

Využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci inkoustů na českých bankovkách a jejich padělcích

Using of Raman spectroscopy for inks identification
on Czech money and their falsifications

Pavel Valášek

ABSTRAKT

Práce se zabývá zkoumáním použitých inkoustů na vybraných českých bankovkách a na jejich kopiích vytvořených pomocí běžně dostupných tiskáren. Metodou zkoumání je Ramanova spektroskopie. Jedná se o moderní a dynamicky se rozvíjející analytickou metodu, která v posledních letech nachází uplatnění v celé řadě vědeckých oborů. Mezi přední výhody Ramanovy spektroskopie patří nedestruktivnost vůči vzorku, bezkontaktní měření a poměrně malá časová náročnost v porovnání s jinými metodami. Cílem této práce je zhodnotit získaná data – Ramanova spektra, a také možnosti využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci falzifikátů bankovek.

Klíčová slova: Ramanova spektroskopie, bankovky, inkousty

OBSAH

ÚVOD	4
I TEORETICKÁ ČÁST	5
1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	5
1.1 FYZIKÁLNÍ PRINCIP.....	5
1.1.1 Rayleighův rozptyl.....	6
1.1.2 Ramanův rozptyl.....	6
1.2 VYUŽITÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	6
1.3 VÝHODY A NEVÝHODY RAMANOVY SPEKTROSKOPIE.....	6
1.4 RAMANOVO SPEKTRUM	6
2 ČESKÉ BANKOVKY	7
2.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI BANKOVEK	7
2.2 OCHRANNÉ PRVKY BANKOVEK.....	7
II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	8
3 MĚŘICÍ SOUSTAVA	8
4 VÝBĚR VZORKŮ	9
4.1.1 Naměřená data.....	10
4.2 NASKENOVANÉ KOPIE BODŮ	10
ZÁVĚR	12
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	12

ÚVOD

Jelikož v dnešní době existuje na trhu široká nabídka přístrojů pro analytickou činnost, je výběr správné analytické metody velice důležitý. Pokud si zvolíme správnou metodu, ušetří se nemalé finanční prostředky a čas, který ztratíme při práci.

Ramanova spektroskopie patří mezi dynamicky se rozvíjející analytické metody. Důvody proč se tato metoda tak rychle rozvíjí, jsou výhody, které z této metody plynou. Výhod má hned několik a to malá nebo vůbec žádná příprava zkoumaného vzorku bezkontaktní měření, rychlost měření a vzorek se při zkoumání nepoškozuje. Nutno však dodat, lze se setkat i s problémy, pokud vzorek silně fluorescencuje, jsou výsledky silně znehodnoceny, nebo úplně nepoužitelné.

Princip této metody objevili indičtí vědci v roce 1928, je pojmenována po jednom z jeho objevitelů siru C. V. Ramanovi (*1888, †1970). Raman přišel na to, že pokud vzorek ozáříme monochromatickým zdrojem světla o definované vlnové délce, tak vyzářená energie u některých fotonů se bude lišit od energie fotonů zdroje. Takto vyzářené fotony jsou stejně charakteristické pro každou látku, jako papilární znaky na prstech u člověka.

Tato práce je zaměřena na možnost využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci inkoustů na vybraných českých bankovkách. Jelikož padělky se objevují stále v oběhu bankovek, je naprosto nezbytné mít metody pro jejich jednoznačnou identifikaci. Téma tohoto výzkumu se mi zdálo velice atraktivní a potenciál využití metody v praxi taky není nemožné.

V rámci mé výzkumné činnosti jsem se zaměřil na dva hlavní cíle:

- 1) Možnost naměření spekter vybraných českých bankovek
- 2) Srovnání spekter originálů od jejich kopií
- 3) Určit další směr výzkumu

I TEORETICKÁ ČÁST

1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

1.1 Fyzikální princip

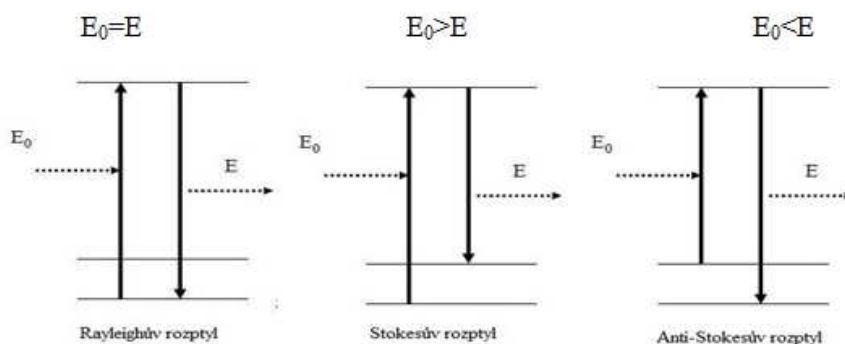
Ramanova spektroskopie je založena na tzv. Ramanově jevu, nepružném rozptylu monochromatického světla na materiálech. Rozptyl světla je jeden ze základních fyzikálních jevů. Při dopadu fotonu na atom dochází k excitaci atomu na vyšší energetickou hladinu. V tomto stavu atom dlouho nevydrží a po krátké době svévolně vyzáří dodanou energii zpět do prostoru a vrací se do základního stavu. Takto vyzářená energie se může a také nemusí rovnat dodané energii- podle toho dochází k pružnému nebo nepružnému rozptylu. energii fotonu lze vyjádřit vztahem

$$E = hf = h \cdot \frac{c}{\lambda},$$

kde E je energie fotonu, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla a λ je vlnová délka. Pokud se při interakci vyzáří foton o stejné energii, dojde k tzv. Rayleighovu rozptylu, pokud je energie pozměněná, dochází k Stokesovu rozptylu resp. anti - Stokesovu rozptylu, jak je znázorněno na obrázku 1.[3]

Co se děje při dopadu fotonu:

- většina záření projde
- část fotonů se absorbuje
- řádově 10^{-4} fotonů se elasticky rozptýlí (Rayleighův rozptyl)
- řádově 10^{-8} fotonů je neelasticky rozptýleno a interaguje se vzorkem (Stokesovy a antistokesovy linie) - tohoto rozptylu využívá Ramanova spektroskopie [2]



Obrázek 1 Možné rozptyly světla

1.1.1 Rayleighův rozptyl

U většiny fotonů dopadajících na vzorek dochází k pružnému rozptylu. Energie vyzářeného fotonu se rovná energii fotonu dopadlého na atom. Tento pružný rozptyl světla nenese žádnou analytickou hodnotu a pro Ramanovu spektroskopii nemá žádné využití. Je potřeba jej z rozptýleného záření odfiltrovat.

1.1.2 Ramanův rozptyl

Nepružně rozptýlené fotony nesou analytické informace o atomech a molekulách a jsou pro tuto metodu podstatné.

Stokesův a anti – Stokesův rozptyl

U Stokesova rozptylu má vyzářený foton menší energii, než která byla atomu dodána. U anti – Stokesova rozptylu je tomu naopak. Oproti Anti - Stokesovu rozptylu je Stokesův rozptyl intenzivnější, z toho důvodu se při měření soustředíme na tento rozptyl. [2]

1.2 Využití Ramanovy spektroskopie

Rozsah použití metody je velice široké a nevztahuje se jen na jeden vědní obor. Můžeme s ní setkat v chemických oborech, forenzních vědách, kriminologii, materiálových vědách polovodičovém průmyslu, medicíně, umění a dalších oborech.

1.3 Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie

Jako každá analytická metoda i tato nese své klady i zápory. Je však důležité, aby klady metody přesahovaly zápory.

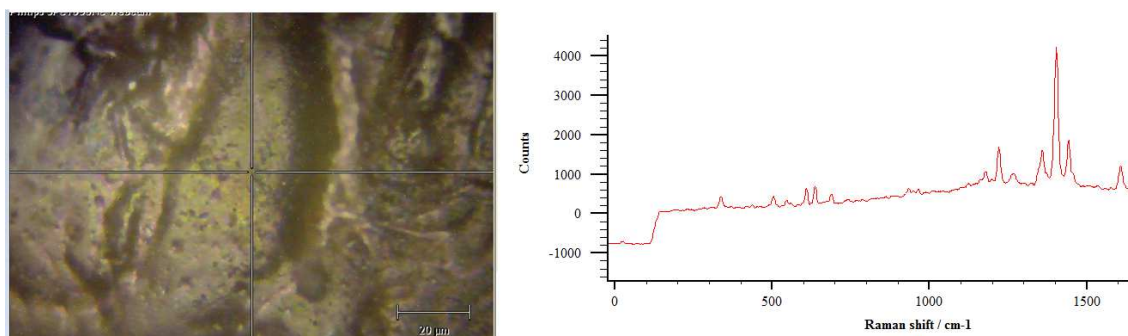
Klady: Nedestruktivní vůči vzorku, bezkontaktní metoda, relativně rychlá metoda s ohledem na jiné metody, malá nebo velmi malá potřeba přípravy vzorku, aplikovatelná na látky všech skupenství.

Zápory: Fluorescence vzorků, možnost poškození citlivých vzorků výkonným laserem.

1.4 Ramanovo spektrum

Naměřená data jsou zpracována pomocí softwaru, který je zobrazí ve tvaru Ramanových spekter tj. závislosti Ramanových posuvů (vlnočtů) na intenzitě signálu. Tato spektra jsou charakteristická pro každou látku. Intenzita linií je závislá na nastavení podmínek měření

a koncentraci dané látky. Ukázka Ramanova spektra inkoustu na bankovce 200 Kč je na obr. 2



Obrázek 2 Vlevo: mikroskopický záběr vzorku bankovky.

Vpravo: naměřené spektrum

2 ČESKÉ BANKOVKY

2.1 Základní vlastnosti bankovek

Bankovky jsou univerzální platidlo pro získání zboží a služeb. Většina států světa má vlastní národní měnu. Česká Republika není výjimkou, o Českou měnu se stará Česká Národní banka zodpovědná za stahování starých peněz a vydávání nových. Za tisk nových bankovek odpovídá Česká národní tiskárna cenin. K dnešnímu dni je v oběhu 6 druhů mincí a 6 druhů bankovek. [3]

2.2 Ochranné prvky bankovek

Aby nedocházelo k neoprávněnému obohacení zločinců vytvářením padělků bankovek, musí se bankovky chránit bezpečnostními prvky. Na každé bankovce jich je hned několik. Základem je bezpečnostní papír s fluorescenčními vlákny (3), vodoznak (1), okénkový proužek s mikrotextem (2), soutisková značka (4), skrytý obrazec (5), proměnlivá barva (6), iridiscentní pruh (7) a mikrotext (8). [3]



Obrázek 3 Umístění ochranných prvků

U málo propracovaných bankovek postačí kontrola bezpečnostních prvků, ale u takzvaných superbankovek je rozeznání podstatně těžší. V takových případech musí být použity speciální postupy pro odhalení falza. Ramanova spektroskopie nám v tomto směru nabízí mnoho výhod, bankovku nijak nepoškodíme při zkoumání, měření jsou proveditelná v krátkém čase a spektra inkoustů bankovek se nedají zaměnit s jinými inkousty, i pokud by měli stejný odstín. Problém by byl při stejném chemickém složení, ale tyto informace o bankovkách jsou pečlivě chráněny. [3]

II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3 MĚŘICÍ SOUSTAVA

Měření byla provedena na spektrometru InVia Basis od firmy Renishaw. Přístroj je vybavený argonovým zeleným iontovým laserem s vlnovou délkou 514 nm a maximálním výstupním výkonem 20 mW a NIR diodovým laserem s vlnovou délkou 875 nm a maximálním výstupním výkonem 300 mW. Konfokální mikroskop Leica (včetně videokamery pro přenesení obrazu do počítače) s objektivy umožňujícími 5x, 20x a 50x násobné zvětšení je připojen ke spektrometru. Díky tomu stačí jen velmi malá množství vzorku (v rádech mikrometrů). Ke zpracování a vyhodnocení získaných spekter byl použit software WiRE 3.0. Schéma přístroje je na následujícím obrázku 3.



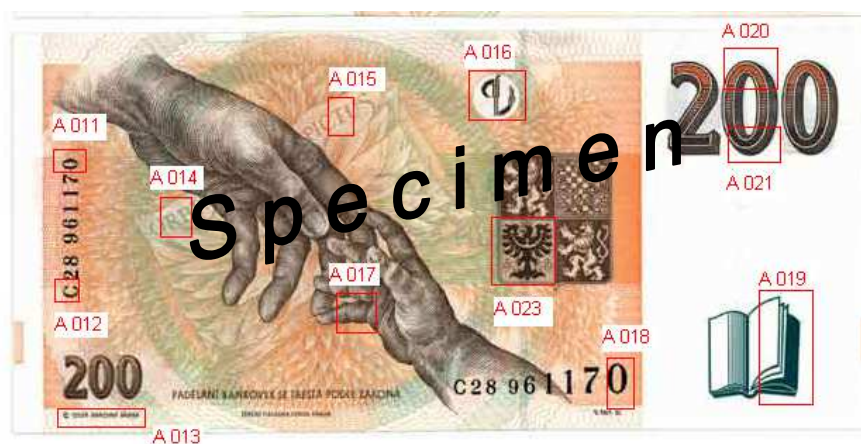
Obrázek 4 Schéma spektrometru InVia Basis

4 VÝBĚR VZORKŮ

Pro zkoumání byla vybrána bankovka v nominální hodnotě 200 Kč. Důvodem pro výběr byla dobře čitelná Ramanova spektra a dostupnost vzorku. Na líci a rubu bankovky byly vybrány body (viz obrázek 5) a ty následně proměřeny pomocí Ramanovy spektroskopie.

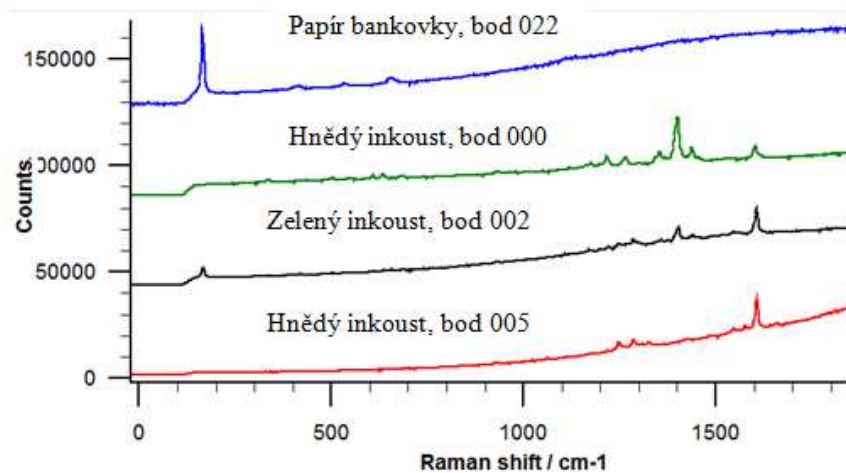


Obrázek 5 Zkoumané body na líci bankovky 200 Kč

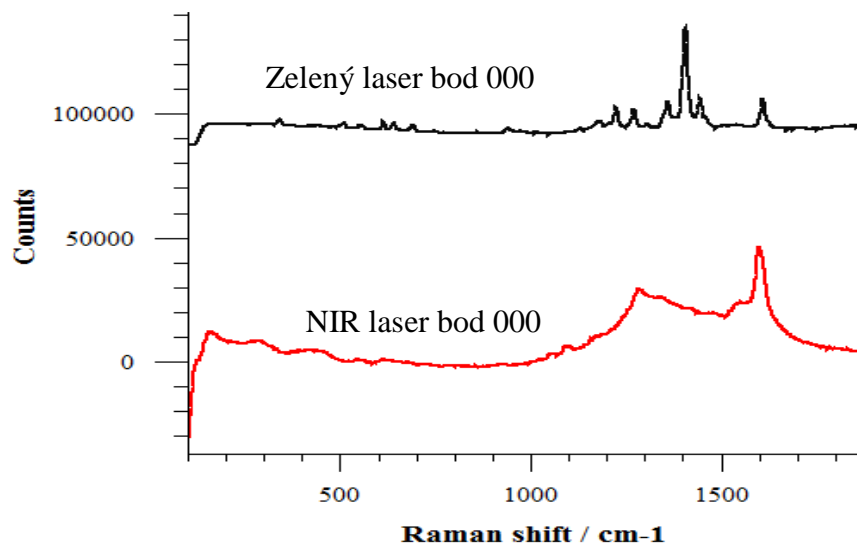


Obrázek 6 Zkoumané body na rubu bankovky 200 Kč

4.1.1 Naměřená data



Obrázek 7 Ukázka spekter zelený laser, originál bankovky 200 Kč



Obrázek 8 Srovnání spektra bodu pomocí zeleného a NIR laseru

Použití metody na originál bankovky se jeví jako účinné, spektra nejsou znehodnocena luminiscencí a píky jsou dobře čitelné všechna naměřená data. Použitím dalšího typu laseru, může být další krok k ověření pravosti a zvýšení účinnosti této metody identifikace.

4.2 Naskenované kopie bodů

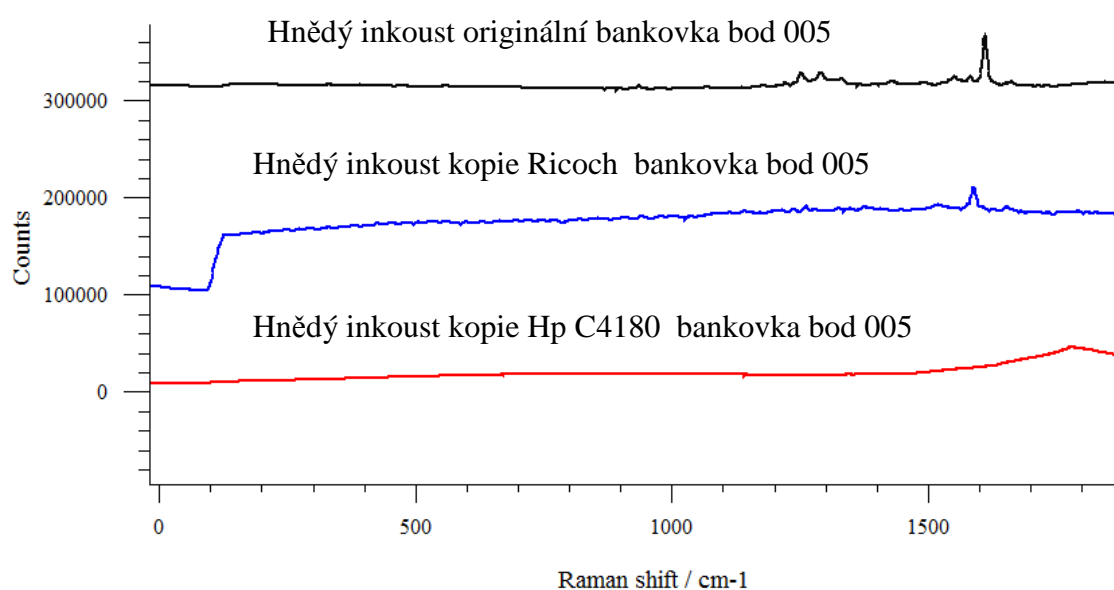
Po prozkoumání originálu bankovky byly vytvořeny kopie bodů, pomocí laserové kopírky Ricoh a kopírky HP C4180. V tabulce je znázorněno, jak se měření dařilo.

Bankovka 200 Kč							
Body měření	Originál bankovky	Kopie Ricoch	Kopie Hp C4180	Body měření	Originál bankovky	Kopie Ricoch	Kopie Hp C4180
001	✓	F	F	012	✓	✓	F
002	✓	F	F	013	✓	F	F
003	✓	F	F	014	F	F	F
004	✓	F	F	015	✓	F	F
005	✓	✓	✓	016	✓	F	F
006	✓	F	F	017	✓	F	F
007	✓	F	F	018	✓	F	F
008	✓	F	F	019	✓	✓	F
009	✓	F	F	020	✓	F	F
010	✓	F	F	021	✓	F	F
011	✓	F	F	022	✓	✓	✓

Tabulka 1 Srovnání měřených spekter bankovky 200Kč

F= fluorescence, spektrum se nezdařilo změřit

✓= spektrum bylo změřeno



Obrázek 9 Ukázka spekter inkoustů bankovek originálu a 2 kopií na bodu 005

Jak je patrné z tabulky 1 u neoriginálních vzorků se objevila při měření silná fluorescence znemožňující změřit spektra. Z obrázku 8 je také vidět diametrálně rozdílná Ramanova spektra změřená na stejných bodech bankovek. Díky těmto poznatkům usuzuji, že tato metoda se zdá proti těmto druhům kopii účinná.

ZÁVĚR

Měření bylo prováděno na všech českých bankovkách za pomoci laseru z viditelného a blízké infračervené oblasti. Každá bankovka obsahuje několik druhů inkoustů, všechny byly proměřeny a zaevidovány. Na základě naměřených spekter byla vytvořena spektrální databáze, kterou lze použít pro ověření pravosti bankovek. Databáze bude průběžně doplňována o další spektra. Ze získaných poznatků lze vyvodit, že tato metoda je použitelná pro identifikaci originálů i padělků bankovek. Je otázkou, zda by tato metoda uspěla při použití na kvalitnějších padělcích, jelikož přístup k těmto padělkům je velice omezený a vytváření vlastních je trestné. Další výzkum v této oblasti plánuji v následujícím roce v rámci mé diplomové práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Cojeco* [online]. 14.3.2000, 8.9.2005 [cit. 2012-23-04]. Luminiscence. Dostupné z WWW: <www.cojeco.cz>.
- [2] COLTHUP, N., B., DALY, L., H., WIBERLEY, S., E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, c1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X
- [3] ČNB: *Bankovky a mince* [online]. © 2003-2012 [cit. 2012-04-14]. Dostupné z: <http://www.cnb.cz/cs/platidla/>