

Andrzej M. Witowski

*Centrum Nauk Sądowych Uniwersytetu Warszawskiego,
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego*

Martyna Sawicka

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Piotr A. Girdwoyń

*Centrum Nauk Sądowych Uniwersytetu Warszawskiego,
Wydział Prawa i Administracji Uniwersytetu Warszawskiego*

Tadeusz J. Tomaszewski

*Centrum Nauk Sądowych Uniwersytetu Warszawskiego,
Wydział Prawa i Administracji Uniwersytetu Warszawskiego*

NOWE ASPEKTY SPEKTROSKOPII PAPIERU W PODCZERWIENI I OBSZARZE TERAHERCÓW

New aspects of infrared and terahertz spectroscopy of paper

Wstęp

W praktyce dowodowej często nie jest istotne dokładne określenie daty powstania dowodu, ale wystarczy ustalenie, że dany obiekt nie mógł powstać przed określoną datą lub po niej (w odniesieniu do roku). Z takim właśnie przypadkiem mieliśmy do czynienia w sprawie, w której Centrum Nauk Sądowych Uniwersytetu Warszawskiego występowało jako biegły z zakresu badań dokumentów. Obiektem badań były dwa zeszyty zawierające zapisy wykonane pismem ręcznym. Z ich treści wynikało, że stanowią dokumentację obrotów przedsiębiorstwa handlowo-usługowego. Okoliczności sprawy pozwalały wnioskować, że dowody te zostały wprowadzone do procesu w celu wykazania, iż rzekomy zabór kwoty pieniędzy był w istocie rozliczeniem się z istniejącego wcześniej długu między stronami. Dlatego też ustalenia czasowe (powstania zapisów, ewentualnie wyprodukowania podłoża, tj. zeszytów) w sprawie miały charakter kluczowy.

Jedną z zastosowanych metod były badania spektroskopowe w podczerwieni. Wynikom tych badań, jak i badań przeprowadzonych dodatkowo, poświęcona jest niniejsza praca. W sprawie udało się zresztą ustalić daty innymi

metodami. Producent zeszytów na podstawie wzoru okładek dostarczył informację o dacie rozpoczęcia ich produkcji. Okazało się, że w jednym przypadku daty wpisów są wcześniejsze od daty wprowadzenia zeszytu do produkcji. Opisany przykład pokazuje, że czasami nie jest istotna informacja o dokładnej dacie powstania nośnika dokumentu (np. papieru). Wystarczy ustalenie, czy produkt mógł powstać przed określoną datą lub po niej. Oczywiście w wielu wypadkach nie da się uzyskać stosownej informacji od producenta i dlatego dane otrzymane dzięki spektroskopowym badaniom właściwości papieru mogą wypełnić tę lukę.

Badania spektroskopowe papieru mają długą historię, a stosowane metody są różnorodne. Transmisja papieru w bliskiej i średniej podczerwieni jest niewielka i oczywiście silnie zależy od jego rodzaju. Papier zeszytowy lub kserograficzny o gramaturze 80g/m^2 przepuszcza do około 1% promieniowania, podczas gdy bibułka papierosowa – od 10% do 20%. Z tej przyczyny bezpośrednie pomiary transmisji wymagają odpowiedniej aparatury i są rzadko stosowane. Mają jednak istotną zaletę – są nieniszczące, proste i dają się bezpośrednio interpretować. Współczesne spektrometry stosujące transformację Fouriera do uzyskania widm pozwalają na wiarygodne pomiary wielkości współczynnika transmisji nawet poniżej 1%.

W związku z rozwojem technik doświadczalnych coraz częściej stosuje się również pomiary właściwości optycznych w obszarze teraherców (dalekiej podczerwieni – FIR). Jest to istotne w ramach zapobiegania rozpowszechnianiu substancji takich jak narkotyki czy materiały wybuchowe. Wspomniane substancje mają charakterystyczne pasma absorpcyjne w tym obszarze widmowym, a papier jest w nim przezroczysty. Jednak trzeba być pewnym, że niezależnie od procesu produkcji wspomniane pasma nie pokrywają się z pasmami absorpcyjnymi papieru. Oba wspomniane zagadnienia zostały przedstawione w niniejszej pracy.

Podstawowym składnikiem papieru jest celuloza i dlatego w widmach papieru w podczerwieni dominujące struktury absorpcyjne związane są z właściwościami optycznymi celulozy. Zostały one wyjaśnione w literaturze nie tylko w pracach badawczych¹, lecz także w wydawnictwach encyklopedycznych² i w dostępnych w sieci bazach danych.

¹ Y. Maréchal, H. Chanzy, *The hydrogen bond network in β cellulose as observed by infrared spectrometry*, „Journal of Molecular Structure” 2000, t. 23, s. 183–196; C.D. Smith, J.K. Wise, *Infrared spectrometric examination of paper. I. Techniques and fiber composition*, „Analytical Chemistry” 1967, t. 39, s. 1698–1701; R.G. Zhibankov, S.P. Firsov, D.K. Buslov, N.A. Nikonenko, M.K. Marchewka, H. Ratajczak, *Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose*, „Journal of Molecular Structure” 2002, t. 614, s. 117–125.

Pozostałe obserwowane struktury pochodzą od dodatków takich jak wypełniacze (kaolin³) czy węglan wapnia⁴ i kleje⁵. Pokazano również, które z tych pasm zmieniają się w czasie (starzenie papieru, zarówno sztuczne – przyspieszone⁶, jak i naturalne⁷). Na tej podstawie można sądzić, że nie jest możliwe wyznaczenie wieku papieru z dokładnością lepszą niż około 50 lat.

Pod koniec XX wieku zaszły istotne zmiany w technologii produkcji papieru. Odstąpiono od bielenia celulozy (półproduktu do wyrobu papieru) za pomocą chloru, a do produkcji papieru zaczęto wykorzystywać metody „bezkwasowe”. Oznaczało to zmianę niektórych jego składników.

Nasze badania miały na celu sprawdzenie, czy te zmiany wpłynęły na widma papieru w podczerwieni. Jeśli tak jest, to dysponujemy prostym sposobem określenia, czy dany papier był wykonany przed zmianą technologii, czy po jej dokonaniu, czyli wyznaczenia granicy daty powstania obiektu z dokładnością kilku lat lub lepszą. Taka informacja może być wystarczająca, a czasami bardzo istotna dla celów dowodowych.

Przeprowadziliśmy również badania właściwości optycznych papieru w obszarze teraherców (metodą dawniej określaną jako daleka podczerwień –

² D.F. Leclerc, *Fourier-transform infrared spectroscopy in the pulp and paper industry*, w: R.A. Meyers (red.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, t. 10, Wiley, Chichester, UK, 2000, s. 8361–8388; D.F. Leclerc, T.P. Trung, *Vibrational spectroscopy in the pulp and paper industry*, w: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (red.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, t. 4, Wiley, Chichester, UK, 2002, s. 2952–2976.

³ A. Boulmouk, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, *Kaolin from Djebel Debbagh Mine, Guelma, Algeria*, „Research Journal of Applied Sciences” 2007, t. 2, s. 435–440 oraz odnośniki; R.L. Ledoux, J.L. White, *Infrared study of the OH groups in expanded kaolinite*, „Science” 1964, t. 143, s. 244–246.

⁴ W.B. White, *The carbonate minerals* w: V.C. Farmer (red.), *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London 1974, s. 227–284; T.N. Brusentsova, R.E. Peale, D. Maukonen, G.E. Harlow, J.S. Boesenberg, D. Ebel, *Far infrared spectroscopy of carbonate minerals*, „American Mineralogist” 2010, t. 95, s. 1515–1522.

⁵ J.K. Wise, C.D. Smith, *Infrared spectrometric examination of paper. II. Determination of urea-formaldehyde resin*, „Analytical Chemistry” 1967, t. 39, s. 1702–1705; J. Zięba-Palus, *Zastosowanie spektrometrii IR w badaniach papieru dla celów kryminalistycznych*, „Z Zagadnień Kryminalistyki” 1989, z. XXI/XXII, s. 74–82.

⁶ J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, L.M. Proniewicz, *Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach*, „Polymer Degradation and Stability” 2005, t. 88, s. 512–520; L.M. Proniewicz, C. Paluszkiwicz, A. Weselucha-Birczyńska, H. Majcherczyk, A. Barański, A. Konieczna, *FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose*, „Journal of Molecular Structure” 2001, t. 596, s. 163–169; L.M. Proniewicz, C. Paluszkiwicz, A. Weselucha-Birczyńska, A. Barański, D. Dutka, *FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper*, „Journal of Molecular Structure” 2002, t. 614, s. 345–353.

⁷ T. Trafela, M. Strlič, J. Kolar, D.A. Lichtblau, M. Anders, D. Pucko Mencigar, B. Pihlar, *Nondestructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation*, „Analytical Chemistry” 2007, t. 79, s. 6319–6323; J. Zięba-Palus, *Z badań nad wpływem starzenia się papieru na jego widmo w podczerwieni*, „Z Zagadnień Kryminalistyki” 1991, z. XXIV/XXV, s. 72–80.

FIR, *far infrared*) w celu wyjaśnienia, czy po zmianie technologii produkcji papieru nie pojawiają się pasma absorpcyjne w podobnych częstościach (energiach) co pasma absorpcyjne związane z substancjami „zakazanymi” (materiały wybuchowe, substancje psychoaktywne).

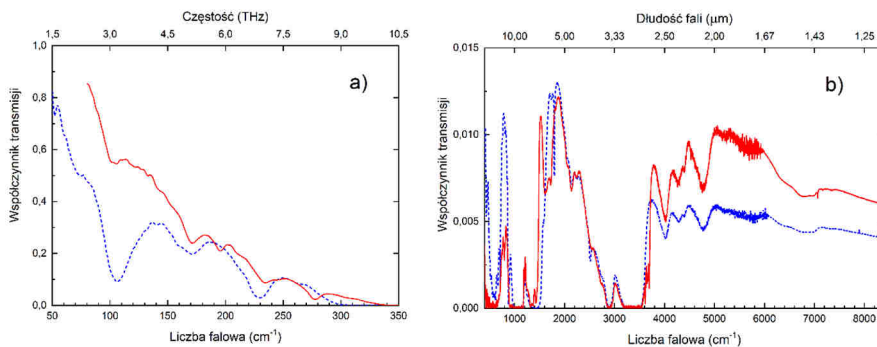
Część badań była możliwa dzięki współpracy z firmą Konstans Sp. z o.o.⁸, która udostępniła do pomiarów spektroskopowych papier z zasobów archiwalnych z określonymi datami produkcji. Niestety, pełna informacja dotycząca procesu produkcji tego materiału już nie istnieje.

Pomiary

Współczynnik transmisji określony jest jako stosunek natężenia fali przechodzącej przez badany obiekt do natężenia fali padającej. Podobnie współczynnik odbicia określony jest jako stosunek natężenia fali odbitej od badanego obiektu do natężenia fali padającej. Pomiary spektroskopowe transmisji i odbicia zostały wykonane za pomocą próżniowego spektrometru fourierowskiego Bruker IFS 113v w trzech zakresach widmowych: 1,5–13,5 THz (50–450 cm⁻¹), 400–6500 cm⁻¹ (MIR) oraz 6000–10 000 cm⁻¹ (NIR) – rycina 1. W zakresie THz wykorzystano detektor piroelektryczny (DTGS) z okienkiem polietylenowym oraz płytkę światłodziącą (*beamsplitter*) z folii mylarowej, w zakresie MIR również stosowano detektor piroelektryczny (DTGS), ale z okienkiem KBr, oraz płytkę światłodziącą Ge/KBr (oznaczenia firmowe). Natomiast w obszarze NIR detektorem była dioda germanowa, a Si/Quartz (kwarc z napyłoną warstwą krzemu) zastosowano jako płytkę światłodziącą. Dzięki istotnemu zmniejszeniu ilości pary wodnej i dwutlenku węgla w spektrometrze próżniowym otrzymuje się bardzo dobry stosunek sygnału do szumu, a to pozwala mierzyć bardzo małe współczynniki transmisji (znacznie poniżej 1%). Największy szum obserwuje się w obszarze widmowym 5000–6000 cm⁻¹ (ryc. 1). Jest to koniec zakresu pomiarowego „średniej podczerwieni” i mierzone sygnały (przechodzący i odniesienia) są niewielkie w porównaniu z sygnałami w innych obszarach widmowymi i dlatego taka sama wartość szumu daje większy szum w transmisji.

⁸ <http://www.konstans-papier.com.pl/index2.htm>, 05-520 Konstancin-Jeziorna, ul. Mirkowska 45, Polska.

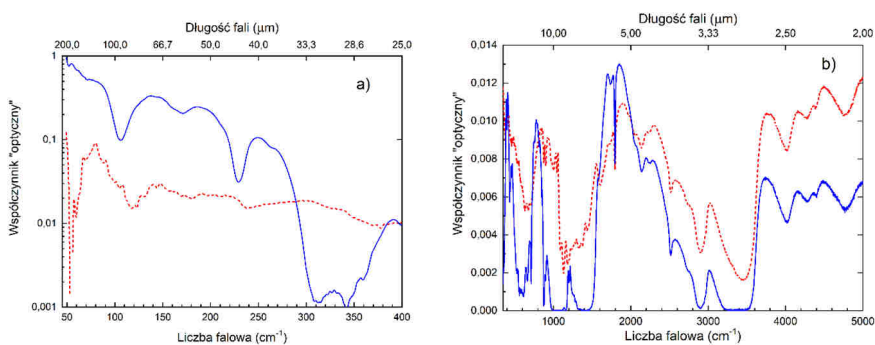
Ryc. 1. Porównanie transmisji papieru z badanego zeszytu z 2002 r. (linia przerywana) z transmisją papieru wyprodukowanego starą technologią (linia ciągła) w obszarze (a) teraherców i (b) średniej i bliskiej podczerwieni



Źródło: badania własne.

W celach porównawczych został także zmierzony współczynnik odbicia – rycina 2. Jak widać, współczynnik ten w badanym zakresie jest równie mały jak współczynnik transmisji. Mierzone odbicie od powierzchni papieru jest związane zarówno z odbiciem zwykłym, jak i odbiciem dyfuzyjnym i w związku z tym interpretacja rezultatów nie jest oczywista⁹. Pomiaru odbicia nie ułatwiają więc badań i w dalszej części ograniczono się do pomiarów współczynnika transmisji.

Ryc. 2. Porównanie wyników pomiaru transmisji (linia ciągła) z wynikami pomiaru odbicia (linia przerywana) papieru z badanych zeszytów obszarze (a) teraherców (FIR) oraz (b) średniej podczerwieni (MIR). *Uwaga:* na rysunku (a) skala pionowa jest skalą logarymiczną

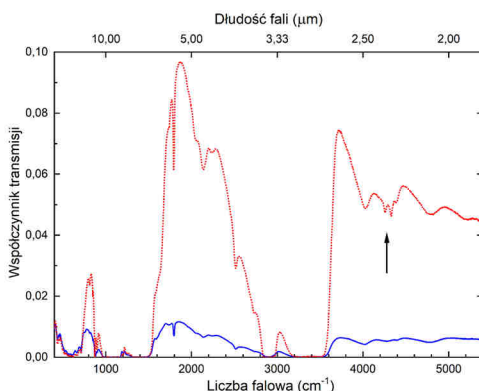


Źródło: badania własne.

⁹ Szczegółowy opis zastosowania techniki dyfuzyjnego odbicia zob. np. J. Zięba-Palus, *Nowa technika pomiarowa w fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni możliwości stosowania do celów kryminalistycznych*, „Z Zagadnień Kryminalistyki” 1989, z. XXII/XXIII, s. 66–73.

Papier jest strukturą amorficzną silnie rozpraszającą światło w badanych długościach fal i na wartości współczynników transmisji i odbicia właśnie to rozproszenie ma największy wpływ (poza pasmami absorpcyjnymi). Rozpraszanie można zmniejszyć, nasączając papier cieczą o współczynniku załamania bliskim współczynnikowi załamania celulozy. Metodę taką zastosowano już w historycznej pracy Smitha i Wise'a z 1967 r.¹⁰, ale również obecnie¹¹ rozważa się użycie różnych rozpuszczalników. W naszym przypadku papier nasączono olejem stosowanym w pompach próżniowych ze względu na niskie ciśnienia panujące w spektrometrze. Otrzymane w ten sposób widmo zostało porównane z widmem czystego papieru na rycinie 3. Widoczny jest co najmniej dziesięciokrotny wzrost współczynnika transmisji, ale z zachowaniem wszystkich struktur. Dodatkowa struktura w okolicy 4300 cm^{-1} jest związana z absorpcją przez cząsteczki związków występujących w oleju.

Ryc. 3. Porównanie transmisji papieru czystego (linia ciągła) z transmisją papieru nasączonego olejem (linia przerywana). Strzałką zaznaczono dodatkową, związaną z olejem strukturę absorpcyjną



Źródło: badania własne.

Przedstawiona metoda zwiększenia transmisji papieru zmienia jego właściwości, co w przypadku dowodów może być niewskazane i dlatego przedstawione w dalszej części wyniki zostały otrzymane dla czystego papieru.

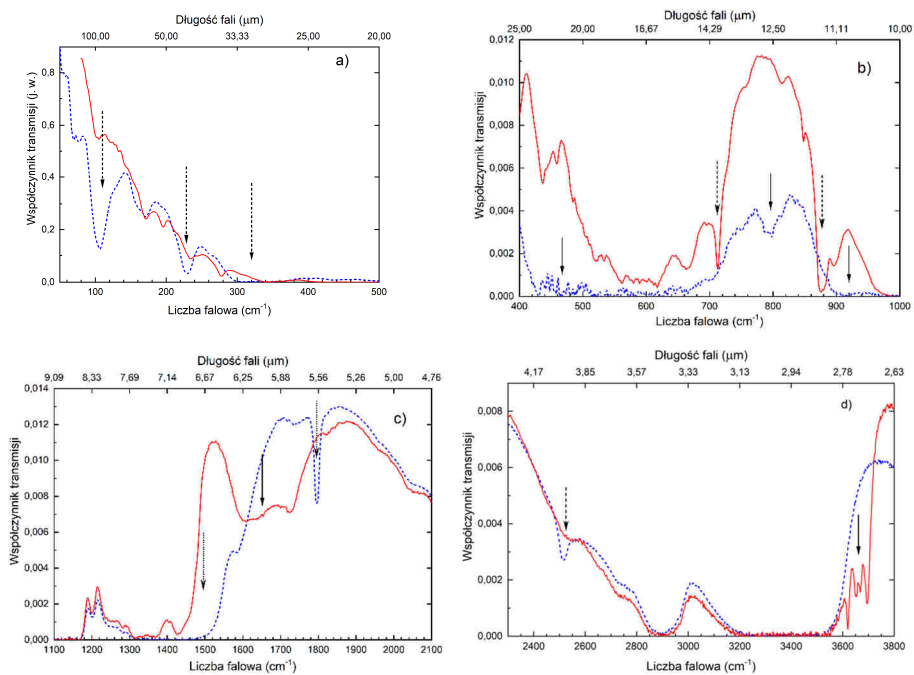
¹⁰ C.D. Smith, J.K. Wise, *Infrared spectrometric examination of paper. I*, op. cit.

¹¹ H.T. Sahin, M.B Arslan, *A study on physical and chemical properties of cellulose paper immersed in various solvent mixtures*, „International Journal of Molecular Sciences” 2008, t. 9, s. 78–88.

Omówienie wyników

W trakcie badań wykonano pomiary dla kilkudziesięciu próbek papieru pochodzących nie tylko z różnych produktów (różni producenci), lecz także z różnych miejsc kartek, gdyż wpływ warunków zewnętrznych jest różny na brzegach i w centrum kartek, w szczególności tych z zeszytów lub ryz (dostęp światła i innych czynników zewnętrznych). Na rycinie 4 przedstawiono przykładowe widma papieru „współczesnego” i papieru „z ubiegłego wieku” wykonanego starą technologią. Widać wyraźne różnice pomiędzy tymi widmami.

Ryc. 4. Widmo transmisji papieru z zeszytu z 2002 r. (linia przerywana) typowe dla papieru „współczesnego” porównane z widmem transmisji papieru z zeszytu z lat 70. ubiegłego wieku (linia ciągła) typowym dla papieru „starego”. Wybrane obszary spektralne: a) 50–500 cm^{-1} , b) 400–1000 cm^{-1} , c) 1100–2100 cm^{-1} , d) 2500–3800 cm^{-1} , dokładniej pokazują istotne różnice w widmach. Strzałkami ciągłymi zaznaczone zostały pasma absorpcyjne występujące tylko w widmach „starego” papieru, strzałkami przerywanymi zaś nowe pasma absorpcyjne



Źródło: badania własne.

Aby jasno przedstawić różnice spektralne obu grup papierów, na rycinie 4 pokazane zostały tylko obszary widmowe, w których występują takie zmiany

(ryciny 4a, 4b, 4c i 4d). W widmach transmisji przedstawionych na tych rycinach dominujące są cztery pasma absorpcyjne związane z wiązaniami w cząsteczkach celulozy. Za praktycznie najsilniejsze pasmo absorpcyjne centrowane w okolicy 3330 cm^{-1} odpowiadają drgania rozciągające (*stretching*) wiązania O–H, słabsze pasmo związane z drganiami rozciągającymi wiązania C–H występuje w okolicy 2900 cm^{-1} . Drgania zginające wiązania C–H mają mniejszą częstość i absorpcja przez nie wywołana odpowiada za pasmo centrowane w okolicy 1400 cm^{-1} . Pasma absorpcyjne w okolicy 1100 cm^{-1} związane jest z drganiami różnych wiązań C–O¹². Pasma w obszarach 980 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} i 1720 cm^{-1} pochodzą od zawartych w papierze substancji klejących¹³.

Jak widać z przedstawionych danych, w widmie „nowego” papieru nie występują pasma absorpcyjne w okolicy 460 cm^{-1} , 800 cm^{-1} i w obszarze $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (ryc. 4b). Znikają także pasma w obszarze około 1700 cm^{-1} (ryc. 4c) i obszarze $3600\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$ (ryc. 4d). Pasma w obszarze $3600\text{--}3720\text{ cm}^{-1}$ oraz $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ są typowe dla kaolinu¹⁴. Pojawiają się za to nowe pasma absorpcyjne w obszarach liczb falowych: 100 cm^{-1} , 230 cm^{-1} , ok. 330 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, 1800 cm^{-1} i 2500 cm^{-1} . Zmiany te są wyraźne, a więc łatwe do zaobserwowania nawet w nieco bardziej zaszumionych niż przedstawione widmach. Pojawianie się lub znikanie pasm absorpcyjnych związane jest ze zmianami związków chemicznych wykorzystywanych w produkcji papieru jako wypełniacze i kleje. Na przykład stosowany zamiast kaolinu węglan wapnia wykazuje¹⁵ linie absorpcyjne dla liczb falowych: 110 cm^{-1} , 228 cm^{-1} czy szerokie pasmo absorpcyjne od 319 do 360 cm^{-1} . Podsumowanie tego opisu zawarte jest w tabeli 1.

Tab. 1. Położenie charakterystycznych silnych pasm absorpcyjnych występujących tylko w „starym” lub tylko w „nowym” papierze

Stary papier	Nowy papier	Uwagi
	100 cm^{-1} , 230 cm^{-1} , 330 cm^{-1}	Ryc. 4a
460 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 920 cm^{-1}	710 cm^{-1} , 870 cm^{-1}	Ryc. 4b
1700 cm^{-1}	1450 cm^{-1} , 1800 cm^{-1}	Ryc. 4c
3600 cm^{-1} (cztery linie)	2500 cm^{-1}	Ryc. 4d

Źródło: badania własne.

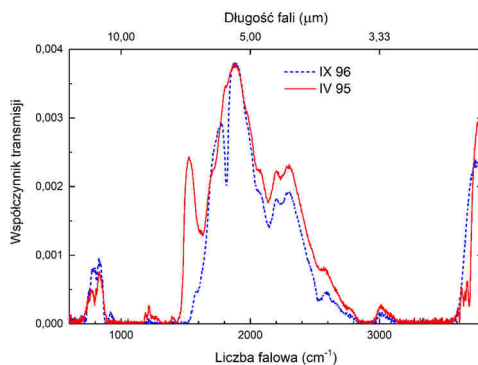
¹² D.F. Leclerc, T.P. Trung, op. cit.; A. Boulmogh, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, op. cit.

¹³ T.N. Brusentsova, R.E. Peale, D. Maukonen, G.E. Harlow, J.S. Boesenberg, D. Ebel, op. cit.

¹⁴ A. Boulmogh, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, op. cit.; R.L. Ledoux, J.L. White, op. cit.

¹⁵ W.B. White, op. cit.

Ryc. 5. Widma papieru wyprodukowanego w Warszawskich Zakładach Papierniczych (obecnie firma Konstans) w kwietniu 1995 i we wrześniu 1996 r.



Źródło: badania własne.

Aby ustalić przynajmniej rok, w którym przedstawione zmiany zaszyły, przeanalizowano widma papieru wykonanego w Warszawskich Zakładach Papierniczych (obecnie firma Konstans Sp. z o.o.) w latach 1994–1999. Widma przykładowych próbek papieru wyprodukowanego w tym okresie przedstawione są na rycinie 5. Nie ulega wątpliwości, że zmiana nastąpiła między 1995 i 1996 rokiem.

Wnioski

Spektroskopia w podczerwieni nie jest metodą pozwalającą dokładnie ustalić wiek papieru. W związku ze zmianami w procesie produkcji obserwuje się charakterystyczne i łatwo rozpoznawalne odmienności zarówno w widmach transmisyjnych, jak i odbiciowych papieru. Ponieważ zmiany produkcji u danego producenta następowały w ciągu krótkiego czasu, dla takiego papieru na podstawie badań spektroskopowych można ustalić graniczne ramy czasowe powstania danego materiału (powstał przed przeprowadzonymi zmianami technologicznymi – typowe „stare” widmo; lub powstał po zmianach – typowe „nowe” widmo). W pewnych przypadkach takie informacje mogą być niezwykle istotne dla celów dowodowych.

Wspomniane zmiany w procesie produkcji papieru zachodziły w Polsce w drugiej połowie lat 90. ubiegłego wieku. Zrezygnowano wówczas np. z białenia celulozy, ale nastąpiło również przejście na produkcję papieru metodą „bezkwasową”. Zmiana technologii wiązała się także ze zmianą materiałów wypełniających, a w szczególności substancji klejących. Zmiana ta nie doty-

czyła wszystkich papierni w tym samym czasie. Jeszcze w wyrobach z 2000 r. spotykany jest papier dający charakterystyczne widmo „starego papieru”. Trzeba zaznaczyć, że zmiany w produkcji w krajach takich jak USA czy kraje Europy Zachodniej zaszły w latach 80. XX wieku.

Przedstawione wyniki pokazują, że co prawda nie jesteśmy w stanie określić wieku papieru metodami spektroskopii, ale w pewnych okolicznościach da się wyznaczyć z większą dokładnością granicę daty jego wyprodukowania.

Innym problemem jest nakładanie się „nowych” linii absorpcyjnych z liniami absorpcyjnymi dla materiałów „wysokoenergetycznych” utrudniające ewentualną identyfikację substancji „zakazanych”. I tak pasma absorpcyjne węgla wapnia występujące w częstościach 3,3 THz (110 cm^{-1}) oraz 6,84 THz (228 cm^{-1}) praktycznie pokrywają się z pasmami absorpcyjnymi¹⁶ takich materiałów jak RDX, SEMTEX czy SX2, co istotnie może utrudniać ich wykrywanie w opakowaniach papierowych.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować firmie Konstans Sp. z o.o. za próbki papieru, a szczególnie pani H. Kostrzewie za owocną współpracę.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów transmisji i odbicia w zakresie widmowym podczerwieni i teraherców dla papierów wyprodukowanych pod koniec XX i na początku XXI wieku. Współczesne spektrometry fourierowskie pozwalają na wiarygodne pomiary współczynnika transmisji poniżej 0,01, a więc typowego dla papieru. Badania wykazały wpływ dokonywanych w latach 90. ubiegłego wieku zmian materiałów wykorzystywanych w produkcji papieru na wygląd widma. Daje to możliwość określenia granicy wieku badanego papieru. Często taka informacja jest wystarczająca dla celów dowodowych. Kilka „nowych” pasm absorpcyjnych występujących w obszarze teraherców może maskować pasma występujące np. dla materiałów wybuchowych, co utrudnia spektroskopowe wyszukiwanie takich materiałów w opakowaniach papierowych.

Słowa kluczowe: badania papieru, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia terahercowa, wiek papieru

¹⁶ W.H. Fan, A. Burnett, P.C. Upadhy, J. Cunningham, E.H. Linfield, A.G. Davies *Far-infrared spectroscopic characterization of explosives for security applications using broadband terahertz time-domain spectroscopy*, „Applied Spectroscopy” 2007, t. 61, s. 638–643.

Summary

The results of transmission and reflectivity measurements in the infrared and terahertz region for paper made at the end of XX century and the beginning of XXI are compared. Modern Fourier transform spectrometers allow for reliable transmission measurements below 0,01 typical for paper transmission. The changes in paper spectra due to the changes in production technology are clearly visible. These changes become worldwide in the middle of 90ties. This gives us the opportunity to establish the time limit of production time for investigated paper. Sometimes such information is valuable for evidentiary purposes. The absorption bands observed in terahertz transmission of "modern" paper may obscure the bands characteristic for dangerous chemicals like explosives making more difficult terahertz spectroscopic screening of paper packed items.

Keywords: paper investigation, infrared spectroscopy, terahertz spectroscopy, paper age

Bibliografia

- Boulmouk A., Berredjem Y., Guerfi K., Gheid A., *Kaolin from Djebel Debbagh Mine, Guelma, Algeria*, „Research Journal of Applied Sciences” 2007, t. 2.
- Brusentsova T.N., Peale R.E., Maukonen D., Harlow G.E., Boesenberg J.S., Ebel D., *Far infrared spectroscopy of carbonate minerals*, „American Mineralogist” 2010, t. 95.
- Fan W.H., Burnett A., Upadhy P.C., Cunningham J., Linfield E.H., Davies A.G., *Far-infrared spectroscopic characterization of explosives for security applications using broadband terahertz time-domain spectroscopy*, „Applied Spectroscopy” 2007, t. 61.
- Leclerc D.F., *Fourier-transform infrared spectroscopy in the pulp and paper industry*, w: R.A. Meyers (red.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, t. 10, Wiley, Chichester, UK, 2000.
- Leclerc D.F., Trung, T.P., *Vibrational spectroscopy in the pulp and paper industry*, w: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (red.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, t. 4, Wiley, Chichester, UK, 2002.
- Ledoux R.L., White J.L., *Infrared study of the OH groups in expanded kaolinite*, „Science” 1964, t. 143.
- Łojewska J., Miśkowiec P., Łojewski T., Proniewicz L.M., *Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach*, „Polymer Degradation and Stability” 2005, t. 88.
- Maréchal Y., Chanzy H., *The hydrogen bond network in β cellulose as observed by infrared spectrometry*, „Journal of Molecular Structure” 2000, t. 523.
- Proniewicz L.M., Paluszkiwicz C., Weselucha-Birczyńska A., Barański A., Dutka D., *FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper*, „Journal of Molecular Structure” 2002, t. 614.
- Proniewicz L.M., Paluszkiwicz C., Weselucha-Birczyńska A., Majcherczyk H., Barański A., Konieczna A., *FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose*, „Journal of Molecular Structure” 2001, t. 596.
- Sahin H.T., Arslan M.B., *A study on physical and chemical properties of cellulose paper immersed in various solvent mixtures*, „International Journal of Molecular Sciences” 2008, t. 9.

- Smith C.D., Wise J.K., *Infrared spectrometric examination of paper. I. Techniques and fiber composition*, „Analytical Chemistry” 1967, t. 39.
- Trafela T., Strlič M., Kolar J., Lichtblau D.A., Anders M., Pucko Mencigar D., Pihlar B., *Nondestructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation*, „Analytical Chemistry” 2007, t. 79.
- White W.B., *The carbonate minerals*, w: V.C. Farmer (red.), *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London 1974.
- Wise J.K., Smith C.D., *Infrared spectrometric examination of paper. II. Determination of urea-formaldehyde resin*, „Analytical Chemistry” 1967, t. 39.
- Zhbankov R.G., Firsov S.P., Buslov D.K., Nikonenko N.A., Marchewka M.K., Ratajczak H., *Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose*, „Journal of Molecular Structure” 2002, t. 614.
- Zięba-Palus J., *Nowa technika pomiarowa w fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni możliwości stosowania do celów kryminalistycznych*, „Z Zagadnień Kryminalistyki” 1989, z. XXII/XXIII.
- Zięba-Palus J., *Zastosowanie spektrometrii IR w badaniach papieru dla celów kryminalistycznych*, „Z Zagadnień Kryminalistyki” 1989, z. XXI/XXII.
- Zięba-Palus J., *Z badań nad wpływem starzenia się papieru na jego widmo w podczerwieni*, „Z Zagadnień Kryminalistyki” 1991, z. XXIV/XXV.