejuose buvo stebimos dvi silpnos spektrinės juostos, mėlyno rašalo atveju, ir viena - juodo rašalo atveju, atitinkančios rašalo lašo spektruose matomas spektrines juostas, šias spektrines juostas galima matyti 16 ir 17 paveikslėlyje.

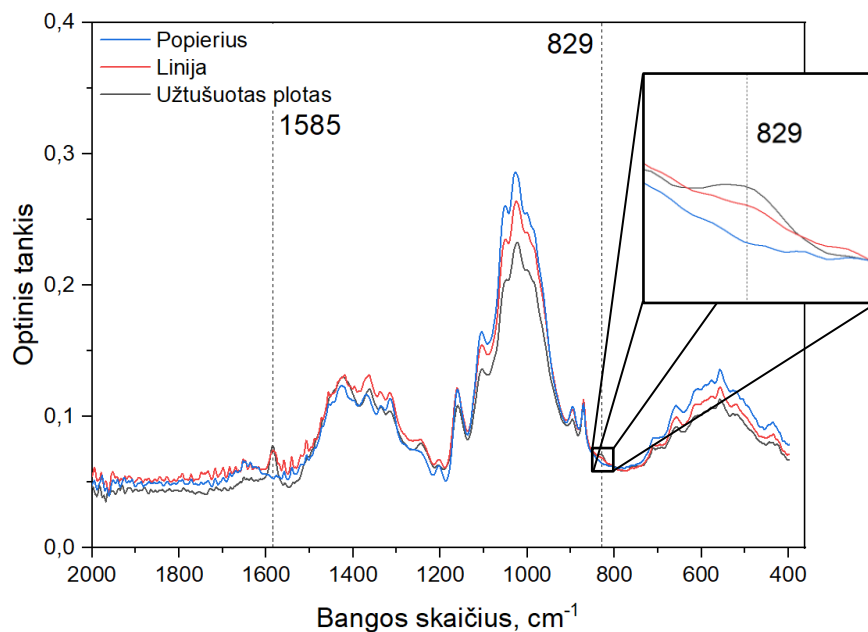


16 pav. MP įmonės mėlyno rašalo linijos ir lašo ATR-FTIR spektrai palyginti su naudoto popieriaus spektru. Spektrinės juostos matomos rašalo linijos spektre, atitinkančios rašalo spektrines juostas, pažymėtos punktyrine linija.



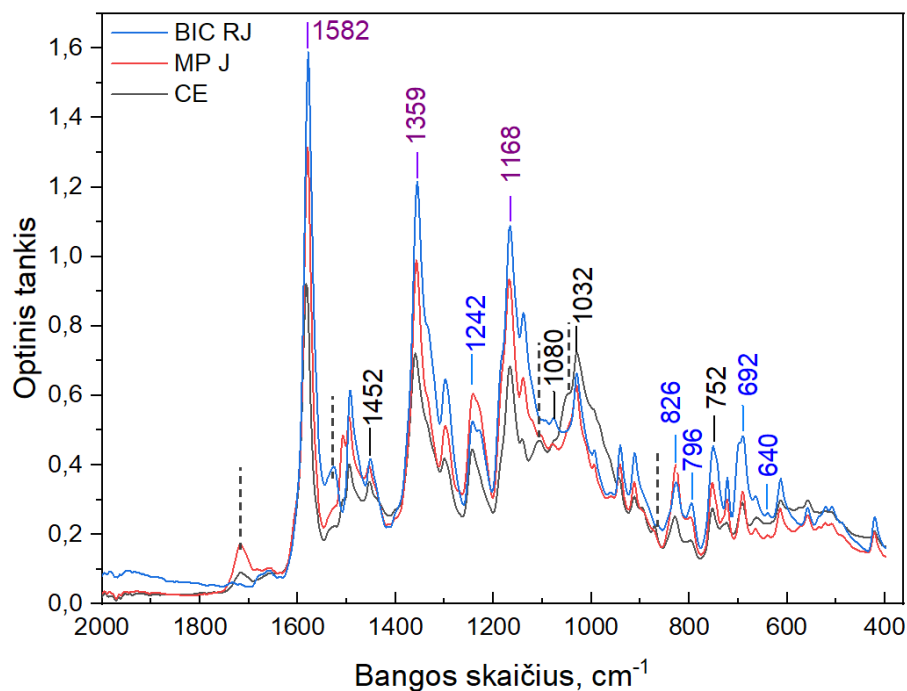
17 pav. Centrum įmonės juodo rašalo linijos ir lašo ATR-FTIR spektrai palyginti su naudoto popieriaus spektru. Spektrinės juostos matomos rašalo linijos spektre, atitinkančios rašalo spektrines juostas, pažymėtos punktyrine linija.

Kadangi rašalo linija yra plona yra tikimybė, kad rašalo linijos spektro atveju buvo nepataikoma į liniją ir matuojama šalia jos, tokiu atveju būtų gaunamas popieriaus spektras. Siekiant įsitikinti, kad linijos spektras buvo pamatuotas kiek galima tiksliai, taip pat buvo registruojamas užtušuoto ploto spektras, kur šiuo atveju tokie matavimų proceso netikslumai gali būti išvengiami. Iš 18 paveikslėlio galima pastebėti, kad rašalo linijos ir užtušuoto ploto spektrai yra tokie pat ir visos, išskyrus dvi, spektrinės juostos sutampa su popieriaus spektru. Minėtos dvi spektrinės juostos ties 1585 cm^{-1} ir 829 cm^{-1} atitinka krištolo violetinio dažo spektrines juostas stebimas rašalo lašo spektre. Taigi galima teigti, kad rašalo kiekis tiriant užrašytas linijas yra per mažas, kad būtų galima pagal jį nustatyti skirtumus tarp skirtingų rašalų.



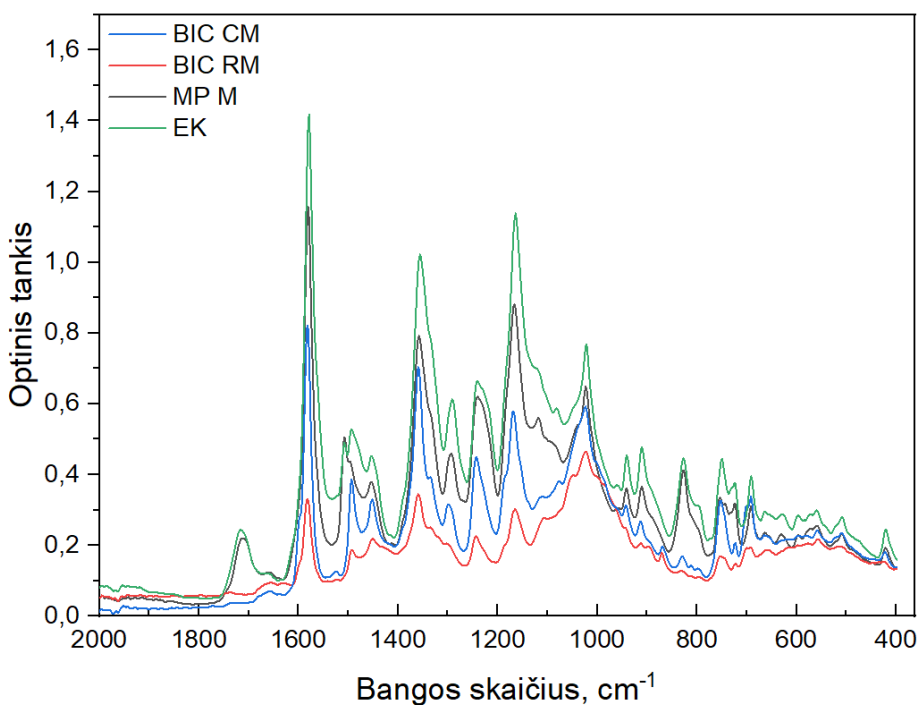
18 pav. MP įmonės mėlyno rašalo linijos ir užtušiuoto ploto ATR-FTIR spektrai palyginti su naudoto popieriaus spektru. Spektrinės juostos matomos rašalo linijos spektre, atitinkančios rašalo spektrines juostas, pažymėtos punktyrine linija.

Siekiant nustatyti juodo rašalo sudėtį, kurios nepavyko nustatyti SERS metodika, buvo naudojami rašalų lašų spektrai ir palyginami pagal spalvą. Naudojant ATR-FTIR metodą galima pastebėti 19 paveikslėlyje, juodo rašalo atveju, stebimi skirtumai tarp skirtingų įmonių rašalų. Spektre pažymėti pagrindiniai juodo rašalo komponentai kristolo violetinė – violetiniu, natrio druskos *Acid blue* – mėlynu ir *Acid black* – juodu žymekliais. Punktyriniais žymekliais pažymėtos spektrinės juostos, kurios skiriasi tarp juodų rašalų. MP J ir CE įmonių juodo rašalo spektruose matoma spektrinė linija ties 1718 cm⁻¹, o BIC RJ atveju matoma spektrinė juosta ties 1528 cm⁻¹. CE taip pat matoma spektrinės juostos ties 870 ir 1106 cm⁻¹. Tačiau nustatyti kokios medžiagos atitinka minėtas spektrines juostas nepavyko.



19 pav. Skirtingų įmonių juodo rašalo ATR-FTIR spektrai. Spektrinės juostos atitinkančios kristalo violetinės (violetiniai žymekliai), natrio druskų *Acid blue 7* (mėlyni) ir *Acid black 48* (juodi), spektrines juostas pažymėtos žymekliais.

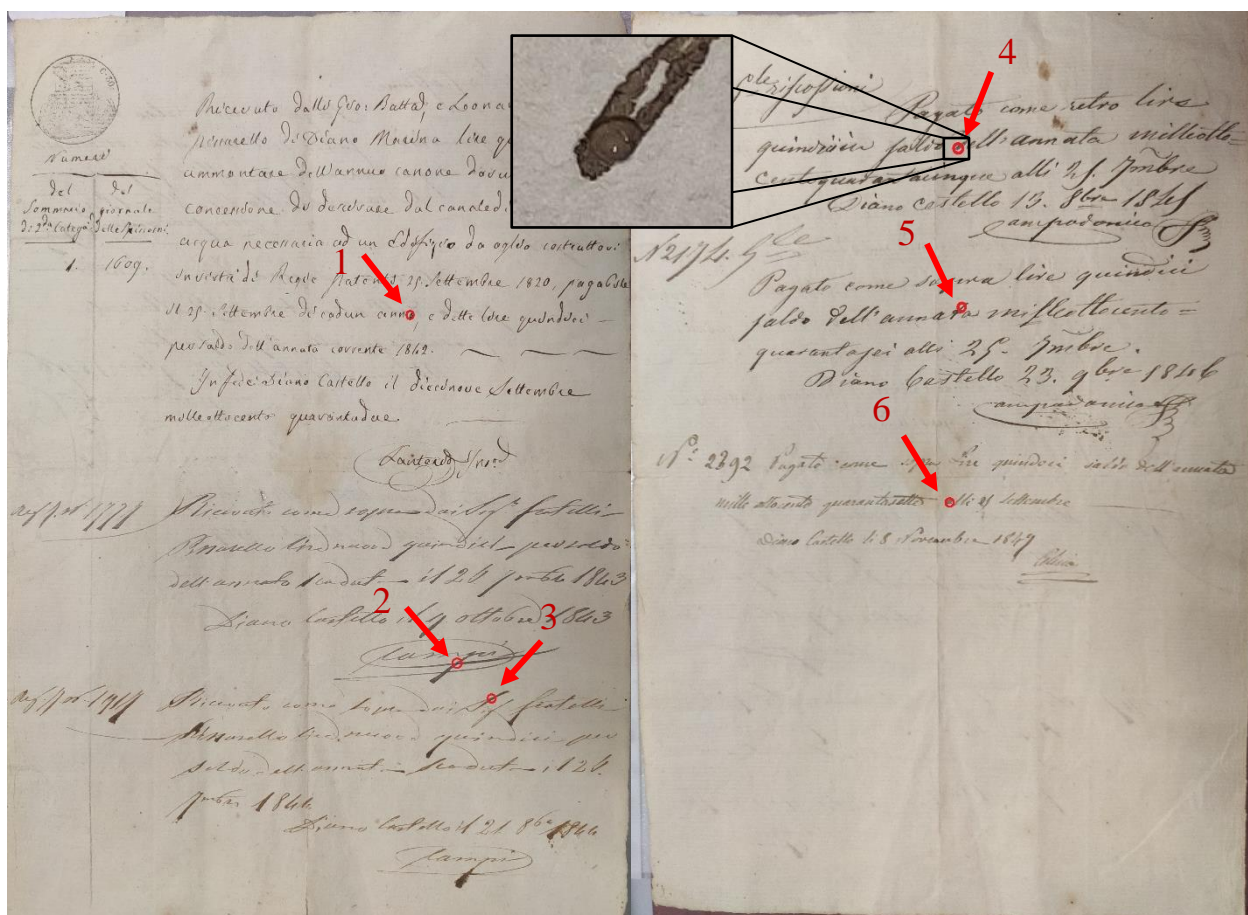
Taip pat buvo tiriama ir mėlynas rašalas, spektrai matomi 20 paveikslėlyje. Analizuojant skirtingų įmonių rašalo spektrus buvo prieita prie tokių pat išvadų kaip ir naudojant Ramano spektroskopijos metodą. Pagrindiniai mėlyną rašalą sudarantys dažai yra kristalo violetinė ir viktorijos mėlyną R.



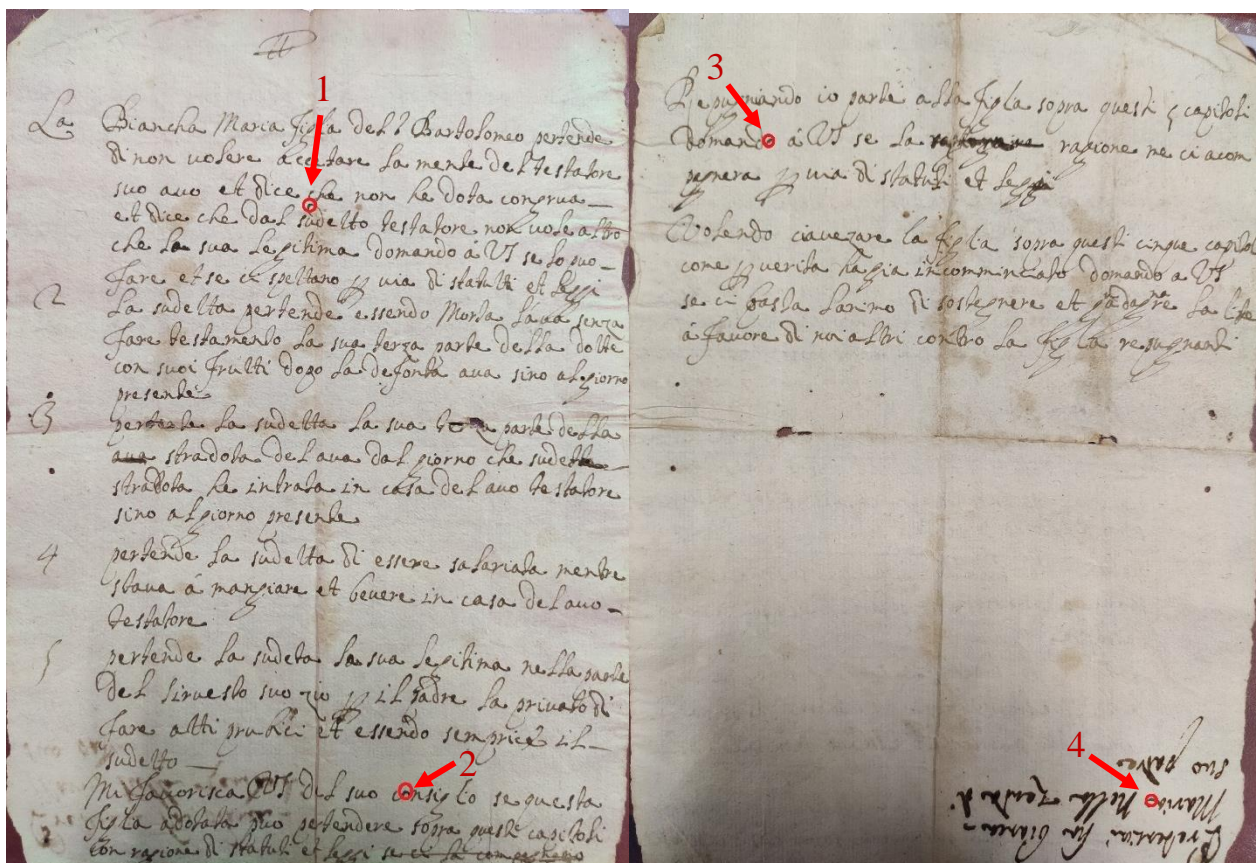
20 pav. Skirtingų įmonių mėlynų rašalų ATR-FTIR spektrai.

3.3. Rašytinio teksto rašalo analizė

Šio tyrimo metu taip pat buvo tiriami trys rašytiniai tekstai nežinomų metų, kuriuose tikėtina buvo rašoma skirtingais rašalais. Siekiant tai patvirtinti buvo panaudotas SERS spektroskopijos metodas nustatyti ar rašalai skiriasi. Dokumentai pateikti 21 ir 22 paveikslėliuose. Siekiant nepažeisti dokumentų uždedami ~1mm skersmens lašeliai ant rašalo linijų ir registruojamas jų SERS spektras, matavimai kartojami skirtingose dokumento vietose. Vidutinį lašo dydį galima matyti 18 paveikslėlyje.

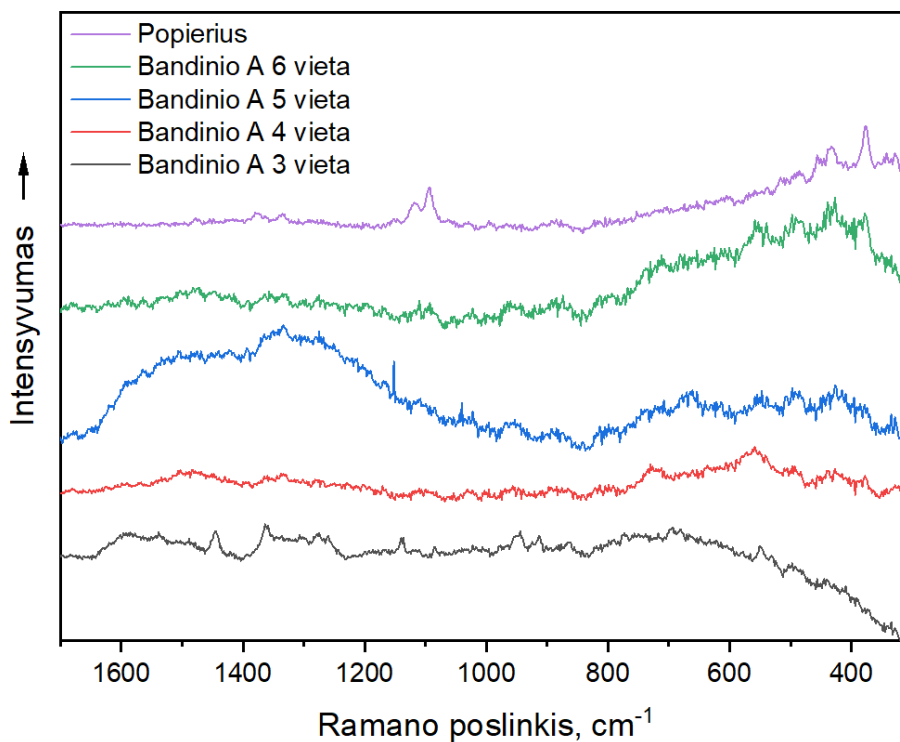


21 pav. Rašytinis tekstas pažymėtas kaip bandinys A. Raudonai pažymėtos vietos ant kurių buvo lašinamas koloidas ir registruojami SERS spektrai. Padidintame 4 vietas paveikslėlyje, galima matyti vidutinį koloido lašo dydį.



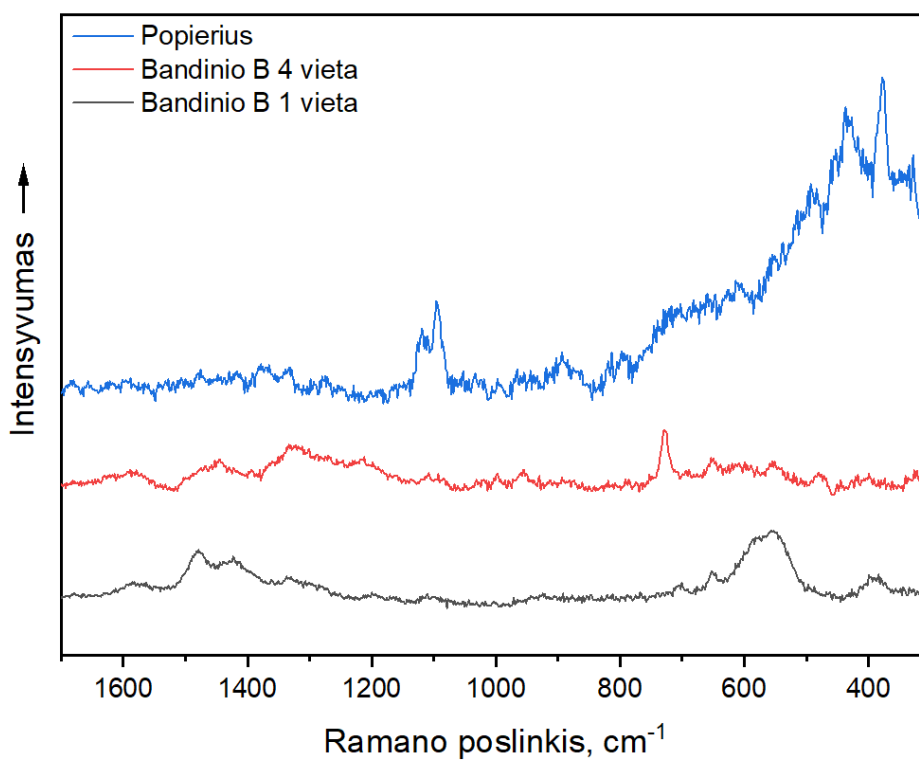
22 pav. Rašytinis tekstas pažymėtas kaip bandinys B. Raudonai pažymėtos vietos ant kurių buvo lašinamas koloidas ir registruojami SERS spektrai.

Gauti dokumentų SERS spektrai matomi 23 ir 24 paveikslėliuose. Bandinio A, 23 paveikslėlis, SERS spektre galima pastebėti silpnas spektrines juostas, kurias skiriasi kiekvienoje skirtingoje bandinio vietoje. Iš šių spektrų nustatyta, kad dokumente naudoti bent 4 skirtingi rašalai. Papildomai buvo matuojamos dar dvi vietos, tačiau jose nematomos jokios spektrinės juostos.



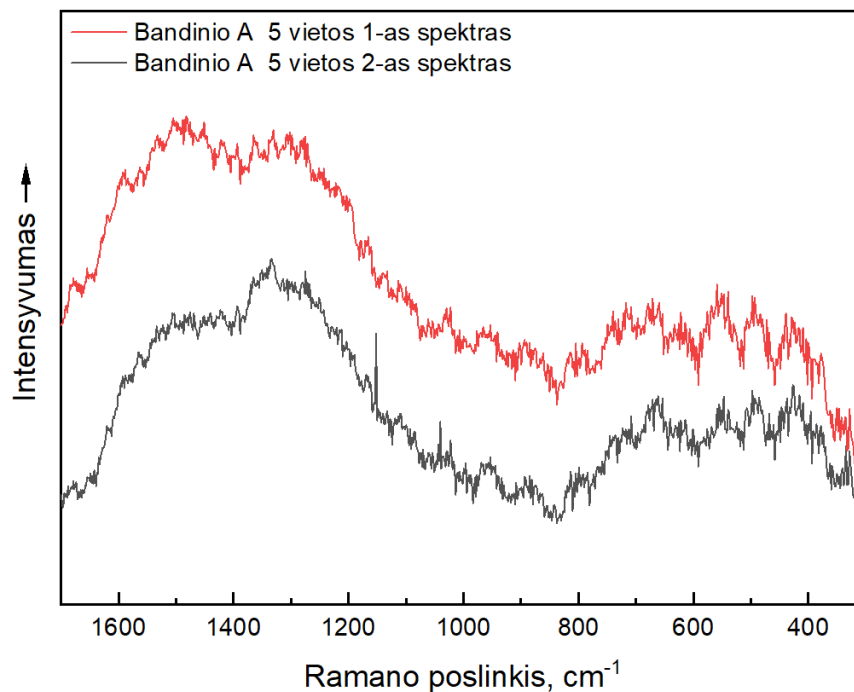
23 pav. Rašytinio teksto A skirtingų rašalo vietų SERS spektrai.

Bandinio B atveju, 24 paveikslėlis, matomi dviejose dokumento vietose registruoti rašalų SERS spektrai. Nustatyta, kad šiame dokumente buvo naudojami du rašalai.



24 pav. Rašytinio teksto B skirtingų rašalo vietų SERS spektrai.

Siekiant įsitinkinti, kad skirtumai stebimi dėl skirtingų rašalų ir kad galima nustatyti pasikartojantį rašalą SERS spektrai registruojami kelis kartus to pačio koloidinio lašo ribose. Bandinio A penktoje vietoje, registruotus du spektrus galima matyti 25 paveikslėlyje.



25 pav. Rašytinio teksto A rašalo vietos 5 SERS spektrai registruoti skirtingose koloidinio lašo vietose.

Iš paveikslėlyje pateiktų spektrų galima pastebėti kad spektrinės juostos srityje 400-1000 cm^{-1} sutampa abiejų vietų spektruose. Todėl galima teigti, kad 20 paveikslėlyje vaizduojami SERS spektrai yra 4 skirtingų rašalų spektrai ir dokumentas parašytas bent keturiais skirtingais rašalais. Bandinio B atveju pavyko užregistruoti tik dviejų vietų spektrus, todėl galima teigti, kad šiame dokumente buvo naudojama mažiausiai du skirtingi rašalai.

Išvados

1. Atlikus mėlynų ir juodų rašalų SERS spektrų analizę buvo nustatyta, kad pagrindinės sudedamosios mėlyno rašalo medžiagos yra kristolo violetinės, viktorijos mėlynos ir MP M ir EK atvejais ftalocianino dažai, tuo tarpu juodo rašalo sudėtyje yra kristolo violetinės dažas, kitų sudedamųjų medžiagų nepavyko nustatyti.
2. Analizuojant mėlynų rašalų SERS spektrus buvo galima atskirti MP M rašalą pagal spektrines juostas esančias ties 524, 625, 1117, 1146, 1418, 1475 cm^{-1} ir 1501 cm^{-1} , BIC RM ir BIC CM – pagal spektrinės juostos 300-380 cm^{-1} srityje, 1106 cm^{-1} ir 1141 cm^{-1} pasislinkusia juosta, bei juostas 1296-1305 cm^{-1} srityje, o EK - spektrinės juostos ties 680, 758, 524 560, 801, 1022, 1443 cm^{-1} ir 1475 cm^{-1} .
3. Atlikus juodų rašalų lašų ATR-FTIR spektrų analizę buvo nustatyta, kad papildomos medžiagos naudotos rašalo gamyboje yra natrio druskų dažai vadinami *Acid black* ir *Acid blue*, tačiau rašalo linijų spektruose buvo stebimos tik kelios spektrinės juostos, pagal kurias nebuvo įmanoma nustatyti rašalo sudėties ar atskirti skirtingus tos pačios spalvos rašalus.
4. Rašytinių tekstų SERS spektrų analizės metu, buvo nustatyta, kad teksto pažymėto A raide atveju atskiriami bent keturi skirtingi rašalai naudoti dokumento rašyme, o teksto pažymėto raide B atveju atskiriami mažiausiai du skirtingi rašalai naudoti dokumento rašyme.

Literatūros sąrašas

- [1] M. Cabric, *Corporate Security Management: Challenges, Risks, and Strategies*, 2015.
- [2] A. Mozayani, C. Noziglia. *The forensic laboratory handbook procedures and practice*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [3] M. Calcerrada, C. García-Ruiz. *Analysis of questioned documents: A review*. *Analytica Chimica Acta*, 2015. Vol. 853, no. 1, p. 143–166.
- [4] D. Pranka, *Baudžiamosios atsakomybės už dokumento suklastojimą ar disponavimą suklastotu dokumentu taikymo ypatumai Lietuvos baudžiamosios teisės jurisprudencijoje*. *Jurisprudencija*, 2016. T. 23, no. 1, p. 58-72.
- [5] S. Baechler. *Document Fraud: Will Your Identity Be Secure in the Twenty-first Century?* *European Journal on Criminal Policy and Research*, 2020. Vol. 26. No. 3, pp. 379–398
- [6] V. E. Kurapka, ir S. Matulienė, *Kriminalistika. Teorija ir technika*. 2012.
- [7] *DOKUMENTŲ EKSPERTIZĖ*. Lietuvos teismo ekspertizės centras, 2008. <<http://www.ltec.lt/dokumentu-metodines>> [žiūrėta 2020-06-19].
- [8] J. Winter. *Chinese ink*. *Expedition*, 1989. Vol. 31, no. 1, p. 52–53.
- [9] S. J. Huntington, *Think ink!* *The Christian Science Monitor*, 2004-09-21, <<https://www.csmonitor.com/2004/0921/p18s02-hfks.html>> [žiūrėta 2020-06-18].
- [10] H. Schenawolf, *How Did Revolutionary War Soldiers Write Home? Powdered Ink & the History of Iron Gall Ink*. *Historical Background, Life & Times, Organization*, 2018. <<http://www.revolutionarywarjournal.com/how-did-revolutionary-war-soldiers-write-home-powdered-ink-the-history-of-iron-gall-ink/>> [žiūrėta 2020-06-15].
- [11] E. Eusman. *Iron gall ink - Chemistry*. *The Iron Gall Ink Website*. 1998 <https://irongallink.org/igi_indexedde.html> [žiūrėta 2021-01-16].
- [12] L. Fruen. *The Real World of Chemistry*. Kendall Hunt Pub Co, 2001.
- [13] C. E. Bosworth, *A MEDIAEVAL ISLAMIC PROTOTYPE OF THE FOUNTAIN PEN?* *Journal of Semitic Studies*, 1981. Vol. 26, no. 2, p. 229-234.
- [14] Penfountain. *Fountain pen inks aren't all the same*. *Penfountain's Blog*, 2010-09-11, <<https://penfountain.wordpress.com/2010/09/11/fountain-pen-inks-arent-all-the-same/>> [žiūrėta 2020-05-27].
- [15] M. Lyons, *Books: a living history*. J. Paul Getty Museum, 2011.
- [16] Allen M. J.: *Foundations of forensic: Document Analysis*. John Wiley & Sons, 2015.
- [17] J. Chaussee. *What's Inside Blue Ballpoint Ink? Fatty Acids and Alcohol*. *WIRED*, 2016-09-23. <<https://www.wired.com/2016/09/whats-inside-blue-ballpoint-pen-ink/>> [žiūrėta 2021-01-17].
- [18] G. Germinario, S. Garrappa, V. D'Ambrosio, I. D. van der Werf, L. Sabbatini. *Chemical composition of felt-tip pen inks*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018. Vol. 410, no. 3, p. 1079–1094.

- [19] B. Flournoy. *What Is Ballpoint Pen Ink Made of?* sciencing.com, 2018-04-26 <<https://sciencing.com/ballpoint-pen-ink-made-of-10036405.html>. > [žiūrėta 2020-06-14]
- [20] R. L. Brunelle, C. R. Kenneth. *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Charles C Thomas Publisher, 2003.
- [21] *History of Gel Pens*. History of Pencils. <<http://www.historyofpencils.com/writing-instruments-history/gel-pen-history/>> [žiūrėta 2020-06-14].
- [22] A. Braz, M. López-López, C. García-Ruiz. *Studying the variability in the Raman signature of writing pen inks*. Forensic science international, 2014. Vol. 245, p. 38-44.
- [23] D. Iacopino, D. Saviello, M. Trabace, A. Alyami, A. Mirabile, P. Baglioni, R. Giogi, *Raman Spectroscopy and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the Analysis of Blue and Black Writing Inks: Identification of Dye Content and Degradation Processes*. Frontiers in chemistry, 2019. Vol. 7, p. 727.
- [24] G. Reed, et al. *The Analysis of Blue, Black and Red Gel Ink Pens by Raman Spectroscopy*.
- [25] C. Weyermann, L. Bucher, P. Majcherczyk, W. Mazzella, C. Roux, P. Esseiva, *Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry*. Forensic science international, 2012. Vol. 217, no. 1-3, p. 127-133.
- [26] *Papyrus History - The Origin of Papyrus*. History of Paper <<http://www.historyofpaper.net/paper-history/history-of-papyrus/>. > [žiūrėta 2021-01-17].
- [27] T. Shakespeare, J. Shakespeare. *Fluorescence and the paper appearance- challenges in paper coloring*, 2009.
- [28] L. Gustafsson Coppel, *Whiteness and Fluorescence in Paper: Perception and Optical Modelling*. PhD Thesis. Mid Sweden University. 2010.
- [29] J. Irving, *Construction Paper: A Brief History of Impermanence*. The American Institute for Conservation, 1997, <<https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v16/bp16-07.html> > [žiūrėta 2020-06-13].
- [30] M. Songer, *Practical Applications in Forensic Science*. Denver : The Songer Institute, 2016.
- [31] J. Zięba-Palus, A. Weselucha-Birczyńska, B. Trzcińska, R. Kowalski, P. Moskal, *Analysis of degraded papers by infrared and Raman spectroscopy for forensic purposes*. Journal of Molecular Structure, 2017. Vol. 1140, p. 154-162.
- [32] Jr. J. J. Workman, *Infrared and Raman spectroscopy in paper and pulp analysis*. Applied Spectroscopy Reviews, 2001. Vol. 32, no. 2-3, p. 139-168.
- [33] L. Cheim, D. Platts, T. Prevost, S. Xu. *Furan Analysis for Liquid Power Transformers*. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2012. Vol. 28, p. 8–21.

- [34] S. Moore, *Utilizing Thin-Layer-Chromatography in Ink Analysis*. AZoLifeSciences, 2020-04-20 <<https://www.azolifesciences.com/article/Utilizing-Thin-Layer-Chromatography-in-Ink-Analysis.aspx>> [žiūrėta 2020-06-15].
- [35] P. C. Zhao, Y. J. Wang, L. Cui, X. F. Shi, Y. H. Wang, *Analysis of writing age of ballpoint pen ink by thin-layer chromatography*. *Chinese journal of chromatography*, 2001. Vol. 19, no. 4, p. 382-384.
- [36] P. Ramasami, M. G. Bhowon, S. J. Laulloo, H. L. K. Wah, (Eds.), *Crystallizing Ideas—The Role of Chemistry*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [37] L. C. Lee, M. A. Hakim, A. A. ISHAK, *The Analysis of Dyes in Black Ballpoint Pen Inks using High Performance Thin Layer Chromatography*. *Malaysian Journal of Forensic Sciences*, 2014. Vol. 5, no. 2, p. 22-26.
- [38] J. Andrasko, L. Lagesson-Andrasko, *Simplification of Ink Dating for Forensic Analysis by Thermal Microdesorption Gas Chromatography—Mass Spectrometry*.: *Analytical Letters*, 2019. Vol. 52, no. 6, p. 972-982.
- [39] O. Hahn, *Analyses of iron gall and carbon inks by means of X-ray fluorescence analysis: a non-destructive approach in the field of archaeometry and conservation science*. *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 2010. Vol. 31, no. 1, p. 41-64.
- [40] F. Peters, D. Wissenbach, F. Busardò, E. Marchei, S. Pichini, *Method Development in Forensic Toxicology*. *Current pharmaceutical design*, 2017. Vol. 23.
- [41] J. Mania, J. Bis, P. Kościelniak, *An evaluation of the application of capillary electrophoresis to forensic examinations of inks*. *Z Zagadnień Nauk Sadowych.*, 2002. Vol. 51, p. 71-86.
- [42] D. Ellen, S. Day, C. Davies, *Scientific examination of documents: methods and techniques*. CRC Press, 2018.
- [43] E. J. Blackie, E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, *Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of nonresonant molecules*. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131, no. 40, p. 14466-14472.
- [44] Y. S. Huh, A. J. Chung, D. Erickson, *Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis*. *Microfluidics and nanofluidics*, 2009, Vol. 6, no. 3, p. 285.
- [45] C. Eliasson, N. A. Macleod, P. Matousek. *Noninvasive detection of concealed liquid explosives using Raman spectroscopy*, *Analytical chemistry*, 2007. Vol. 79, no. 21, p. 8185-8189.
- [46] S. Assi, R. Watt A. C. Moffat. *Authentication of medicines using Raman spectroscopy*, *European Pharmaceutical Review*, 2011. Vol. 16, no. 1, p. 49-55.
- [47] D. A. Magdas, B. I. Cozar, I. Feher, et al. *Testing the limits of FT-Raman spectroscopy for wine authentication: Cultivar, geographical origin, vintage and terroir effect influence*. *Scientific Reports*, 2019. Vol. 9, no. 1, p. 19954.
- [48] A. Candeias, J. M. Madariaga. *Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019. Vol. 50, no. 2, p. 137-142.

- [49] S. E. Nielsen, J. P. Scaffidi, E. J. Yeziarski. *Detecting art forgeries: A problem-based raman spectroscopy lab*. Journal of Chemical Education, 2014. Vol. 91, no. 3, p. 446–450.
- [50] P. Atkins, J. Paula. *Elements of Physical Chemistry*. Great Britain by Oxford University Press, 2009.
- [51] P. Atkins, J. Paula. *Physical Chemistry*. Great Britain by Oxford University Press, 2006.
- [52] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [53] V. Gulbinas. *Šviesos Sukelti Molekuliniai Vyksmai Ir Jų Lazerinė Spektroskopija*, 2008.
- [54] *Resonant vs. Nonresonant Raman Spectroscopy*. LibreTexts Chemistry, 2020-05-19 <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/Supplemental Modules \(Physical and Theoretical Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational Spectroscopy/Raman Spectroscopy/Resonant vs. Nonresonant Raman Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Resonant_vs._Nonresonant_Raman_Spectroscopy) > [žiūrėta 2020-06-15].
- [55] M. Claybourn, M. Ansell, *Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud*. Science & Justice, 2000. Vol. 40, no. 4, p. 261-271.
- [56] S. E. Bell, et al. *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, 2013. Vol. 44, no. 4, p. 509-517.
- [57] Hongxing Xu, et al. *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering*. Physical Review E. 2000. Vol. 62, no. 3, p. 4318.
- [58] P. Strobbia, E. R. Languirand, B. M. Cullum. *Recent advances in plasmonic nanostructures for sensing: a review*. Optical Engineering. 2015. Vol. 54, no. 10, p. 100902.
- [59] Seth M. Morton, L. Jensen, *Understanding the Molecule–Surface Chemical Coupling in SERS*. Journal of the American Chemical Society, 2009. Vol. 131, no. 11, p. 4090-4098.
- [60] L. P. Ding, F. H. Zhang, Y. S. Zhu, C. Lu, X. Y. Kuang, J. Lv, P. Shao. *Understanding the structural transformation, stability of medium-sized neutral and charged silicon clusters*. Scientific Reports, 2015. Vol. 5, p. 15951.
- [61] Z. Li, et al. *High-performance SERS substrate based on hybrid structure of graphene oxide/AgNPs/Cu film@ pyramid Si*. Scientific reports, 2016. Vol. 6, p. 38539.
- [62] Kiefer, Wolfgang, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [63] Le Ru, Eric C., P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008.
- [64] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, *Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles*. Annual Review of Physical Chemistry. 2009, Vol. 60, p. 167-192.
- [64] S. Iravani, et al. *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*. Research in pharmaceutical sciences, 2014. Vol. 9, no. 6, p. 385-406.

- [66] Le Ru, Eric C. ir P. G. Etchegoin, *Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy*. Annual review of physical chemistry, 2012. Vol. 63, p. 65-87.
- [67] *Infrared spectroscopy*. LibreTexts Chemistry. 2020-05-16. <<https://chem.libretexts.org/@go/page/1847>> [žiūrėta 2021-04-23].
- [68] *How an FTIR Spectrometer Operates*. LibreTexts Chemistry. 2020-12-03. <<https://chem.libretexts.org/@go/page/1844>> [žiūrėta 2021-04-24].
- [69] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2005.
- [70] N. Leopold, B. Lendl. *A new method for fast preparation of highly surface-enhanced raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. Vol. 107, no. 24, p. 5723-5727.
- [71] M. V. Cañamares, et al. *Evaluation of Raman and SERS analytical protocols in the analysis of Cape Jasmine dye (Gardenia augusta L.)*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. Vol. 41, no. 4, p. 391–397.
- [72] M. V. Canamares, et al. *DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, Vol. 112, no. 51. p. 20295-20300.
- [73] Y. Fan, S. Li, D. Xu. *Raman Spectra of Oleic Acid and Linoleic Acid*. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013. Vol. 33, no. 12, p. 3240–3243.
- [74] M. Y. Lv, et al. *A rapid method to authenticate vegetable oils through surface-enhanced Raman scattering*. Scientific Reports, 2016. Vol. 6, p. 23405.

WRITTEN TEXT AND SYMBOLS CHEMICAL ANALYSIS USING SURFACE- ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY METHOD

Daina Afanovaitė

Summary

One of the types of fraud is document falsification, like money, pieces of art, diplomas insurance, documents. Such forgery causes massive damages to individuals, organizations, and even economies of whole countries. Forensic scientists are looking for a way to determine if the questioned document is faked. The usual analysis methods require a sample taken from the document, which damages it. Optical methods like Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and Attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-FTIR) allow the analysis of the samples without damaging them and without any special preparations required for them. The objective of this work was to use SERS and ATR-FTIR spectroscopies to determine the differences and chemical composition of different companies' pen inks. To achieve the objective, a few goals were established:

1. To register SERS spectra of different companies' inks, analyze them, and determine their chemical composition.
2. To register and specify the chemical composition of inks using ATR-FTIR spectroscopy.
3. To determine if used methods allow differentiation of inks of the same color.
4. To practically apply the SERS method for analysis of written texts.

In this work, four different companies' blue inks and three black inks were examined using SERS and ATR-FTIR spectroscopies. The spectra showed that blue inks mainly consisted of Crystal violet and Victoria blue R dye, which are common in many blue pen inks. Two samples had additional peaks that matched the spectral lines of Copper phthalocyanine dye. The differences between the blue inks were visible in the SERS spectra. However, the spectra of three black inks did not have any differences and the only component determined was crystal violet. To specify the compounds for black inks, ATR-FTIR spectra of dried-out ink drops were registered. In the spectra, differences were seen and additional compounds were found. Black inks mainly consisted of Crystal violet and sodium salts like Acid black and Acid blue. The analysis of ink lines on paper didn't show any differences and were overshadowed by the spectral lines of paper. A few written texts were analyzed as well using SERS. Differences between four pens inks were seen in the first document and two pens inks in the second document. This showed that SERS spectroscopy is a useful and practical method to analyze the text without significant damage.

SERS SPEKTRINIO METODO TAIKYMAS RAŠALŲ IR RAŠYTINIŲ SIMBOLIŲ CHEMINĖJE ANALIZĖJE

Daina Afanovaitė

Santrauka

Dokumentų padirbinėjimas yra vienas iš sukčiavimo būdų, dažnai pasireiškiančių pinigų, meno kūrinių, diplomų, draudimo dokumentų, testamentų ir t.t. klastotėje. Dokumentų padirbinėjimai padaro didelę žalą individualiems žmonėms, organizacijoms ar netgi šalių ekonomikai. Kriminalistikoje tyrėjai ieško naujų metodų nustatyti abejotinų dokumentų autentiškumą. Naudojant įprastus metodus kriminalistikoje paimamas dokumento mėginys, taip jį pažeidžiant. Optiniai metodai kaip Paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida (SERS) ir Pažeisto visiškojo vidaus atspindžio infraraudonoji spektroskopija (ATR-FTIR) leidžia atlikti tyrimus nepažeidžiant dokumentų ir be jokio papildomo bandinių paruošimo. Šio darbo tikslas buvo panaudoti SERS ir ATR-FTIR spektroskopijas nustatant skirtumus tarp skirtingų įmonių rašalų ir nustatyti jų cheminę sudėtį. Tikslui pasiekti išskelti šie uždaviniai:

1. Užregistruoti kelių rašalo gamintojų skirtingų spalvų SERS spektrus, nustatyti rašalų cheminę sudėtį ir palyginti juos tarpusavyje.
2. Užregistruoti ATR-FTIR sugerties spektrus ir patikslinti cheminę sudėtį.
3. Patikrinti ar SERS ir ATR-FTIR metodai yra pakankamai tikslūs siekiant atskirti skirtingus rašalus.
4. Praktiškai pritaikyti šiuos metodus autentifikuojant rašalus rašytiniuose tekstuose.

Šiame darbe buvo tiriama skirtingų įmonių keturi mėlyni rašalai ir trys juodi rašalai naudojant SERS ir ATR-FTIR spektroskopijas. Mėlynų rašalų spektruose buvo galima matyti spektrines juostas atitinkančias Krištolo violetinės ir Viktorijos mėlynos dažus. Du bandiniai papildomai pasižymėjo Ftalocianino dažui būdingomis spektrinėmis juostomis. Iš SERS spektrų buvo galima atskirti skirtingus mėlynus rašalus, tačiau juodų rašalų spektruose, buvo matoma tik pagrindinė medžiaga Krištolo violetinės dažas ir atskirti rašalų nepavyko. Matavimai kartojami registruojant išdžiūvusių juodo rašalo lašų ATR-FTIR spektrus. Iš šių spektrų buvo galima matyti, kad juodame rašale buvo kitų medžiagų kaip natrio druskų dažai vadinami *Acid black* ir *Acid blue*. Užrašytų linijų ATR-FTIR spektruose buvo matoma didelė dalis popieriaus spektrinių juostų ir dvi spektrinės juostos atitinkančios rašalo spektrines juostas, tačiau pagal šiuos spektrus nebuvo galima atskirti juodų rašalų. Papildomai buvo tiriama keli rašytiniai tekstai. Viename bandinyje analizuojant SERS spektrus, buvo galima atskirti bent 4 skirtingus rašalus, kitame bandinyje buvo atskirta bent du skirtingi rašalai.

1 Priedas

1 priedas 1 lentelė. MP M ir EK mėlynų rašalų SERS spektruose matomos spektrinės juostos ir jas atitinkantys dažai. [72–74]

MP M Spektrinių juostų padėtys, cm^{-1}	Dažai	EK Spektrinių juostų padėtys, cm^{-1}	Dažai
346	Krištolo violetinė	336	Krištolo violetinė
374		420	Krištolo violetinė
420	Krištolo violetinė	438	Krištolo violetinė
436	Krištolo violetinė	524	Krištolo violetinė
496		682	Viktorijos mėlyna R
525	Krištolo violetinė	726	Krištolo violetinė
601	Viktorijos mėlyna R	748	Ftalocianinas
625	Viktorijos mėlyna R	761	
659	Ftalocianinas	802	Krištolo violetinė
718	Krištolo violetinė	911	Krištolo violetinė
747	Ftalocianinas	938	Viktorijos mėlyna R
759	Krištolo violetinė	1021	
806	Krištolo violetinė	1175	Krištolo violetinė
911	Krištolo violetinė	1215	Krištolo violetinė
938	Viktorijos mėlyna R	1301	Ftalocianinas
957	Ftalocianinas	1340	Krištolo violetinė
1094	Oleino rūgštis	1363	Viktorijos mėlyna R
1118	Krištolo violetinė	1393	Krištolo violetinė
1149		1443	Viktorijos mėlyna R
1177	Krištolo violetinė	1477	Viktorijos mėlyna R
1215	Ftalocianinas	1540	Viktorijos mėlyna R
1271	Oleino rūgštis	1586	Krištolo violetinė
1298	Krištolo violetinė	1620	Krištolo violetinė
1300	Ftalocianinas		
1340	Krištolo violetinė		
1365	Viktorijos mėlyna R		
1389	Krištolo violetinė		
1418	Viktorijos mėlyna R		
1453	Viktorijos mėlyna R		
1477	Viktorijos mėlyna R		
1500			
1538	Viktorijos mėlyna R		
1588	Krištolo violetinė		
1620	Krištolo violetinė		

1 priedo 2 lentelė. BIC CM ir BIC RM mėlynų rašalų SERS spektruose stebimos spektrinės juostos ir jas atitinkantys dažai. [72–74]

BIC CM Spektrinių juostų padėtys, cm ⁻¹	Dažai	BIC RM Spektrinių juostų padėtys, cm ⁻¹	Dažai
335	Krištolo violetinė	333	Krištolo violetinė
351			
378			
424	Krištolo violetinė	418	Viktorijos mėlyna R
441	Krištolo violetinė	440	Krištolo violetinė
480		498	Viktorijos mėlyna R
502	Viktorijos mėlyna R		
524	Krištolo violetinė	521	Krištolo violetinė
562	Krištolo violetinė	559	Viktorijos mėlyna R
604	Krištolo violetinė	602	Krištolo violetinė
632	Krištolo violetinė		
653	Viktorijos mėlyna R	659	
722	Krištolo violetinė	722	Krištolo violetinė
746	Krištolo violetinė	746	Krištolo violetinė
761	Viktorijos mėlyna R	800	Viktorijos mėlyna BO
776			
802	Viktorijos mėlyna BO	913	Krištolo violetinė
913	Krištolo violetinė	941	Krištolo violetinė
942	Krištolo violetinė	953	Krištolo violetinė
957	Krištolo violetinė	1092	Oleino rūgštis
1093		1109	
1122	Krištolo violetinė	1119	Krištolo violetinė
1141	Viktorijos mėlyna R	1142	Viktorijos mėlyna R
1170	Krištolo violetinė	1175	Krištolo violetinė
1193	Viktorijos mėlyna BO	1269	Oleino rūgštis
1215	Viktorijos mėlyna R	1298	Krištolo violetinė
1275		1306	
1300	Krištolo violetinė	1338	Krištolo violetinė
1342	Krištolo violetinė	1390	Krištolo violetinė
1366	Viktorijos mėlyna BO	1449	Krištolo violetinė
1393	Krištolo violetinė	1476	Krištolo violetinė
1458	Krištolo violetinė	1499	
1542	Krištolo violetinė	1538	Krištolo violetinė
1590	Krištolo violetinė	1585	Krištolo violetinė
1621	Krištolo violetinė	1618	Krištolo violetinė

2 Priedas

2 priedas 1 lentelė. CE, BIC RJ ir MP J juodų rašalų SERS spektruose matomos spektrinės juostos ir jas atitinkantys dažai. [72–74]

CE Spektrinių juostų padėtys, cm ⁻¹	Dažai	BIC RJ Spektrinių juostų padėtys, cm ⁻¹	Dažai	MP J Spektrinių juostų padėtys, cm ⁻¹	Dažai
337	Krištolo violetinė	333	Krištolo violetinė	337	Krištolo violetinė
420	Krištolo violetinė	420	Krištolo violetinė	420	Krištolo violetinė
438	Krištolo violetinė	440	Krištolo violetinė	440	Krištolo violetinė
525	Krištolo violetinė	523	Krištolo violetinė	484	
561	Krištolo violetinė	559	Krištolo violetinė	523	Krištolo violetinė
617	Krištolo violetinė	605	Krištolo violetinė	558	Krištolo violetinė
664		724	Krištolo violetinė	606	Krištolo violetinė
724	Krištolo violetinė	760	Krištolo violetinė	664	
758	Krištolo violetinė	798	Krištolo violetinė	724	Krištolo violetinė
802	Krištolo violetinė	914	Krištolo violetinė	758	Krištolo violetinė
911	Krištolo violetinė	941	Krištolo violetinė	800	Krištolo violetinė
941	Krištolo violetinė	1172	Krištolo violetinė	914	Krištolo violetinė
1174	Krištolo violetinė	1297	Krištolo violetinė	942	Krištolo violetinė
1225	Krištolo violetinė	1360		1173	Krištolo violetinė
1264	Oleino rūgštis	1391	Krištolo violetinė	1296	Krištolo violetinė
1296	Krištolo violetinė	1444	Krištolo violetinė	1337	Krištolo violetinė
1361		1476	Krištolo violetinė	1366	
1392	Krištolo violetinė	1537	Krištolo violetinė	1391	Krištolo violetinė
1443	Krištolo violetinė	1584	Krištolo violetinė	1443	Krištolo violetinė
1476	Krištolo violetinė	1620	Krištolo violetinė	1474	Krištolo violetinė
1536	Krištolo violetinė			1538	Krištolo violetinė
1586	Krištolo violetinė			1585	Krištolo violetinė
1620	Krištolo violetinė			1620	Krištolo violetinė