

# **Použití Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů**

Bc. David Prokopec

---

Diplomová práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky  
akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. David Prokopec**  
Osobní číslo: **A12351**  
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**  
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Použití Ramanovy spektroskopie pro hodnocení  
tištěných dokumentů**

Téma anglicky: **Using Raman Spectroscopy for Printed Document Evaluation**

Zásady pro vypracování:

1. Nastudujte základní poznatky o Ramanově spektroskopii.
2. Seznamte se s bezpečnostními aplikacemi metody v oblasti identifikace inkoustů, barev a tonerů.
3. Popište nejběžnější technologie tisku a typy tiskáren.
4. Navrhněte a připravte soubor vzorků pro experimentální identifikaci s přihlédnutím ke sledovaným charakteristikám.
5. Proveďte spektroskopická měření a analyzujte naměřená data.
6. Zhodnoťte použitelnost metody pro odlišení použitých tonerů (typ, výrobce) do tiskáren za účelem forenzní analýzy dokumentů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. CHALMERS, John M, Howell G EDWARDS a Michael D HARGREAVES. Infrared and Raman spectroscopy in forensic science. 1st pub. Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2012, xxviii, 618 s., [34] s. obr. příl. ISBN 978-0-470-74906-7.
2. SCHMITT, M. a J. POPP. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(1-3), 20-28. ISSN: 1097-4555.
3. VILA, A., JAWHARI, T. and GARCÍA, J. F. A non-destructive characterization of stratigraphies in contemporary prints using micro-Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38, 1267-1273. ISSN: 0377-0486.
4. VIKMAN, K., SIPI, K. Applicability of FTIR and Raman spectroscopic methods to the study of paper-ink interactions in digital prints. Journal of Imaging Science and Technology, 2003, 47(2), 139-148. ISSN: 1062-3701.
5. Raman spectroscopic Library, online databáze, 2010. Dostupné z <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>.

Vedoucí diplomové práce:

**Mgr. Hana Vašková**

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce:

**7. února 2014**

Termín odevzdání diplomové práce:

**27. května 2014**

Ve Zlíně dne 7. února 2014

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.  
*děkan*



doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.  
*ředitel ústavu*

## ABSTRAKT

Ramanova spektroskopie je moderní metoda vhodná pro analýzu látek. Hlavním úkolem této práce je experimentálně zjistit, zda lze Ramanovu spektroskopii použít pro hodnocení tištěných dokumentů. Prvním krokem je tedy spektroskopická analýza zaměřující se hlavně na použité inkousty, resp. tonery, a též papír. Zkoumány jsou jak černé, tak barevné výtisky z inkoustových a laserových tiskáren. Naměřená spektra ukazují rozdílnost danou odlišným složením jednotlivých tonerů. Přestože jsou jejich přesná složení veřejně neznámá, lze na základě charakteristických spektrálních rysů odlišit rozdílné tonery, např. od různých výrobců. V praktické části práce jsou provedena porovnání experimentálně získaných Ramanových spekter a jejich zhodnocení.

Klíčová slova: Ramanova spektroskopie, Ramanova spektra, inkousty, tonery, tištěné dokumenty

## ABSTRACT

Raman spectroscopy is a modern method suitable for analysis of substances. The main goal of this work is to experimentally determine whether Raman spectroscopy can be used for the evaluation of printed documents. The first step is to spectroscopic analysis, focusing mainly on the used inks, respectively. toners, and also paper. Examined are both black and color prints from inkjet and laser printers. The measured spectra show the diversity of the different composition of toner. Although the exact composition of publicly unknown, based on the characteristic spectral features distinguish the different toners, for example, from different manufacturers. In the practical part of the work carried out comparing experimentally obtained Raman spectra and their evaluation.

Keywords: Raman Spectroscopy, , Raman Spectrum, inks, toners, printed documents

### Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Mgr. Haně Vaškové za odborné vedení, cenné rady, připomínky a hlavně čas, který mi věnovala při konzultacích a laboratorních měřeních.

Dále bych chtěl poděkovat rodině za psychickou podporu po celou dobu studia.

**Prohlašuji, že**

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

**Prohlašuji,**

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....  
podpis diplomanta

**OBSAH**

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE</b> .....	<b>11</b>
1.1 RAMANŮV ROZPTYL .....	12
1.1.1 Rayleighův rozptyl .....	13
1.1.2 Stokesův rozptyl .....	14
1.1.3 Anti-Stokesův rozptyl .....	14
1.2 RAMANOVO SPEKTRUM .....	15
1.3 FLUORESCENCE A JEJÍ ELIMINACE .....	15
1.4 VIBRACE MOLEKUL .....	16
1.5 VÝHODY A NEVÝHODY RAMANOVY SPEKTROSKOPIE .....	19
<b>2 BEZPEČNOSTNÍ METODY IDENTIFIKACE INKOUSTŮ</b> .....	<b>20</b>
2.1 BANKOVKY .....	20
2.2 DUBĚNKOVÝ INKOUST .....	21
2.3 STUDIE PIGMENTŮ A POJIV GDAŇSKÝCH OBRAZŮ ZE 17. STOLETÍ .....	23
2.4 POŠTOVNÍ ZNÁMKY MAURICIUS .....	25
<b>3 TECHNOLOGIE TISKU</b> .....	<b>27</b>
3.1 KVALITA TISKU .....	27
3.2 INKOUSTY .....	29
3.3 PARAMETRY TISKÁREN.....	31
<b>4 ZÁKLADNÍ TYPY TISKÁREN</b> .....	<b>34</b>
4.1 INKOUSTOVÁ TISKÁRNA .....	34
4.1.1 Typy inkoustových tiskáren .....	34
4.1.2 Výhody a nevýhody .....	36
4.2 LASEROVÁ TISKÁRNA .....	37
4.2.1 Typy laserových tiskáren .....	37
4.2.2 Výhody a nevýhody .....	38
4.3 TERMÁLNÍ TISKÁRNA .....	39
4.3.1 Typy termálních tiskáren.....	39
4.3.2 Výhody a nevýhody .....	40
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>41</b>
<b>5 CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI</b> .....	<b>42</b>
<b>6 MĚŘICÍ APARATURA</b> .....	<b>43</b>
6.1 PROSTŘEDÍ PROGRAMU WiRE 3.2 .....	44
6.2 VZORKY INKOUSTŮ .....	45
6.3 POSTUP MĚŘENÍ.....	46
6.3.1 Postup měření černých inkoustů .....	47
6.3.2 Postup měření barevných inkoustů .....	48
<b>7 NAMĚŘENÁ SPEKTRA INKOUSTŮ</b> .....	<b>49</b>

7.1	SPEKTRA PAPÍRU .....	49
7.2	ČERNÉ INKOUSTY .....	52
7.2.1	Inkoustové tiskárny .....	52
7.2.2	Laserové tiskárny .....	53
7.3	BAREVNÉ INKOUSTY .....	55
7.3.1	Inkoustové tiskárny .....	55
7.3.2	Laserové tiskárny .....	57
7.4	TERMÁLNÍ TISKÁRNA .....	59
7.5	POROVNÁVÁNÍ SPEKTER.....	60
7.5.1	Inkoustové .....	60
7.5.2	Laserové .....	62
<b>8</b>	<b>VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....</b>	<b>67</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>69</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>78</b>



## ÚVOD

Diplomová práce pojednává o případném využití Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů. V současné době se bez tisku jako takového neobejdeme. Zasahuje nám jak do osobního, tak do pracovního života. Čím se technologie tisku postupem času vylepšují. Tak tím to přináší i svá rizika, např. falšování bankovek, cenných papírů nebo firemních dokumentů důležitých pro chod celé organizace. Kdy není problém na obyčejné tiskárně za pár tisíc korun udělat zfalšovanou kopii, na první pohled nerozpoznatelnou od originálu. Proto je zapotřebí najít vhodnou metodu pro jejich identifikaci. A jako jedna z metod se právě ukazuje být vhodná zmiňovaná Ramanova spektroskopie.

Už při prvním pohledu na téma, mě tato problematika hodně zaujala a zajímala. I když z počátku jsem o Ramanově spektroskopii neměl ani nejmenší tušení, že taková metoda vůbec existuje. Ale postupem času při samotném studování knížek, internetových článků jsem pochopil, že tato metoda vypadá jako ten správný krok k identifikaci tištěných dokumentů. V dnešní době je Ramanova spektroskopie hodně využívána ve forenzních vědách, kriminalistice, farmaceutickém průmyslu, nanotechnologiích a dalších oblastech, kde je zapotřebí zkoumat složení materiálů. Mezi hlavní výhody patří, že je to bezkontaktní a nedestruktivní metoda analýzy.

Na začátek teoretické práce je samotné uvedení do problematiky okolo Ramanovy spektroskopie. V další části práce jsem se zaměřil na využití Ramanovy spektroskopie v praxi pro hodnocení inkoustů, v práci je uvedeno pár zajímavých aplikací. Nebylo opomenuto ani na popsání problematiky ohledně tisku a tiskáren, kde jsou popsány nejběžnější technologie tisku, které jsou v dnešní době na trhu. Popis historických kousků jako je jehličková tiskárna, která mi nepřipadá jako vhodný adept na tisk dokumentů, není v této práci popsána.

Praktická část je už zaměřena na samotnou analýzu tištěných dokumentů pomocí Ramanova spektroskopu. Kde je popsán postup při měření s vhodnou volbou parametrů pro různé typy tiskáren a inkoustů. Z velkého množství nashromážděných vzorků jsou v práci uvedeny a porovnány jen ty nejzajímavější vzorky s ohledem na sledované charakteristiky. Nakonec práce je provedeno celkové zhodnocení celého měření a použitelnost metody.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Ramanova spektrometrie je metoda pojmenována po indickém fyzikovi Čandrašékharu Venkatau Ramanovi. V roce 1922 publikoval se svými spolupracovníky práci na téma " Molekulární difrakce světla", která byla první z řady výzkumů vedoucí k jeho objevu radiačního účinku v roce 1928. Za kterou získal Nobelovu cenu za fyziku v roce 1930.



Obr. 1 Č.V. Raman [6]

Ramanova spektroskopie je spektroskopická technika založená na nepružném rozptylu *ultrafialového* (vlnová délka 250 - 400 nm), *viditelného* (vlnová délka 400 - 700 nm) nebo též blízkého *infračerveného* (vlnová délka 700 - 1500 nm) záření monochromatického světla ze zdroje záření, viz Tab.1. Nepružný rozptyl znamená, že frekvence fotonů v monochromatickém světle se změní při působení se vzorkem. Fotony laserového světla jsou absorbovány vzorkem a pak znovu vyzařovány. Frekvence znovu vyzařovaných fotonů se zvýší nebo sníží v porovnání s původní monochromatickou frekvencí, tento děj se nazývá Ramanův rozptyl. Rozptyl poskytuje informace o vibrační, rotační a jiných nízkofrekvenčních pohybech v molekulách. Ramanovu spektroskopii lze použít ke studiu pevných, kapalných a plynných vzorků. [1] [2]

Nepružný (neelastický) rozptyl je taková srážka, při níž je část kinetické energie srážejících se těles během srážky přeměněna na vnitřní energii, tzn. kinetická energie alespoň jednoho ze srážejících se těles nezachovává. Resp. Energie alespoň jedné z částic nezůstane zachována. [1] [7]

Tab. 1 Zdroje záření [7]

Zdroj záření	Detekce světla
Slunce a filtry	Oči
Rtuťová výbojka	Fotografické násobiče
Lasery	Fotografické desky
	CCD čipy

## 1.1 Ramanův rozptyl

Ramanův rozptyl je jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího světla s atomy, kdy se předává energie vibračním a rotačním stavům atomů nebo molekul a rozptýlené záření má pak jinou vlnovou délku než záření dopadající. Většina z rozptýleného světla je beze změny vlnové délky, ale malá část je odlišná od dopadajícího světla a její přítomnost je důsledkem Ramanova rozptylu. [8]

Ramanův rozptyl je snadno pochopitelný, když dopadající světlo je považováno za skládající se z částic nebo fotonů, které udeří do molekuly vzorku. Nárazy jsou pružné a fotony jsou rozptýleny s nezměněnou energií a frekvencí. V některých případech molekuly absorbují nebo uvolní část energie fotonům. Ty jsou následně rozptýleny a to buď se sníženou nebo zvýšenou energií, tedy s nižší nebo vyšší frekvencí. Frekvenční posuny jsou tedy měřítko na množství energie, které se podílejí na přechodu mezi počátečním a konečným stavem rozptylu molekuly. [8]

Rozdíl mezi energií dopadajícího a rozptýleného fotonu odpovídá vždy některému z vibračních energetických přechodů v molekule:

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_v) \quad (1)$$

kde:

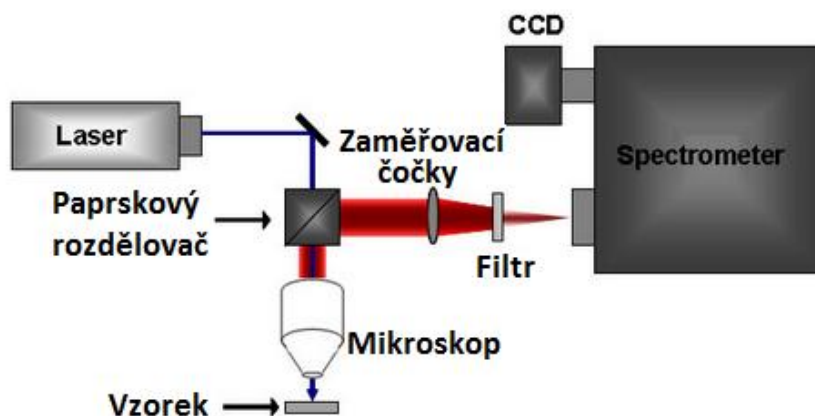
$h$  je Planckova konstanta

$\nu_0$  je frekvence dopadajícího fotonu

$\nu_v$  je frekvence rozptýleného fotonu

Ramanův rozptyl je slabý, pro kapalně sloučeniny intenzita vyzařovaného světla může být 1 z cca miliónu fotonů. Ramanova spektra jsou charakteristická pro konkrétní molekuly. Ramanova spektra lze použít pro kvalitativní a kvantitativní analýzu.

Energie odpovídající frekvenčnímu Ramanovu rozptylu odpovídá energii spojené s přechody mezi různými rotačními a vibračními stavy rozptylu molekuly. Čistě rotační posuny jsou malé a těžko se sledují, kromě posunů jednoduchých plyných molekul. Většina Ramanovy práce se zabývá vibračními přechody, které jsou pozorovatelné pro plyny, kapaliny a pevné látky. Plyny mají nízkou molekulární koncentraci při běžných tlacích, tím pádem produkují velmi slabý Ramanův rozptyl. Z toho vyplývá, že jsou častěji studovány kapalně a pevné látky.

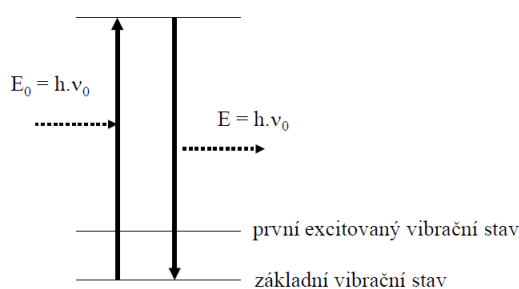


Obr. 2 Schéma Ramanova spektrometru [9]

### 1.1.1 Rayleighův rozptyl

Molekula je excitována fotonem ( $E_0 = h\nu_0$ ) na virtuální energetickou hladinu, která je poruchou v elektronové distribuci kovalentní vazby. Molekula se vrací do základního stavu zatímco emituje stejné množství energie ( $E = h\nu_0$ ). [10]

$$\Delta E = E_0 - E = 0$$

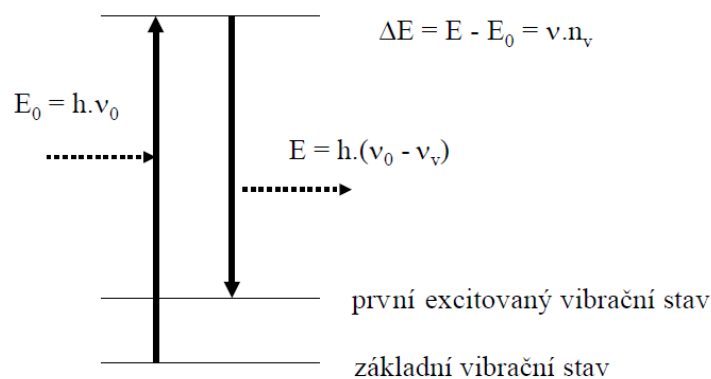


Obr. 3 Rayleighův rozptyl [10]

### 1.1.2 Stokesův rozptyl

Molekula je excitována fotonem ( $E_0 = h\nu_0$ ) na virtuální energetickou hladinu, která je poruchou v elektronové distribuci kovalentní vazby. Molekula se vrací do prvního excitovaného vibračního stavu, zatímco je emitován stejný foton o nižším množství energie. Záření s nižší energií, ale vyšší vlnovou délkou nazýváme Stokesův rozptyl. [10]

$$E = h(\nu_0 - \nu_v) \quad (2)$$

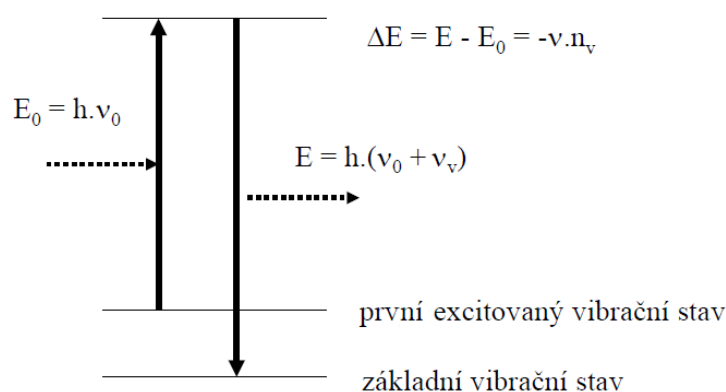


Obr. 4 Stokesův rozptyl [10]

### 1.1.3 Anti-Stokesův rozptyl

Molekula v prvním excitovaném vibračním stavu absorbuje foton o energii  $E_0 = h\nu_0$ . Znovu je excitována na virtuální energetickou hladinu, která má vyšší energii než je v případě Rayleighova a Stokesova rozptylu. Molekula návratem do základního stavu emituje energii. Důsledkem je záření o kratší vlnové délce zvané Anti-Stokesův rozptyl.

$$E = h(\nu_0 + \nu_v) \quad (3)$$

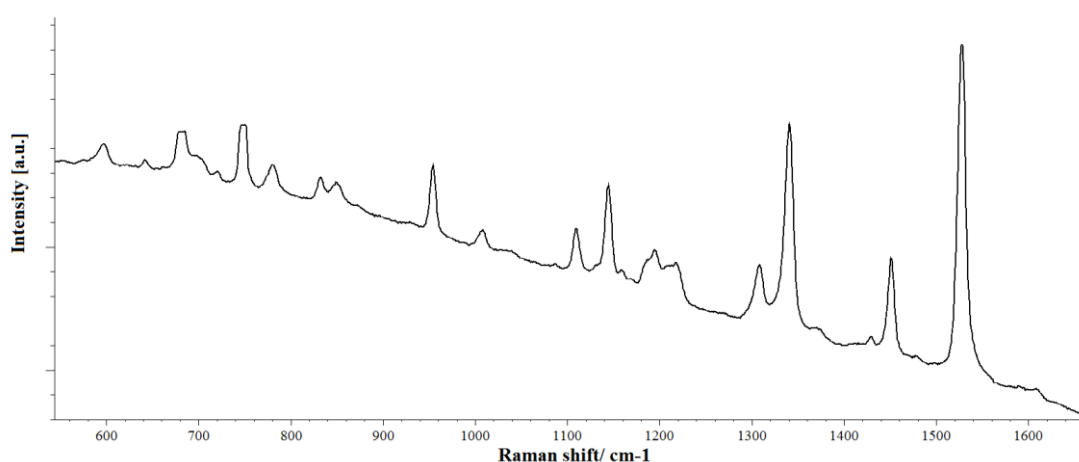


Obr. 5 Anti-Stokesův rozptyl [10]

## 1.2 Ramanovo spektrum

Výstupem měření jsou záznamy Ramanova rozptylu, tedy Ramanova spektra. Zobrazena jsou v podobě grafu. V grafu na ose x je ramanův posuv v  $\text{cm}^{-1}$  a na ose y je uvedena intenzita záření v jednotkách a.u. - arbitrary units. Ramanovo spektrum je tvořeno souborem Ramanových pásů, či "píků". Jejich rozložení je charakteristické pro každou látku, jelikož polohy píků odpovídají vibracím jednotlivých vazeb v chemické struktuře materiálu.

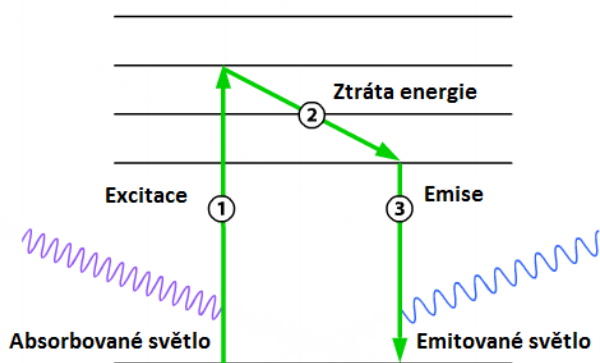
Na obr. 6 je ukázka Ramanova spektra z praktické části měření.



Obr. 6 Ramanovo spektrum modré barvy tiskárny HP LaserJet100

## 1.3 Fluorescence a její eliminace

Fluorescence patří do luminiscenčních jevů a je to luminiscence s krátkým dosvitem. Princip spočívá v dodání energie elektromagnetického záření materiálu a následném vyzáření světla o rozdílné vlnové délce. Při přerušení ozařování materiálu tento jev zaniká. U Ramanovy spektroskopie fluorescence může způsobit částečné nebo úplné překrytí Ramanových spekter, důsledkem je znemožnění získání potřebných dat. Pro naše účely měření vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie je fluorescence nežádoucím jevem. Na Obr. 7 je schematicky znázorněn průběh fluorescence. [11]



Obr. 7 Průběh fluorescence [11]

**Eliminace fluorescence:**

- Nalezení vhodných parametrů měření,
- volba správného laseru ( laser s nižší energií fotonů snižuje pravděpodobnost vzniku fluorescence),
- photo - bleaching - vystavení dlouhodobému intenzivnímu záření světla ( oslabení fluorescence. [12]

**1.4 Vibrace molekul**

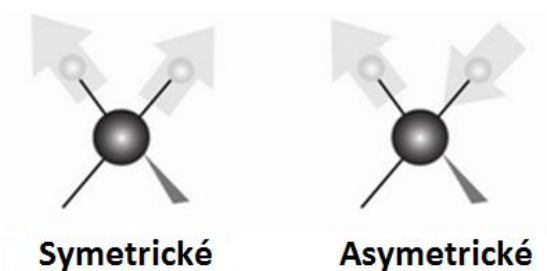
Molekuly jsou neustále v pohybu vlivem kmitání jader okolo rovnovážných ploch a rotováním elektronů okolo jader. [13]

Existují 2 základní typy vibrací a to valenční a deformační.

***Valenční***

U valenčních vibrací dochází ke změně délky vazeb, Tzn., zkracují se nebo se prodlužují.

Valenční vibrace se dělí na **symetrické** a **asymetrické**, viz. Obr. 8.

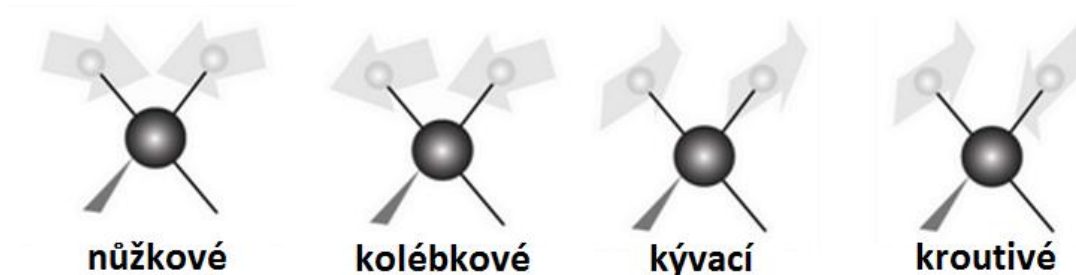


Obr. 8 Valenční vibrace [14]



**Deformační:**

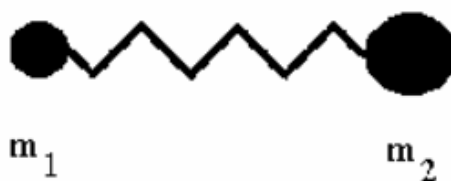
U deformačních vibrací dochází ke změně vazebních úhlů. Dělí se na **nůžkové**, **kolébkové**, **kývací** a **kroutivé**, viz. Obr. 9.



Obr. 9 Deformační vibrace [14]

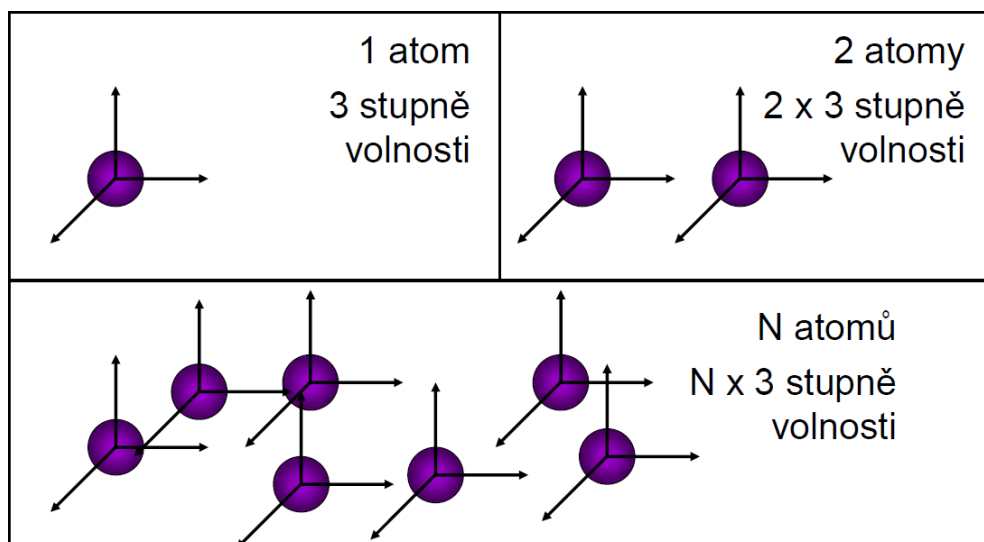
**Biatomická molekula**

Vibrace biatomické molekuly jsou periodické změny mezijaderné vzdálenosti. Lze to popsat jako oscilátor tvořený 2 hmotnými body na pružině., viz. Obr. 10. [13]



Obr. 10 Biatomická molekula [13]

Frekvence vibrací závisí na síle poutající atomy, tzn. typ chemické vazby a hmotnost vibrujících atomů. Při vibraci dochází k vychýlení atomů z rovnovážné polohy. Je-li dodána molekule potřebná energie ve formě elektromagnetického záření s energií rovnou rozdílu energetických hladin, dojde k přechodu mezi nimi. Absorpcí energie se zvýší amplituda vibrací, ale frekvence zůstává stejná. Na Obr. 11 je vidět počet stupňů volnosti pro 1 a více atomů. [13]

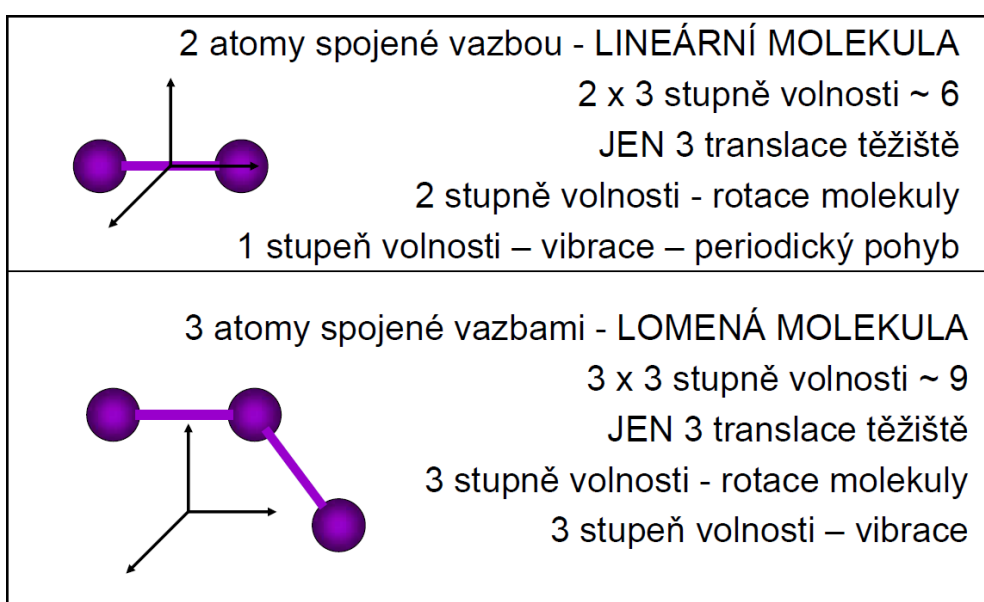


Obr. 11 Stupně volnosti [15]

### Víceatomová molekula

Jde o soustavu hmotných atomů, které jsou vázány silami chemických vazeb. Vibrace této molekuly je složitá forma kmitavého pohybu. Lze říci, že je to součet jednoduchých hmotných pohybů ( normální vibrace ). Při vibrování všechny atomy v molekule vibrují se stejnou frekvencí a ve stejné fázi ( rovnovážné polohy, maximální výchylky ), ale z různými amplitudami. Každá z vibrací je charakterizována určitou frekvencí, směrem a velikostí výchylky. Těžiště atomů nevibruje. Počet vibrací pro danou molekulu je dán počtem jejich vibračních stupňů volnosti, viz. Obr. 12. [13]

Víceatomové molekuly se rozdělují na **lineární** a **lomené**.



Obr. 12 Stupně volnosti víceatomových molekul [15]

## 1.5 Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie

### Výhody:

- *Nedestruktivní metoda* - po analýze může být vzorek následně podroben další proceduře a analýze,
- *nekontaktní metoda* - při měření nedochází ke kontaminaci vzorku (výhoda u toxických látek nebo látek s výrazným aroma) možnost měření přes ochranné obaly ze skla a polymerů, spektra obalů lze následně odečíst,
- *rychlá metoda* - spektra lze získat v řádech sekund a minut,
- *vysoce citlivá metoda* - vysoké prostorové rozlišení v řádech mikrometrů,
- aplikovatelná na všechny skupenství, na organické i anorganické složky ( prášky, gely, krystaly, vlákna, tenké vrstvy, roztoky),
- možnost měření ve vodném prostředí,
  - nízká intenzita Ramanova rozptylu pro vodu,
  - používané optické materiály nejsou citlivé na vlhkost,
- možnost měření ve skleněných nádobách,
- snadné využití vláknové optiky,
- minimální požadavky na úpravu vzorků. [16]

### Nevýhody:

- Ramanův jev je slabý, vyžaduje velice citlivé zařízení a taky požadavek na čistý vzorek,
- při vysokém výkonu laseru lze citlivé vzorky znehodnotit nebo poškodit,
- nežádoucí fluorescence. [16]

## 2 BEZPEČNOSTNÍ METODY IDENTIFIKACE INKOUSTŮ

V následující kapitole budou popsány konkrétní bezpečnostní aplikace Ramanovy spektroskopie pro hodnocení pravosti inkoustů, cenin a uměleckých děl.

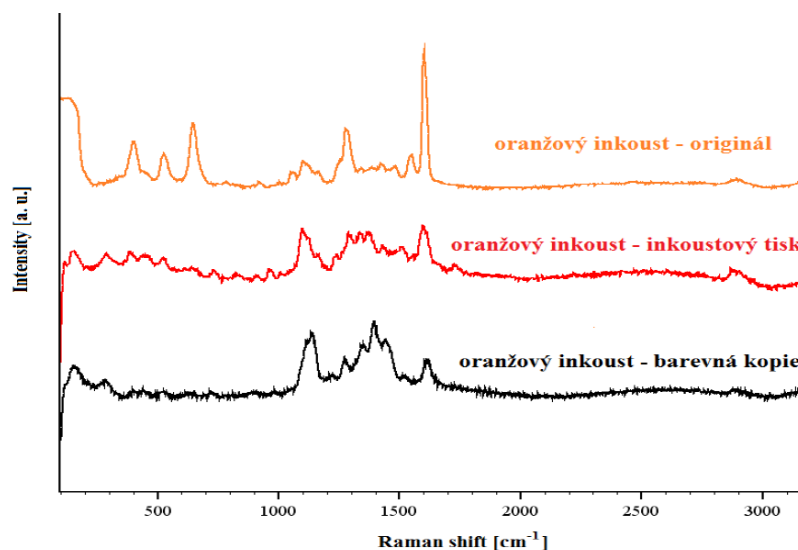
### 2.1 Bankovky

Na fakultě aplikované informatiky byl proveden výzkum s využitím Ramanovy spektroskopie pro rozlišení pravosti českých bankovek analýzou použitých inkoustů. [17]

České bankovky obsahují řadu ochranných prvků. Pro využití Ramanovy spektroskopie jsou stěžejní materiálová specifika. Výsledky analýzy jsou prezentovány pro bankovku s nominální hodnotou 200 Kč.

Analyzována byla originální bankovka společně se dvěma vzorky napodobenin vytisknutých na inkoustové tiskárně a kopie na kopírce, což jsou v ČR nejčastější metody pro padělání bankovek.

Na bankovce byly vybrány konkrétní body a následně změřeny. Na Obr. 13 lze vidět porovnání oranžových bodů ze stejného místa bankovky. Další měření bylo provedeno pro hnědý a zelený inkoust.



Obr. 13 Porovnání spekter oranžového inkoustu [17]

Na první pohled lze vidět odlišné složení použitých inkoustů.

Z provedeného výzkumu vyplývá, že z naměřených spekter je možné vybrat úzké oblasti vlnočtů, které jsou stěžejní pro identifikaci inkoustů. Na jejich základě by bylo možné zkonstruovat jednoúčelové přenosné Ramanovy spektrometry pro kontrolu bankovek. [17]

## 2.2 Duběnkový inkoust

Duběnkové inkousty jsou černé, nesmazatelné, organicko-kovové inkousty, které jsou nyní často hnědého vzhledu. Od pozdního středověku do počátku minulého století to byly nejpoužívanější černé inkousty v celém západním světě. Knihovny, archívy a další kulturní instituce mají sbírky historických inkoustů ve formě dokumentů, rukopisů, pergamenů a uměleckých děl. Např. skicy od Rembrandta, Vincenta Van Gogha a hudební dokumenty od J.S. Bacha. [18]

Četná část z těchto dokumentů jsou nyní pod různým stupněm degradace v důsledku koroze a barevné nestability duběnkových inkoustů.

Hlavním záměrem bylo zjistit zda duběnkové inkousty z různých století, mají stejné složení nebo jestli se postupem času příprava zmíněného inkoustu měnila.

Vzorky byly získány za spolupráce s Národním muzeem a Národním archívem v Austrálii.

Analyzované vzorky se skládají z 6 náhodně vybraných vzorků z 18, 19 a 20. století. A také na fragmentech dopisu z 12 století viz. Obr.14 .Vzorky mají různé odstíny černé a hnědé a různou tloušťku vrstvy inkoustu. Analýza probíhá přímo pod mikroskopem, v některých případech jsou naměřeny jen okraje dokumentů v důsledku konfigurace mikroskopu. [18]



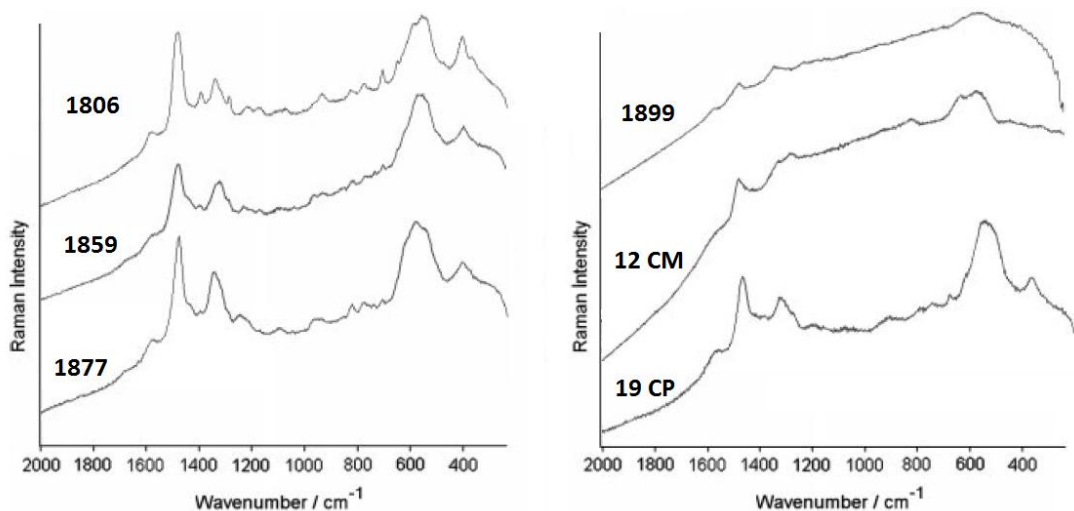
Obr. 14 Analyzované vzorky [18]

### *Postup měření*

K měření byl použit Ramanův zobrazovací mikroskop od firmy Renishaw. Vzorky byly ozařovány dvěma IR lasery o vlnové délce 782 a 830 nm. Výkon laseru byl snížen na 1 mW. Vzorky byly zaostřeny a zvětšeny 50x a 80x objektivy. Protože u měření byl Ramanův rozptyl velmi slabý, tak expozice byla okolo 40 sekund s 5 až 10 akumulacemi, tím byl zajištěn přijatelný signál s ohledem na šum. [18]

### *Výsledek měření*

Na Obr. 15 lze vidět naměřena spektra z 6 vybraných vzorků, jak lze zpozorovat, tak 4 ze 6 naměřených spekter mají velmi podobné vrcholy píků, což znamená, že byly napsány duběnkovým inkoustem se stejným nebo velice podobným složením. [18]



*Obr. 15 naměřená spektra ze 6 vybraných vzorků [18]*

Schopnost identifikovat inkoust až na jednotlivé položky je velmi žádoucí a výhodná pro ochranné účely z historického a kulturního hlediska.

### 2.3 Studie pigmentů a poživ Gdaňských obrazů ze 17. století

Ramanova spektroskopie byla použita pro studium dvou slavných obrazů Gdaňských výtvarníků ze zlaté éry 17. století. Šlo hlavně o to zjistit, složení jednotlivých vrstev, zda-li 2 různí výtvarníci ze stejného období používali stejné složení barev. [19]

Studie byly použita na Univerzitě Mikuláše Koperníka v Toruni.

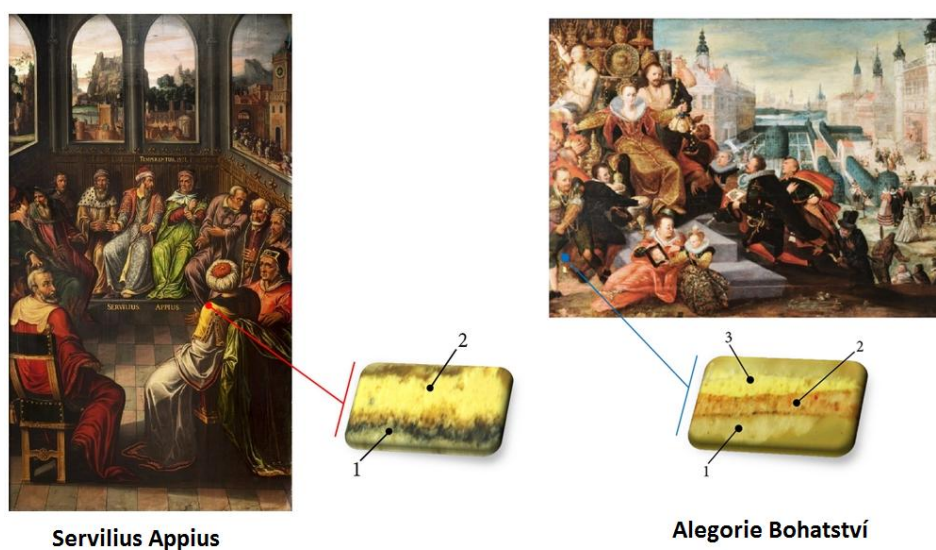
Zkoumány byly:

**Servilius Appius** - *Isaac van den Blocke*

**Alegorie Bohatství** - *Anton Möller*

Při měření bylo použito více spektroskopických metod, ale pro tuto práci je stěžejní Ramanova spektroskopie.

Na Obr. 16 je vidět výběr místa pro provedení samotného měření.



Obr. 16 *Servilius Appius a Alegorie Bohatství* [19]

#### **Postup měření**

Spektra byla zaznamenávána pomocí spektrometru Renishaw. Diodovým laserem o vlnové délce 785 nm. Výkon laseru 30 mW. Rozsah měření spektra 100 až 3200  $cm^{-1}$ . Shromážděno bylo 4 až 16 scanování.

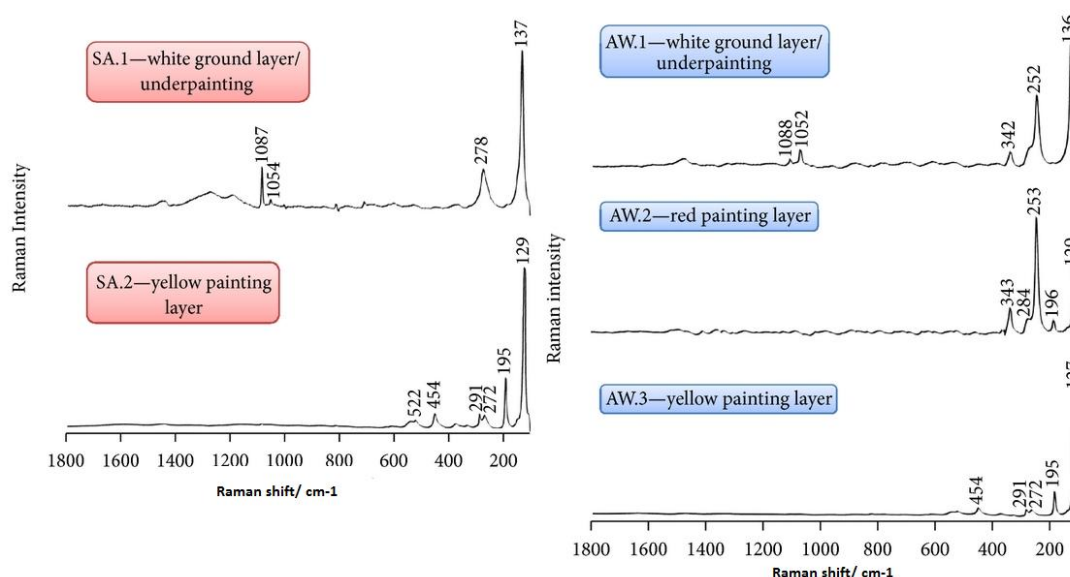
Měřením s kombinací Ramanovy spektroskopie (RS), infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a plynovou chromatografií (GC) bylo zjištěno, že vzorky jsou více vrstvé. Vrstvy jsou zobrazeny v Tab.2. [19]



Tab. 2 Složení analyzovaných vrstev [19]

Servilius Appius (SA)					Alegorie Bohatství (AW)				
č. vrstvy	vrstva	RS	FTIR	GC	č. vrstvy	vrstva	RS	FTIR	GC
1	Bílá spodní vrstva/ podmalba	Olovnatá běloba ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ )		Lněný olej, kasein	1	Bílá spodní vrstva/ podmalba	Olovnatá běloba ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ )	Kasein, lepkové lepidlo, uhličitan	
2	Žlutá vrstva	Olovnato-ciničitá žluť typ I ( $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ )	Olej, proteiny, uhličitan	Lněný olej	2	Červená vrstva	Rumělka (HgS), Křída ( $\text{CaCO}_3$ )		
					3	Žlutá vrstva	Olovnato-ciničitá žluť typ I ( $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ )	Kasein	Lněný olej, kasein

Na Obr. 17 jsou Ramanova spektra z jednotlivých průřezů a ukazují jedinečná pásma vlivem jednotlivých pigmentů. Spektrální analýza byla porovnána z databází pigmentů



Obr. 17 Porovnání spekter obou obrazů [19]

Provedená analýza identifikovala rozdíly mezi jednotlivými technikami. Blocke maloval olejovými barvami na bílém podkladu ( křída, kasein ), podmalby ( olovnatá běloba a lněný olej) a žlutý pigment ( olovnato-ciničitá žluť typ I ). Möller maloval olejovými barvami na bílém podkladu ( křída, lepidlo, kasein ), podmalby ( olovnatá běloba ). Žlutá vrstva ( olovnato-ciničitá žluť typ I) byla aplikována na červenou vrstvu rumělky (HgS). Výsledek analýzy obrazu ukázalo, že umělci tehdejší doby byly obeznámeni s používáním pigmentů a ukazuje to, že umělci byli pod vlivem stejné kultury nebo školy. [19]



## 2.4 Poštovní známky Mauricius

Modrý Mauricius je jistě nejznámější známkou světa. Znamé a vzácné předměty jsou často předmětem padělání. Ramanovou spektroskopií bylo prokázáno, že je to vhodná metoda pro posouzení autenticity. Otázka pravosti souvisí z identifikací pigmentů používaných na povrchu každé známky, které jsou rozptýleny mezi vlákna papíru. [20]

Pro měření byly zkoumány vzorky následujících poštovních známek:

- Červený Mauricius z roku 1847
- Modrý Mauricius z roku 1847
- Reprodukce Modrého Mauricia z roku 1913
- Sada 5 britských typů známek z let 1858-1862
  - (zelená, rumělková, matná magenta, červeno-hnědá a modrá)

Všechny známky lze vidět na Obr. 18

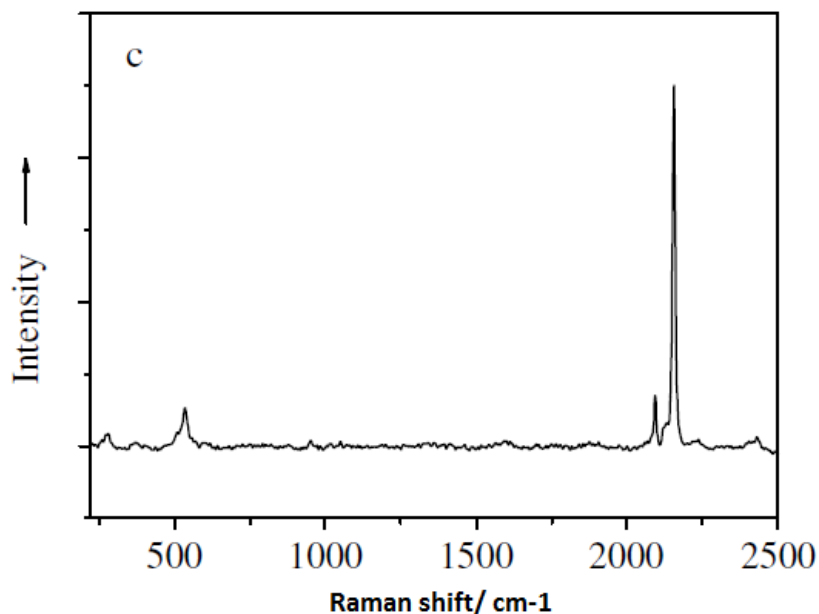


Obr. 18 Známky použité v měření [20]

### *Postup měření*

Všechny známky byly analyzovány Ramanovým spektrometrem s dvěma lasery. První z nich byl helium-neon laser o vlnové délce 632,8 nm a argon-iontový laser o vlnové délce 514,5 nm. Naměřená Ramanova spektra byla srovnána s spektry z referenčních vzorků pigmentů. [20]

Na Obr. 19 můžeme vidět naměřené spektrum ze známky "Modrý Mauricius".



*Obr. 19 Ramanovo spektrum Modrého Mauricia*

Analýzou těchto vysoce hodnotných známek bylo dokázáno, že známky, na nichž se vyskytuje modrá barva, obsahují stejný pigment, kterým je pruská modř. V tehdejší době byl omezen výběr modrých pigmentů.

Nedávné zavedení syntetických sloučenin (ftalocyaniny), mohou poskytnout neocenitelné datové značky, mohou to být užitečné prostředky pro detekci později reprodukováných známek. Hlavní rozdíly mezi původní a reprodukovanou poštovní známkou spočívá v přítomnosti optického zjasňovače, ultramarínové modré a zbylých papírových vláken.

Tato analýza jasně ukazuje, že Ramanova spektroskopie může poskytnout přesně, rychlé a nedestruktivní způsoby posuzování známek filatelistům, jejichž autentičnosti je na prvním místě. [20]

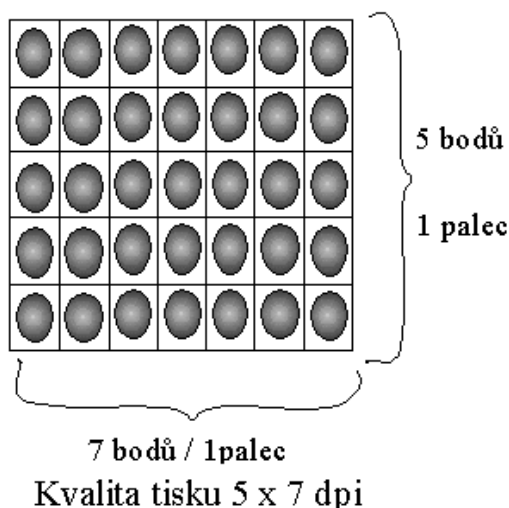
### 3 TECHNOLOGIE TISKU

První pokusy o tisk začaly s nástupem prvních počítačů. Historicky první tiskárnou o které se už nechá tvrdit, že tiskla digitálně byla jehličková tiskárna LA30. Tato tiskárna tiskla 30 znaků za sekundu a byla uvedena na trh v roce 1970 firmou Digital Equipment Corporation v Maynardu, Massachusetts. Snaha nahradit jehličkové tiskárny inkoustovými tiskárnami začala od 70. let. V té době byl ovšem s inkoustovým tiskem ještě značný problém, který se vyřešil s pokrokem výrobních technologií. Počátkem 90. let se inkoustové tiskárny díky kvalitě, ceně a barevnému tisku staly na celém světě velmi oblíbené a vyhledávané a to jak v kancelářském, tak i domácím využití. Historie laserových tiskáren je spjata se jménem Gary Starkweather, který laserovou tiskárnu vyrobil v Xerox PARC modifikací kopírky Xerox již v roce 1971. V roce 1976 firma IBM instalovala první laserovou tiskárnu IBM 3800, nicméně do komerčního prostředí se dostala až tiskárna Xerox 9700 v roce 1977. Do domácností se laserové tiskárny dostaly až v roce 1984. V dnešní době se digitální tisk ve většině případů již provádí na bázi laserového tisku pomocí suchých tonerů, které vyrábějí téměř všichni velcí výrobci domácích a kancelářských zařízení. [21]

Dříve se nenabízela tak vysoká kvalita tisku, která by mohla být srovnána s ofsetovým tiskem, ale dnes se situace změnila. Mnoho výrobců nabízí produkční stroj, který nabídne jak odpovídající tiskovou rychlost, tak i kvalitu.

#### 3.1 Kvalita tisku

Jednotkou, která udává kvalitu tisku je jednotka Dot Per Inch, dále jen *DPI*. Tato jednotka vyjadřuje, kolik tiskových bodů dokáže tiskárna vytisknout na jeden anglický palec a to v jednom směru. Většinou však má tiskárna kvalitu tisku ve svislém směru jinou než ve směru vodorovném, proto se kvalita tiskárny udává ve tvaru b x c dpi (např. 300 x 600 DPI). Čím menší tiskový bod dokáže tiskárna vytisknout, tím větší počet bodů se vejde na vzdálenost 1 palce a tím kvalitnější je tisk. [22]



*Obr. 20 Kvalita tisku [23]*

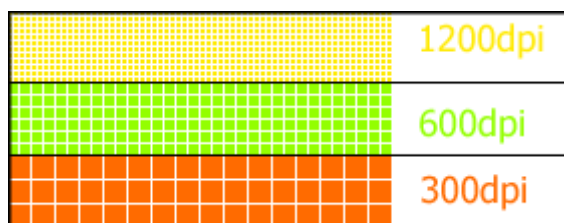
DPI označuje v podstatě hustotu obrazové informace. Pokud se budeme bavit o zařízení provádějícím digitalizaci obrazu (např. skener), udává rozlišení v DPI to, jak jemně je rozlišována předloha a kolik obrazové informace je získáváno. Čím vyšší je rozlišení, tím menší detaily jsou v předloze rozlišovány a zaznamenávány. [22]

Pokud se bavíme o výstupním rozlišení jako je tiskárna, pak jde naopak o to, jak jemně jsou poskládány jednotlivé obrazové body na médium. Čím vyšší je rozlišení, tím menší body s vyšší hustotou jsou vytvářeny. [22]

### ***Jednorozměrné a dvourozměrné DPI***

Protože se bavíme o zpracování obrazu, bavíme se ne o přímce, ale o ploše. To znamená, že rozlišení by mělo být udáváno jako dvourozměrná veličina, např. 600 x 1200 DPI. V takovém případě první hodnota určuje hustotu bodů na řádce a druhá hustotu bodů ve sloupci. Nicméně často se můžeme setkat s uváděním pouze jednoho parametru. V takovém případě se předpokládá, že hodnota rozlišení je v obou směrech stejná. Bohužel u některých skenerů i stolních tiskáren se tato konvence nedodrhuje a je uváděno vyšší z obou rozlišení. V praxi tedy 2400 DPI může být třeba 1200 x 2400 nebo třeba 600 x 2400 DPI. Tento způsob značení je pochopitelně poměrně nekorektní a zavádějící. [21]

Údaj v DPI slouží vždy k tomu, abychom byli schopni popsat, jak jsou rozmístěny jednotlivé body na ploše. To znamená, že bychom měli vždy počítat se třemi údaji: fyzickým počtem obrazových bodů, rozměrem plochy a rozlišením. Ze dvou těchto údajů jsme schopni dopočítat vždy třetí. Vzorce jsou jednoduché:



Obr. 21 Ukázka různých rozlišení DPI [22]

Různé hustoty/jemnosti "v praxi"

rozlišení [DPI] = počet bodů / (2,54 / délka [cm])

počet bodů = rozlišení [DPI] / (2,54 / délka [cm])

délka [cm] = (2,54 \* rozlišení [dpi] ) / počet bodů

### Rozdíl mezi DPI a počtem obrazových bodů

Počítat s rozlišením má smysl pouze v okamžiku, kdy z nějakého důvodu je zkoumána hustota rozložení jednotlivých obrazových bodů na ploše. To znamená, že v okamžiku, kdy se digitalizuje, tiskne nebo svítí, je DPI velmi důležitým údajem. To znamená, že pokud chceme dostat formát A4 při daném rozlišení 300DPI, je možné si snadno spočítat, kolik obrazových bodů má obraz obsahovat. A uživatel, na to musí patřičně reagovat například, že obraz zvětší nebo zmenší.

Alternativně se můžeme setkat s několika odvozenými jednotkami a jednou trochu jinak postavenou. Poměrně zřídka se můžeme setkat s tím, že je počítáno ne v palcích, nýbrž přímo v centimetrech. Pak je jednotkou DPC (Dot Per Centimetr) nebo DPM (Dot Per Mil.). Pokud se rozlišuje rozdíl mezi "bodem" a "obrazovým bodem", pak se můžeme setkat se zkratkou PPI, což je Pixel Per Inch. [22]

## 3.2 Inkousty

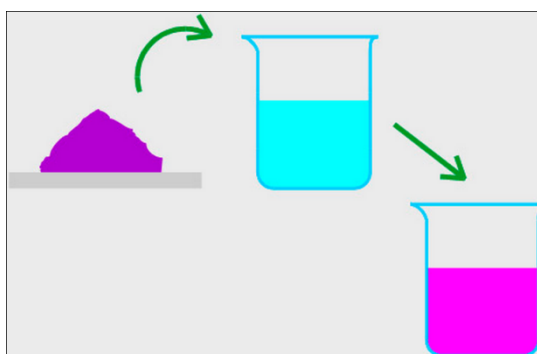
Inkoust je barvonosné médium, které je selektivně nanášeno na potiskovaný materiál. Inkoust může být nízkoviskózní homogenní nebo mikroheterogenní kapalina, skládající se z rozpouštědla, barvonosné složky a dalších pomocných látek (např. konzervační látky, látky ovlivňující viskozitu). [24]

S ohledem na zdravotní a ekologické požadavky se dnes jednoznačně dává přednost inkoustům na vodní bázi. Alternativou může být tzv. tuhý inkoust, čili inkoust založený na vosku.

Podle barvonosné složky lze inkousty rozdělit do několika skupin:

### ***Inkousty založené na barvivech***

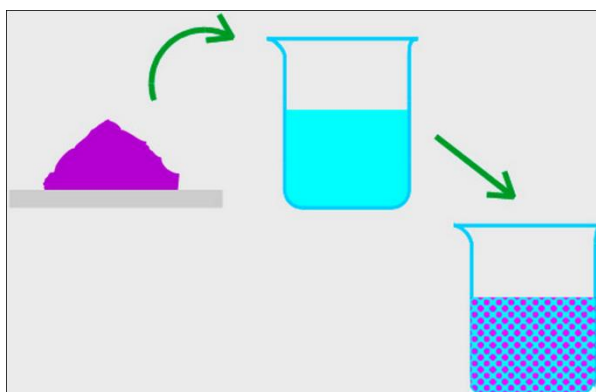
Inkousty používají rozpustná barviva. Výsledný inkoust je homogenní směs, barviva pro přípravu inkoustů se vyznačují vysokou čistotou a brilantností barev, obecně velkým barevným gramutem. Díky velikostem jednotlivých molekul barviv jsou inkousty schopny pronikat hluboko do přijímacích vrstev potištěných médií. Barviva se však vyznačují omezenou světlostalostí, tzn., na světle se rozkládají. [24]



*Obr. 22 Inkousty založené na barvivech [24]*

### ***Inkousty založené na pigmentech***

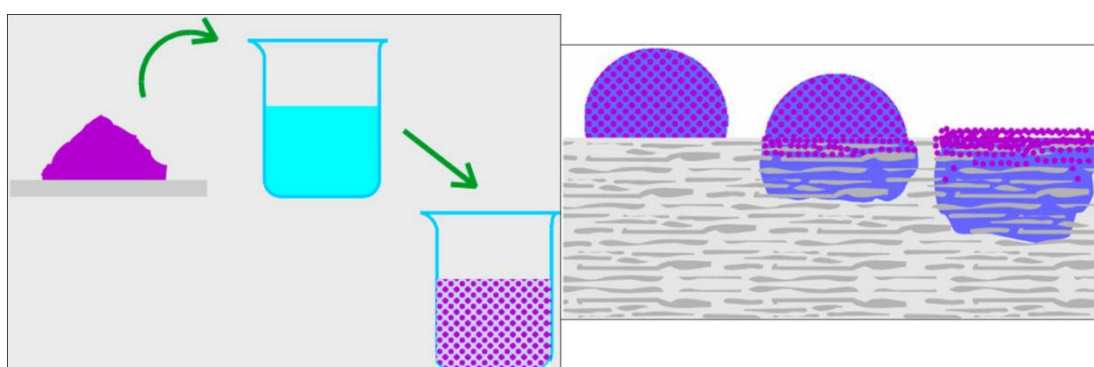
Inkousty používají nerozpustné pigmenty. Mikroskopické částičky nerozpustného pigmentu jsou rozptýleny v rozpouštědle a stabilizovány proti sedimentaci a koagulaci. Inkoust je mikroheterogenní směs. Pigmenty mají nižší barevnou sytost, menší barevný gramut. Pigmentové inkousty jsou schopny pronikat hlouběji do porézních a mikroporézních tiskových médií. Inkousty se vyznačují vysokou světlostalostí, předurčen pro archivní tisky. [24]



*Obr. 23 Pigmentové inkousty [24]*

### *Pigmentované inkousty*

Jsou to inkousty, které se snaží eliminovat nevýhodou obou výše popsaných typů inkoustů jejich kombinací. V praxi při snaze potlačit nevýhody vznikly nové problémy tzv. chromatografické separace, viz. Obr. 24. Pokud inkoust obsahující pigment i barvivo zároveň interaguje s porézním substrátem, může se stát, že menší pohyblivější molekuly barviva proniknou hlouběji než objemnější částice pigmentu. Následkem této separace může dojít ke změně barevného odstínu, změna je i jiná na různých papírech. [24]



Obr. 24 Pigmentované inkousty [24]

### 3.3 Parametry tiskáren

**Typ tisku:** způsob použitý k tisku jednotlivých znaků - jehličková, inkoustová, laserová tiskárna

**Rychlost tisku:** počet znaků vytištěných za jednotku času řádově 100 znaků/s - 10 stránek/min

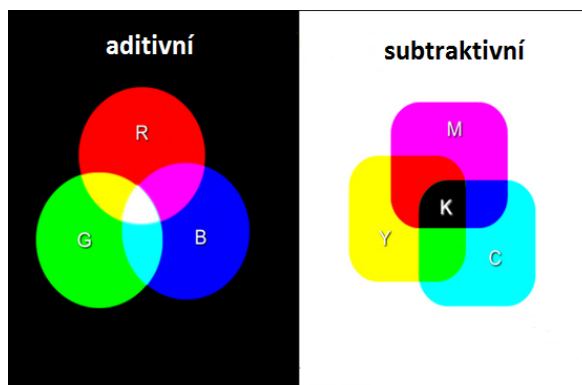
**Kvalita tisku:** Počet bodů, které je tiskárna schopna vytisknout -600 - 2400 a více DPI

**Barevnost:** schopnost tisknout pouze černobíle nebo i barevně. Černobíle a barevné tiskárny

**Pořizovací náklady:** cena, za kterou je možné tiskárnu pořídit. Řádově 1000 Kč - 100000 Kč.

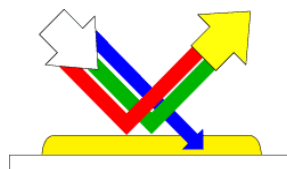
**Cena za vytištěnou stránkou:** cena, kterou uživatel zaplatí za vytištěnou stránku. Je dána cenou listu požadovaného papíru, cenou a životností tiskové náplně (páska, inkoust, toner).

Důležité je také si uvědomit, že tiskárna pracuje se subtraktivním modelem mísení barev. Na rozdíl od obrazovky, ta pracuje s aditivním mísením RGB. Rozdíly jsou ukázány na Obr. 25. Barevný model se označuje jako CMYK a používá k tisku čtyř základních barev a jejich kombinací další barvy. [25]



Obr. 25 Porovnání RGB a CMYK [26]

Barevný model CMYK je založen na subtraktivním míchání barev, kdy se bílý papír zakrývá inkousty a tím je omezováno barevné spektrum, které se od povrchu papíru odráží. Proto se mu říká subtraktivní, co znamená odčítací míchání barev. Teoreticky by pro generování všech barev stačilo míchat inkousty tří barev CMY - Cyan (azurová), Magenta (purpurová), Yellow (žlutá). V praxi se ale používá ještě čtvrtá barva Black (černá), která pomáhá tisknout typicky černý text, zlevňuje tisk a pomáhá míchat tmavé odstíny. Barevný model CMYK je používán při tisku a potřebuje vnější světlo pro generování bílé barvy odrazem od papíru. Míchání inkoustů probíhá v tzv. Ditheringu, což znamená v rozkladu. Jestliže světlo obsahuje červenou, zelenou a modrou složku spektra, vnímané jako světlo bílé. Světlo dopadne na žlutý inkoust, modrá složka je pohlcena, červená a zelená složka je odrazena a barva je vnímána jako žlutá, viz Obr. 26. [25]



Obr. 26 Bílé světlo [25]

Třem barvám použitých v modelu CMY se říká tzv. **základní (primární) barvy**, ke kterým se přidává černá. Regulací jejich intenzity vzniká při jejich míchání celé spektrum barev - gamut. Hodnota každé barvy se nejčastěji udává binárně (dvojkově) určitým počtem bitů podle barevné hloubky. Nejčastěji se používá 8 bitů na každý jednotlivý



CMYK kanál (jeden pixel tedy potřebuje  $4 \cdot 8 = 32$  bitů), což umožňuje regulovat intenzitu každé barvy v rozsahu 0 až 255. [25]

Na tabulce č. je vidět teoretické míchání barev v modelu CMY, ale prakticky je míchání složitější, protože je navíc použita i čtvrtá černá barva.

Tab. 3 Míchání barev v modelu CMY [25]

<b>C</b>	<b>M</b>	<b>Y</b>	<b>Barva</b>
0	0	0	bílá
255	0	0	azurová
0	255	0	purpurová
0	0	255	žlutá
255	255	0	modrá
255	0	255	zelená
0	255	255	červená
255	255	255	černá
128	128	128	střední šedá

## 4 ZÁKLADNÍ TYPY TISKÁREN

V následující kapitole jsou popsány základní typy tiskáren, které byly použity pro měření v praktické části diplomové práce.

### 4.1 Inkoustová tiskárna

**Podle způsobu vytváření kapek lze tyto tiskárny rozdělit do 3 skupin:**

- 1) Tiskárny s tlakovým zásobníkem inkoustu a piezoelektrickými uzavíracími ventily v tiskové hlavě.
- 2) Bublínkové tiskárny, ve kterých je kapka inkoustu vystříknuta rozpínající se bublinkou vypařeného inkoustu.
- 3) Piezoelektrické tryskové tiskárny. Kapka inkoustu je vystříknuta z tryskové komůrky, jejíž objem se piezoelektricky zmenší. [21]

#### 4.1.1 Typy inkoustových tiskáren

##### *Tiskárna s tlakovým zásobníkem inkoustu*

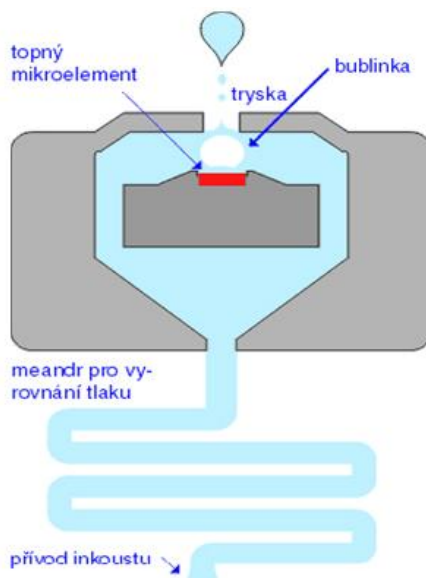
Tiskárny vytvářejí nepřetržitý proud velkého množství kapiček inkoustu. Vybrané kapky jsou vychýleny tak, aby dopadly na potiskované médium, a ostatní kapky jsou odváděny sběrným systémem zpět do zásobníku. Výhodou této technologie je zejména vysoká rychlost tisku a tak je kontinuální inkoustový tisk používán především v zařízeních pro velkoformátový tisk v těch největších rozměrech (tj. tisk v šíři několika metrů). [21]

##### *Bublínková tiskárna*

Tento typ tiskárny používá k vytváření kapek tlak, který je v tiskové komůrce vytvářen bublinkou vypařujícího se inkoustu. Základní uspořádání tiskového mechanismu je znázorněno na Obr. 27. Řada tiskových komůrek je vytvořena v základním materiálu (polymer). Jednotlivé komůrky jsou napojeny na rozváděcí kanál, kterým se do nich kapilární vztlakovostí plní inkoust. Přední strana komůrky je zakryta niklovou destičkou, ve které je otvor představující trysku. Zadní strana je zakryta křemíkovou deskou, pro dobrý odvod tepla. Na křemíkové desce je uvnitř komůrky polovodičové topné tělísko. Jednotlivé komůrky jsou v odstupu, který odpovídá požadované bodové hustotě tisku. [21]

V jiném uspořádání se používají dvě nebo více řad s navzájem prokládanými tryskami. Z důvodu odstranění špiček v napájecím proudu jsou jednotlivá tělíska v řadě

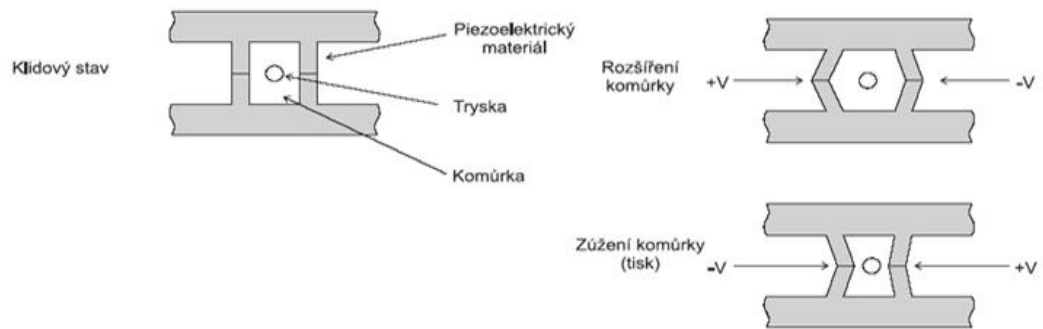
buzena postupně. Jejich poloha je proto přiměřeně posunuta ve směru pohybu hlavy. Před tiskem je každá komůrka naplněna inkoustem. Využívá se přitom kapilárních sil inkoustu s vhodným povrchovým napětím. Při tisku se topné tělísko ohřeje na teplotu, při které se část inkoustu vypaří. Rozpínáním páry v komůrce prudce vzroste tlak a část inkoustu vystříkne tryskou z komůrky. Celý děj trvá asi 10 s. [21]



Obr. 27 Bublínková tiskárna [21]

### **Piezoelektrická trysková tiskárna**

Tiskárna využívá k tisku piezoelektrickou deformaci tryskové komůrky. Jedno z možných uspořádání je na Obr.28. Boční stěny tryskové komůrky se před tiskem rozšíří připojením napětí na místa, označená na obrázku jako +V a -V. Při tisku se polarita napětí obrátí. Trysková komůrka zmenší objem a část inkoustu vystříkne z trysky. Tato koncepce umožňuje v určitých mezích dávkování množství inkoustu a tím lepší reprodukci barev při barevném tisku. Rozlišení inkoustových tiskáren dosahuje 1200 bodů na palec. Pro barevný tisk se používají kazety se 4 barvami (CMYK). Pro lepší reprodukci barev při tisku fotografií používají některé tiskárny další dvě barvy. Rychlost barevného tisku může být např. 4 strany / min. [21]



Obr. 28 Tryskové komůrky [21]

#### 4.1.2 Výhody a nevýhody

##### Výhody:

- klidnější provoz,
- jemnější tisk,
- kvalitní fotografický tisk,
- černobílý i barevný tisk,
- nízká pořizovací cena.

##### Nevýhody:

- u některých typů tiskáren drahý inkoust,
- trysky náchylné k ucpání uschlým inkoustem,
- inkoustový potisk rozpustitelný ve vodě,
- životnost inkoustů, časem vybledávají.

## 4.2 Laserová tiskárna

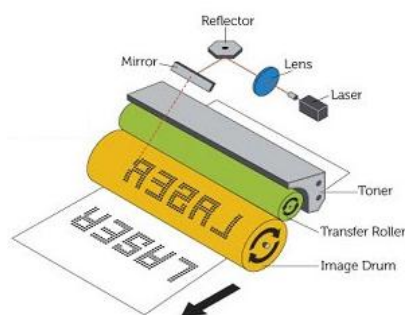
V dnešní době má laserová tiskárna široké uplatnění jak v domácnostech, tak i v kancelářských prostorech a všude jinde tam, kde je zapotřebí tisknout s levnými provozními náklady.

### 4.2.1 Typy laserových tiskáren

Laserové tiskárny lze rozdělit na 3 typy:

#### *Laserová tiskárna s deflektorem*

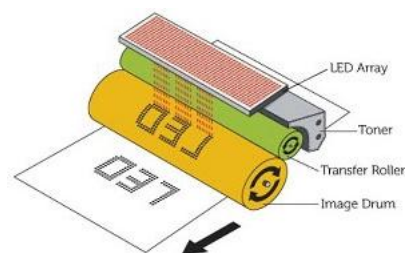
Laserový paprsek prochází deflektorem, to je součástka, která v závislosti na přivedeném napětí propouští nebo nepropouští světlo (laserový paprsek). Napětí přivedené do deflektoru je obrazem bitmapy tištěné stránky. Rotující zrcátko (hranol) rozprostírá paprsek po celé šířce válce. [21]



Obr. 29 Laserová tiskárna [27]

#### *LED*

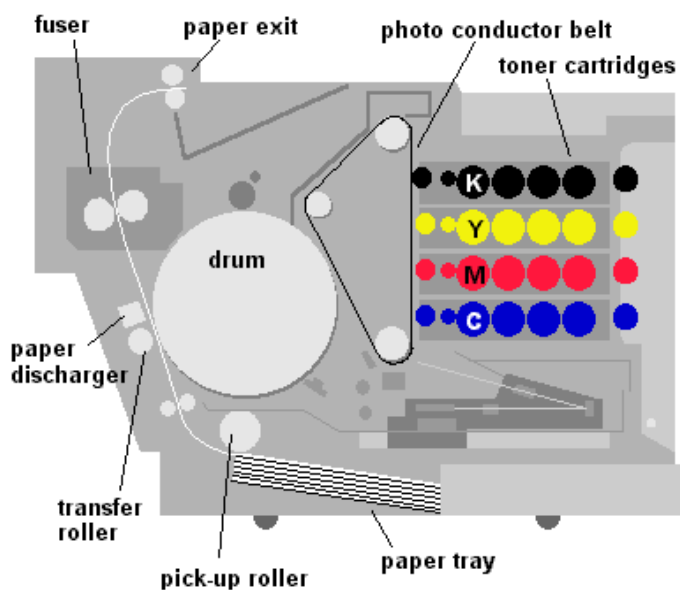
V LED tiskárně je celá soustava laseru a příslušné optiky nahrazena řadou nebo maticí LED v těsné blízkosti válce a pokrývající celou jeho šířku. Každá z těchto diod ozařuje na válcí jeden bod ze vstupní bitmapy. [21]



Obr. 30 LED tiskárna [27]

### *Barevná laserová tiskárna*

Barevné laserové tiskárny pracují na principu subtraktivního míchání barev. Tiskárna proto musí mít čtyři tiskové jednotky (CMYK). Vzájemné uspořádání tiskových jednotek se u různých typů barevných laserových tiskáren liší. Někdy se k přenosu barviva na papír používá kromě válce i přenosový pás, na který se postupně přenáší obrazy z tiskových válců jednotlivých tiskových jednotek. Na obrázku č. je vidět barevná laserová tiskárna. [21]



*Obr. 31 Barevná laserová tiskárna [28]*

#### **4.2.2 Výhody a nevýhody**

##### **Výhody:**

- nízké provozní náklady,
- nehlučný provoz,
- velmi rychlý tisk,
- kvalitní tisk.

##### **Nevýhody:**

- vyšší pořizovací náklady u barevné tiskárny

### 4.3 Termální tiskárna

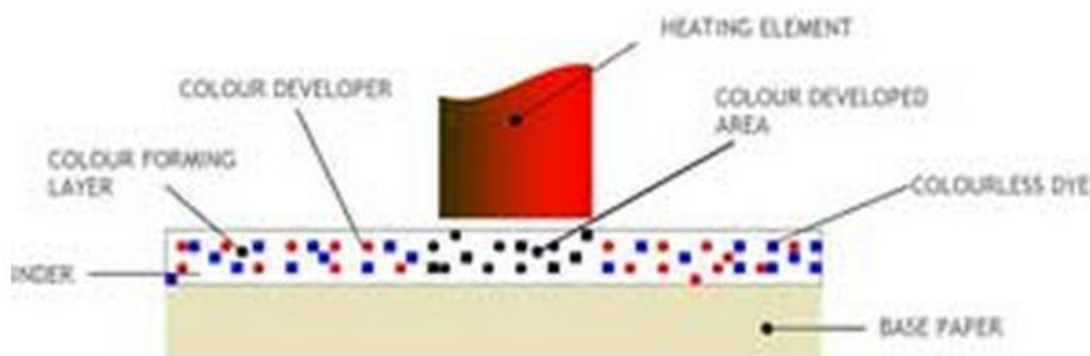
Termální tiskárna najde své uplatnění hlavně v supermarketech, restauracích a dalších zařízeních kde je zapotřebí tisknout účtenky.

#### 4.3.1 Typy termálních tiskáren

Podle principu tisku se termální tiskárny dělí na 2 typy:

##### *Přímý tisk*

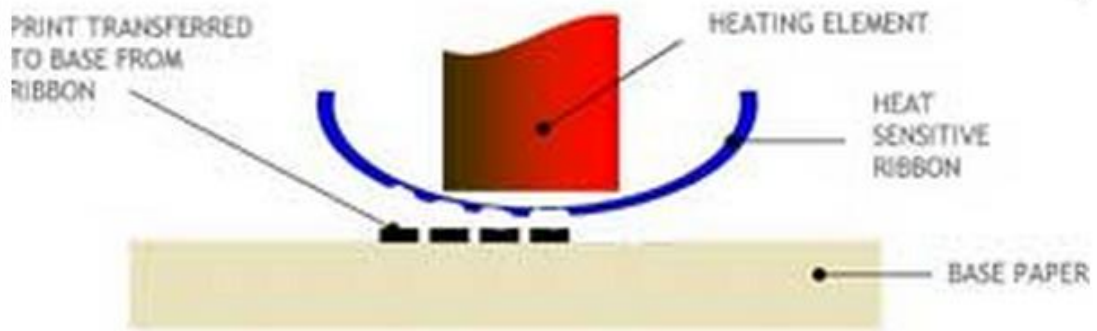
Tiskárny používající speciální papír. Základem je tisková hlava, která je vybavena řadou polovodičových topných tělísek, která odpovídají jedné rastrové řádce tištěného obrazu. Poté následuje posuv papíru o rozteč rastrových řádek a tisk dalšího rastrového řádku. Každé topné tělísko může být vybaveno samostatným regulačním obvodem, který umožňuje rychlé dosažení požadované teploty a zabraňuje přehřátí tělíska. Tisk se provádí na speciálně upravený papír – v místě ohřevu se změní barva papíru. [21]



Obr. 32 Přímý tisk [29]

##### *Termotransférový tisk*

Jedná se o sublimační tisk, princip je stejný jako u přímého termálního tisku, jen je mezi hlavou a papírem speciální termotransférová fólie, ze které se barva teplem přenesou na potiskované médium. Barvivo je v přímém kontaktu s papírem. K jeho přenosu na papír dojde pouze v místech, kde je barvivo tepelnou tiskovou hlavou roztaveno. Při tisku se fólie s barvivem postupně posouvá tak, aby nad tiskovou hlavu bylo přiváděno nové barvivo. Při barevném tisku jsou na nosné fólii střídavě naneseny proužky s barvivem v základních barvách CMYK. Tisk se provádí postupně čtyřmi průchody papíru tiskárnou. Při každém průchodu se fólie s barvivem posune a nastaví nad tiskovou hlavu další barevný proužek. [22]



Obr. 33 Termotransférový tisk [29]

#### 4.3.2 Výhody a nevýhody

##### Výhody:

- vysoká rychlost tisku,
- malá hlučnost,
- jediný spotřební materiál je papír ( u přímého tisku),
- tisk možný i na plastové karty, štítky (u termotransférového tisku),
- fotografie o vysoké kvalitě.

##### Nevýhody:

- vyšší cena papíru,
- malá stabilita tisku.



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI

- Seznámit se s možnostmi Ramanova spektrometru a programu WiRE 3.2
- Připravit vzorky pro provedení měření spekter,
- Stanovit ideální nastavení podmínek pro analýzu spekter,
- Naměřit spektra různých druhů inkoustů,
- Porovnat naměřená spektrální data,
- Vyhodnotit použitelnost metody za účelem forenzní analýzy dokumentů.

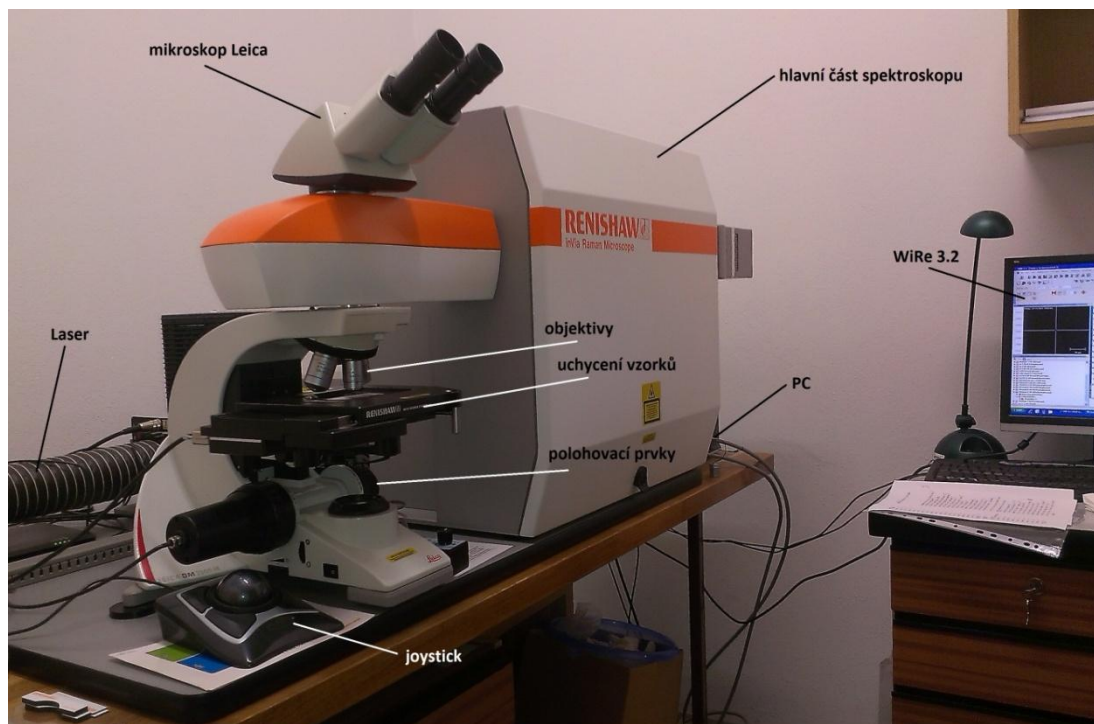
V praktické části diplomové práce byly naměřena Ramanova spektra vzorků černých a barevných inkoustů tiskáren od různých výrobců na trhu (HP, Canon, Epson, Minolta, Xerox, Ricoh). U jednoho typu tiskárny byl zkoumán jak originální, tak neoriginální ( alternativní ) inkoust. Naměřené výsledky byly porovnány mezi sebou a následně vyhodnoceny.

## 6 MĚŘÍCÍ APARATURA

Při měření jsem pracoval s:

### Ramanovým mikroskopem InVia Basis, Renishaw

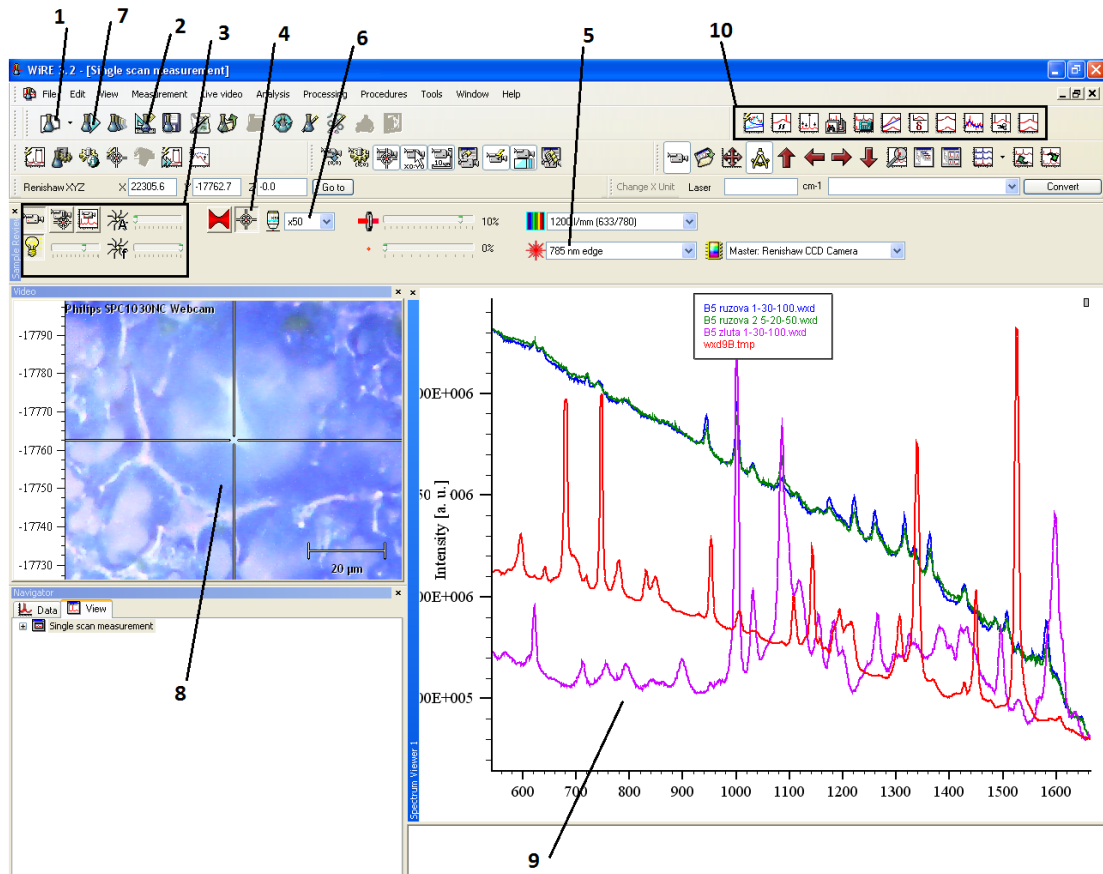
- *přístroj využívá 2 lasery*
  - diodový laser s vlnovou délkou 785 nm a maximálním výkon 300 mW.
  - argonovým laser s vlnovou délkou 514 nm a maximálním výkon 20 mW.
- *Ramanův mikroskop*
  - přesná optika včetně filtrů
  - optické difrakční mřížky
  - CCD detektor s chlazením
- *Kofokální mikroskop Leica*
  - objektivy 5x 20x 50x násobné zvětšení
  - videokamera pro přenášení pořízeného obrazu do PC
- *Automatizovaný stolek s mikroskopickým posuvem*
- *Software Wire 3.2*
- *Počítač propojený s Ramanovým spektroskopem*



Obr. 34 Ramanův spektrometr v laboratoři na Fakultě aplikované informatiky

## 6.1 Prostředí programu WiRE 3.2

Na obrázku je popsána základní prostředí aplikace Wire 3.2.



Obr. 35 Základní prostředí Wire 3.2

1. Nové měření
2. Nastavení parametrů pro měření (expoziční čas, počet akumulací, výkon laseru)
3. Nastavení kamery ( zap/vyp, osvětlení )
4. Zap/ vyp laseru
5. Volba laseru
6. Nastavení objektivu pro softwarový posun měřeného místa na vzorku
7. Spuštění měření
8. Zobrazené místo na vzorku pomocí kamery
9. Naměřená spektra
10. Lišta pro úpravu spekter ( Smooth, Baseline, Data arithmetic)

## 6.2 Vzorky inkoustů

Pro měření vzorků inkoustů byly zkoumány vzorky inkoustových a laserových tiskáren od různých výrobců. Vzorky byly vybírány jak z kancelářského, tak i domácího prostředí. Počet černých výtisků byl 41 kusů a barevných výtisků 10 kusů. Celý seznam vzorových výtisků je uveden v Příloze I.

Velkou roli u výtisků má i samostatný papír, který je též velmi důležitý, má své spektrum, které se může promítnout do spektra inkoustu.

Naměřeno bylo 14 černých a 10 barevných výtisků

Na následující tabulce jsou zobrazeny typy tiskáren a inkoustů použitých v měření.

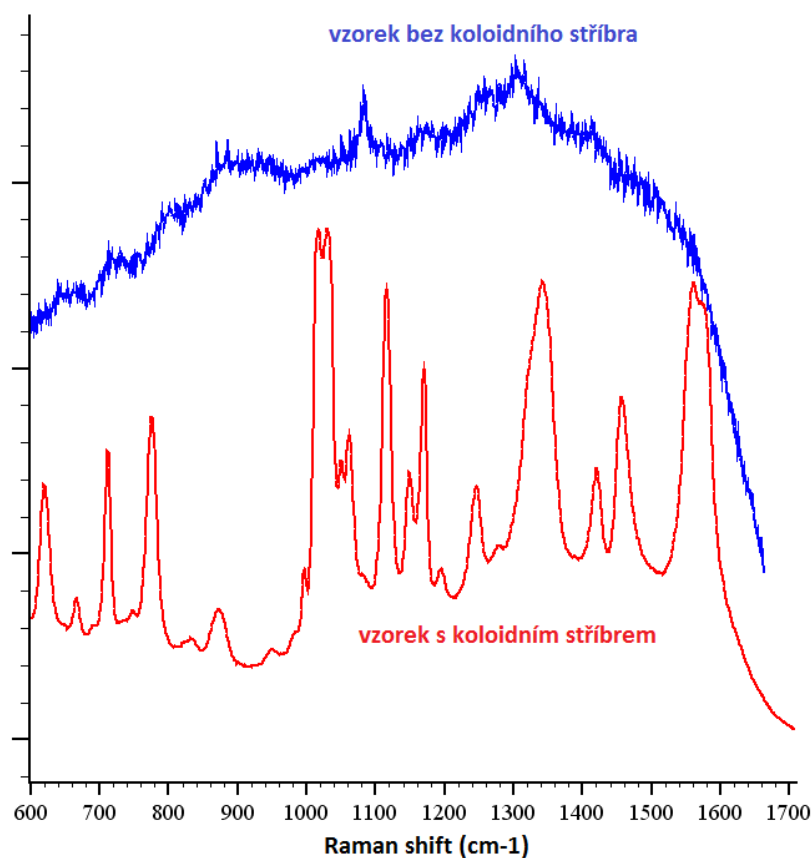
Tab. 4 Seznam tiskáren pro měření

Tiskárny					
Černé					
Inkoustové			Laserové		
č.	Název	Náplň	č.	Název	Náplň
vz. 1	Canon MG 5250	Print it PGI-525	vz. 3	HP LaserJet P2050	HP CE 505A
vz. 16	Canon Pixma MP 170	Canon PG-40	vz. 4	Brother HL 5240	Brother TN 3170
vz. 23	Epson XP-600	Epson T2601	vz. 8	HP LaserJet 1300	HP Q2612X
vz. 31	HP Office JetPro 8000	HP C4906A	vz.9	Canon i sensys MF 5940	Canon 719
			vz.10	Xerox Worcentre 3045	Xerox 106R02180
			vz.13	Minolta Bizhub C360	TN 319K
			vz.25	Samsung CLX 3170	CLT K409S
			vz.28	Ricoh Afficio MP 2000	Ricoh 1230D
			vz.33	Ricoh Afficio MP 2000	Ricoh 1230D
			vz.34	HP LaserJet P1505	HP CB 436A
Barevné					
Inkoustové			Laserové		
č.	Název	Náplň	č.	Název	Náplň
vz. B1	Canon MG 5250	Print itPGI 526 CMY	vz. B4	HP LaserJet 100	CE 311,2,3 A
vz. B2	Canon Pixma MP 540	Canon CLI521 CMY	vz. B5	HP LaserJet 400	CE 411,2,3 A
vz. B3	HP OfficeJet Pro 8500	C4907,8,9	vz. B6	HP LaserJet CP 1215	CB 541,2,3 A
vz. B10	Canon MG 5250	Canon PGI 526 CMY	vz. B7	Canon i sensys LBP 5050n	Canon 716
			vz. B8	Canon i sensys MF 8450	Canon 711
			vz. B9	Minolta Bizhub C224	TN 321 CMY

Zbývající nenaměřené vzorky jsou uschovány v laboratoři s Ramanovým spektrometrem na fakultě aplikované informatiky pro případné potřeby dalších studií a analýz spekter.

### 6.3 Postup měření

Měření bylo provedeno na základě prostudování teoretických poznatků, prostudování příručky k přístroji od výrobce. Měření černých inkoustů na rozdíl od barevných bylo zpočátku problematické. Signál byl velmi slabý a rušen luminiscencí. Proto se u těchto vzorků využila tzv. SERS - *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. Na zkoumané vzorky bylo zapotřebí nanést koloidní stříbro, které zesílí signál a potlačí luminiscenci. Ukázka spektra černého inkoustu bez a s použitím koloidního stříbra je uvedena na Obr. 36.



Obr. 36 Naměřené vzorky s/bez koloidního stříbra

#### ***Koloidní stříbro***

Koloidní stříbro bylo připraveno laboratorně podle [30]

Příprava koloidního stříbra byla následující:

Připravila se směs 0,017 g dusičnanu stříbrného rozpuštěného v 90 ml vody. Dále 0,017 g chloridu hydroxylaminu rozpuštěného v 10 ml vody, následné přidání 1,150 ml 1% roztoku hydroxidu sodného. Smícháním obou roztoků a za intenzivního míchání získáme šedo-hnědý koloidní roztok.

### 6.3.1 Postup měření černých inkoustů

Postup měření je vypsán v následujících bodech:

1. Nanesení koloidního stříbra na vzorek, viz Obr. 37.
2. Spuštění aplikace Wire 3.2 k ovládání Ramanova spektrometru
3. Upevnění měřeného vzorku do držáku mikroskopu
4. Zvolení objektivu z adekvátním zvětšením
  - nastavení osvětlení
  - zaostření vzorku pomocí ovládacích prvků
  - nalezení vhodného místa pro měření pomocí joysticku.
5. V aplikaci Wire 3.2 nastavit vhodné parametry pro měření
  - rozsah měření
  - typ snímání
  - expoziční čas
  - počet akumulací
  - výkon laseru
6. Spuštění samotného měření, kdy v jeho průběhu se v aplikaci zobrazují získané spektra ze vzorku
7. Po dokončení měření lze se spektra dále pracovat
  - DATA ARITHMETIC - odečítání spekter mezi sebou (např. papír od inkoustů)
  - BASELINE
8. Závěrečné porovnání a zhodnocení.



*Obr. 37 Nanesení koloidního stříbra*

### **6.3.2 Postup měření barevných inkoustů**

Postup u barevných výtisků se liší jen v tom, že nebylo zapotřebí na zkoumaný vzorek nanášet koloidní stříbro.

Na Obr. 38 je ukázka jak vypadal vzorek pro měření barevných inkoustů. Jsou zde základní barvy modelu CMYK.



*Obr. 38 Barevný vzorek*



## 7 NAMĚŘENÁ SPEKTRA INKOUSTŮ

Důležitým cílem této práce je zhodnocení použitelnosti Ramanovy spektroskopie pro identifikaci inkoustů/tonerů. Pro identifikaci je podstatný určitý charakteristický rys, který je v tomto případě dán odlišným složením, což se projeví v Ramanově spektru různým rozložením píků. Tento úkol ztěžuje i fakt, že přesné složení inkoustů/tonerů není veřejně známo. Jedná se o výrobní tajemství. Přesto, jak již bylo uvedeno, lze odlišit různé materiály na základě rozdílných Ramanových spekter či naopak potvrdit shodu, při získání totožných spekter. Výsledky jsou uvedeny na následujících stránkách.

### 7.1 Spektra papíru

Jak již bylo zmíněno v kapitole 6.2, tak i samotný papír má svá specifická spektra. V této kapitole se na ně podíváme.

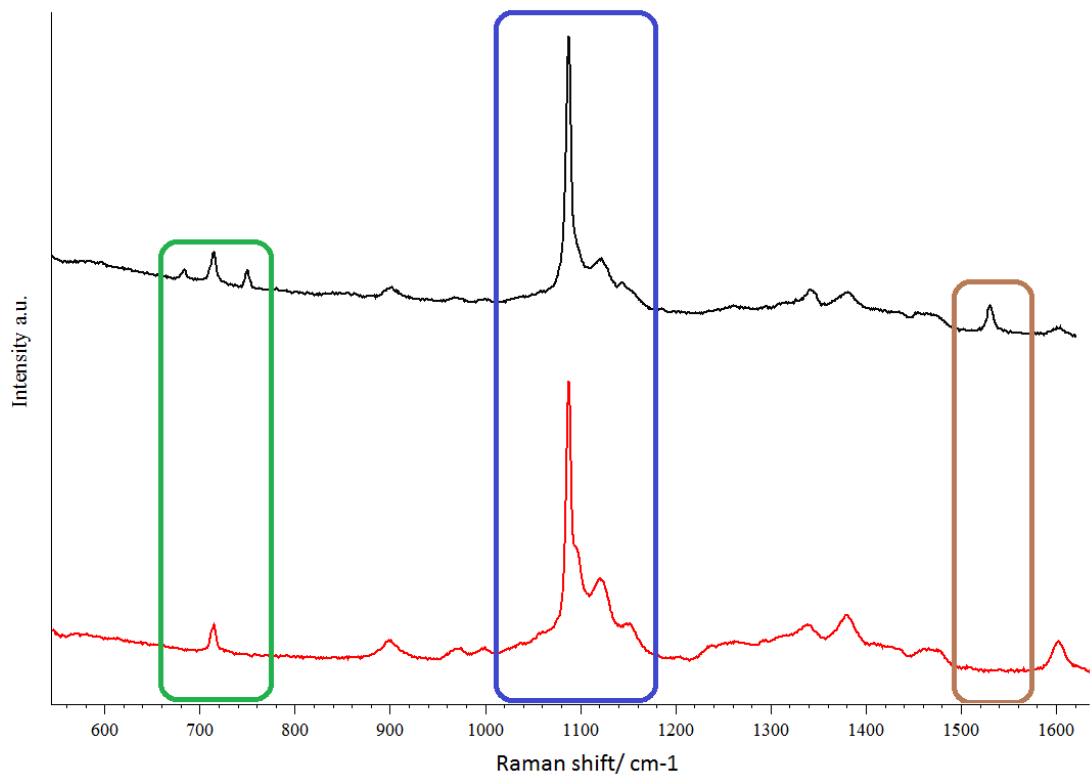
Naměřeny byly:

- *kancelářský papír s gramáží 80 g/m<sup>2</sup>*
- *fotopapír s gramáží 80 g/m<sup>2</sup>*
- *lesklý fotopapír s gramáží 170 g/m<sup>2</sup>*
- *účtenka z obchodu*

Parametry měření:

- objektiv: 50 x zvětšení
- typ snímání statické
- expoziční čas - 1 sekunda
- počet akumulací 30
- výkon laseru 100 %

Na Obr. 39 je zobrazeno porovnání dvou čistých kancelářských papírů. Okolo vlnočtu 713 cm<sup>-1</sup> jsou vidět další 2 píky, které se projevují u některých papírů. Na obrázku ohraničeno zeleným obdélníkem. V modrém obdélníku jsou píky okolo vlnočtu 1087 cm<sup>-1</sup>, které jsou typické pro papír. Na dalším hnědém obdélníku je pík o vlnočtu 1531 cm<sup>-1</sup>, který se taky projevuje jen u některých kancelářských papírech.



Obr. 39 Porovnání 2 kancelářských papírů s gramáží 80 g/m<sup>2</sup>

Jak je známo papír je vyráběn z obvykle přírodních vláken založených na celulóze. Ale protože, neupravený papír je velmi savý a neposkytuje dobrý povrch pro psaní a tisk. Proto se do papíru používá velké množství přísad pro dosažení požadovaných vlastností.

Nejčastější přísady jsou:

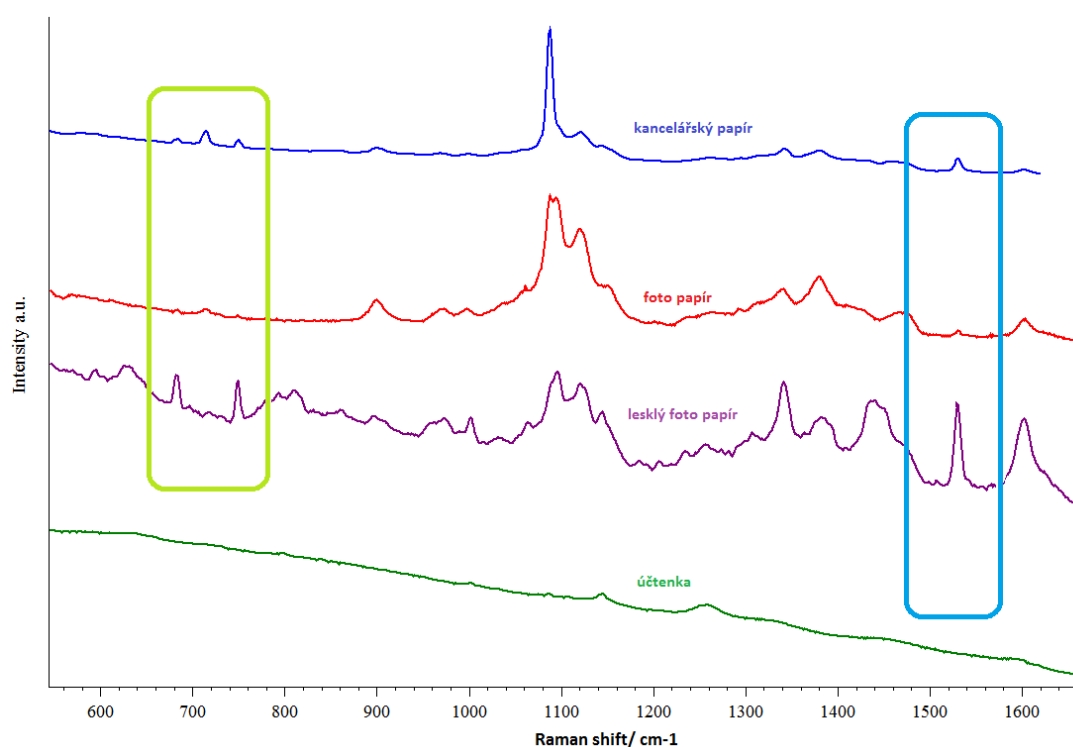
- Polymery - lepší povrch pro tisk,
- latex, pojiva, plnidla ( kaolin, uhličitan vápenatý) - dosažení hladkosti,
- optické zjasňovače - papír dostává modrý odstín,
- a další přísady jako plnidla, klíčovadla, retenční prostředky a odpěňovače.

Ze získaných dat měřením 2 různých kancelářských papírů vyplývá, že výroba papíru od různých výrobců je založena na stejném principu moderní výroby papíru, jenž byl vynalezen panem Fourdrinierem.

Záleží na použitých přísadách, případně jejich vzájemnému poměru. A to se může projevit těmi rozdílnými píky, jak již bylo zmíněno a zobrazeno na Obr. 39.

Na dalším Obr. 40 je už samotné porovnání Ramanových spekter ze všech měřených papírů. Ve vyznačené oblasti zeleného a modrého obdélníku jsou vidět stejné píky, které jsou zmíněny na Obr. 39. V různých intenzitách se projevují jak u foto papíru, tak i lesklého foto papíru, což odráží různá množství zastoupení obdobných chemických vazeb v těchto vzorcích. Bohužel u fotopapíru mají zmíněné píky slabou intenzitu a na obrázku nejsou dobře vidět, ale všechna naměřená spektra jsou uvedena v Příloze II. Kde je možné si tuto skutečnost ověřit.

Papír účtenky má zcela rozdílné Ramanovo spektrum od ostatních naměřených papírů. Může to být dáno rozdílným složením papíru nebo rozdílnými přísadami pro dosažení požadovaných vlastností papíru.



Obr. 40 Porovnání spekter papírů

Jak se spektrum papíru promítlo do naměřených Ramanových spekter inkoustů je ukázáno v kapitole 7.3. Do spekter žlutého a purpurového inkoustu se píky papíru projevují markantně. A proto je zapotřebí od sebe spektra inkoustů a papíru odečíst, což je prezentováno až v té kapitole.

Spektra černého a azurového inkoustu jsou intenzivnější, spektrum papíru se v nich nijak výrazně neprojevovalo.

## 7.2 Černé inkousty

Tato část kapitoly je zaměřena na měření spekter černých inkoustů. Při tisknutí dokumentů jsou černé inkousty více rozšířené než barevné inkousty, dá se říci, že při kancelářském použití jsou jen využívány černé tiskárny. Může to být dáno i nastavenou politikou podniku, kdy zaměstnavatelé nechtějí, aby zaměstnanci v pracovní době neměli možnost tisknout si obrázky nebo fotky pro své osobní potřeby.

### 7.2.1 Inkoustové tiskárny

Vzorků inkoustových tiskáren se podařilo sehnat velmi málo, oproti laserovým tiskárnám, je to dáno tím, že většina vzorků pochází z kancelářského využití a tam je předpokládáné použití laserových tiskáren s ohledem na provozní náklady.

Pro inkoustové výtisky byly parametry pro měření následující:

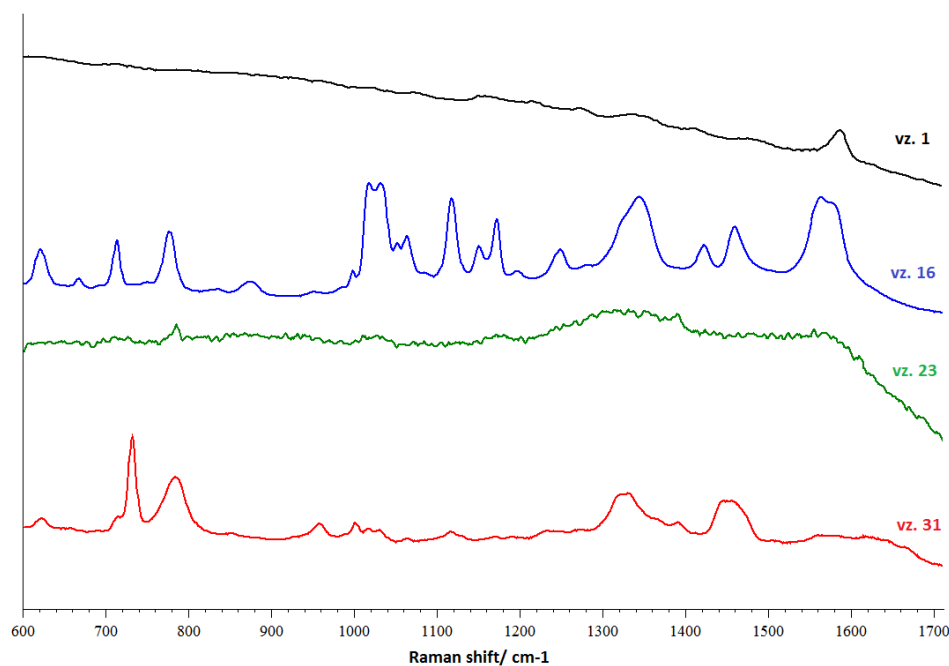
- objektiv: 50 x zvětšení
- typ snímání statické
- expoziční čas - 1 sekunda
- počet akumulací 40
- výkon laseru 50 %

V následující tabulce je zobrazeno složení inkoustů z bezpečnostních listů, jedná se spíše o informativní složení, protože přesné složení je obchodním tajemstvím každého výrobce. U vzorku 1 je měřen alternativní inkoust, ke kterému nebylo možné získat informaci o přibližném složení.

Tab. 5 Složení inkoustových tiskáren [31] [32] [33]

Vz. 16			Vz. 23			Vz. 31		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
glycerín	56-81-5	5 - 10	glyceríny	tajné složení	5 - 10	substituovaný diol	tajné složení	< 2,5
diethylenglykol	111-46-6	2 - 6	patentované organické materiály	tajné složení	15 - 20	upravené saze		< 10
lactam	tajné složení	5 - 10	saze	143-22-6	5 - 10	2-pyrrolidon	616-45-5	< 20
voda	7732-18-5	60 - 80	voda	7732-18-5	< 80	voda	7732-18-5	> 70
			TEGBE	143-22-6	1 - 5	tetraethylén glykol	112-60-7	< 2,5
			triethanolamine	102-71-6	< 1			

Z tabulky lze vyčíst, že inkousty nemají stejné složení, tudíž spektra by měla být odlišná a na to se podíváme v následujícím obrázku, kde máme porovnání naměřených spekter mezi sebou.



Obr. 41 Porovnání naměřených spekter inkoustových tiskáren

Jak je na Obr. 41 patrné, tak při porovnání čtyřech vzorků z černých inkoustových tiskáren od různých výrobců mají jednotlivé vzorky různá Ramanova spektra, což odpovídá předpokladu ze složení uvedených v Tab. 5.

### 7.2.2 Laserové tiskárny

U laserových tiskáren bylo nashromážděno velké množství vzorových výtisků, hlavně je to dáno tím, že laserové tiskárny díky nízkým provozním nákladům se jeví jako ideální partner pro kancelářské použití.

Pro demonstraci bylo naměřeno a analyzováno 10 vzorků výtisků od různých výrobců tiskáren, následně byly vzorky mezi sebou porovnány a nejzajímavější výsledky jsou uvedeny v kapitole 7.5.2.

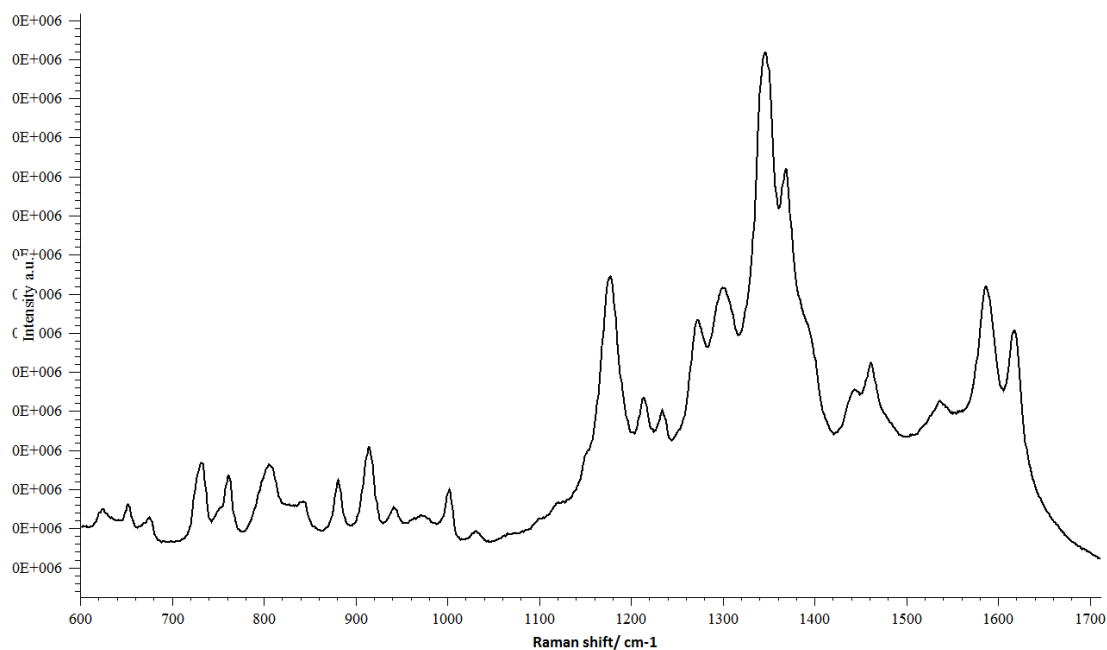
Parametry pro měření byly stejné jako u inkoustových tiskáren. Toto nastavení se jeví jako velmi vhodné pro potřebu analýzy vzorků.

V Tab. 6 je ukázáno složení vzorků použitých tiskáren, je zde vidět pár podobností ve složení, ale jak už bylo psáno jedná se o přibližné složení. Zajímavé se může zdát porovnání vz. 3 a vz. 8 - přibližné složení je velmi podobné, i když se jedná o tiskárny od dvou různých výrobců, co se týče ostatních vzorků, dle jiného složení se předpokládají i rozdílná naměřená spektra.

Tab. 6 Složení černých laserových náplní [31] [33] [34] [35] [36] [37] [38]

Vz. 3			Vz. 4			Vz. 8		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
styren akrylátový kopolymer	tajné složení	< 55	styren butylakrylát kopolymer	25767-47-9	84	styren akrylátový kopolymer	tajné složení	< 55
ferit včetně Zinku	tajné složení	< 50	saze	1333-86-4	5 - 7	oxid železitý	1317-61-9	< 50
amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	< 2	estery mastných kyselin	75587-84-7	4 - 6	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	< 3
			amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 3			
			PMMA	9011-14-7	< 1			
Vz. 9			Vz. 10			Vz. 13		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
styren akrylátový kopolymer	tajné složení	45 - 55	polyesterová pryskyřice	tajné složení	70 - 80	styren akrylová pryskyřice	tajné složení	65 - 75
ferit včetně Zinku	tajné složení	40 - 50	vosk	8002-74-2	< 15	Ferit oxid železitý	1309-37-1	10 - 20
amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 3	příslady	tajné složení	< 10	Ferit oxid manganu	1344-43-0	1 - 10
			saze	1333-86-4	< 10	vosk	tajné složení	1 - 10
			oxid titaničitý	13463-67-7	< 1	saze	1333-86-4	1 - 10
						vosk 2	tajné složení	1 - 10
						amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 10
						oxid titaničitý	13463-67-7	< 1
Vz. 25			Vz. 28, 33			Vz. 34		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
polyesterová pryskyřice	tajné složení	75 - 90	polyesterová pryskyřice	tajné složení	> 80	styren akrylátový kopolymer	tajné složení	< 55
vosk	tajné složení	1 - 10	saze	1333-86-4	< 15	ferit	tajné složení	< 45
saze	1333-86-4	< 10	vosk	tajné složení	< 10	vosk	tajné složení	< 10
oxid křemičitý	tajné složení	1 - 5	oxid titaničitý	13463-67-7	0.1 - 1			

Na ukázkou je v této kapitole ukázáno jedno z naměřených spekter, přesněji se jedná o vzorový výtisk 3.



Obr. 42 Ramanovo spektrum vzorku č. 3

### 7.3 Barevné inkousty

Další částí práce je měření barevných inkoustů, v dnešní době je už drtivá většina tiskáren jak inkoustových, tak laserových vybavena barevnými inkousty / tonery, kde každá barva v modelu CMYK je zastoupena samostatnou náplní pro danou barvu. Ještě tomu není tak dávno, kdy pro barevný tisk byly všechny tři barvy v jedné kazetě. Při měření jsou využity jen samostatné náplně, tak není možné porovnat rozdíly mezi těmito 2 typy použití barevných náplní.

#### 7.3.1 Inkoustové tiskárny

Pro měření inkoustových barevných tiskáren jsou použity 4 vzorové výtisky. Všechny vzorové výtisky byly připraveny podle Obr. 38 v kapitole 6.3.2. Jedná se o měření 3 hlavních barev v modelu CMYK.

Pro každou barvu bylo zapotřebí stanovit ideální měřicí parametry pro provedení analýzy. Jaké ty parametry jsou se můžeme podívat v Tab.7.

Tab. 7 Parametry měření inkoustových barevných tiskáren

Parametry měření			
	Azurová	Purpurová	Žlutá
<b>objektiv</b>	50x zvětšení	50x zvětšení	50x zvětšení
<b>typ snímání</b>	statické	statické	statické
<b>expoziční čas</b>	10 sekund	1 sekunda	1 sekunda
<b>počet akumulací</b>	10	30	30
<b>výkon laseru</b>	5%	100%	100%

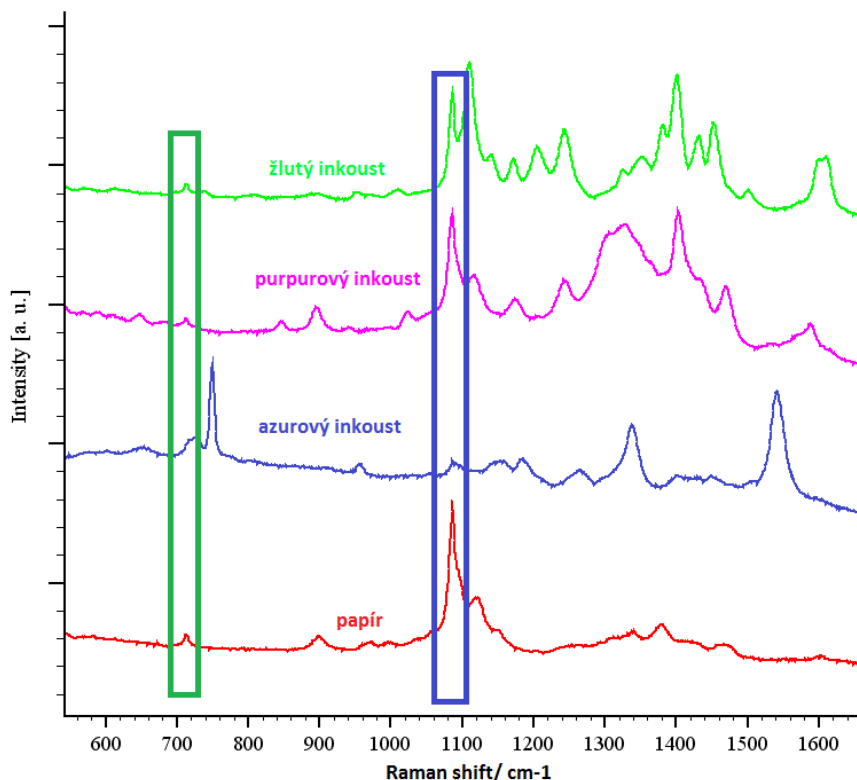
Na Tab. 7 lze vidět složení 3 vzorků barevných inkoustových tiskáren. Z tabulky lze vyčíst, že u vzorku B2 a B10 od firmy *Canon* je identické složení náplní, i když se jednalo o 2 odlišné modely s odlišnými značeními inkoustů. Z toho lze usoudit, že výše zmíněná firma používá stejné složení pro různé náplně pro tiskárny, což je pochopitelné z ekonomického hlediska. U vzorku B3 od firmy *Hawlett Packard*, lze již vidět úplně odlišné složení, jediné co všechny náplně mají stejného je, že všechny obsahují vodu, která je v nich zastoupena v cca 70%.

Zajímavé je porovnání vzorků B2 a B10, kdy podle složení by i Ramanova spektra měli být identická nebo hodně podobná. Jejich porovnání je ukázáno v kapitole 7.5.1.

Tab. 8 Složení barevných inkoustových náplní [31] [33]

Vz. B2, B 10								
Azurový inkoust			Purpurový inkoust			Žlutý inkoust		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
glycerín	56-81-5	5 - 10	glycerín	56-81-5	5 - 10	glycerín	56-81-5	5 - 10
ethylene urea	120-93-4	5 - 10	ethylene urea	120-93-4	5 - 10	ethylene urea	120-93-4	5 - 10
substituovaná ftalocaynová sůl	tajné složení	1 - 5	glykol	tajné složení	5 - 10	glykol	tajné složení	5 - 10
substituovaná ftalocaynová sůl	tajné složení	1 - 5	glykol	tajné složení	5 - 10	voda	7732-18-5	60 - 80
glykol	tajné složení	5 - 10	purpurové barvivo	tajné složení	5 - 10			
glykol	tajné složení	5 - 10	voda	7732-18-5	60 - 80			
voda	7732-18-5	60 - 80						
Vz. B3								
Azurový inkoust			Purpurový inkoust			Žlutý inkoust		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
1-(2-hydroxyetyl)-2-pyrrolidon	3445-11-2	< 10	1-(2-hydroxyetyl)-2-pyrrolidon	3445-11-2	< 10	1-(2-hydroxyetyl)-2-pyrrolidon	3445-11-2	< 10
2-pyrrolidon	616-45-5	< 10	2-pyrrolidon	616-45-5	< 10	2-pyrrolidon	616-45-5	< 10
alifatický diol	tajné složení	< 5	alifatický diol	tajné složení	< 5	alifatický diol	tajné složení	< 5
tetraetylen glykol	112-60-7	< 5	tetraetylen glykol	112-60-7	< 5	tetraetylen glykol	112-60-7	< 5
azurový pigment		< 3	purpurový pigment		< 5	žlutý pigment		< 5
alkoxy éter fosfát	tajné složení	< 2	voda	7732-18-5	> 65	alkoxy éter fosfát	tajné složení	< 2
voda	7732-18-5	> 70				voda	7732-18-5	> 70

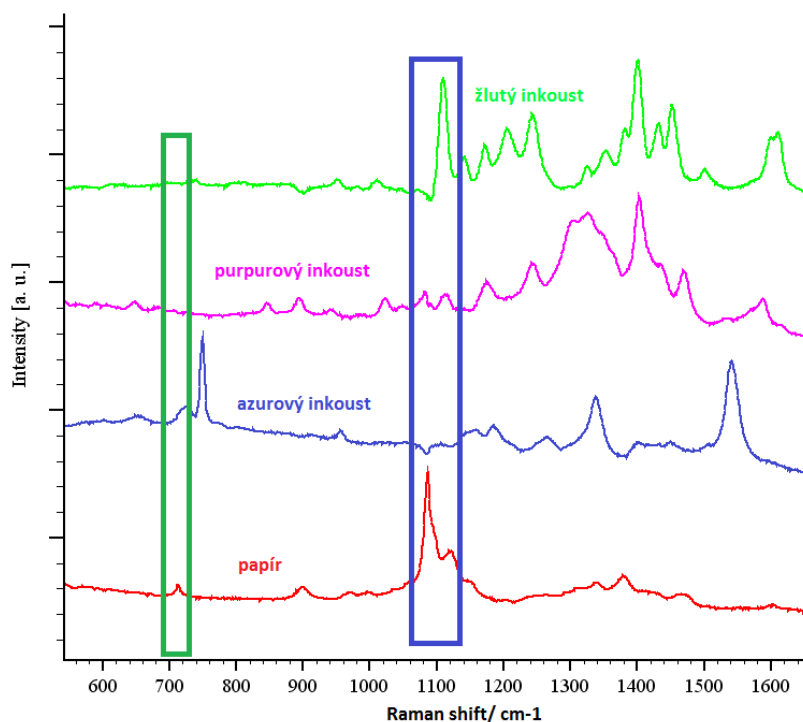
Na Obr. 43 jsou zobrazena všechna naměřená data z modelu CMYK a papíru pro vzorek č. B2. Ve vyznačené oblasti zeleného a modrého obdélníku lze vidět výše zmíněné píky papíru ( kapitola 7.1), které se projevují u žluté a purpurové barvy.



Obr. 43 Naměřená Ramanova spektra vzorku B2



A na Obr. 44 už můžeme vidět odečtená spektra papíru u žlutého a purpurového inkoustu pomocí funkce Data Arithmetic v programu Wire 3.2.



Obr. 44 Spektra vzorku B2 s použitím funkce Data arithmetic

### 7.3.2 Laserové tiskárny

Pro měření laserových tiskáren bylo použito 5 vzorových tiskáren a měření probíhalo úplně stejně jako u inkoustových tiskáren. Oproti inkoustovým tiskáren se expoziční čas u azurové barvy zvýšil na 15 sekund, viz. Tab.9.

Tab. 9 Parametry měření pro laserové barevné tiskárny

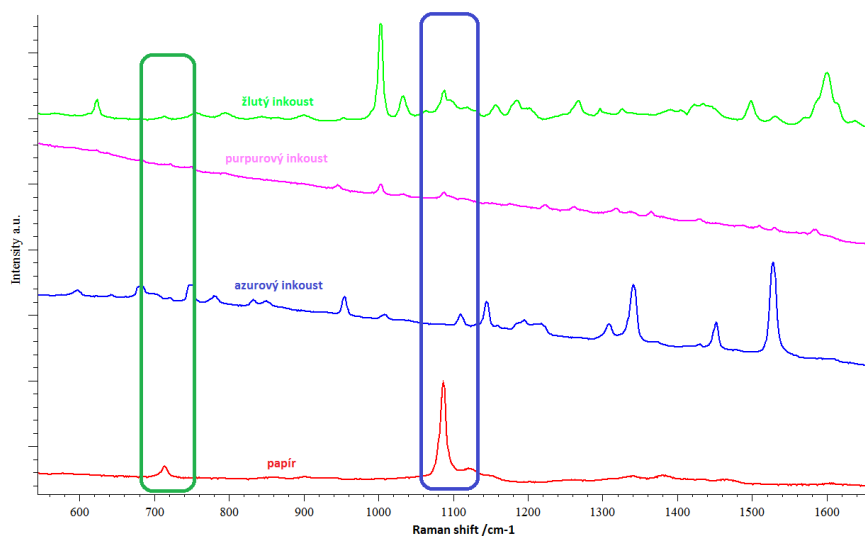
Parametry měření			
	Azurová	Purpurová	Žlutá
<b>objektiv</b>	50x zvětšení	50x zvětšení	50x zvětšení
<b>typ snímání</b>	statické	statické	statické
<b>expoziční čas</b>	15 sekund	1 sekuna	1 sekunda
<b>počet akumulací</b>	10	30	30
<b>výkon laseru</b>	5%	100%	100%

Měření laserových barevných výtisků jsou velmi zajímavé, z pohledu na Tab. 10 je vidět, že vzorky B4, B6 a B7 mají přibližné složení. U dalších 2 vzorků zase jedna ze složek složení chybí. A poslední vzorek B9 má složení zcela odlišné. Zajímavé je sledovat samotné porovnání vzorků mezi sebou, které je v kapitole 7.5.2.

Tab. 10 Složení barevných laserových náplní [31] [33] [36]

Vz. B4, B6								
Azurový inkoust			Purpurový inkoust			Žlutý inkoust		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
styren akrylátový kopolymer	tajné složení	< 85	styren akrylátový kopolymer	tajné složení	< 85	styren akrylátový kopolymer	tajné složení	< 85
vosk	tajné složení	< 10	vosk	tajné složení	< 10	vosk	tajné složení	< 10
pigment	tajné složení	< 10	pigment	tajné složení	< 10	pigment	tajné složení	< 5
amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	< 3	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	< 3	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	< 3
oxid titaničitý	13463-67-7	< 1	oxid titaničitý	13463-67-7	< 1	oxid titaničitý	13463-67-7	< 1
U vzorku B5 je stejné složení jen bez oxidu titaničitého								
Vz. B7								
Azurový inkoust			Purpurový inkoust			Žlutý inkoust		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
styren akrylátový kopolymer	tajné složení	75 - 85	styren akrylátový kopolymer	tajné složení	75 - 85	styren akrylátový kopolymer	tajné složení	75 - 85
vosk	tajné složení	5 - 10	vosk	tajné složení	5 - 10	vosk	tajné složení	5 - 10
pigment	tajné složení	5 - 10	pigment	tajné složení	5 - 10	pigment	tajné složení	1 - 5
amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 3	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 3	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 3
oxid titaničitý	13463-67-7	< 1	oxid titaničitý	13463-67-7	< 1	oxid titaničitý	13463-67-7	< 1
U vzorku B8 je taktéž stejné složení jen bez oxidu titaničitého								
Vz. B9								
Azurový inkoust			Purpurový inkoust			Žlutý inkoust		
Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]	Chemický název	CAS	Obsah [%]
styren akrylová pryskyřice	tajné složení	65 - 75	styren akrylová pryskyřice	tajné složení	65 - 75	styren akrylová pryskyřice	tajné složení	65 - 75
Ferit oxid železitý	1309-37-1	5 - 15	Ferit oxid železitý	1309-37-1	5 - 15	Ferit oxid železitý	1309-37-1	5 - 15
Ferit oxid manganu	1344-43-0	1 - 10	Ferit oxid manganu	1344-43-0	1 - 10	Ferit oxid manganu	1344-43-0	1 - 10
vosk	tajné složení	1 - 10	vosk	tajné složení	1 - 10	vosk	tajné složení	1 - 10
organický pigment	147-14-8	1 - 10	organický pigment 1	tajné složení	1 - 10	organický pigment	tajné složení	1 - 10
amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 10	organický pigment 2	tajné složení	1 - 10	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 10
oxid titaničitý	13463-67-7	< 1	amorfní oxid křemičitý	7631-86-9	1 - 10	oxid titaničitý	13463-67-7	< 1
			oxid titaničitý	13463-67-7	< 1			

Při analýzy dat z výtisků z barevných laserových tiskáren, je zajímavé, že oproti inkoustovým tiskárnám se píky Ramanova spektra pro papír nepromítají v žádné ze 3 barev. Proto v tomto případě není potřeba od sebe příslušná spektra odečítat pomocí funkce *Data arithmetic*. Přesvědčit se o tom, je možné na Obr. 45 v zeleném a modrém obdélníku.



Obr. 45 Ramanovo spektrum vzorku B4

## 7.4 Termální tiskárna

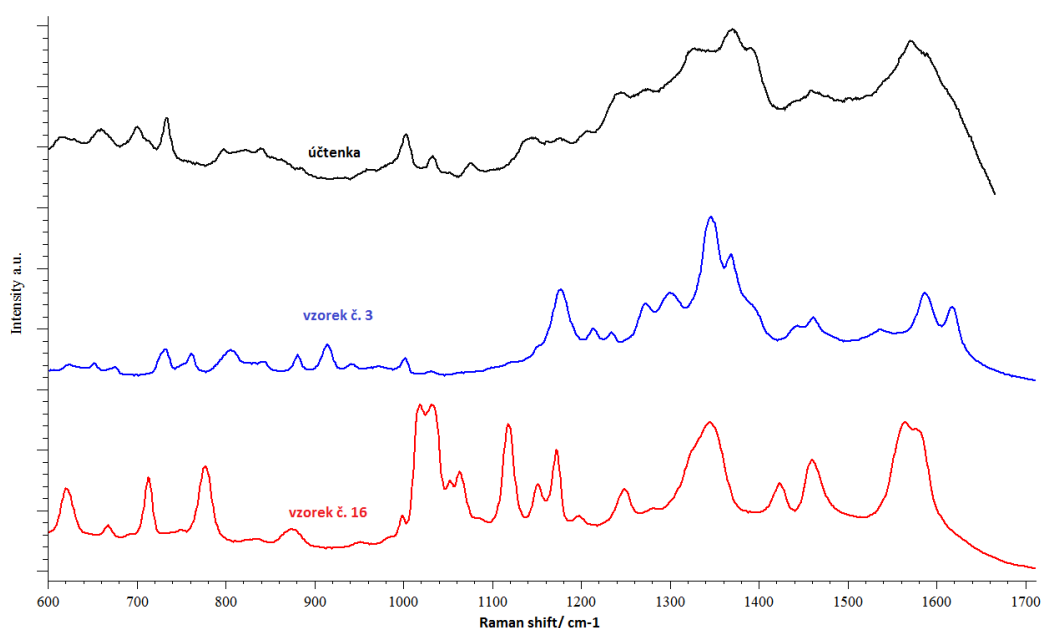
Termální tiskárny patří taky k velmi využívaným tiskárnám, nejčastěji se s nimi setkáváme v obchodech na benzínových pumpách, restauracích a podobných institucích, kde je zapotřebí tisknout účtenky. Dále je možné termální tiskárnu nalézt např. u elektrické požární signalizace, kde je přímo na její ústředně a tiskne požadované informace.

Tento typ tisku je v Diplomové práci řešen jen okrajově, nicméně výsledek opět vykazuje svou charakteristickou odlišnost. Pro srovnání s inkoustovými a laserovým černými tisky bylo provedeno měření i na běžné účtence z obchodu.

Pro měření jsou parametry stejné jako u černých inkoustových a laserových výtisků, tedy:

- objektiv: 50 x zvětšení
- typ snímání statické
- expoziční čas - 1 sekunda
- počet akumulací 40
- výkon laseru 50 %

Na Obr. 46 je zobrazeno Ramanovo spektrum účtenky s porovnáním s inkoustovým a laserovým vzorkem. Jak lze zpozorovat spektrum je zcela odlišné. Složení černého barviva u měřeného výtisku termální tiskárny není bohužel znám, ale z obrázku lze vyčíst, že bude odlišné od ostatních porovnávaných vzorků.



Obr. 46 Ramanovo spektrum účtenky

## 7.5 Porovnávání spekter

Následující část kapitoly je zaměřena na porovnání experimentálně získaných Ramanových spekter. Cílem je dokázat, či naopak vyvrátit použitelnost metody Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů, resp. možnosti odlišit použité inkousty (tonery). V této kapitole jsou záměrně, pro přehlednost uvedeny nejzajímavější výsledky. Ostatní spektra jsou uvedena v Příloze II, kde pro zajímavost je možné si i další spektra mezi sebou porovnávat.

### 7.5.1 Inkoustové

#### *Černé*

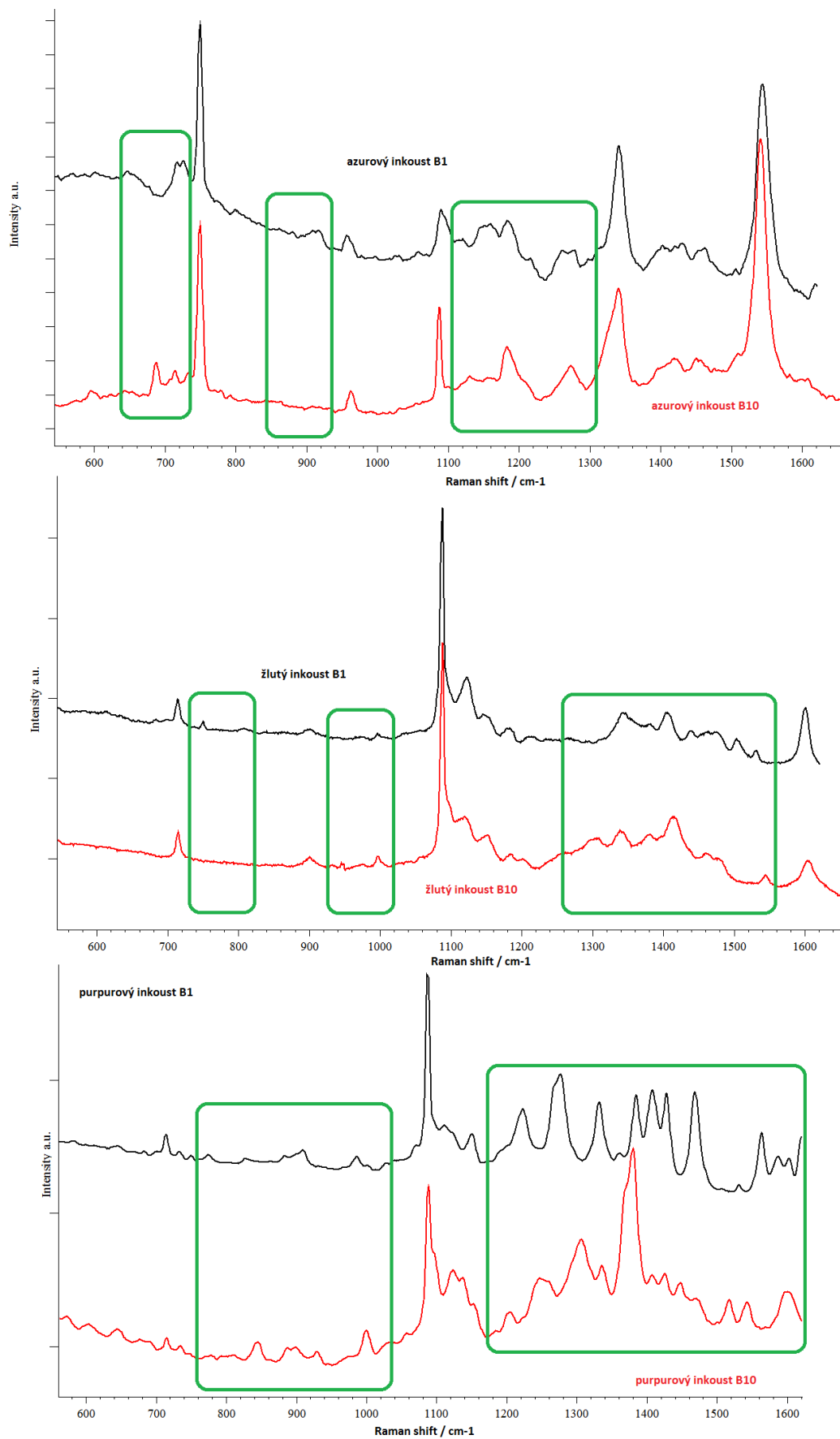
U inkoustových černých tiskáren se podařilo získat málo vzorkových výtisků, jejich vzájemné porovnání mezi sebou je již ukázáno v kapitole 7.2.1 na Obr. 41.

#### *Barevné*

V následující části porovnávání naměřených spekter se podíváme na barevné inkoustové tiskárny. Pro demonstraci je znázorněno porovnání spekter originální a alternativní náplně ze stejné modelové řady tiskárny *Canon*, jedná se o vzorky B1 a B10. U alternativní náplně se nepodařilo zjistit přibližné složení.

Na Obr. 47 jsou zobrazena a porovnána výše zmíněná spektra. V zelených obdélnících jsou zvýrazněny oblasti kde se navzájem od sebe obě spektra liší. Můžu se jenom domnívat, že výrobci alternativních inkoustů se snaží docílit toho, aby i jejich inkousty měli co nejpřesnější složení, jaké mají originální náplně. Ale z neznalostí přesného složení, popřípadě poměru mezi nimi, je to velice složité. Ale tento důsledek může dopomoci k tomu, že využití Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů by v případě rozpoznávání, např. pravosti inkoustů originálních a alternativních náplní, by se dalo použít.

Tak je to i v případě porovnávání barevných inkoustových tiskáren různých modelů, kde spektra vycházela rozdílně, tudíž i tady podle mého názoru by se metoda identifikace pomocí Ramanovy spektroskopie dala použít.



Obr. 47 Porovnání spekter B1(Canon, alternativní) a B10 (Canon, originální)

## 7.5.2 Laserové

### Černé

V následující části jsou porovnány laserové tiskárny. Pro porovnání jsou vybrány následující varianty:

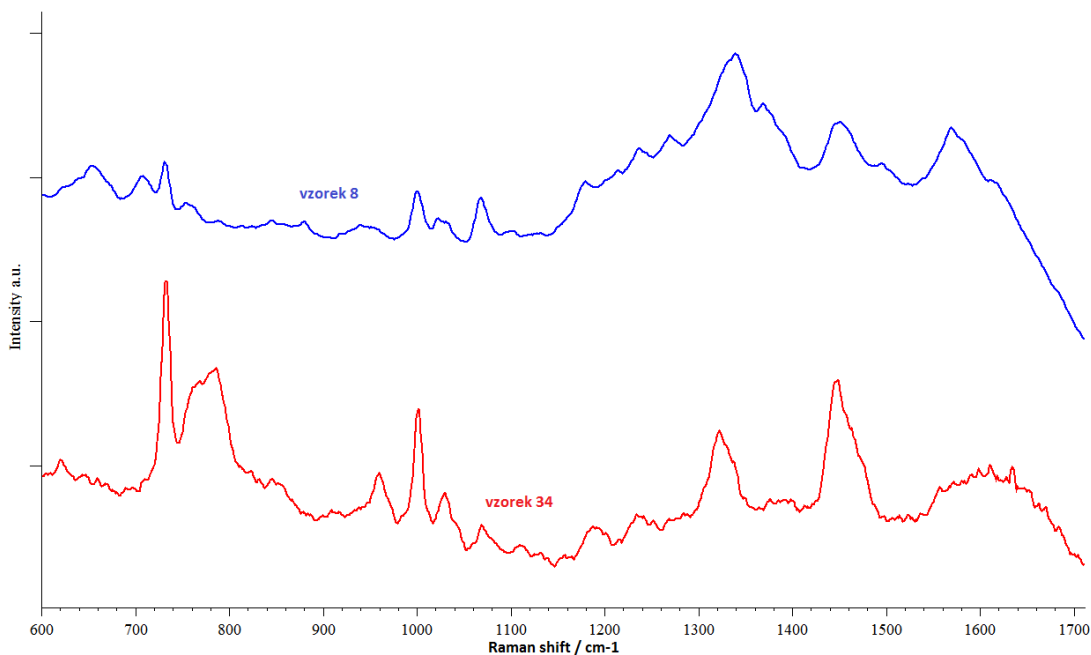
*HP (vz. 8) - HP (vz. 34)*

*HP (vz. 3) - Canon (vz. 9)*

*Brother (vz. 4) - Xerox (vz. 10) - Minolta (vz.13) - Samsung (vz. 25) - Ricoh (vz. 28)*

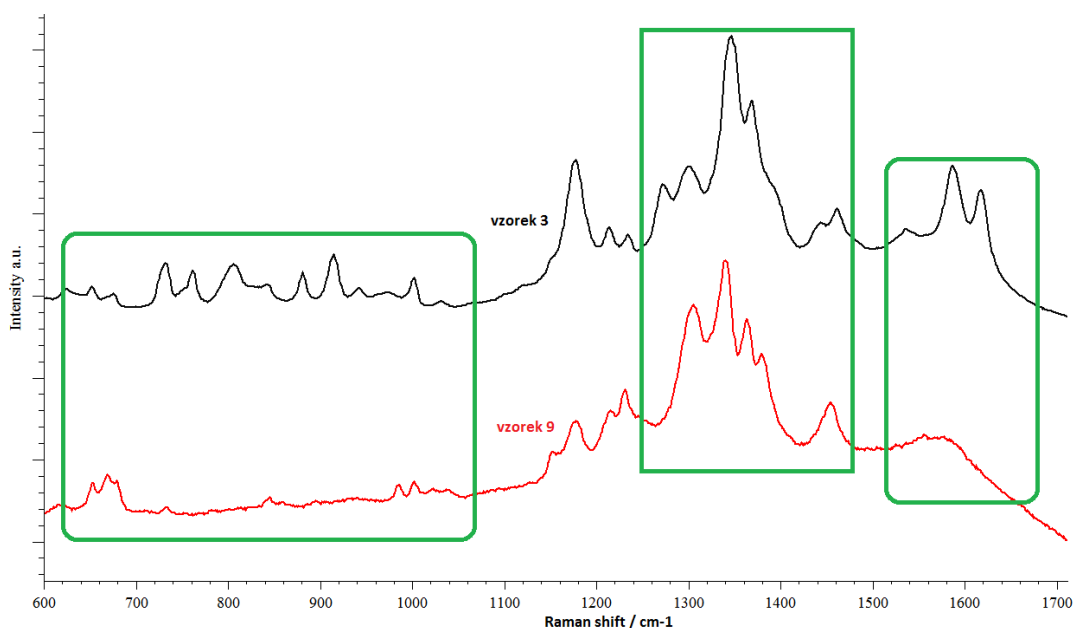
V Obr. 48 je znázorněno porovnání 2 tiskáren HP s rozdílnými složeními tonerů. Na první pohled je rozdílné složení vidět, přesto při pozorném pohledu odhalíme totožné vlnočty některých píků zastoupených u obou vlnočtů. Podle mého názoru je to dáno tím, že hlavní složkou v oboz tonerech je *styren akrylátový kopolymer*, zastoupený vždy 55 %.

Z porovnání dat lze vyvodit, že i u stejných výrobců, lze rozlišit různé druhy tonerů, tím pádem i lze použít tuto metodu pro identifikaci inkoustu.



Obr. 48 Porovnání Ramanových spekter dvou vzorků HP (vz. 8 a vz. 34)

Na Obr. 49 je porovnání naměřených spekter mezi tiskárnami *HP* a *Canon*, kde podle bezpečnostních listů, mají tyto dva zmíněné typy podobné složení. Ale podle označených míst na obrázku jsou vidět jednotlivé rozdíly mezi nimi. Takže i v tomto případě by lze tuto metodu použít pro identifikaci tištěných dokumentů.

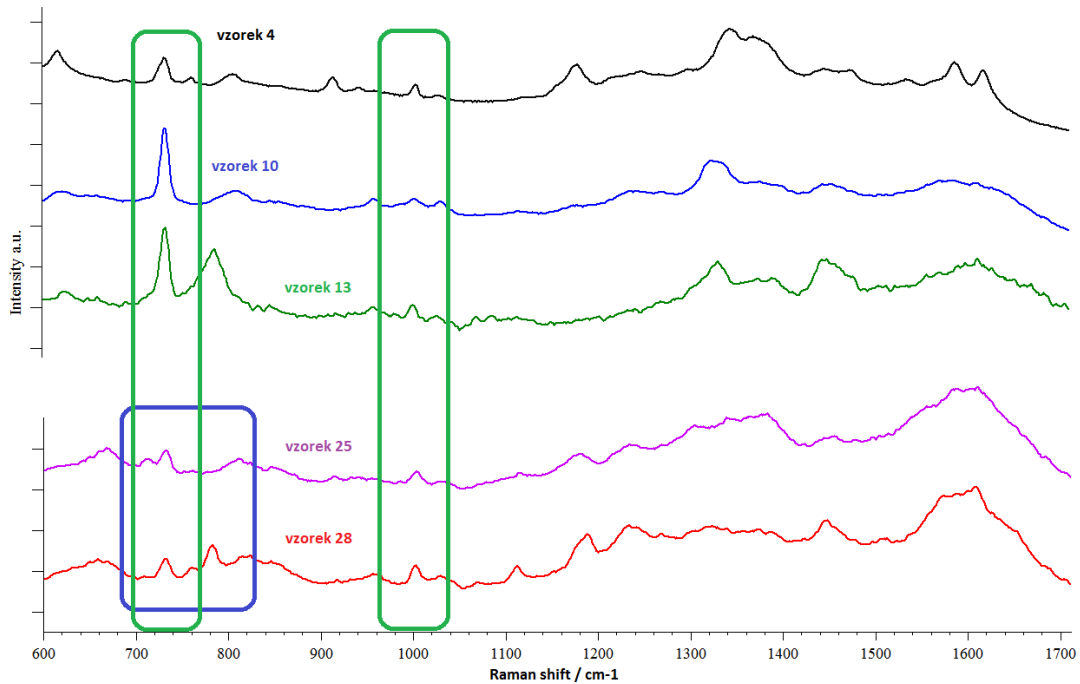


Obr. 49 Porovnání spekter 3 a 9

Na Obr. 50 je porovnávání laserových černých tonerů je porovnání mezi 5 vzorky. Porovnání všech 5 jsem udělal záměrně, protože si myslím, že tyto typy tiskáren jsou jak v domácím, tak kancelářském užití méně rozšířené než výše zmiňované tiskárny *HP* a *Canon*. V zelených obdélnících jsou naznačeny společné vlnočty píků všech 5 vzorků. U vlnočtu mezi 700 a 800  $\text{cm}^{-1}$  si myslím, že se může projevit spektrum papíru, který u zmíněných vzorků má různou intenzitu.

Jako důležité mi přišlo porovnání mezi vzorky 25 a 28, tedy tiskárny *Samsung* a *Ricoh*. V modrém obdélníku je naznačena rozdílnost u vlnočtu kolem 800  $\text{cm}^{-1}$ . Podle mého názoru to může být dáno rozdílným složením jedné složky a to u tiskárny *Samsung* oxid křemičitý a u tiskárny *Ricoh* oxid titaničitý.

Po celkovém porovnání si dovoluji říci, že i v tomto případě by metodu lze použít pro identifikaci tištěných dokumentů.



Obr. 50 Porovnání spekter 4(Brother), 10(Xerox), 13(Minolta), 25(samsung), 28(Ricoh)

### Barevné

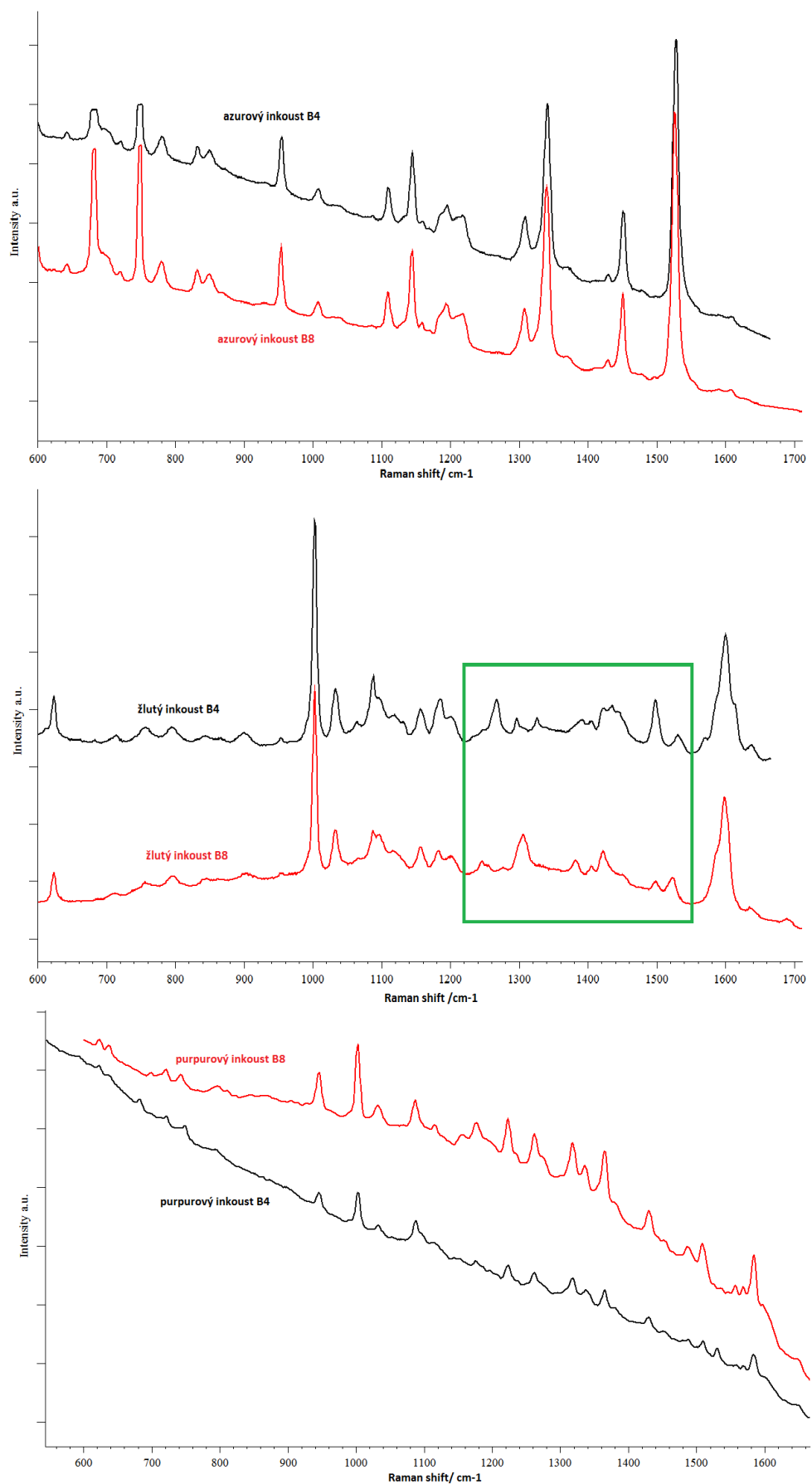
Jak již je zmíněno v kapitole 7.3.2, tak porovnání spekter barevných laserových tiskáren je opravdu zajímavé. A jistě by si zasloužilo pozornost i nad rámec této diplomové práce.

Na Obr. 51 je vidět spektra všech 3 měřených barev v modelu CMYK u vzorků B4, B8 a B5 a B9. jednalo se o porovnání mezi různými výrobci. Jak je vidět tak u azurové a purpurové barvy vycházejí naměřená data hodně podobně jen z různými intenzitami píků, ale za to u žluté barvy jsou tam odlišnosti vyznačené v zeleném obdélníku.

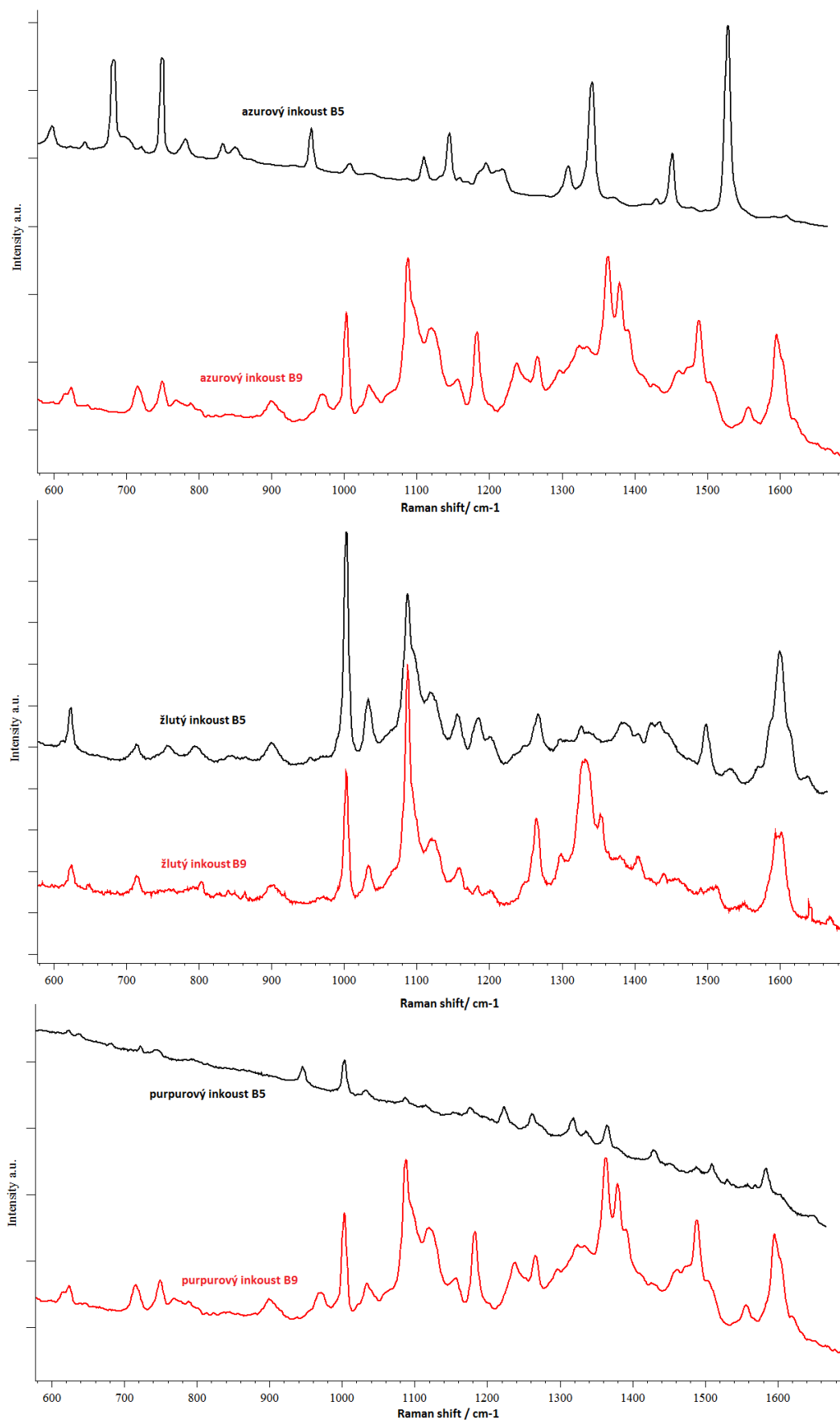
Na dalším Obr. 52 je už rozdíl mezi spektry vzorku B5 a B9 vidět na první pohled, u porovnání není nad čím přemýšlet, už z rozdílného přibližného složení se předpokládalo, že spektra budou jiná a po provedení měření se hypotéza jen potvrdila.

Vzorek B9 byl jediný, který se zásadně lišil od těch ostatních. Další zde neuvedená spektra je možné si prohlédnout a porovnat v Příloze II.





Obr. 51 Porovnání Ramanových spekter vzorků B4(HP) a B8(Canon)



Obr. 52 Porovnání Ramanových spekter vzorků B5(HP) a B9(Minolta)

## 8 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

V poslední kapitole této diplomové práce jsou shrnuty zjištěné skutečnosti ohledně možnosti použití či nepoužití Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů, resp. pro identifikaci použitých tonerů. Důležité je i zdůraznit, že metoda je bezkontaktní, relativně rychlá, bez jakéhokoliv speciální přípravy vzorků a nedestruktivní. V případě černých inkoustů při použití SERS je ovšem nutno na vzorek aplikovat nanočástice stříbra, což zkoumaný dokument nezničí, ale lehce upraví, ovlivní.

U inkoustových černých tiskáren lze podle provedené analýzy naměřených dat říci, že Ramanovu spektroskopii by bylo možné využít pro jejich rozlišení. Je ale potřeba vzít v úvahu, že je tento závěr formulován na základě malého množství vzorků, nicméně charakteristické odlišnosti byly zaznamenány.

Pro laserové černé tiskárny jsou závěry obdobné, ze všech měřených vzorků v této diplomové práci vychází, že i tady lze Ramanovu spektroskopii pro identifikaci využít.

Pro barevné tiskárny je to tak půl na půl. Co se týká barevných inkoustových tiskáren, je to jednoduché. Z naměřených a následně porovnaných dat lze vyvodit, že co značka tiskárny, to odlišné složení a tím pádem i odlišná Ramanova spektra.

Pro barevné laserové tiskárny je to jiné. U měřených vzorků byla spektra hodně podobná. Z bezpečnostních listů se zjistilo, že i složení jsou u většiny stejné, týká se výrobců *HP* a *Canon*. Pro poslední měřený barevný vzorek od firmy *Minolta* se složení, i naměřené spektrum tomu odpovídá. Takže v tomto případě z naměřených dat vyplývá, že u některých typů barevných laserových tiskáren je nutno brát výsledky z rezervou, případně měření doplnit dalšími metodami.

Napadají mě 3 varianty proč tomu, tak může být:

- 1.) Výrobu barevných tonerů začala vyrábět jedna firma, která si to nechala patentovat a následně vyrábí tonery pro více značek tiskáren.
- 2.) Jedna firma vyráběla tonery a ostatní firmy se snažily zjistit složení a posléze začít vyrábět svoje tonery.
- 3.) A třetí varianta nepříliš možná, že každá firma vyvinula svoje složení tonerů, které je velmi podobné i u konkurence.

Je nutno podotknout, že pro nasazení Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů by bylo zapotřebí analyzovat data z velkého množství typů inkoustů/ tonerů, aby se vytvořila dostatečná základna, např. pro vytvoření databáze pro následné vyhodnocování Ramanových spekter.

V praxi si metodu představuji tak, že firma, organizace nebo instituce bude mít pro své potřeby tisku důležitých, nenahraditelných dokumentů svůj inkoust/ toner s neznámým složením pro nepovolané osoby a tudíž při pokusu tento dokument zfalšovat na kterékoliv běžně dostupné tiskárně by šlo např. pomocí přenosného Ramanova spektrometru padělek odhalit. Ale sám si moc dobře uvědomuji, že všechno je otázka peněz a nastavené firemní politiky a záleželo by jen a jen na organizacích, jestli by pro ně bylo výhodné si nechat pro sebe vyrábět speciální inkousty / tonery pro vlastní užití.

Stejným způsobem to lze využít i např. u Policie, Soudu a jiných státních organizací. Kde lze např. určit zda celý dokument je vytištěn na stejné tiskárně, či různé exempláře téhož dokumentu vytištěny na stejné tiskárně se stejným typem toneru.

## ZÁVĚR

V této práci jsem se seznámil s Ramanovou spektroskopií, která se podle zjištěných výsledků jeví jako vhodná analytická metoda pro hodnocení tištěných dokumentů.

Jedná se o velmi efektivní, rychle se rozvíjející analytickou metodu v oblasti zkoumání materiálů. Oblast jejího použití je velmi široká. Uplatnění se nachází např. ve forenzních vědách, kriminalistice, farmaceutickém průmyslu, nanotechnologii aj.

V teoretické části jsem nastínil princip Ramanovy spektroskopie. Dále jsou popsány výhody a nevýhody této metody. V další části práce jsem se zaměřil na praktické využití, kde jsem popsal případy, kde už Ramanova spektroskopie byla aplikována v souvislosti s identifikací inkoustu. Jedná se o rozpoznání pravosti českých bankovek, rozpoznání duběnkového inkoustu a rozpoznání pravosti vzácných známek jako je např. Modrý Mauricius. Na konci teoretické části jsou popsány nejběžnější principy tisku a tiskáren použitých v praktické části měření.

Praktická část této práce byla orientována na samotné měření vzorků inkoustových a laserových tiskáren. Na začátek bylo zapotřebí nashromáždit dostatek různých vzorků výtisků pro potřeby měření. Před samotným měřením bylo zapotřebí naučit se ovládat Ramanův spektroskop. Měření probíhalo v laboratoři na Fakultě aplikované informatiky. Získaná naměřená data byla porovnána a vyhodnocena. Dá se říci, že Ramanova spektroskopie je opravdu vhodně zvolená metoda pro hodnocení tištěných dokumentů. Z časových důvodů se nepodařilo změřit všechny dostupné vzorky výtisků. Ale všechny vzorky jsou uloženy v laboratoři pro případná další měření nebo nové analýzy. V souvislosti s hodnocením tištěných dokumentů.

Hlavním cílem této práce bylo položit základ k tomu, jestli lze metodu použít pro hodnocení tištěných dokumentů. Ze získaných výsledků - Ramanových spekter lze na základě spektrálních charakteristik pro různé materiály, tj. různé složení inkoustů, soudit, že metoda použitelná je. Dokonce s výhodami, které Ramanova spektroskopie nabízí.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] CHALMERS, John M, Howell G EDWARDS a Michael D HARGREAVES. Infrared and Raman spectroscopy in forensic science. 1st pub. Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2012, xxviii, 618 s., [34] s. obr. příl. ISBN 978-0-470-74906-7.
- [2] SCHMITT, M. a J. POPP. *Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century*. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(1-3), 20-28. ISSN: 1097-4555.
- [3] VILA, A., JAWHARI, T. and GARCÍA, J. F. *A non-destructive characterization of stratigraphies in contemporary prints using micro-Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38, 1267–1273. ISSN: 0377-0486.
- [4] VIKMAN, K., SIPI, K. *Applicability of FTIR and Raman spectroscopic methods to the study of paper-ink interactions in digital prints*. Journal of Imaging Science and Technology, 2003, 47(2), 139-148. ISSN: 1062-3701.
- [5] Raman spectroscopic Library, [online databáze], 2010. Dostupné z <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>.
- [6] Aldeb Aran. *Raman, Chandrasekhara Venkata, sir*. [online]. [cit.2014-04-04]. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/famous/people/Raman\\_Ch\\_V.php](http://www.aldebaran.cz/famous/people/Raman_Ch_V.php)
- [7] VŠCHT. *Metody strukturální a povrchové analýzy*. [online]. [cit.2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/matejka/09-Raman-mikroRaman-07.pdf>
- [8] Encyclopaedia Britannica. *Raman effect*. [online]. [cit.2014-5-14]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/490453/Raman-effect/>
- [9] Openstax. *SERS for the Study of Surface Chemistry*. [online]. [cit.2014-5-4]. Dostupné z: <http://cnx.org/content/m34522/latest/?collection=col110699/latest>
- [10] VŠCHT. *Ramanova spektroskopie*. [online]. [cit.2014-04-19]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-3.pdf>
- [11] Life technologies. *Fluorescence tutorials*. [online]. [cit.2014-5-2]. Dostupné z: <https://www.lifetechnologies.com/cz/en/home/support/tutorials.html>
- [12] Photo-Bleaching. *PerkinElmer Technical Note* [online]. [cit. 2014-04-20].

Dostupné z:

[http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474254APP\\_RamanPhoto-BleachingAutoCorrection.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474254APP_RamanPhoto-BleachingAutoCorrection.pdf)

- [13] Otevřená věda. *Jak vibrují atomy v molekulách*. [online]. [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf>
- [14] ExpertsMind. *Bending vibrations*. [online]. [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.expertsmind.com/topic/normal-modes-of-vibrations/bending-vibrations-913546.aspx>
- [15] VŠCHT. *Techniky měření a interpretace IČ a Ramanových spekter*. [online]. [cit.2014-04-25]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/matejka/molekuly-01.pdf>
- [16] Luděk Lukáš a kol. *Bezpečnostní technologie, systémy a management III*. VeRBum. 2013. 456 s. 318-319. ISBM 978-80-87500-35-4.
- [17] Vašková, H., Valášek, P. Hodnocení pravosti českých bankovek pomocí Ramanovy spektroskopie. *Jemná mechanika a optika*. 2012, č. 7-8, p. 229 - 230. ISSN: 0447-6441.
- [28] LEE, S.A., OTIENO-ALEGO, V. and CREAGH, C.D. *Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2008, 39, 1079-1089. ISSN: 1097-4555.
- [39] ŚWIETLIK, J., SZMELTER-FAUSEK, B., PIETA, E. and PRONIEWICZ, E. *Spectroscopic and Gas Chromatographic Studies of Pigments and Binders in Gdánsk Paintings of the 17th Century*. *Journal of spectroscopy*. 2013. Article ID187407, 8s. ISSN: 2314-4939.
- [20] CHAPLIN, T.D., JURADO-LÓPEZ, A., CLARK, R.J.H and BEECH, D.R. *Identification by Raman microscopy of pigments on early postage stamps: distincion between original 1847 and 1858-1862, forged and reproduction postage stamp Mauritius*. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2004, 35, 600 - 604. ISSN: 1097-4555.
- [21] ČVUT. *Digitální tisk - princip a vývoj*. [online]. [cit.2014-04-29]. Dostupné z: [http://geo3.fsv.cvut.cz/vyuka/kapr/sp/2010/kratinohova/stelsovsky\\_tehle.pdf](http://geo3.fsv.cvut.cz/vyuka/kapr/sp/2010/kratinohova/stelsovsky_tehle.pdf)

- [22] Grafika. *Co to znamená jednotka DPI*. [online]. [cit.2014-05-02]. Dostupné z: <http://www.grafika.cz/rubriky/photoshop/co-znamenajednotka-dpi-a-kde-se-s-nimuzeme-setkat--130235cz>
- [23] Sibl. *Tiskárny*. [online]. [cit.2014-05-05].  
Dostupné z: <http://www.sibl.cz/skripta/k6.htm>
- [24] Paladix. *Inkousty a inkoustové sady*. [online]. [cit.2014-05-07]. Dostupné z: <http://www.paladix.cz/clanky/inkousty-a-inkoustove-sady.html>
- [25] FotoRomán. *Barevný model CMYK*. [online]. [cit.2014-05-09]. Dostupné z: [http://www.fotoroman.cz/glossary2/3\\_cmyk.htm](http://www.fotoroman.cz/glossary2/3_cmyk.htm)
- [26] M-grafix. *Trading spaces- RGB vs. CMYK*. [online]. [cit.2014-05-09]. Dostupné z: <http://www.m-graphix.com/trading-spaces-rgb-vs-cmyk/>
- [27] The Cool Gadgets. *Dell Printer*. [online]. [cit.2014-05-11]. Dostupné z: <http://thecoolgadgets.com/dell-led-printers-1250cnw-1350cnw-and-1355cnw/>
- [28] Answers. *Color Laser printer*. [online]. [cit.2014-05-13]. Dostupné z: <http://www.answers.com/topic/color-laser-printer>
- [29] Adazon. *Direct Thermal labels can help with green initiatives*. [online]. [cit.2014-5-14]. Dostupné z: <http://adazonusa.com/blog/custom-labels/direct-thermal-labels-can-help-with-green-initiatives>
- [30] Nanoscale Research Letters. *SERS-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol*.  
[online]. [cit.2014-5-14]. Dostupné z: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/47>
- [31] Canon. *Material Safety Data Sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: <https://msds.canon-europe.com/Environment/CENVMSDS.nsf/WEBSEARCH?Openform>
- [32] Epson. *Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: . [online]. [cit.2014-5-9]. Dostupné z:
- [33] Hewlett Packard. *Material Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: [http://www8.hp.com/us/en/hp-information/environment/msds-specs.html#.U4BoSv1\\_sqI](http://www8.hp.com/us/en/hp-information/environment/msds-specs.html#.U4BoSv1_sqI)



- [34] Brother. *Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: [http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/875000-899999/881286-SI-01-de-BROTHER\\_TONER\\_TN\\_3130.pdf](http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/875000-899999/881286-SI-01-de-BROTHER_TONER_TN_3130.pdf)
- [35] Xerox. *Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: <http://www.lama.cz/documents/bezp/TXE106R2180G.pdf>
- [36] Konica Minolta. *Material Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: <http://solutions.konicaminolta.com.au/support/msds.cfm?b=bizhub%20C224>
- [37] Samsug. *Material Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: [http://www.samsung.com/us/consumer/learningresources/printers\\_multifunction/supplies\\_accessories/MSDS/MSDS02.html](http://www.samsung.com/us/consumer/learningresources/printers_multifunction/supplies_accessories/MSDS/MSDS02.html)
- [38] Ricoh. *Material Safety Data sheets*. [online]. [cit.2014-05-20]. Dostupné z: [http://www2.notes.ricoh.co.jp/ecology/msds.nsf/index2\\_re?OpenForm](http://www2.notes.ricoh.co.jp/ecology/msds.nsf/index2_re?OpenForm)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

<i>E</i>	energie fotonu
<i>h</i>	Planckova konstanta
$\nu_0$	frekvence dopadajícího fotonu
$\nu_v$	frekvence rozptýleného fotonu
<i>cm-1</i>	jednotka vlnočtu
<i>nm</i>	jednotka vlnové délky
<i>mW</i>	výkon laseru
<i>RS</i>	Ramanova spektroskopie
<i>SERS</i>	Surface Enhanced Raman scattering - povrchem zesílený Ramanův rozptyl
<i>FTIR</i>	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
<i>GC</i>	Plynová chromatografie
<i>IBM</i>	International Business Machines Corporation
<i>HP</i>	Hawlett Packard
<i>DPI</i>	Dot per Inch
<i>DPC</i>	Dot per Centimeter
<i>DPM</i>	Dot per Mil
<i>PPI</i>	Pixel per Inch
<i>RGB</i>	aditivní mísení barev (červená, zelená, modrá)
<i>CMYK</i>	substraktivní mísení barev (azurová, purpurová, žlutá, černá)
<i>LED</i>	Light Emitting diode - dioda emitující světlo
<i>CCD</i>	Charge-Coupled Device – součástka pro snímání obrazové informace
<i>PC</i>	Personal Computer - osobní počítač

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Č.V. Raman [6]</i> .....	11
<i>Obr. 2 Schéma Ramanova spektrometru [9]</i> .....	13
<i>Obr. 3 Rayleighův rozptyl [10]</i> .....	13
<i>Obr. 4 Stokesův rozptyl [10]</i> .....	14
<i>Obr. 5 Anti-Stokesův rozptyl [10]</i> .....	14
<i>Obr. 6 Ramanovo spektrum modré barvy tiskárny HP LaserJet100</i> .....	15
<i>Obr. 7 Průběh fluorescence [11]</i> .....	16
<i>Obr. 8 Valenční vibrace [14]</i> .....	16
<i>Obr. 9 Deformační vibrace [14]</i> .....	17
<i>Obr. 10 Biatomická molekula [13]</i> .....	17
<i>Obr. 11 Stupně volnosti [15]</i> .....	18
<i>Obr. 12 Stupně volnosti víceatomových molekul [15]</i> .....	18
<i>Obr. 13 Porovnání spekter oranžového inkoustu [17]</i> .....	20
<i>Obr. 14 Analyzované vzorky [18]</i> .....	21
<i>Obr. 15 naměřená spektra ze 6 vybraných vzorků [18]</i> .....	22
<i>Obr. 16 Servilius Appius a Alegorie Bohatství [19]</i> .....	23
<i>Obr. 17 Porovnání spekter obou obrazů [19]</i> .....	24
<i>Obr. 18 Znamky použité v měření [20]</i> .....	25
<i>Obr. 19 Ramanovo spektrum Modrého Mauricia</i> .....	26
<i>Obr. 20 Kvalita tisku [23]</i> .....	28
<i>Obr. 21 Ukázka různých rozlišení DPI [22]</i> .....	29
<i>Obr. 22 Inkousty založené na barvivech [24]</i> .....	30
<i>Obr. 23 Pigmentové inkousty [24]</i> .....	30
<i>Obr. 24 Pigmentované inkousty [24]</i> .....	31
<i>Obr. 25 Porovnání RGB a CMYK [26]</i> .....	32
<i>Obr. 26 Bílé světlo [25]</i> .....	32
<i>Obr. 27 Bublínková tiskárna [21]</i> .....	35
<i>Obr. 28 Tryskové komůrky [21]</i> .....	36
<i>Obr. 29 Laserová tiskárna [27]</i> .....	37
<i>Obr. 30 LED tiskárna [27]</i> .....	37
<i>Obr. 31 Barevná laserová tiskárna [28]</i> .....	38
<i>Obr. 32 Přímý tisk [29]</i> .....	39

<i>Obr. 33 Termotransférový tisk [29]</i> .....	40
<i>Obr. 34 Ramanův spektrometr v laboratoři na Fakultě aplikované informatiky</i> .....	43
<i>Obr. 35 Základní prostředí Wire 3.2</i> .....	44
<i>Obr. 36 Naměřené vzorky s/bez koloidního stříbra</i> .....	46
<i>Obr. 37 Nanesení koloidního stříbra</i> .....	48
<i>Obr. 38 Barevný vzorek</i> .....	48
<i>Obr. 39 Porovnání 2 kancelářských papírů s gramáží 80 g/m<sup>2</sup></i> .....	50
<i>Obr. 40 Porovnání spekter papírů</i> .....	51
<i>Obr. 41 Porovnání naměřených spekter inkoustových tiskáren</i> .....	53
<i>Obr. 42 Ramanovo spektrum vzorku č.3</i> .....	54
<i>Obr. 43 Naměřené Ramanova spektra vzorku B2</i> .....	56
<i>Obr. 44 Spektra vzorku B2 s použitím funkce Data arithmetic</i> .....	57
<i>Obr. 45 Ramanovo spektrum vzorku B4</i> .....	58
<i>Obr. 46 Ramanovo spektrum účtenky</i> .....	59
<i>Obr. 47 Porovnání spekter B1(Canon, alternativní) a B10 (Canon, originální)</i> .....	61
<i>Obr. 48 Porovnání Ramanových spekter dvou vzorků HP(vz. 8 a vz. 34)</i> .....	62
<i>Obr. 49 Porovnání spekter 3 a 9</i> .....	63
<i>Obr. 50 Porovnání spekter 4(Brother), 10(Xerox), 13(Minolta), 25(samsung), 28(Ricoh)</i> .....	64
<i>Obr. 51 Porovnání Ramanových spekter vzorků B4(HP) a B8(Canon)</i> .....	65
<i>Obr. 52 Porovnání Ramanových spekter vzorků B5(HP) a B9(Minolta)</i> .....	66

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1 Zdroje záření [7] .....</i>	<i>12</i>
<i>Tab. 2 Složení analyzovaných vrstev [19] .....</i>	<i>24</i>
<i>Tab. 3 Míchání barev v modelu CMY [25] .....</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 4 Seznam tiskáren pro měření .....</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 5 Složení inkoustových tiskáren [31] [32] [33].....</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 6 Složení černých laserových náplní [31] [33] [34] [35] [36] [37] [38].....</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 7 Parametry měření inkoustových barevných tiskáren.....</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 8 Složení barevných inkoustových náplní [31] [33].....</i>	<i>56</i>
<i>Tab. 9 Parametry měření pro laserové barevné tiskárny .....</i>	<i>57</i>
<i>Tab. 10 Složení barevných laserových náplní [31] [33] [36] .....</i>	<i>58</i>

## **SEZNAM PŘÍLOH**

**Příloha P I - Seznam tiskáren**

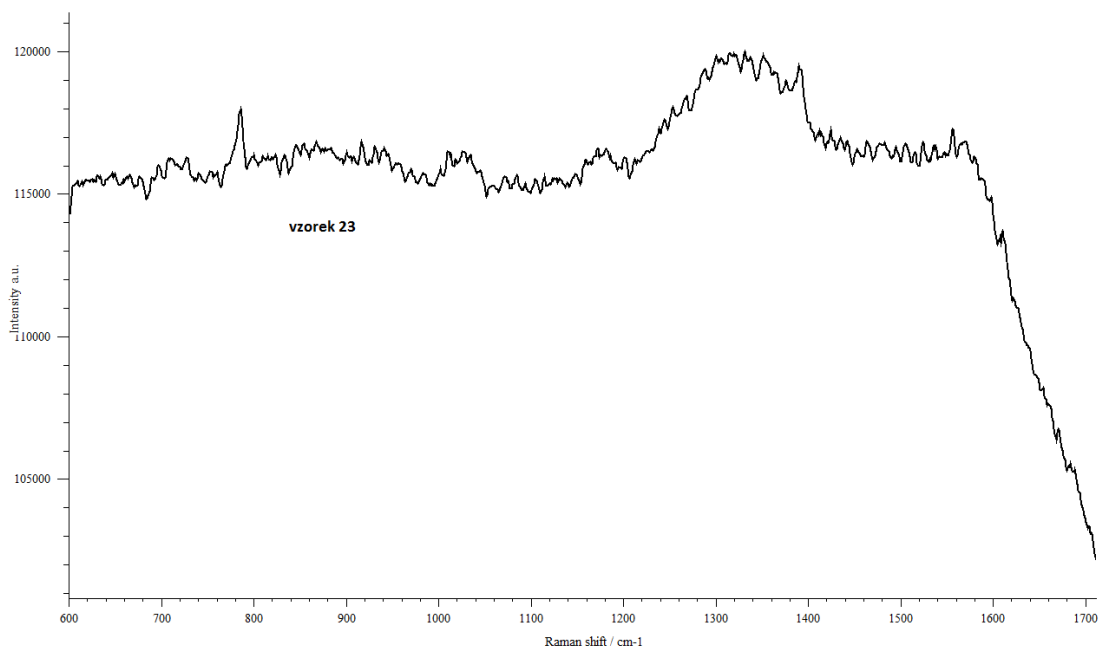
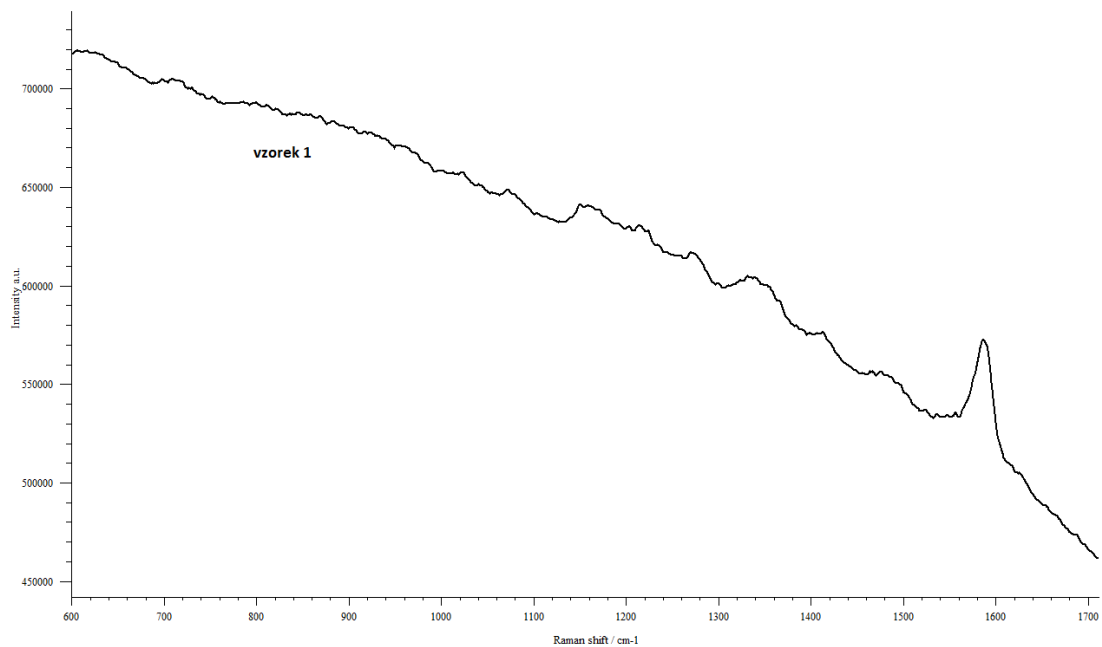
**Příloha P II - Naměřená Ramanova spektra**

## PŘÍLOHA P I: SEZNAM TISKÁREN

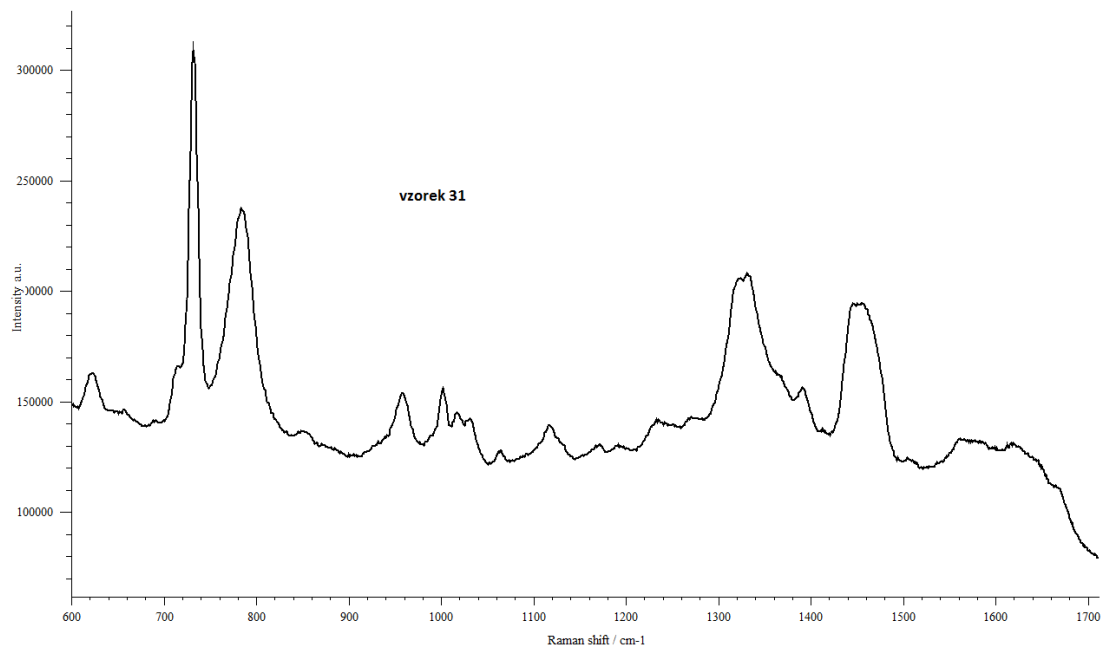
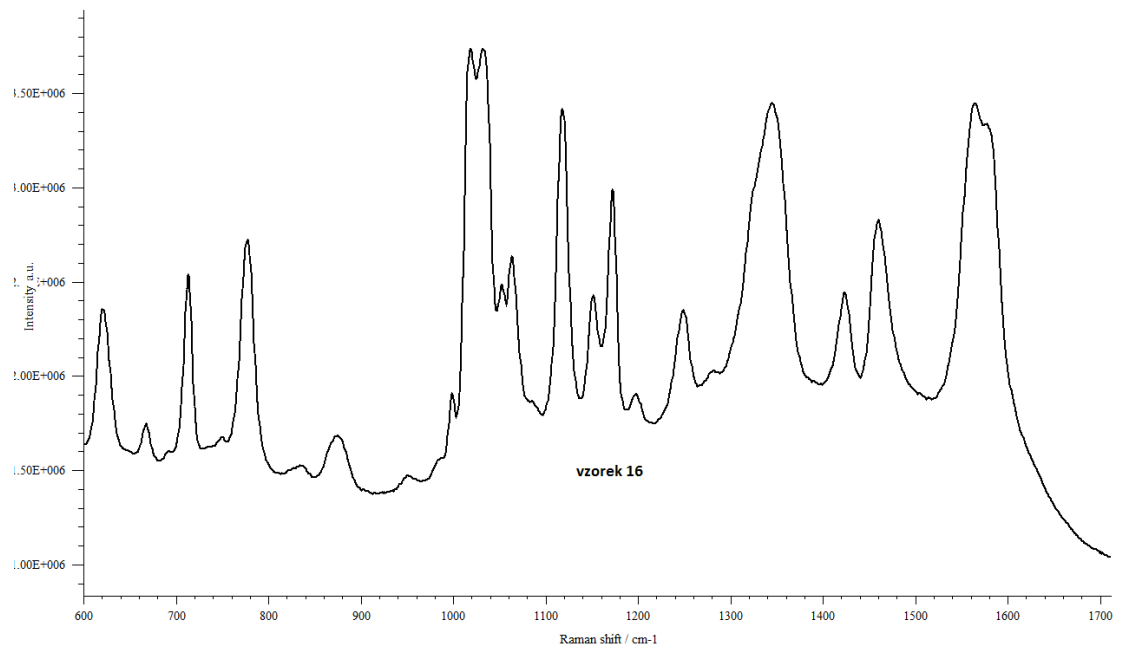
Černé					
Inkoustové			Laserové		
č.	Název	Náplň	č.	Název	Náplň
vz. 1	Canon MG 5250	Print it PGI-525	vz. 3	HP LaserJet P2050	HP CE 505A
vz. 2	Canon MG 5250	Canon PGI-525	vz. 4	Brother HL 5240	Brother TN 3170
vz. 16	Canon Pixma MP 170	Canon PG-40	vz. 5	HP LaserJet P 1102W	HP 85A
vz. 23	Epson XP-600	Epson T2601	vz. 6	HP LaserJet 1536	HP 278A
vz. 29	Canon MP 240	Canon PG-510	vz. 7	HP LaserJet 1320	HP Q5949A
vz. 30	Canon Pixma MP 560	Canon PGI-520	vz. 8	HP LaserJet 1300	HP Q2612X
vz. 31	HP Office JetPro 8000	HP C4906A	vz.9	Canon i sensys MF 5940	Canon 719
vz. 35	Canon Pixma PM 280	Canon PG-510	vz.10	Xerox Worcentre 3045	Xerox 106R02180
vz. 36	HP Office Jet Pro 8100	HP CN 045A	vz. 11	Minolta Bizhub 163	TN 106B
			vz. 12	HP LaserJet CP 1525	HP CE320A
			vz.13	Minolta Bizhub C360	TN 319K
			vz. 14	HP LaserJet 6L	HP C3906
			vz. 15	HP LaserJet 4250	HP Q5942X
			vz.17	HP LaserJet P 1505	HP CB436A
			vz.18	HP LaserJet P 1566	HP Ce278A
			vz.19	HP LaserJetCP 2025	HP 530A
			vz.20	HP LaserJet P3005	HP Q7551A
			vz.21	Ricoh Aficio MP 161	Ricoh 1270D
			vz.22	Minolta QMS 1200 W	Minolta 1200W
			vz.24	HP LaserJet 1320	HP Q5949X
			vz.25	Samsung CLX 3170	CLT K409S
			vz.26	HP LaserJet 1300	HP Q 2613X
			vz.27	HP LaserJet P1606	HP CE 278A
			vz.28	Ricoh Afficio MP 2000	Ricoh 1230D
			vz.32	HP LaserJet P 1606	HP CE278A
			vz.33	Ricoh Afficio MP 2000	Ricoh 1230D
			vz.34	HP LaserJet P1505	HP CB 436A
			vz.37	HP LaserJet P1102	HP CE285A
			vz.38	HP LaserJet P2025	HP CC530A
			vz.39	HP LaserJet P 2055	HP CE505X
			vz.40	HP LaserJet P2015	HP Q7553X
			cz.41	HP LaserJet 100	HP CE310A
Barevné					
Inkoustové			Laserové		
č.	Název	Náplň	č.	Název	Náplň
vz. B1	Canon MG 5250	Print itPGI 526 CMY	vz. B4	HP LaserJet 100	CE 311,2,3 A
vz. B2	Canon Pixma MP 540	Canon CLI521 CMY	vz. B5	HP LaserJet 400	CE 411,2,3 A
vz. B3	HP OfficeJet Pro 8500	C4907,8,9	vz. B6	HP LaserJet CP 1215	CB 541,2,3 A
vz. B10	Canon MG 5250	Canon PGI 526 CMY	vz. B7	Canon i sensys LBP 5050n	Canon 716
			vz. B8	Canon i sensys MF 8450	Canon 711
			vz. B9	Minolta Bizhub C224	TN 321 CMY

## PŘÍLOHA P II: NAMĚŘENÁ RAMANOVA SPEKTRA

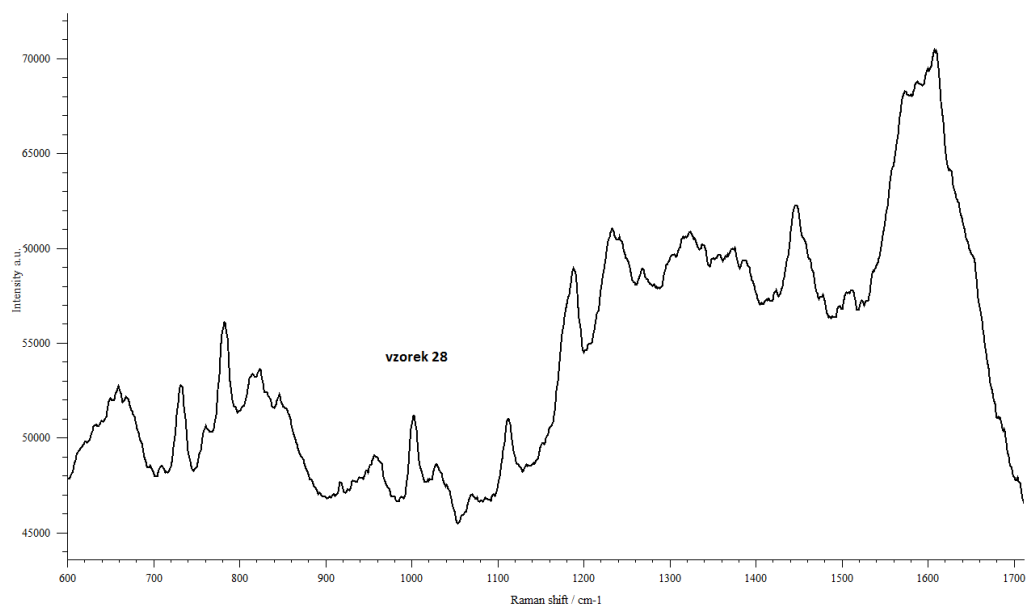
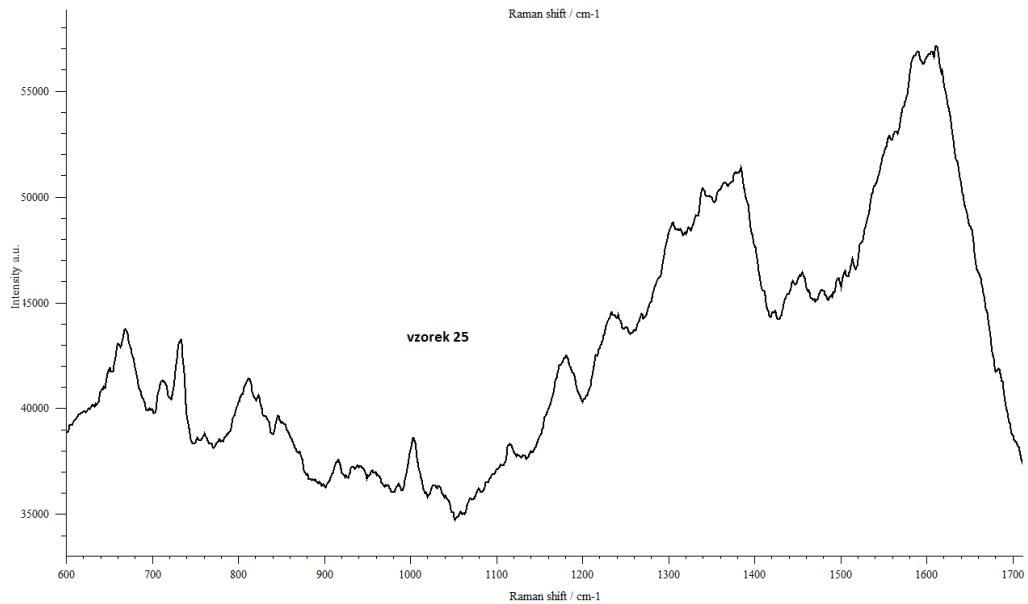
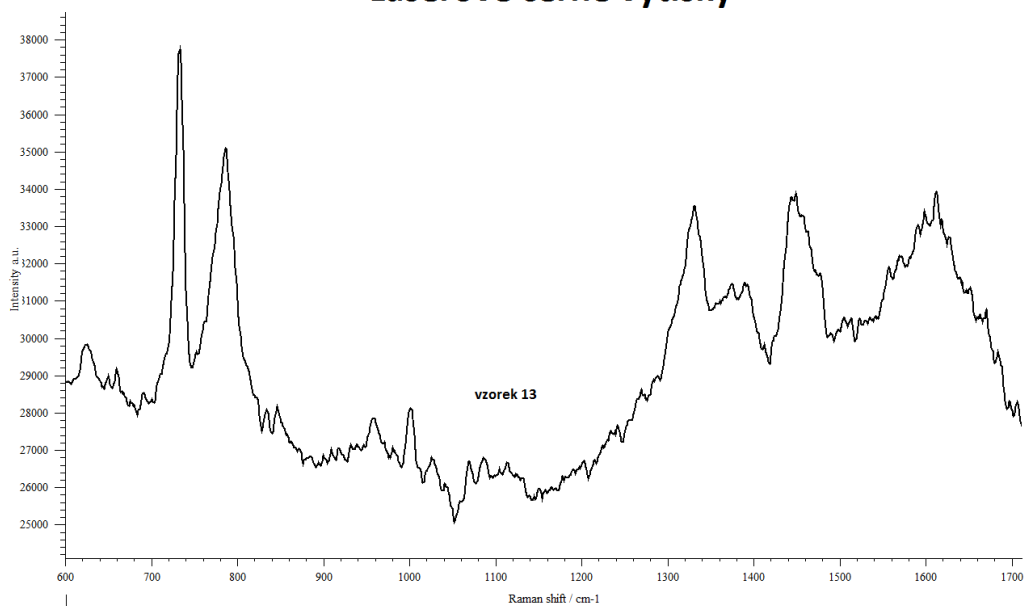
### Inkoustové černé výtisky

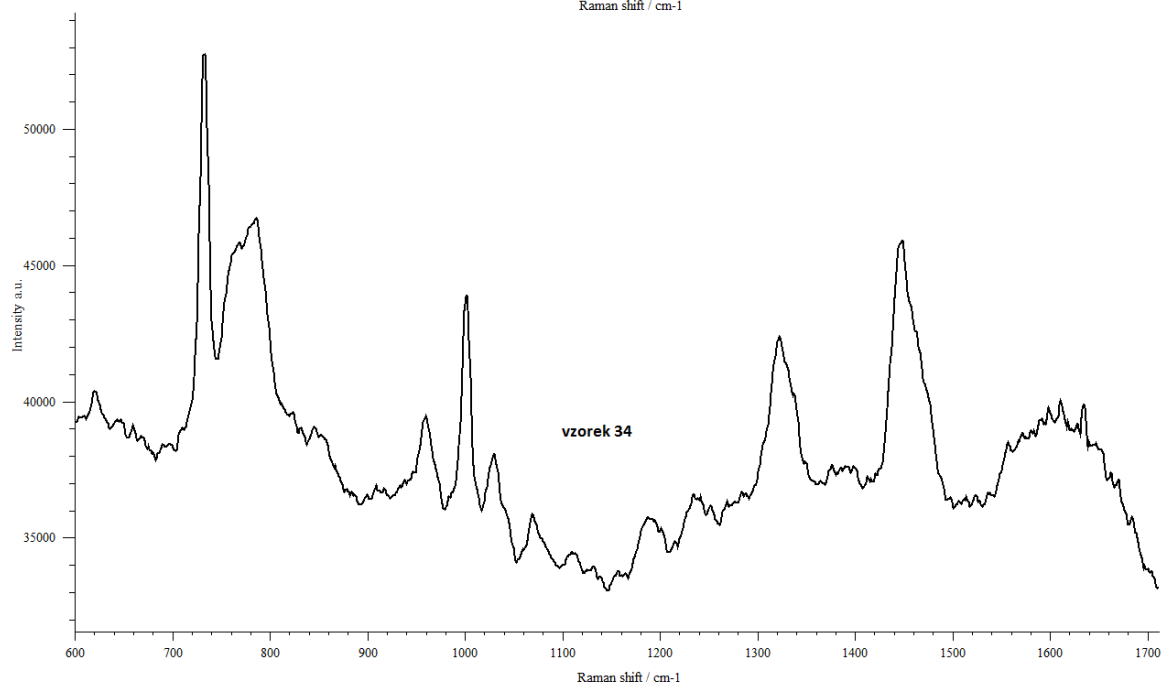
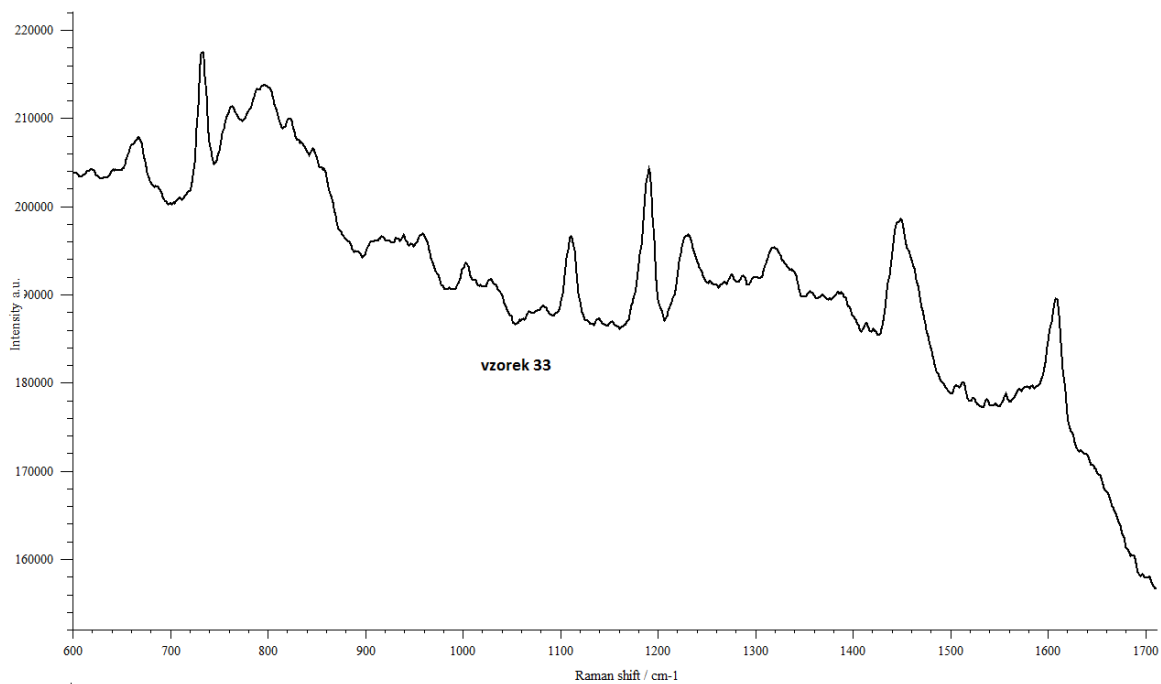




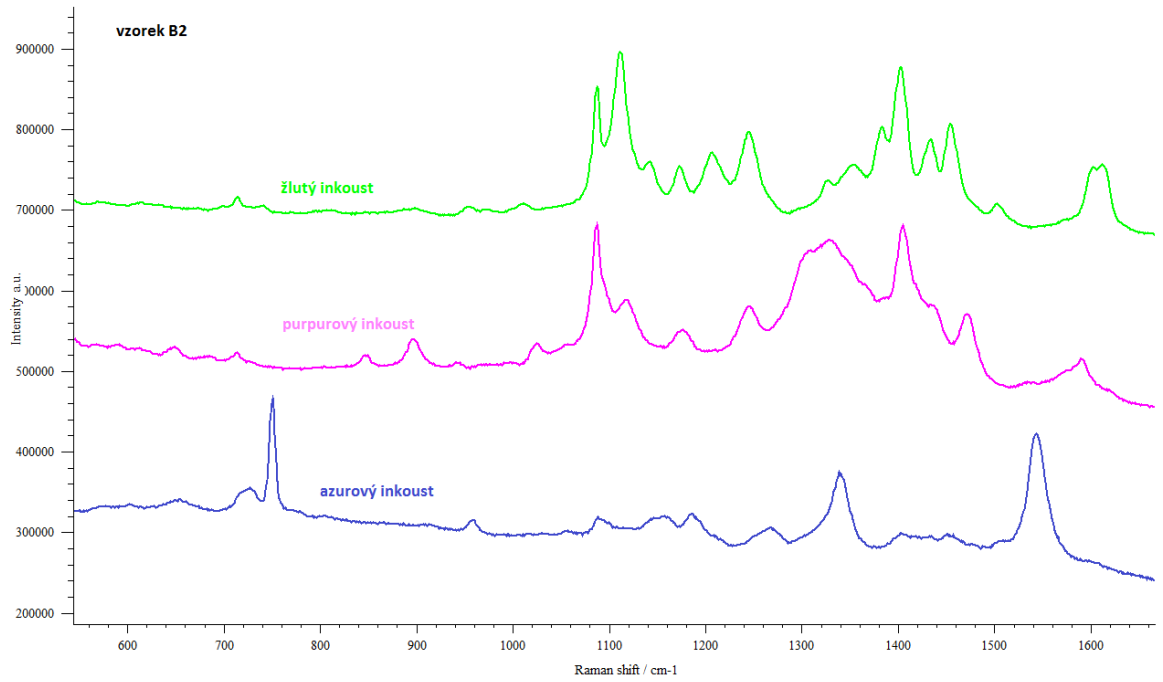
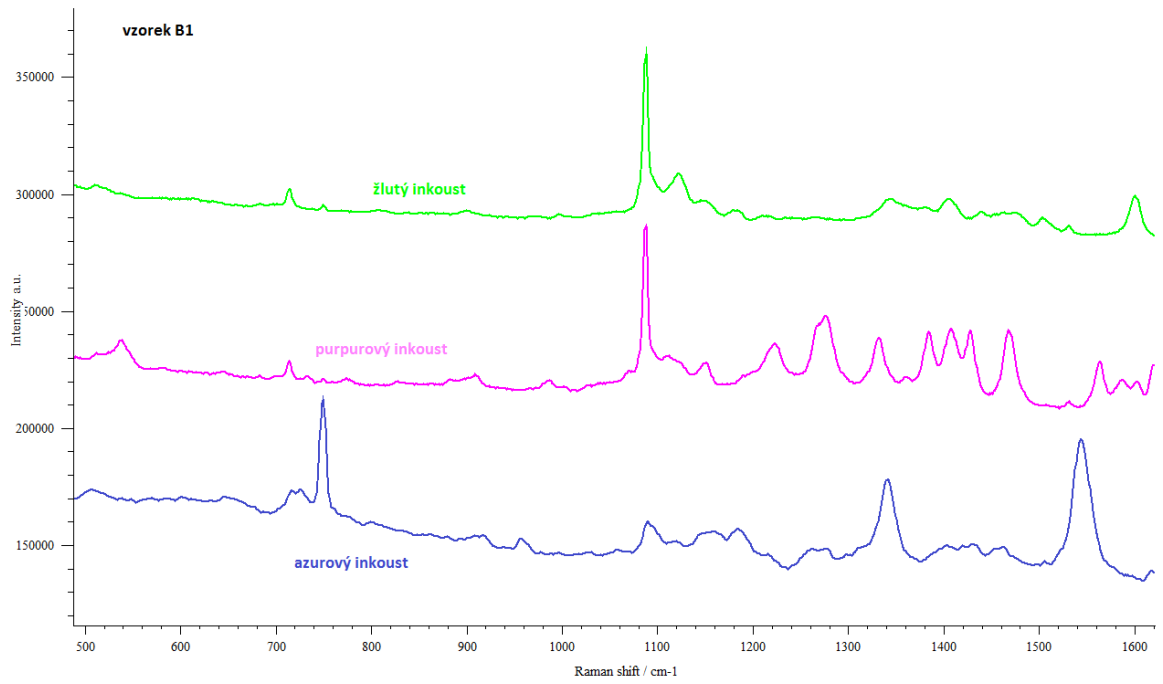


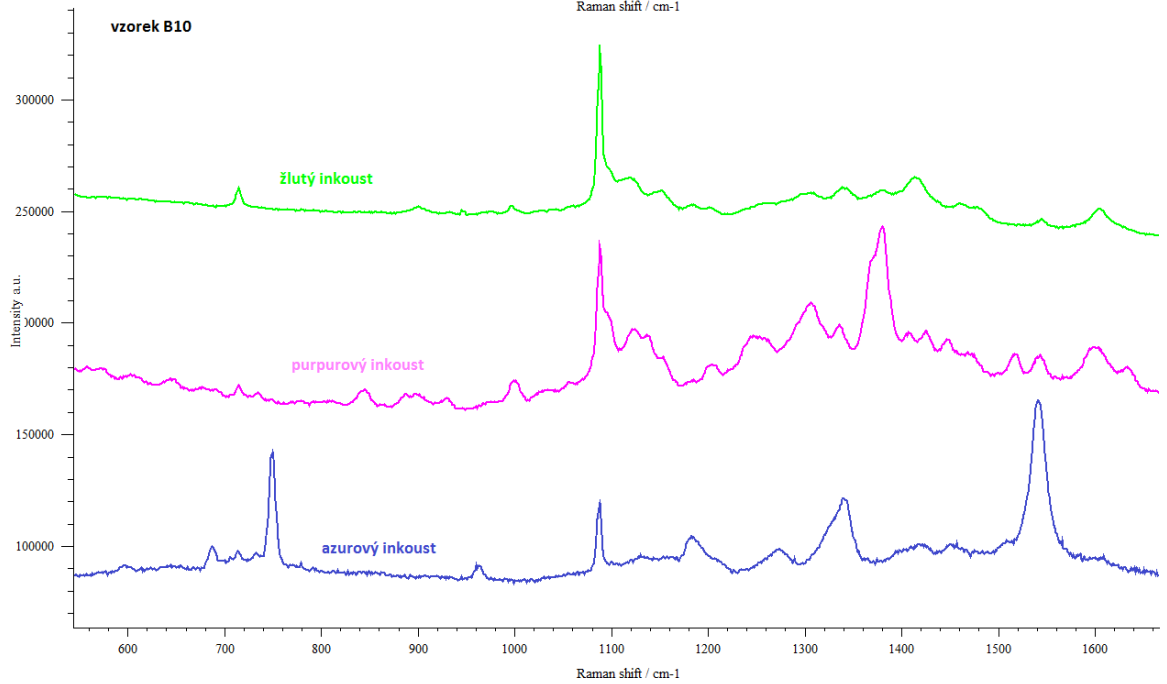
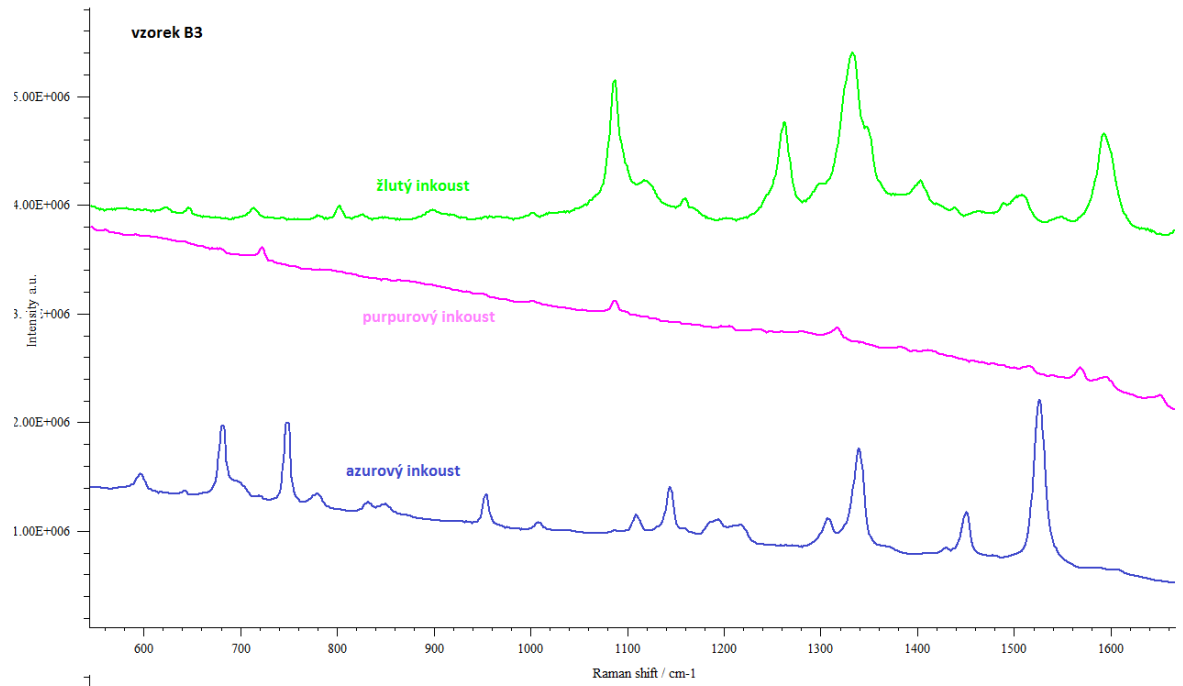
# Laserové černé výtisky



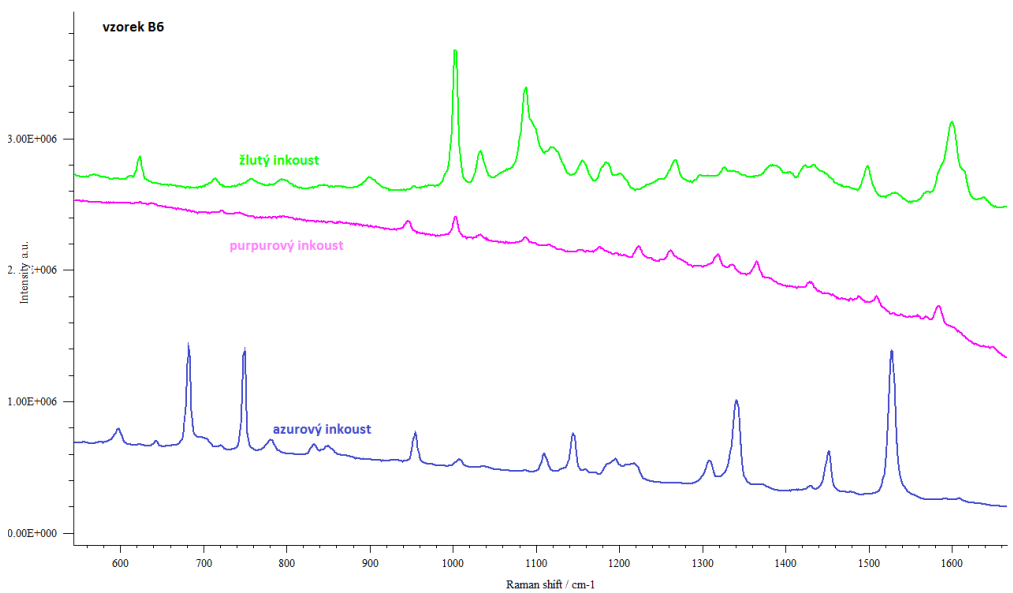
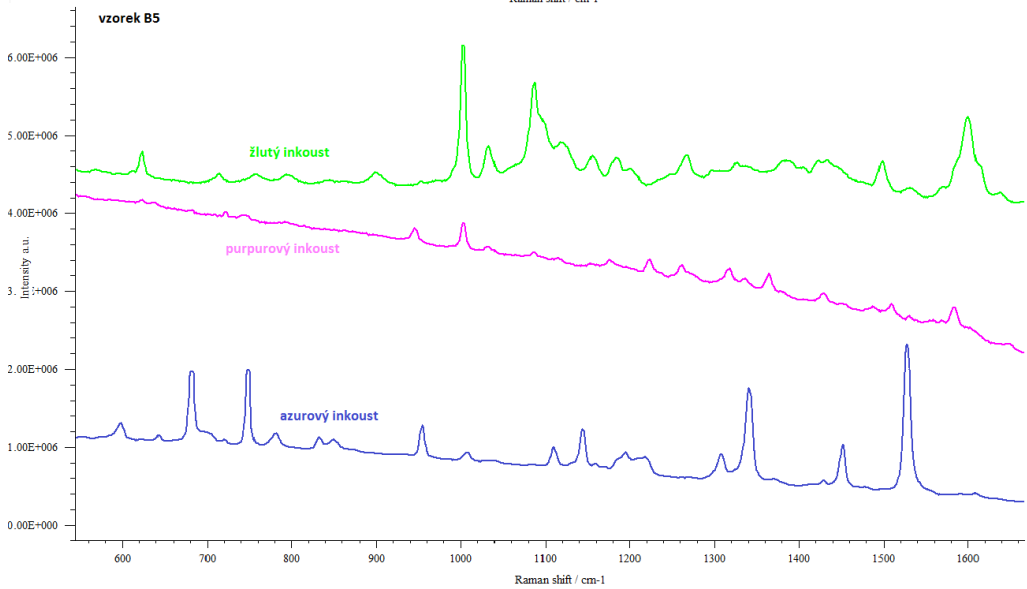
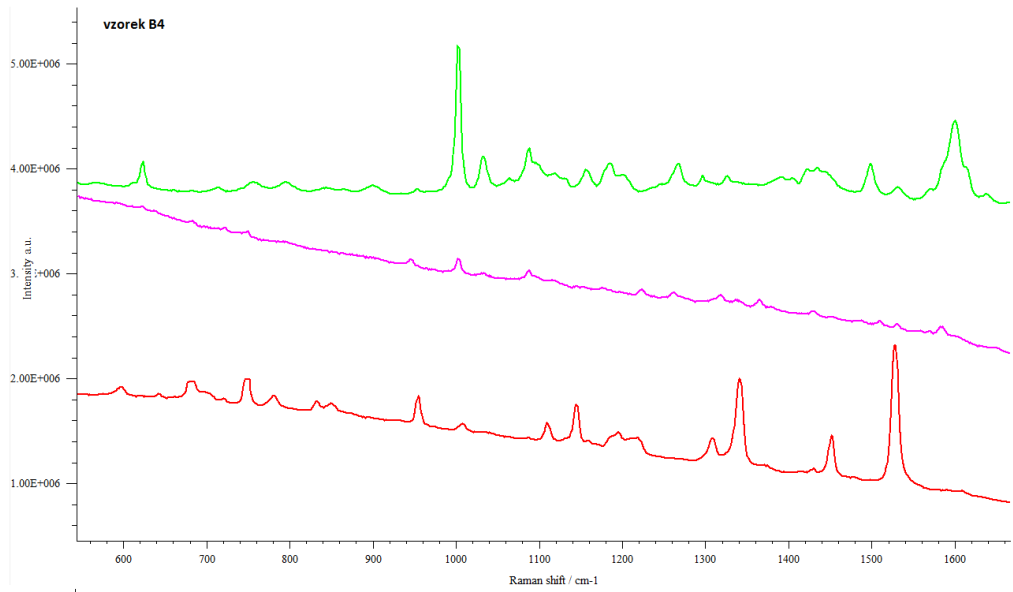


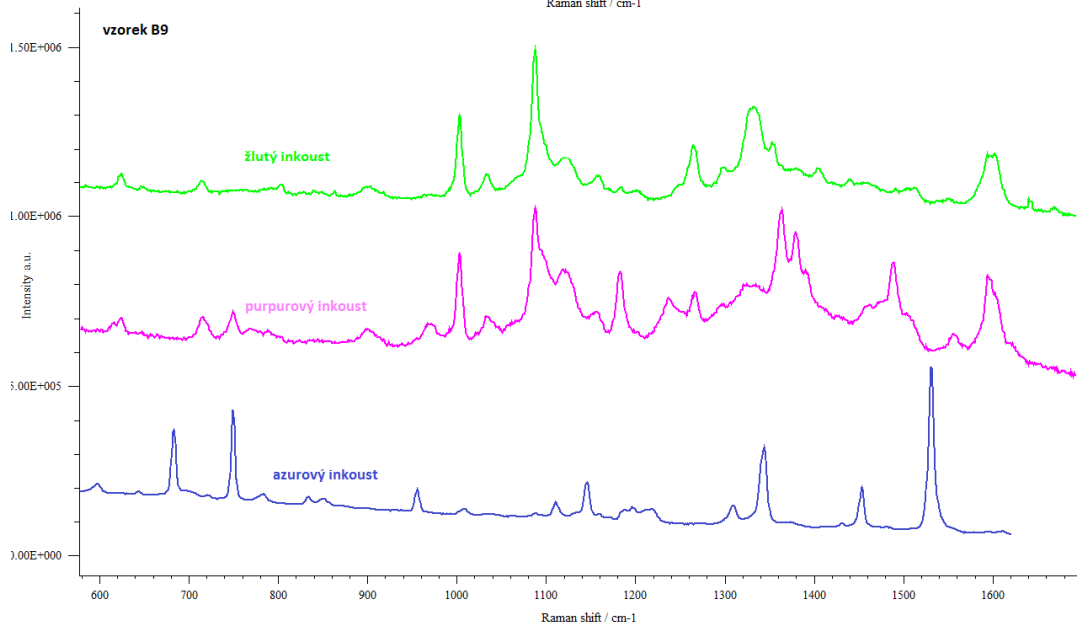
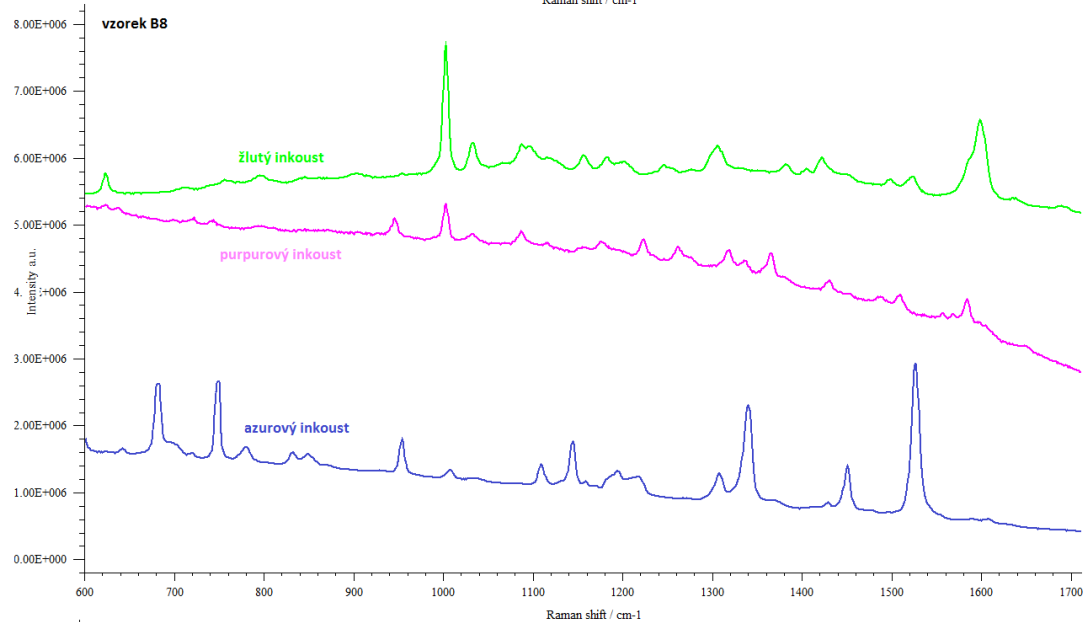
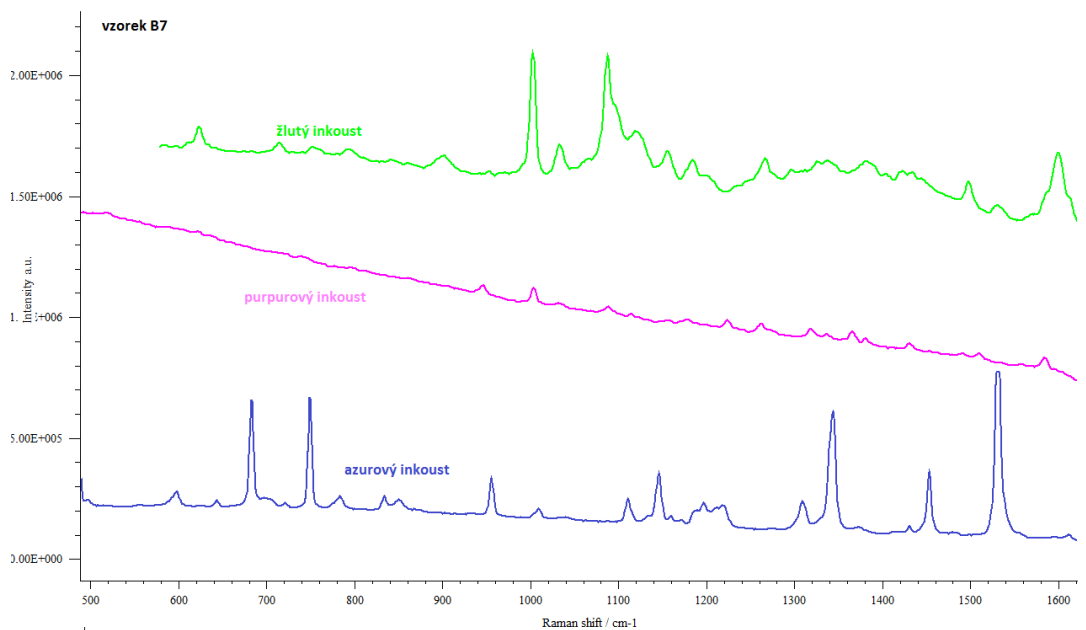
# Barevné inkoustové výtisky





# Barevné laserové výtisky





# Spektra papírů

