


# Identifikace inkoustů s využitím Ramanovy spektroskopie

Using Raman spectroscopy for inks identification

Pavel Valášek

---

Bakalářská práce  
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky  
akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel VALÁŠEK**  
Osobní číslo: **A09609**  
Studijní program: **B 3902 Inženýrská informatika**  
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**

Téma práce: **Identifikace inkoustů s využitím Ramanovy spektroskopie**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou a aplikačními možnostmi Ramanovy spektroskopie.
2. Experimentálně analyzujte běžně dostupné inkousty do psacích potřeb.
3. Zhodnoťte získané výsledky s ohledem na možnou identifikaci inkoustů.
4. Ověřte použitelnost Ramanovy spektroskopie pro orientační odhad stáří psaného textu.
5. Analyzujte inkousty použité na vybraných českých bankovkách.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. SCHMITT, M. a J. POPP. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman Spectroscopy*. 37(1-3), 20-28. ISSN: 1097-4555.
2. HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
3. PITT, G.D., D.N. BATCHELDER, R. BENNETT, R.W. BORMETT, I.P. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*. 152(6). ISSN 1350-2344.
4. COLTHUP, Norman B, Lawrence H DALY a Stephen E WIBERLEY. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, c1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X.
5. VAŠKOVÁ, H., VALÁŠEK, P. Využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci látek a bezpečnostní účely. In: *Bezpečnostní technologie, Systémy a Management 2011*. Zlín: UTB ve Zlíně, 2011. ISBN: 978-80-7454-111-7.
6. IRUG Spectral database. Infrared and Raman Users Group. [online databáze]. 2002. [cit. 2012-1-20]. Dostupné z <http://www.irug.org/default.asp>

Vedoucí bakalářské práce:

**Mgr. Hana Vašková**

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání bakalářské práce:

**24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**25. května 2012**

Ve Zlíně dne 24. února 2012



L.S.

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.

*děkan*

doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.

*ředitel ústavu*

## ABSTRAKT

Ramanova spektroskopie patří mezi analytické metody, které se v posledních letech využívají stále častěji a nachází uplatnění v celé řadě vědeckých oborů, včetně forenzních věd. Mezi přední výhody Ramanovy spektroskopie patří nedestruktivnost vůči vzorku, bezkontaktní měření a poměrně malá časová náročnost v porovnání s jinými metodami. Tato práce se zabývá zkoumáním inkoustů používaných v běžně dostupných kuličkových perech, na vybraných českých bankovkách a na napodobeninách těchto bankovek. Pomocí naměřených Ramanových spekter uvedených vzorků je prokázána využitelnost této metody pro identifikaci různých druhů inkoustů. Taktéž se Ramanova spektroskopie jeví jako potenciální metoda pro rozlišení pravosti bankovek.

Klíčová slova: Ramanova spektroskopie, Ramanova spektra, inkousty, identifikace, bankovky

## ABSTRACT

Raman spectroscopy is one of the analytical methods which are more commonly used in recent years and which are used in a wide range of scientific disciplines, including forensic sciences. Non-destruction to the sample, non-contact measurement and rather short time-consuming in comparison with other methods belong to the major advantages of Raman spectroscopy. This bachelor's thesis is concerned with research of inks which are used in currently available ballpoint pens and which are also used on chosen Czech banknotes and imitations of these banknotes. The applicability of this method for identifying different types of inks is approved by using the measured Raman's spectra of these samples. Furthermore, the Raman spectroscopy appears as a potential method to distinguish the authenticity of banknotes.

Keywords: Raman spectroscopy, Raman spectra, inks, identification, paper-money

### Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat celé své rodině a blízkým, kteří mě po celou dobu mého studia podporovali a pomáhali.

Dále bych chtěl velmi poděkovat Mgr. Haně Vaškové za odborné vedení a za její cenné rady a doporučení, které mi dopomohly ke zdárnému dokončení této práce.

**Prohlašuji, že**

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské 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 bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské 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 bakalářskou 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 – bakalářskou 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 bakalářské 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 bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské 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 bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské 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 SVĚTLO.....</b>	<b>11</b>
1.1 SPEKTRA ELEKTROMAGNETICKÝCH VLN .....	11
1.2 LASER .....	13
1.2.1 Fungování laserů .....	13
1.2.2 Rozdělení Laserů.....	15
<b>2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....</b>	<b>17</b>
2.1 ROZPTYL SVĚTLA .....	17
2.1.1 Rayleighův rozptyl.....	18
2.1.2 Ramanův rozptyl .....	18
2.2 VÝHODY A NEVÝHODY RAMANOVY SPEKTROSKOPIE.....	19
2.2.1 Výhody Ramanovy spektroskopie .....	19
2.2.2 Nevýhody ramanovy spektroskopie.....	20
2.3 VYUŽITÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE .....	21
2.4 RAMANOVO SPEKTRUM .....	23
<b>3 INKOUSTY.....</b>	<b>25</b>
3.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI INKOUSTŮ.....	25
3.2 HLAVNÍ SLOŽKY INKOUSTU .....	25
3.2.1 Pojivo: .....	25
3.2.2 Konzervační prostředek: .....	26
3.2.3 Barvosná složka: .....	26
<b>4 BANKOVKY .....</b>	<b>28</b>
4.1 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI BANKOVEK .....	28
4.2 OCHRANNÉ PRVKY BANKOVEK.....	28
4.3 TISK BANKOVEK.....	30
4.4 PADĚLÁNÍ BANKOVEK .....	31
4.4.1 Padělaná bankovka.....	31
4.4.2 Rozdělení padělků podle kvality výroby.....	31
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>33</b>
<b>5 MĚŘICÍ SOUSTAVA.....</b>	<b>34</b>
<b>6 SBĚR VZORKŮ - INKOUSTŮ .....</b>	<b>35</b>
6.1 POSTUP MĚŘENÍ INKOUSTŮ.....	35
6.2 SELEKCE VZORKŮ.....	35
6.3 ZNAČENÍ VZORKŮ .....	36
Způsoby uskladnění vzorků.....	36
<b>7 ZMĚNY INKOUSTŮ STÁRNUTÍM .....</b>	<b>37</b>
7.1 REKLAMNÍ PROPISKA RENISHAW VZOREK 14 .....	37
7.1.1 Sada 14D – uschováno na světle.....	37
7.1.2 Porovnání stárnutí podle uschování, vzorek 14 inkoust zn. Renishaw .....	38

7.2	PERO TORNÁDO VZOREK 15 .....	38
7.3	ZHODNOCENÍ STÁRNUTÍ INKOUSTŮ .....	39
<b>8</b>	<b>IDENTIFIKACE INKOUSTŮ .....</b>	<b>40</b>
8.1	INKOUST ZNAČKY SOKATO VZOREK 10 .....	40
8.2	INKOUST ZNAČKY KOH-I-NOOR 4442 MODRÁ VZOREK 11 .....	40
8.3	INKOUST ZNAČKY KOH-I-NOOR 4444 MODRÁ VZOREK 12 .....	41
8.4	INKOUST ZNAČKY KOH-I-NOOR 4442 ČERNÁ VZOREK 13 .....	41
8.5	REKLAMNÍ PROPISKA RENISHAW VZOREK 14 .....	42
8.6	SROVNÁNÍ VŠECH SPEKTER .....	42
8.7	ZHODNOCENÍ VŠECH SPEKTER .....	43
8.8	SROVNÁNÍ S MĚŘENÍM JINÝCH VĚDECKÝCH PRACÍ .....	43
8.9	CHROMATOGRAFIE .....	44
<b>9</b>	<b>ANALÝZA VYBRANÝCH ČESKÝCH BANKOVEK .....</b>	<b>45</b>
9.1	VÝBĚR VZORKŮ BANKOVEK .....	45
9.1.1	Ramanova spektra .....	46
9.2	NAPODOBENINY BANKOVEK MĚŘENÉ LASEREM Z VIDITELNÉ OBLASTI .....	48
9.3	NAPODOBENINY BANKOVEK MĚŘENO NIR LASEREM .....	50
9.4	ZHODNOCENÍ ROZEZNÁNÍ NAPODOBENIN BANKOVEK .....	52
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>53</b>
	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>54</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>55</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>58</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>62</b>



## ÚVOD

V současné době je k dispozici velké množství analytických technik, které jsou využívány při výzkumu v různých vědních oblastech. Mezi tyto metody se řadí i Ramanova spektroskopie, která se v poslední době používá v mnoha vědeckých oborech stále častěji. V dnešní době, kdy čas a peníze hrají velkou roli ve všem, co známe, je výběr správného postupu nebo vytvoření nového postupu důležitým prvkem. Postupy musí zároveň splňovat požadavky investorů i požadavky vědeckých pracovníků.

Tato práce se zaměřuje na zkoumání inkoustů pomocí Ramanovy spektroskopie, která patří mezi bezkontaktní a nedestruktivní metody. Princip metody byl teoreticky předpovězen již v roce 1923 Adolfem Smekalem a později, v roce 1928, byla poprvé pozorována indickými vědci. Jedním z objevitelů této metody byl sir Chandrasekhara Venkata Raman (\*1888 - †1970) a po tomto vědci je metoda pojmenována. Ramanův jev, na němž je Ramanova spektroskopie založena, se řadí mezi metody vibrační spektroskopie. Ramanova spektroskopie přímo zkoumá nepružný rozptyl světla. Raman zjistil, že pokud látku ozáří světlem, dnes se již využívá monochromatické světlo, pak malé množství vyzářených fotonů bude mít odlišnou vlnovou délku od vlnové délky zdroje budících fotonů. Za tento objev a další práci v oblasti optiky získal C. V. Raman v roce 1930 Nobelovu cenu za fyziku.

K výběru oblasti výzkumné činnosti mě vedlo hned několik motivů. Dostupnost metody na fakultě, kterou navštěvuji, a také její výhody, jako jsou nedestruktivnost a relativní časová nenáročnost měření. Metoda je nedestruktivní a díky tomu není potřeba vytvářet stále nové vzorky, stačí původní vzorky. Cílem mého výzkumu je ověřit další možnosti využití této metody, a to především pro obor bezpečnostních aplikací, z důvodu zaměření mého studia na bezpečnostní technologie.

V rámci mé výzkumné činnosti jsem se soustředil na tyto cíle:

- 1) Pokusit se identifikovat běžně používané inkousty. Tedy zjistit, zda je možné je pomocí Ramanovy spektroskopie rozlišit.
- 2) Naměřit spektra inkoustů použitých na vybraných českých bankovkách a zhodnotit jejich rozdíly.
- 3) Zjistit, jestli lze využít Ramanovu spektroskopii pro odhad stáří inkoustů, tj. nalézt určité změny ve spektrech inkoustů v závislosti na jejich stáří.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 SVĚTLO

Světlo, které vydává Slunce, je nepostradatelné k životu na naší planetě. Slunce uctívaly již první lidské kultury a byla mu přisuzována božská moc. V mytologii znázorňuje Slunce bůh, kterého odlišně pojmenovávaly různé kultury. Například v Egyptě boha Slunce nazývali Ra a v Řecku naopak Hélios. Jak se ale společnost vyvíjela, tak začal člověk více poznávat zákonitosti kolem sebe a začalo ustupovat mystično. Tak začaly vznikat první vědní obory, zabývající se různými projevy přírody. Co se týče světla, tak se ho člověk naučil využívat už v pravěku, avšak samotnou fyzikální podstatu světla pochopil až na přelomu 19. a 20. století. Zjistilo se, že světlo je v podstatě elektromagnetická vlna. Zásahu na tom měli zejména I. Newton, J. C. Maxwell, A. Einstein, M. Planck, H. Herz a další. Díky těmto osobnostem máme dnes k dispozici kvantovou teorii, s jejíž pomocí jsme schopni vysvětlit mnoho fyzikálních jevů. Na světlo tedy můžeme pohlížet jako na proud fotonů, nebo jako na elektromagnetické vlnění a využívat ho i na jiné aplikace. [1],[2]

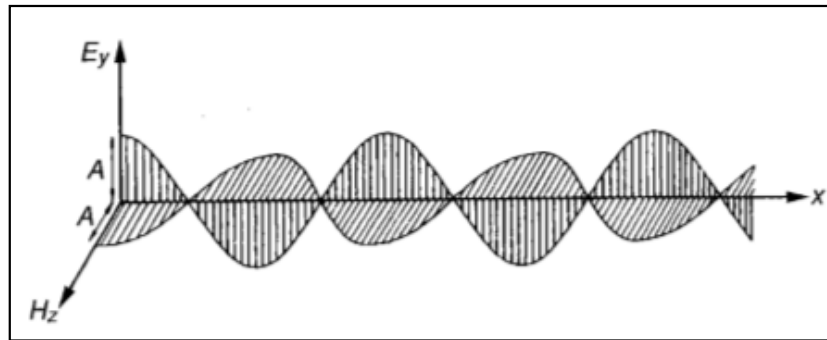
V následujícím textu budou používány následující veličiny a konstanty, které jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1 Vybrané základní veličiny elektromagnetického záření [3]

Veličina	Značka	Hodnota a jednotka
Rychlost světla	$c$	$2\,997\,924\,580\text{ ms}^{-1}$
Planckova konstanta	$h$	$6.626\,068\,76 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$
Vlnová délka	$\lambda$	1 m
Vlnočet	$\bar{\nu}$	$1\text{ cm}^{-1}$
Energie	$E$	eV

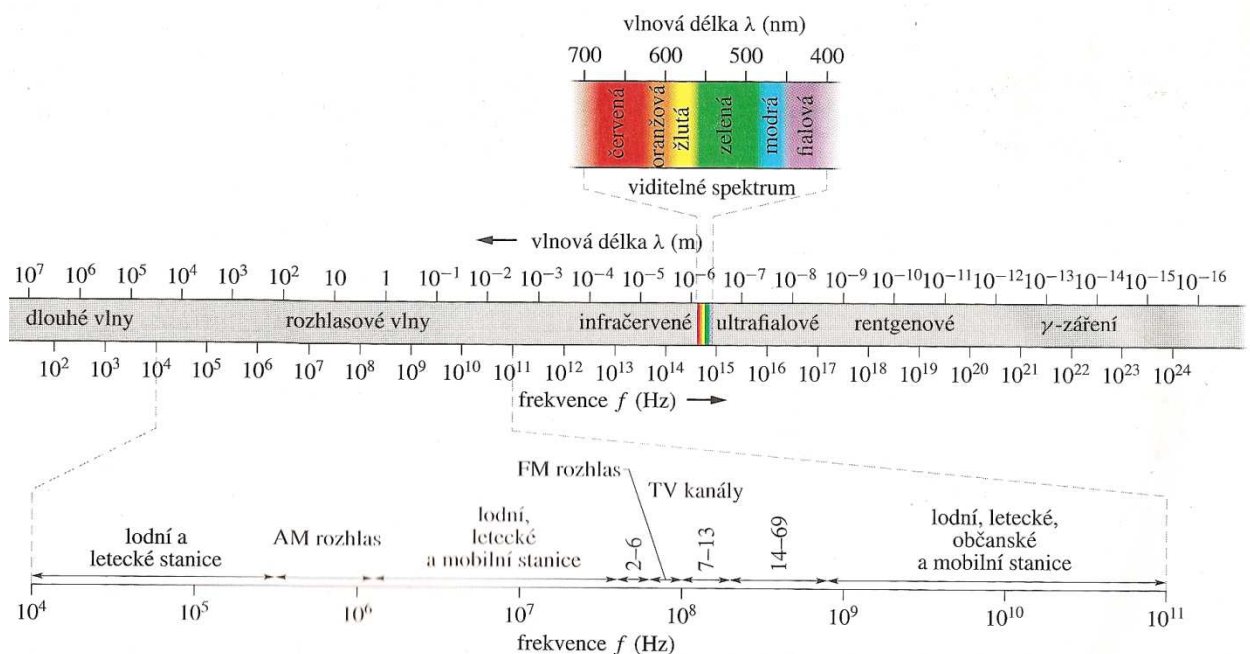
### 1.1 Spektra elektromagnetických vln

Elektromagnetické vlny se šíří v hmotném i nehmotném prostředí, ve vakuu dosahují své maximální rychlosti, která je nazývána rychlostí světla. El-mag. vlna se skládá ze dvou složek, z magnetické a elektrické, které mají sinusový průběh. Tyto dvě složky jsou vůči sobě navzájem kolmé, jak je znázorněno na obr. 1, a jsou také kolmé na směr šíření.



Obrázek 1 Elektromagnetická vlna [3]

Člověk se el-mag. vlny naučil vytvářet a využívat k různým účelům. V obrázku 2 je uvedeno celé spektrum elektromagnetických vln. Vlny větších vlnových délek  $10^8$  m až po  $10^{-6}$  m se používají ke komunikaci, radiolokaci, k ohřevu potravin apod. Vlny s velmi krátkými vlnovými délkami řádově od  $10^{-7}$  m až po  $10^{-16}$  m se využívají v medicíně k ozařování nádorů, k diagnostice nebo k opalování. Mezi těmito dvěma skupinami leží úzká, jen cca 400 nm široká, oblast pro člověka viditelného světla o vlnových délkách přibližně od 380 nm do 760 nm. V rámci oblasti viditelného světla vnímají lidé vlnění o různých vlnových délkách v podobě různých barevných vjemů. [1], [2], [4]



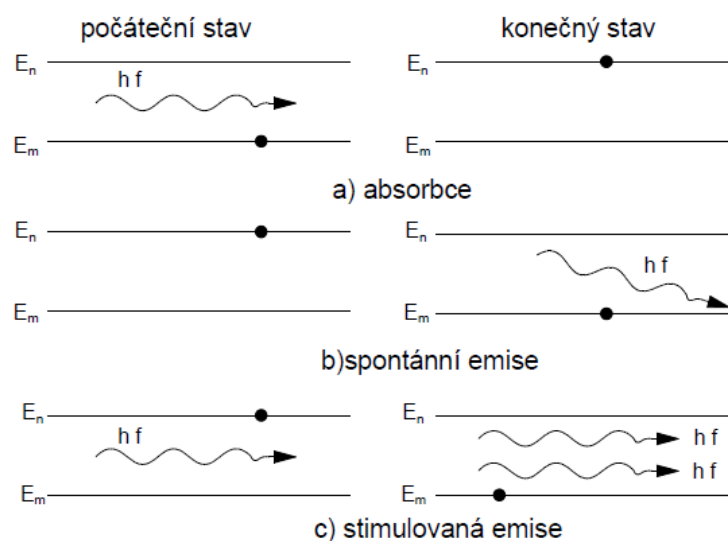
Obrázek 2 Spektrum elektromagnetických vln [1]

## 1.2 Laser

Jedná se o člověkem vytvořený zdroj elektromagnetického záření s vlastnostmi, se kterými se v přírodě nesetkáme. Jako První vytvořil laser Američan Theodore Maiman, bylo to v roce 1960 a jednalo se o rubínový laser. Název zkratky je odvozen z angličtiny **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation, což v překladu znamená zesílení světla stimulovanou emisí záření. Paprsek laseru má velice specifické vlastnosti, pro něž je využíván v mnoha přístrojích. Abychom mohli mluvit o zdroji zařízení jako o laseru, tak musí toto zařízení vytvářet paprsek pouze o jedné vlnové délce. Takový paprsek se nazývá monochromatický. Dále paprsek musí být koherentní, to znamená, že vlny elektromagnetického záření tvořené fotony kmitají ve stejném směru se stejnou frekvencí a fází. Poslední vlastnost je mála divergentnost neboli malá rozbíhavost paprsku.[4]

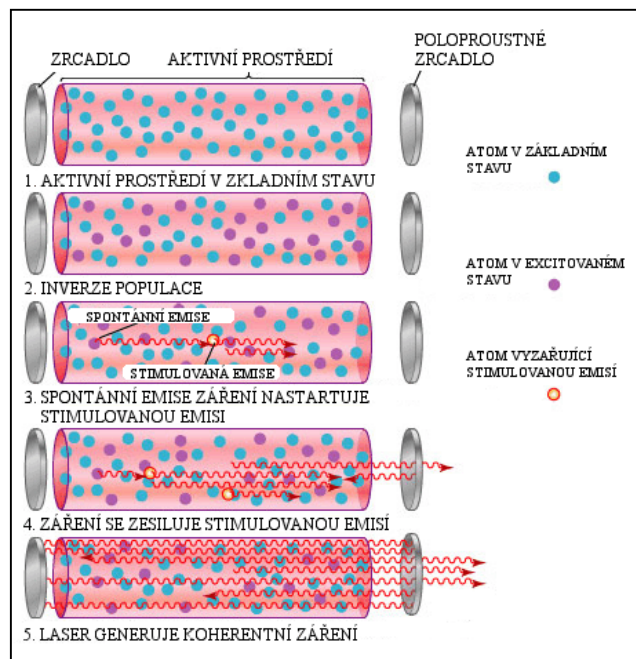
### 1.2.1 Fungování laserů

Principem vytvoření laserového paprsku je řízená emise fotonů. V přírodě se absorbování a vyzařování fotonů zakládá na stejných fyzikálních zákonech jako u laserů, s tím rozdílem, že v přírodě k tomu dochází zcela nahodile. Aby foton excitoval atom, musí foton přenášet energii rovnu rozdílu energetických hladin, mezi kterými atom může přecházet. Při stimulované emisi nastane stav, kdy se foton přiblíží k již excitovanému atomu a tento atom vyzáří foton o stejné fázi, frekvenci a vlnové délce jako foton, který vyzáření vyvolal. Dochází ke stimulované emisi. Pro vytvoření laserového paprsku je toto zásadní fakt.



Obrázek 3 Možné interakce fotonů s atomy [4]

Pro vytvoření většího svazku musíme docílit stimulované emise v mnohem větším měřítku než jen u pár atomů. Z toho důvodu musíme mít aktivní prostředí, v němž dochází ke stimulované emisi. Aktivní prostředí je takové prostředí složené jen z jednoho druhu látky z důvodu, aby všechny fotony měly stejné vlastnosti. U prvního laseru se jednalo o tyčinku syntetického rubínu, dnes aktivní prostředí může být plyn i kapalina. Dále se musí docílit inverze populace, to znamená, že v aktivním prostředí musí být více excitovaných atomů než atomů v nižším nebo základním stavu. Toho docílíme buzením laseru, to znamená dodáním energie intenzivním osvětlením, elektrickým výbojem, chemickou reakcí apod. V takovém nerovnovázném stavu prostředí dojde k lavinovému efektu, kdy po každé stimulované emisi se počet stejných fotonů zdvojnásobí. Pro zvýšení počtu fotonů se též používá rezonátor. Trubice se dvěma zrcadly na koncích aktivního prostředí v požadovaném směru záření. Jedno ze zrcadel je polopropustné a při dostatečném počtu fotonů umožní průchod paprsku ven z aktivního prostředí. [4]



Obrázek 4 Fungování laseru[5]

### 1.2.2 Rozdělení Laserů

Lasery se dají dělit podle mnoha kritérií: vlnové délky, použitého aktivního prostředí, kontinuálnosti záření, způsobu buzení aktivního prostředí apod.

Tabulka 2 Rozdělení laserů podle doby trvání pulzu [6]

Typ laseru	Průměrný výkon	Frekvence pulsů	Špičkový výkon
Kontinuální	1 mW – 100 kW	0 Hz – 1 kHz	1 mW – 100 kW
Pulzní ns (5 – 500 ns)	100 mW – 1 kW	1 Hz – 100 kHz	1 kW – 1 GW
Pulzní ps/fs (100 fs – 100 ps)	10 mW – 10 W	1 kHz – 10 GHz	10 W – 10 MW

Tabulka 3 Rozdělení laserů podle aktivního prostředí [6]

Typ laseru	Aktivní prostředí	Vlnová délka	Spektrální oblast	Příklady použití
<b>Plynové</b>				
Argonový laser	Ar	488 nm, 514 nm	modrá, zelená	oftalmologie, spektroskopie
He-Ne laser	He, Ne	543 nm, 633 nm	zelená, červená	zaměřování polohy
Jodový laser	I	342 nm, 612 nm, 1315 nm	UV, viditelné, IR	věda
CO <sub>2</sub> laser	CO <sub>2</sub>	10,6 μm	IR	sváření, řezání, stomatologie,
Excimerové lasery	ArF, KrCl, KrF, XeCl,	193 - 351 nm	UV	oftalmologie, laserová ablace,
<b>Barvivové</b>				
Kumarin C30 laser	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	504 nm	zelená	oftalmologie, chirurgie

<b>Pevnolátkové</b>				
Nd:YAG laser	$Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$	1064,1 nm	IR	chirurgie, strojírenství, spektroskopie
Titan-safírový laser	Ti, $Al_2O_3$	690 - 1000 nm	červená, IR	spektroskopie,
<b>Polovodičové</b>				
GaAs laser	GaAs	650 nm, 840 nm	červená, IR	ukazovátka, laserová tiskárna
AlGaInP laser	AlGaInP	650 nm	červená	přehrávače DVD



## 2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Ramanova spektroskopie je moderní analytická metoda založená na tzv. Ramanově jevu – nepružném rozptylu světla. Společně s infračervenou spektroskopií, též označovanou IR spektroskopií, spadá do oblasti tzv. vibrační spektroskopie.



Obrázek 5 C. V. Raman  
(\*1888 - †1970) [7]

### 2.1 Rozptyl světla

Rozptyl světla na atomech a molekulách je důležitým fyzikálním jevem. Pokud je pomocí fotonů dodána energie atomu, dochází k tzv. excitaci atomu. V excitovaném stavu se atom nachází jen velmi krátkou dobu. Získaná energie je proto následně vyzářena v podobě fotonu. Při vyzářování dochází k pružnému nebo nepružnému rozptylu obr. 6. Při pružném rozptylu nedochází k žádné změně energie, tj. energie dopadajícího fotonu je rovna energii vyzářeného fotonu. Při nepružném rozptylu se energie fotonů liší, liší se tedy i jejich vlnová délka, resp. frekvence, podle následující rovnice:

Výpočet frekvence fotonu:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Výpočet energie fotonu:

$$E = hf \quad (2)$$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

Kde  $E$  je energie fotonu,  $h$  Planckova konstanta,  $c$  rychlost světla a  $\lambda$  vlnová délka. Právě změny energií fotonů jsou charakteristické pro různé vazby atomů a v molekulách. [3],[8]

V rámci Ramanovy spektroskopie se setkáváme s následujícími pojmy:

- Rayleighův rozptyl,
- Ramanův rozptyl (Stokesův a Anti-Stokesův rozptyl).

### 2.1.1 Rayleighův rozptyl

Jedná se o pružný rozptyl fotonů, který nastává u většiny fotonů interagujících s atomy. Dochází k excitaci atomu fotonem a při vyzáření má foton stejnou energii. Tento foton nenese žádnou analytickou informaci a tím je pro nás nepodstatný. Je potřeba jej z analyzovaného rozptýleného záření odfiltrovat. [3],[8]

### 2.1.2 Ramanův rozptyl

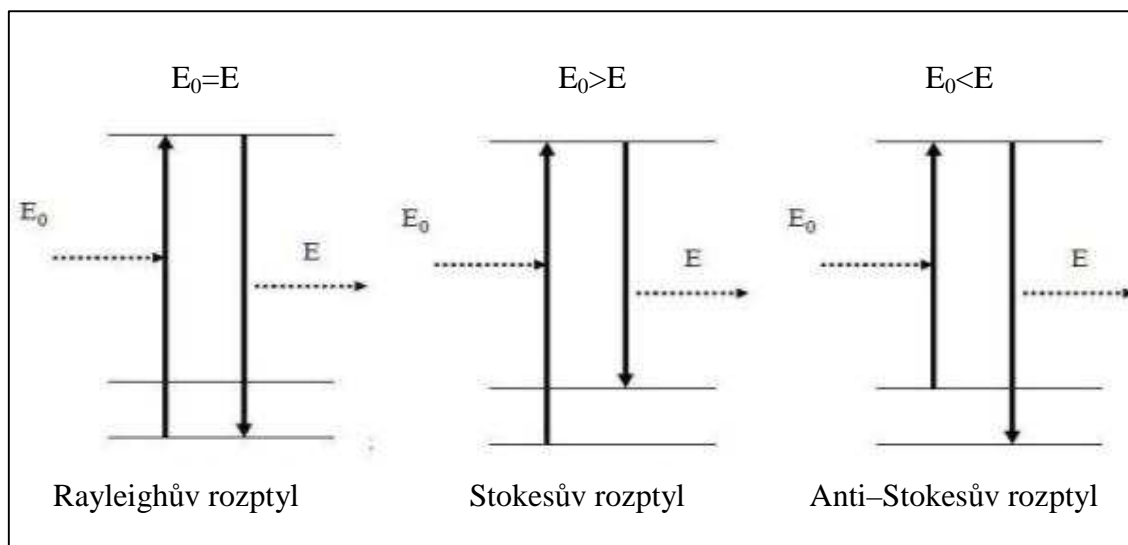
Nepružně rozptýlené fotony nesou analytické informace o atomech a molekulách a jsou pro tuto metodu podstatné. Oproti Rayleighovu rozptylu je Ramanův rozptyl mnohonásobně slabší, z toho důvodu je složitější ho zachytit. Při nepružném rozptylu mohou nastat dvě různé situace:

**Stokesův rozptyl** - dochází k excitaci molekuly fotonem a při vyzáření má foton nižší energii než foton, který excitoval atom. Tento foton nese charakteristickou informaci a tím je pro nás důležitý.

**Anti-Stokesův rozptyl** - dochází k excitaci molekuly fotonem a při následném vyzáření má foton vyšší energii. Tento foton nese charakteristickou informaci, ale jeho využití je malé, jde totiž o slabší efekt. Anti-stokesovy linie jsou souměrné s výraznějšími liniemi Stokesova rozptylu, a tudíž se zaměřujeme na Stokesův rozptyl. [3], [8]

Při dopadu záření na vzorek:

- 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



Obrázek 6 Možnosti rozptylu světla[8]

## 2.2 Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie

Díky svým nesporným výhodám si Ramanova spektroskopie stále více upevňuje svou pozici na poli analýzy materiálů. To potvrzuje i pan Černohorský ve svém článku *Využití Ramanovy spektroskopie při testech shody ve farmaceutickém průmyslu a při detekci padělků léčiv*[9]. Podle jeho názorů může být použití Ramanovy spektroskopie výhodnější než doposud používané metody. V oboru farmacie nejvíce konkuruje IR spektroskopii, jakožto nástroji kontroly kvality a detekce padělků.

### 2.2.1 Výhody Ramanovy spektroskopie

- Aplikovatelnost na látky všeho skupenství.
- Měření organických a anorganických vzorků.
- Jedinečná spektra pro každou látku.
- Potřeba k měření jen velmi malého vzorku – to platí pro Ramanovu mikroskopii, tedy pouze, pokud je ke spektroskopu připojen mikroskop.
- Nedestruktivnost vůči vzorku.
- Bezkontaktní měření, možnost měření přes transparentní a semitransparentní polymerní obaly nebo sklo.
- Rychlost měření, již v několika sekundách lze získat Ramanova spektra.
- Žádná příprava vzorku.
- Voda neovlivňuje Ramanova spektra, lze ji využít jako rozpouštědlo.
- Pomocí optických vláken lze provádět na větší vzdálenosti.

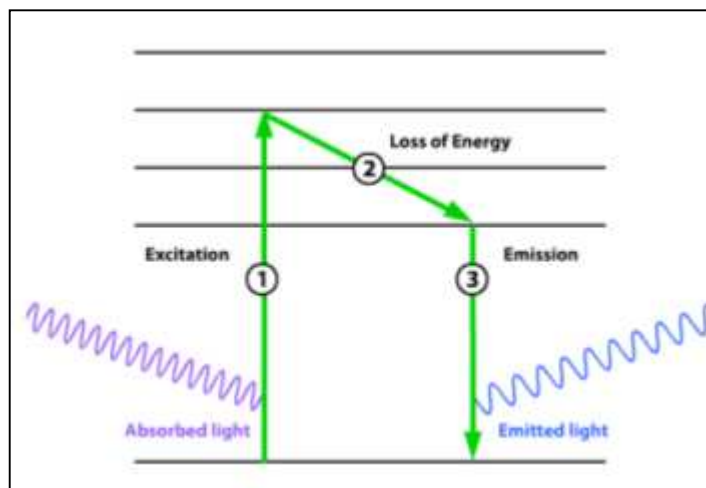
- Lepší využitelnost Ramanovy spektroskopie na anorganické látky než IR spektroskopie. [9], [10]

### 2.2.2 Nevýhody ramanovy spektroskopie

- Velice slabý jev, nutnost použití velice citlivého měřicího zařízení.
- Nelze použít na měření některých kovů a slitin.
- Možné tepelné poškození citlivějších vzorků při nastavení velkého výkonu laseru.
- Velkým problémem může být fluorescence, která, jakožto silnější kvantový jev, může překrýt Ramanovo spektrum.[10]

### Fluorescence

Základní princip vzniku fluorescence je následující: Pokud dodáme látce energii v podobě elektromagnetického záření respektive světla, dochází k vyzáření světla o rozdílné vlnové délce, než je dodávané. Stejně tak jako u Ramanova jevu tak i po přerušení dodávané energie tento jev zaniká. Fluorescence spadá do tzv. luminiscenčních jevů, kam se dále řadí fosforescence a zpožděná fluorescence. Fluorescence se sice využívá ve fluorescenční spektroskopii, ale v Ramanově spektroskopii tento jev způsobuje překrytí slabších Ramanových spekter a tudíž nejsme schopni získat potřebná spektra.[11]



Obrázek 7 Průběh fluorescence [12]

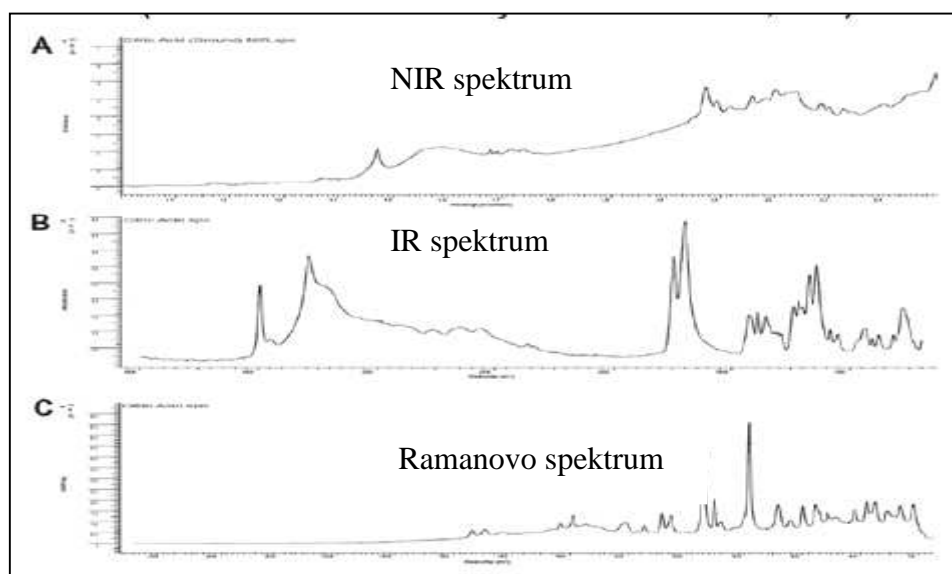
Na potlačení nebo úplnou eliminaci fluorescence můžeme použít několik metod:

- Vhodné nastavení parametrů měření. Pomocí softwaru Wire 3.0 jsme schopni nastavit hned několik parametrů měření: výkon laseru, doba působení laseru na vzorek a počet akumulací měření.[13]
- Volba laseru  
Pokud použijeme laser s nižší energií fotonů (tj. posun excitační vlnové délky k IR oblasti), snížíme pravděpodobnost vzniku fluorescence.
- Photo-bleaching. Způsob oslabení fluorescence vystavením dlouhodobému intenzivnímu záření světla, v našem případě laseru, za účelem vyčerpání fluorescenčního záření. [14]

### 2.3 Využití Ramanovy spektroskopie

- **Farmaceutický průmysl**

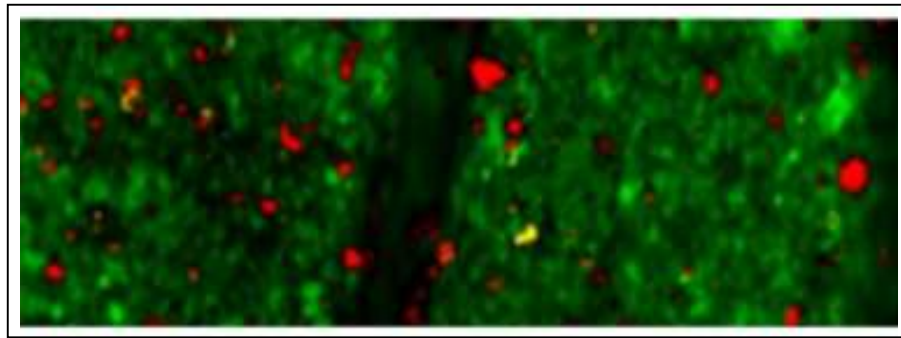
Využívá se ke kontrole kvality výroby, k zjištění shody nebo identifikaci padělků léčiv. Dříve používané metody IR spektroskopie a NIR spektroskopie se v dnešní době stávají příliš zdlouhavé a náročné. Obě tyto metody vyžadují vzorkování testované látky a nelze s nimi měřit přes transparentní a semitransparentní obalové materiály. U Ramanovy spektroskopie tyto překážky odpadají, tudíž je možné tyto přístroje přímo využít při vstupu materiálů do výroby a bez porušení originálních obalů.[9]



Obrázek 8 Porovnání spekter kyseliny citrónové různými metodami spektroskopie NIR, IR a Ramanovy spektroskopie[9]

- **Forenzní vědy**

V oboru forenzní analýzy se Ramanova spektroskopie též úspěšně používá. Hlavní směr využití je v identifikaci neznámých látek. Kriminalisté totiž potřebují pro úspěšné vyřešení případu přesné a jednoznačné důkazy. Ramanova spektroskopie nám je může poskytnout a navíc vzorek zůstane nepoškozen pro případné další zkoumání. Díky svým vlastnostem si Ramanova spektroskopie stále více získává nezastupitelné místo ve forenzních vědách. [10]



Obrázek 9 Ukázka Ramanovy mapy,  
kontaminace tablety extáze [10]

Další aplikace bych uvedl už jen heslovitě, jelikož využití Ramanovy spektroskopie je velice široké.

- **Nanotechnologie**

- Například určení průměru uhlíkových nanotrubek.

- **Biologické a biomedicínské aplikace**

- Identifikace prekancerózních, kancerózních a normálních buněk, laicky řečeno hledání možných ložisek rakovinového bujení. Dále pro zjištění metabolických bílkovinných změn struktur u buněk organismu.

- **Výzkum polovodičů**

- Kontrola kvality výroby při miniaturizaci nanosoučástek.

- **Aplikace v umění a v renovaci památek**

- Zlepšení kvality technik restaurování a navrácení původního vzhledu a zkoumání degradace uměleckých děl.

- **Gemologie, geologie a mineralogie**

- Gemologie je vědní obor geologie zabývající se drahokamy a polodrahokamy o jejich původu a vlastnostech za účelem jejich ocenění. Ramanova

spektroskopie pomáhá odhalit uměle zvýšení jejich kvality, například změny barvy pomocí tepelného zpracování. [10]

## 2.4 Ramanovo spektrum

Získaná Ramanova spektra jsou záznamem Ramanova rozptylu v závislosti na vlnové délce záření. Data jsou znázorněna pomocí softwaru do přehledného grafu. Poloha jednotlivých pásů ve spektru je charakteristická pro každou látku, slouží tedy k její identifikaci. Intenzita těchto pásů je úměrná koncentraci dané složky ve vzorku.

Na osu x grafu Ramanova spektra je vynášen Raman shift (Ramanův posuv), rozdíl vlnočtů od budícího záření, zachyceného rozptýleného záření. Vlnočť  $\bar{\nu}$  (počet vln na cm) je praktičtější jednotka při práci s elektromagnetickým zářením o vlnových délkách, se kterými souvisí Ramanovo spektrum.

Vztah pro výpočet vlnočtu:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

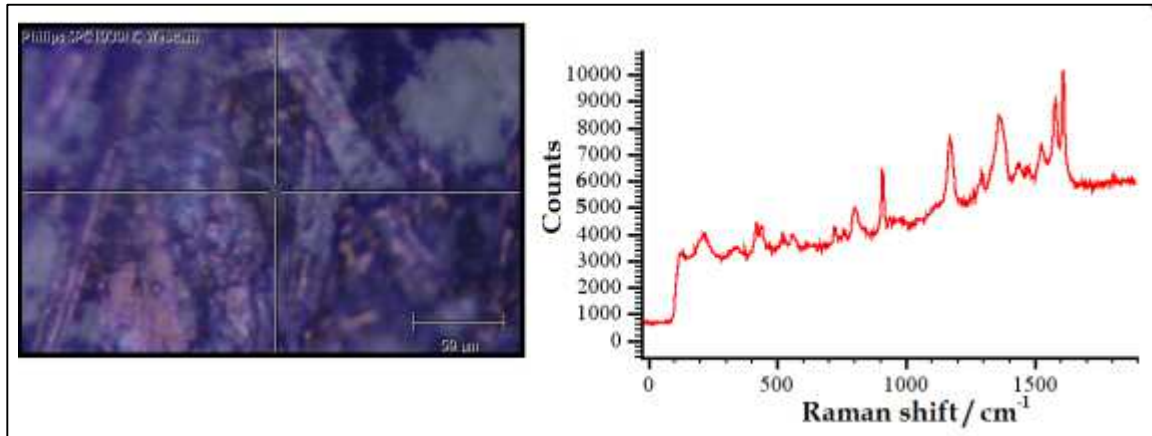
Oproti vlnové délce  $\lambda$  (délka vlny v cm) nám vlnočť poskytuje stejné informace, ale velikost čísla je řádově výhodnější než vlnová délka záření jak je vidět v tabulce 4.

Tabulka 4 Srovnání jednotek vlnové délky vlnočtu a frekvence. [8]

Oblast el-mag. záření	$\lambda$ (cm)	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (Hz)
<b>Ultrafialové</b>			
vzdálené	$1 \cdot 10^{-6}$ do $2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^6$ do 50 000	$3 \cdot 10^{16}$ do $1,5 \cdot 10^{15}$
blízké	$2 \cdot 10^{-5}$ do $3,8 \cdot 10^{-5}$	50 000 do 26 300	$1,5 \cdot 10^{15}$ do $7,9 \cdot 10^{14}$
Viditelné	$3,8 \cdot 10^{-5}$ do $7,8 \cdot 10^{-5}$	26 300 do 12 800	$7,9 \cdot 10^{14}$ do $3,8 \cdot 10^{14}$
<b>Infračervené</b>			
blízké	$7,8 \cdot 10^{-5}$ do $2,5 \cdot 10^{-4}$	12 800 do 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ do $1,2 \cdot 10^{14}$
střední	$2,5 \cdot 10^{-4}$ do $5 \cdot 10^{-3}$	4000 do 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ do $3 \cdot 10^{12}$
vzdálené	$5 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-1}$	200 do 10	$6 \cdot 10^{12}$ do $3 \cdot 10^{11}$
Mikrovlny	$1 \cdot 10^{-1}$ do $1 \cdot 10^2$	10 do 0,01	$1 \cdot 10^{12}$ do $3 \cdot 10^8$

Na osu y grafu Ramanova spektra je vynášena intenzita záření jednotlivých rozdílů vlnočtů, někdy též označena jako Counts, uvedená v a. u. – arbitrary units. Po spojení jednotlivých bodů vzniká spojitá křivka Ramanovo spektrum. [8]

Příklad změřeného spektra zkoumaného vzorku inkoustu i s fotografií pořízenou díky kameře připojené k mikroskopu je na obrázku 10.



Obrázek 10 Ramanovo spektrum inkoustu (Raman shift: rozdíl vlnočtů absorbovaného a rozptýleného záření, Counts: množství ramanovsky aktivních fotonů)



## 3 INKOUSTY

### 3.1 Základní vlastnosti inkoustů

Inkoust je základním spotřebním materiálem pro každého z nás. Je to barevná látka, pomocí níž zaznamenáváme informace na popisový materiál. Hlavní nároky na inkousty jsou barevnost a jeho trvanlivost.

### 3.2 Hlavní složky inkoustu

Konkrétní složení inkoustů je u všech výrobců výrobním tajemstvím, a proto jejich chemické a množství složení je firemním know-how, které si pečlivě chrání. Udává se, že například u firmy Hewlett-Packard zná množství a chemické složení vyráběných inkoustů pouze asi 20 zaměstnanců na celém světě. Z toho důvodu je lze popsat jen obecně. [18] Mezi hlavní složky inkoustů patří:

- Pojivo
- Konzervační látky
- Barvosné látky

#### 3.2.1 Pojivo:

Zajišťuje dobrou přilnavost k papíru a soudržnost barvosné složky.[15]

- **Filmotvorné látky:**

Zajišťuje přilnutí s povrchem a po zaschnutí vytvořit nelepivý film.

- **Aditiva:**

Upravují vlastnosti inkoustu podle potřeb výrobce. Zabraňují například zanášení aplikačních částí nebo zlepšují povrchové a smáčecí vlastnosti.

- **Rozpouštědlo:**

Jeho účel je udržet složky inkoustu v kapalném stavu. Podle použitého rozpouštědla lze inkousty dělit na vodou ředitelné inkousty a ředitelové inkousty.

Vodou ředitelné inkousty jsou ekologičtější, v dnešní době více propagované, ale mají jisté nedostatky. Pomaleji schnou a u savých materiálů se mohou díky tomu více rozpíjet. Při usychání avšak nevyklučují žádné toxické látky.

Ředitelové inkousty rychle schnou díky těkavé povaze rozpouštědla, ale výpary jsou toxické a tím méně ekologické, při použití se setkáváme s jistým omezením. Využívají se k tomuto účelu například alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky (toluen, xylen, trimethyl benzeny), alkoholy, estery, ketony a jiné. [15],[16],[17]

### 3.2.2 Konzervační prostředek:

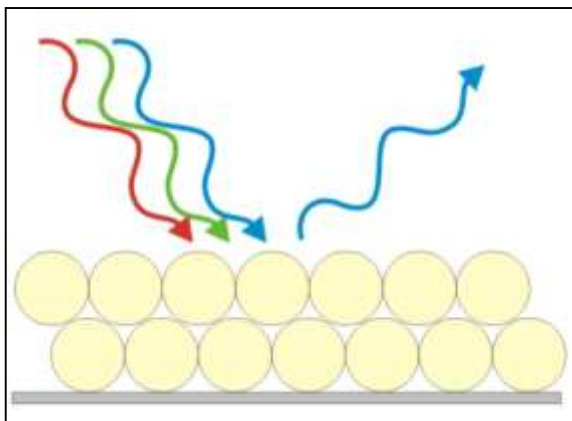
Potlačuje zárodky a bakterie, které by v inkoustu mohly vznikat. To se týká hlavně organických inkoustů.[16]

### 3.2.3 Barvonosná složka:

Barevná složka zajišťuje optickou část vlastností inkoustu. V celkovém objemu zastává něco kolem 10% až 30%. Může být vytvořena pomocí pigmentu, barviva, nebo jejich kombinací tzv. pigmentované inkousty.[15],[16]

- **Inkousty na bázi pigmentů**

Pigmenty jsou barevné ve vodě a mnoha organických rozpouštědlech nerozpustné sloučeniny, které se používají do různých materiálů pro vylepšení barevného odstínu. Barevnost látek je určena absorpcí, a odrazem záření ve viditelné části spektra.



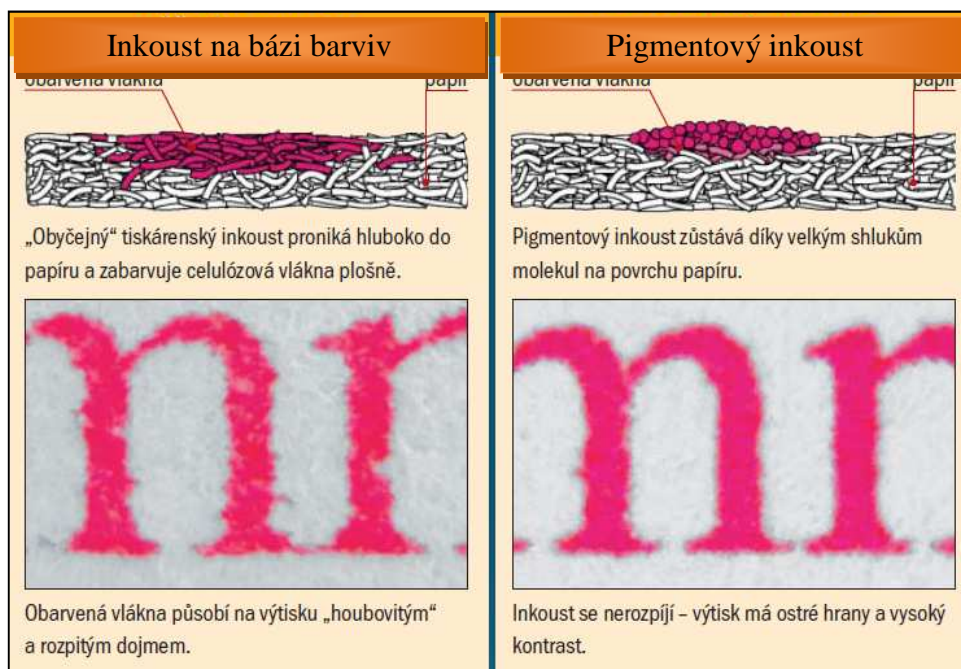
Obrázek 11 Absorbce a odraz záření [17]

Při aplikaci na povrch podkladů se většinou volí porézní materiály, protože nejsou schopny se tak dobře vpíjet do podkladu kvůli velikosti pigmentů. Při aplikaci na nesprávně upravený povrch mohou vytvářet rušivé artefakty. Použití těchto inkoustů se velice hodí na archivaci a to hlavně kvůli trvanlivosti barev.

Používají se jak přírodní anorganické pigmenty tak i chemicky vyrobené. Organické pigmenty se vyrábí jak z těl rostlin, tak i živočichů. Za zmínku stojí mořenová červeň (z kořene mořeny barvířské), purpur (z plže *Hexaplex trunculus*) nebo karmín (z červce „mšice“ rodu *Dactylopius*). Chemicky vytvářené pigmenty jsou většinou deriváty složitějších chemických organických sloučenin, jakož to chinonu, antrachinonu, xanthenu, ftalokyaninu a tiazolu. Do přírodních anorganických pigmentů spadá křída, sádrovec nebo grafit. Do uměle vytvořených pigmentů patří litopon (bílý pigment), zinková běloba apod. [15],[17]

- **Inkousty na bázi barviv**

Barviva jsou silně barevné organické sloučeniny, které mohou dostatečně intenzivně a trvale vybarvit různé substráty, jako papír, textilie, kůži apod. Takovéto látky selektivně pohlcují určitou oblast dopadajícího světla, takže odražené nebo prošlé světlo se jeví jako barevné. Oproti pigmentům nemají sice takovou barevnou stálost, ale lze jimi vytvořit širokou škálu odstínů. Azobarviva patří mezi nejrozšířenější skupinu organických barviv. [18]



Obrázek 12 Ukázka aplikovaných inkoustů  
na bázi barviv a pigmentu[16]

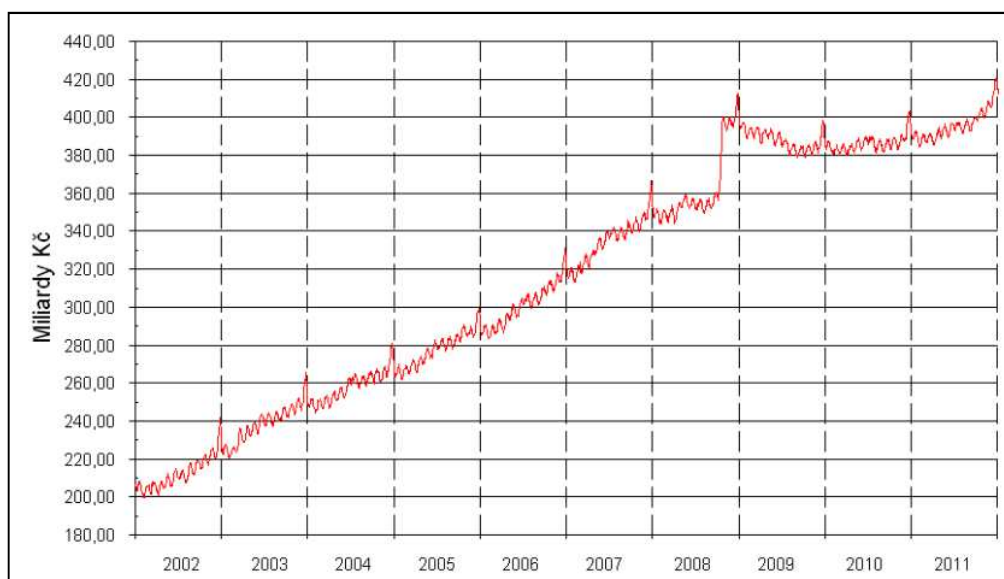
- **Pigmentované inkousty**

Jedná se kombinaci předešlých dvou typů inkoustů. Předpoklad pro vytvoření pigmentovaných inkoustů byl takový, že se odstraní nevýhody obou těchto barvonosných látek. Bohužel se ukázali problémy, související s rozdílnou vsakovatelností a tím je ovlivněn odstín barvy, který se může lišit od předpokladu.[17]

## 4 BANKOVKY

### 4.1 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, která je zodpovědná za stahování starých peněz a vydávání nových. Za tisk nových bankovek odpovídá Státní tiskárna cenin. K dnešnímu dni je v oběhu 6 druhů mincí a 6 druhů bankovek. [19]



Obrázek 13 Celková hodnota bankovek v oběhu  
za období od 1. 1. 2002 do 31. 12. 2011 [19]

### 4.2 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. Vývoj ochranných prvků se neustále vyvíjí a liší, veškeré platné vzory i s popsányými bezpečnostními prvky jednotlivých bankovek jsou zveřejněny na webových stránkách České Národní banky a Státní tiskárny cenin. Základem jsou speciální inkousty a bezpečnostní papír s fluorescenčními vlákny (3), vodoznak (1), okénkový proužek s mikrotextem (2), soutisková značka (4), skrytý obrazec (5), proměnlivá barva (6), iridiscenční pruh (7) a mikrotext (8). [19],[20]



Obrázek 14 Umístění ochranných prvků [19]

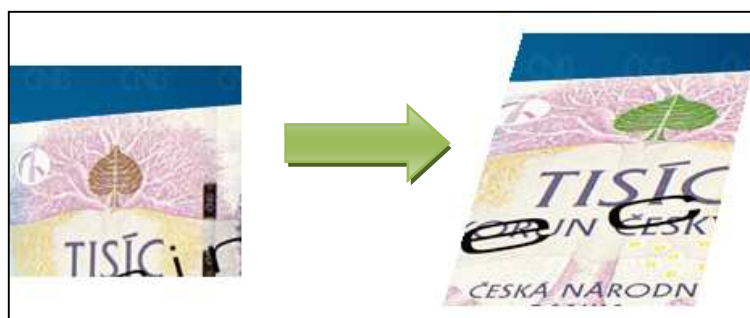
Ochranné prvky se mohou dělit podle toho, jaké technické prostředky jsou potřebné k jejich kontrole:

1) **Veřejné ochranné prvky** – pro laickou veřejnost

Pro identifikaci není zapotřebí žádné zařízení, či pomůcka. Prvky jsou viditelné pouhým okem. Maximálně je zapotřebí natočit bankovku do jiného úhlu pohledu, či jí prosvítit (podívat se proti světlu): vodoznak (1), soutisková značka (2), okénkový proužek s mikrotextem (3)



Obrázek 15 Ochranné prvky viditelné pouhým okem [19]



Obrázek 16 Obrazec měnící barvu podle úhlu pohledu [19]

## 2) Skryté ochranné prvky – pro banky a pracovníky na pokladnách

Již je zapotřebí jednoduchých snadno dostupných přístrojů, například UV lamp, speciálních fixů apod. Využívá se luminiscence nebo chemické reakce.



Obrázek 17 Ochranné prvky viditelné po UV světlem [19]

## 3) Forezní ochranné prvky – pro jednoznačnou identifikaci forezních odborníků

Používají se již sofistikované techniky pro identifikaci za použití drahých a technicky vyspělých přístrojů.

### 4.3 Tisk bankovek

Pro tisk je použito několik technik tisku, díky nimž se padělání stává mnohem náročnější.

- **Liniový hlubotisk**

Používá se tradičně u tisku bankovek a dokladů. Barva je zatřena do vrypů na tiskové desce a je přenášena na papír pod vysokým tlakem. Pomocí této techniky je nanášen portrét, hmatové značky a skrytý obrazec.

- **Knihtisk tzv. tisk z výšky**

Jeden z nejstarších způsobů tisku. Barva je nanášena na vyvýšená místa tiskové formy. U bankovek se používá k tisku neopakovatelného čísla a série

- **Suchý ofsetový tisk**

Obrazce vystupují z plochy, a proto se blíží technice knihtisku. Při tomto tisku se tisknou obě strany bankovky zároveň, to se využívá při vytvoření soutiskových bezpečnostních prvků. [20]

## 4.4 Padělání bankovek

### 4.4.1 Padělaná bankovka

Národní banka padělek definuje takto:

*„Jsou jakékoliv reprodukce (kopie) peněz vyrobené za účelem jejich udání do oběhu namísto pravých peněz.“* [19]

### 4.4.2 Rozdělení padělků podle kvality výroby

1. Stupeň - Velmi nebezpečné

I pro odborníka velice náročné na rozeznání. Při tisku jsou použity stejné techniky tisku a ochranné prvky jsou věrně napodobeny. V ČR zatím nezachyceny.

2. Stupeň - Nebezpečné

Využívá se i jiných způsobů tisku než jsou použity na originální bankovce a ochranné prvky jsou méně zdařilé.

3. Stupeň - Zdařilé

Použití úplně jiných tiskových technik. Ochranné prvky jsou nedokonalé, nebo úplně chybí. Pro všímavého člověka lehce rozpoznatelné

4. Stupeň - Méně zdařilé

Použití úplně jiné tiskové techniky, nejčastěji jen jedné. Ochranné prvky bankovky nejsou nijak napodobeny

5. Stupeň - Neumělé

Rozeznatelné na první pohled, kvalita je velice nízká, bez ochranných prvků. [21]



Obrázek 18 Podíl tiskových technik na padělání bankovek [19]

Tabulka 5 Podíl zachycených padělaných bankovek podle stupně nebezpečnosti [19]

Padělků celkem (v oběhu a policie)	velmi nebezpečné	nebezpečné	zdařilé	méně zdařilé	neumělé	Celkem
2005	0	993	74	3 830	124	5 021
2006	0	543	34	5 594	137	6 308
2007	0	99	54	1 763	168	2084
2008	0	23	157	2 261	395	2 836
2009	0	12	471	3 020	138	3 641
2010	0	7	366	3 261	1 268	4 902
2011	0	982	221	3 112	184	4 499
celkem	0	2 659	1 377	7 091	2 414	29 291

U méně zdařilých bankovek postačí kontrola bezpečnostních prvků, ale u nebezpečných a velmi nebezpečných bankovek je rozeznání podstatně těžší, pro laika téměř nemožné. Naštěstí se žádná ještě nevyskytla v ČR. V takových případech musí být použito speciálních postupů pro odhalení falza. Ramanova spektroskopie nám v tomto směru nabízí mnoho výhod, bankovku nijak při zkoumání nepoškodíme, měření jsou proveditelná v krátkém čase a spektra inkoustů bankovek se nedají zaměnit s jinými inkousty, i pokud by měly stejný odstín. Problém by byl při stejném chemickém složení, ale tyto informace o bankovkách jsou pečlivě chráněny. [19]

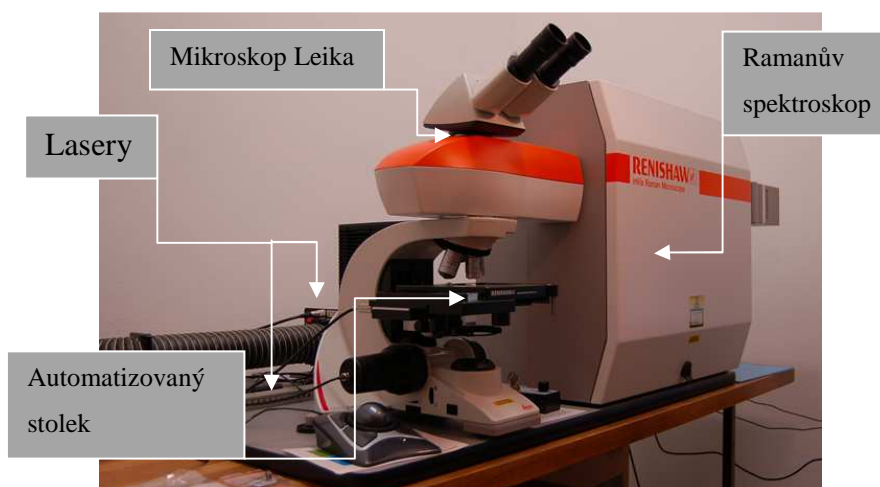


## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 MĚŘICÍ SOUSTAVA

### Spektrometr InVia Basis od firmy Renishaw

- Přístroj je vybavený dvěma lasery jakožto zdroji záření:
  - Argonovým iontovým laserem s vlnovou délkou 514 nm (oblast viditelného světla) a maximálním výstupním výkonem 20 mW.
  - Diodovým laserem s vlnovou délkou 785 nm (blízká infračervená oblast) a maximálním výstupním výkonem 300 mW.
- Ramanův mikroskop.
  - Přesná optika včetně filtrů pro odfiltrování excitačních vlnových délek laserů (514nm, 785 nm) a optických mřížek s 1800 l/mm pro viditelnou oblast a 1200 l/mm pro oblast NIR.
  - CCD detektor (1024 x 256 pixelů), termoelektricky chlazený.
- Konfokální mikroskop Leica (včetně videokamery pro přenesení obrazu do počítače) s objektivy umožňujícími 5x, 20x a 50x násobné zvětšení, díky kterému jsme schopni měřit i velmi malá množství vzorků. Ukázka zvětšení inkoustů se nachází v příloze 2.
- Automatizovaný stolek na vzorky s mikrometrickým posuvem.
- PC propojené s Ramanovým spektroskopem pomocí USB portu
- Softwar WiRE 3.2 pro práci s naměřenými daty. Ukázka softwaru se nachází v příloze 1.



Obrázek 19 Ramanův mikroskop řady inVia firmy Renishaw používaný na Fakultě aplikované informatiky

## 6 SBĚR VZORKŮ - INKOUSTŮ

Pro měření byly nashromážděny různé psací potřeby od různých výrobců. Po prvních měřeních jsem se zaměřil na kuličková pera se známým výrobcem, kvůli konkrétní specifikaci. U většiny náplní většinou nelze dohledat výrobce a to hlavně u jednorázových per. Postupně byly nashromážděny vzorky náplní do kuličkových per od různých výrobců, které se mi podařilo získat.

Tabulka 6 Nashromážděné vzorky

Číslo vzorku	název vzorku	číslo vzorku	název vzorku
1	Reklamní propiska Genius	9	Securyty UV Pen Centropen
2	Inkoust Parker černý	10	Náplň do propisky zn. Sokato
3	Popisovač CD Centropen	11	Náplň do propisky zn. Koh-I-Noor 4442 modrá
4	Tužka Koh-I-Noor Triograph č.2	12	Náplň do propisky zn. Koh-I-Noor 4444
5	Reklamní propiska černá	13	Náplň do propisky zn. Koh-I-Noor 4442 černá
6	Zvýrazňovač růžový Centropen Standard tri	14	Reklamní propiska Renishaw
7	Tužka Parker HB	15	Pero Tornádo zn. Centropen
8	propiska Parker	-	xxx

### 6.1 Postup měření inkoustů

Byly vytvořeny vzorky inkoustů na vzorkový papír dále jen papír přiměřené velikosti tak, aby se s ním dobře manipulovalo pod mikroskopem. Použitý papír byl běžně dostupný, a to z důvodu co nejvíce se přiblížit reálnému používání inkoustů. Všechny inkousty byly nanášeny na stejný papír pro zamezení ovlivnění měření rozdílností papírů.

### 6.2 Selektce vzorků

Po provedení průzkumných měření na všech vzorcích, i přes pokusy nalézt optimální nastavení pro měření inkousty, byly některé vzorky vyřazeny z dalšího zkoumání z důvodu nemožnosti získání spektra kvůli silné fluorescenci.

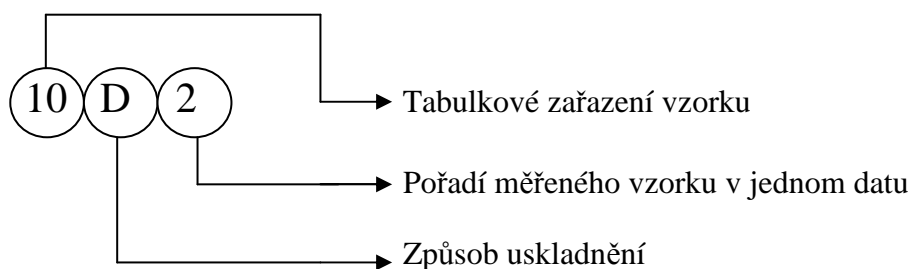
Hlavními parametry pro výběr vzorků byly:

- a) Dostatečně čitelná Ramanova spektra.

- b) Malá luminiscence.
- c) Množstevní zastoupení na trhu.

Z prvních měření byla vybrána sada inkoustů do propisovacích tužek. Spektra těchto vzorků vycházela nejlépe. Druhým důvodem je jejich rozšířenost v široké veřejnosti oproti ostatním vzorkům. Z těchto vzorků byly vytvořeny dvě sady, sada D a sada L, s rozdílným uskladněním. Sada L vzorků byla uložena v laboratoři, aby byla chráněna před UV zářením slunečních paprsků. Sada D naopak byla vystavována slunečnímu svitu. Důvod pro vytvoření dvou sad vzorků byla simulace běžného užívání inkoustů, a jaký vliv na ně má tento způsob zacházení. V průběhu měření byl přidán vzorek psacího pera Tornádo zn. Centropen, důvodem přidání bylo stáří vzorků. Podařilo se získat vzorky s odstupem stáří více než 1 rok.

### 6.3 Značení vzorků



#### Způsoby uskladnění vzorků

D: skladováno za běžných podmínek na slunečním světle

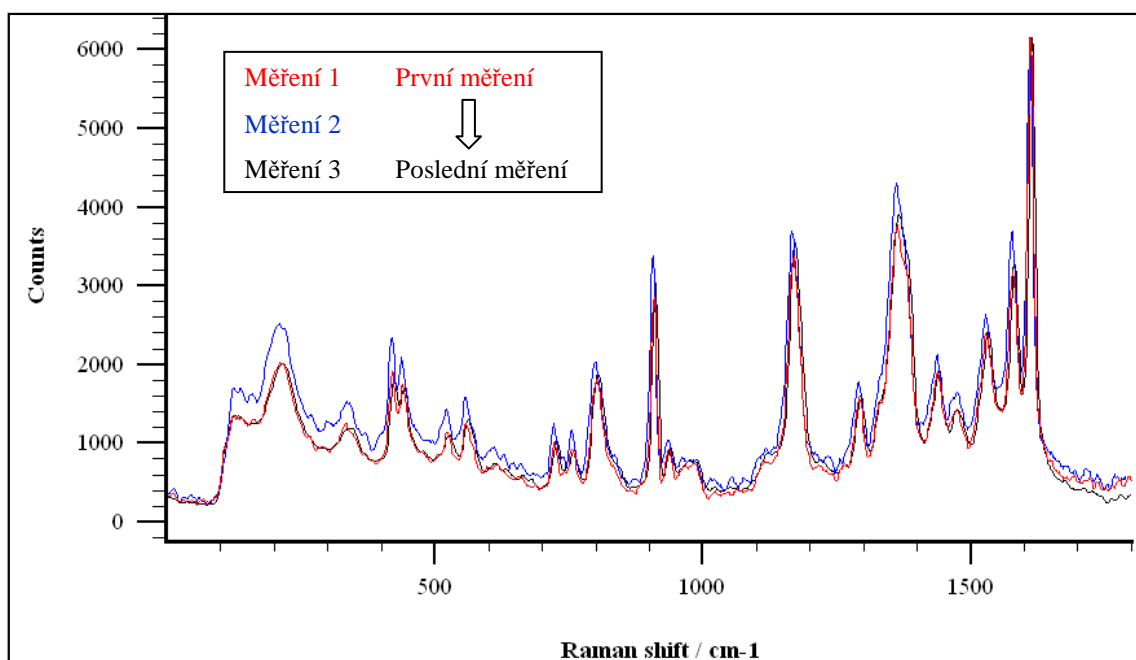
L: skladováno v laboratoři chráněné pře slunečním světlem

## 7 ZMĚNY INKOUSTŮ STÁRNUTÍM

V této kapitole se řeší změny vzorků inkoustů vzhledem k uplynulé době od jejich nanesení na papír a času měření. Při průběžném měření jsou hledány jakékoliv prokazatelné změny stárnutí v Ramanových spektrech. Předpoklad je tedy takový, že na základě naměřených dat lze dokázat stáří vzorku tzn.: kdy byl text napsán.

### 7.1 Reklamní propiska Renishaw vzorek 14

#### 7.1.1 Sada 14D – uschováno na světle



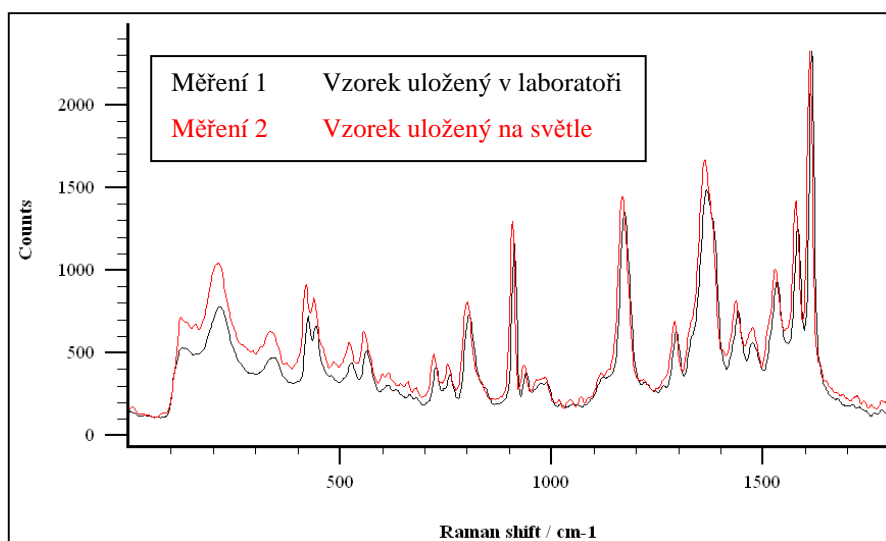
Obrázek 20 Spektra inkoustu propisky Renishaw 14D

Červené Ramanovo spektrum naměřeno 4. 4. 2011, náplň do propisky Koh-I-Noor černá 4444.

Modré Ramanovo spektrum naměřené 26. 4. 2011, náplň do propisky Koh-I-Noor černá 4444.

Černé Ramanovo spektrum naměřeno 21. 11. 2011 náplň do propisky Koh-I-Noor černá 4444.

### 7.1.2 Porovnání stárnutí podle uschování, vzorek 14 inkoust zn. Renishaw

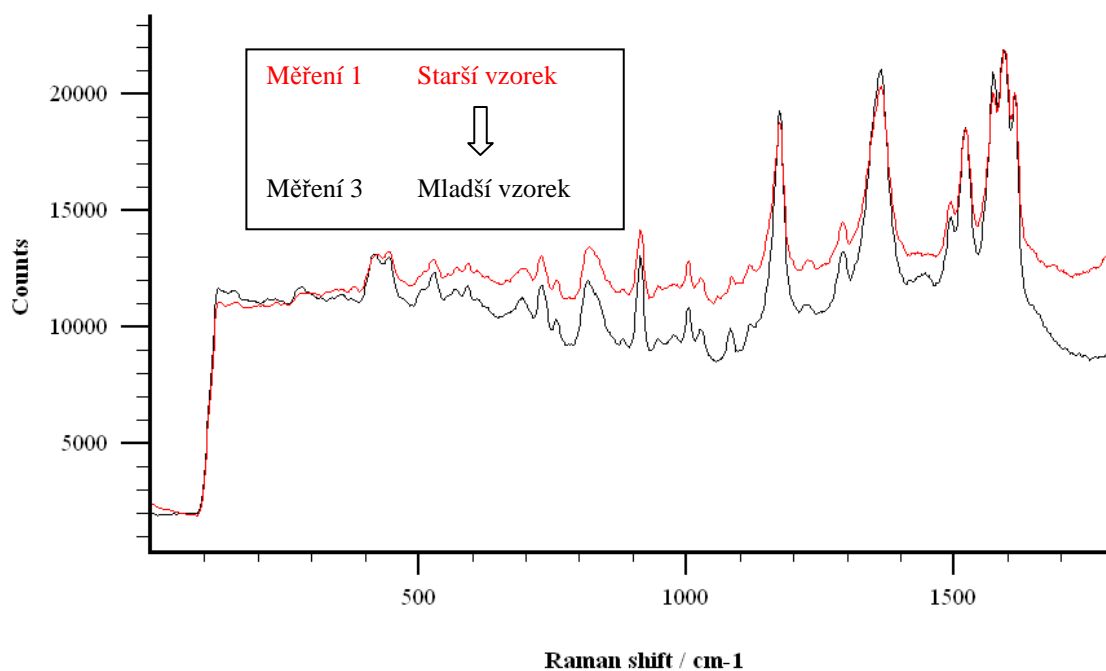


Obrázek 21 Srovnání spekter 14L a 14D

Červené Ramanovo spektrum naměřeno 21. 11. 2011, náplň do propisky  
Renishaw

Černé Ramanovo spektrum naměřeno 21. 11. 2011, náplň do propisky  
Renishaw

### 7.2 Pero Tornádo vzorek 15



Obrázek 22 Spektra inkoustu pera Tornádo 15

Vzorek 15 (Tornádo zn. Centropen) byl zařazen do zkoumaných inkoustů až v závěru výzkumu projevů stárnutí inkoustů. Zařazen byl z důvodu stáří textů psaného tímto perem. Podařilo se totiž získat školní sešity psané prokazatelně jedním druhem pera tj. Tornádem a prováděným zápisem poznámek po dva roky. Nejstarší část textu byla až tři roky stará.

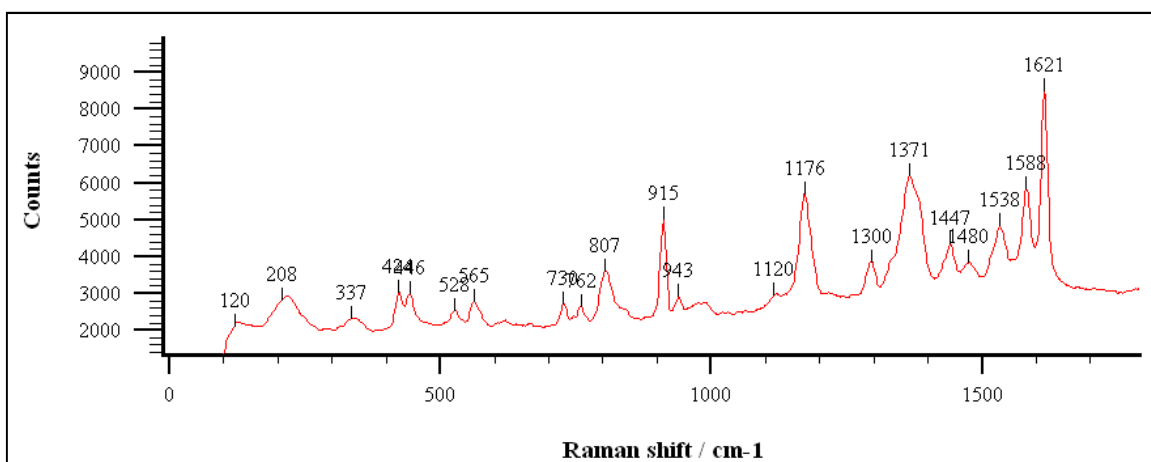
### **7.3 Zhodnocení stárnutí inkoustů**

Z časového hlediska u vzorků za tak krátké období, po které probíhalo měření, nejsou zjištěny u všech vzorků markantní změny ve spektrech. Malé rozdíly v různých časových dobách jsou způsobeny měřením na různých místech vzorků. Rozdíl nebyl prozatím pozorován ani při porovnání v rámci způsobu uchovávání vzorků uchovaných v odlišném prostředí. Ramanova spektroskopie se pro zjištění stáří inkoustu z hlediska změny v tak krátkém období nejeví jako příliš účinná. Možné vysvětlení spočívá v chemické stálosti zkoumaných vzorků v poměrně krátké době. Otázkou by byly výsledky při možnosti porovnání vzorků s odlišným stářím v řádech desetiletí.

## 8 IDENTIFIKACE INKOUSTŮ

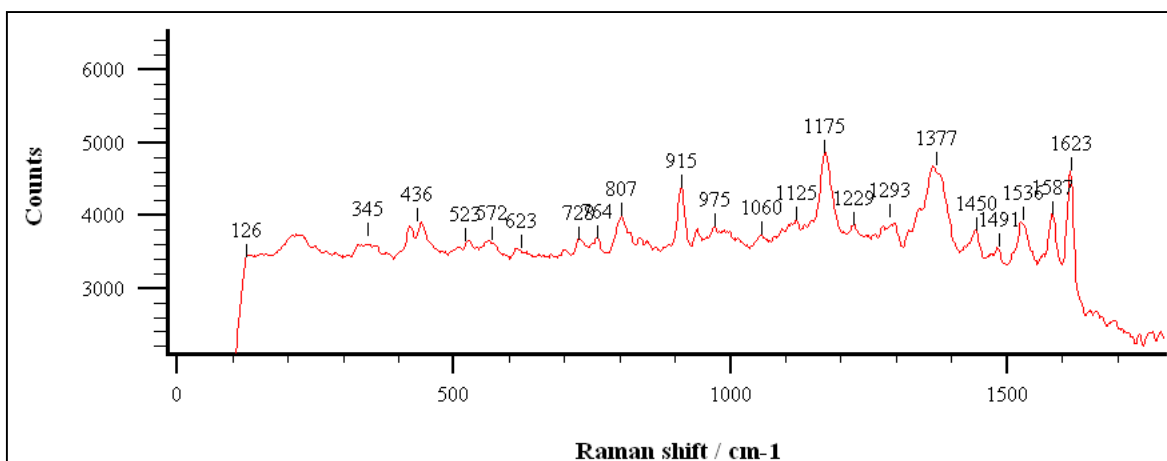
Náplní této kapitoly je nalézt možnosti Ramanovy spektroskopie pro identifikaci inkoustů a padělků jimi vytvořené. K měření byly využity stejné vzorky jako pro předešlou kapitolu. Při měření se tedy nejen bral ohled na změny v inkoustech, ale i na rozdílnost spekter jednotlivých vzorků. Všechna spektra byla následně mezi sebou za pomoci softwaru porovnána a ze získaných poznatků vyvozeny adekvátní závěry.

### 8.1 Inkoust značky Sokato vzorek 10



Obrázek 23 Píky Sokato vzorek 10

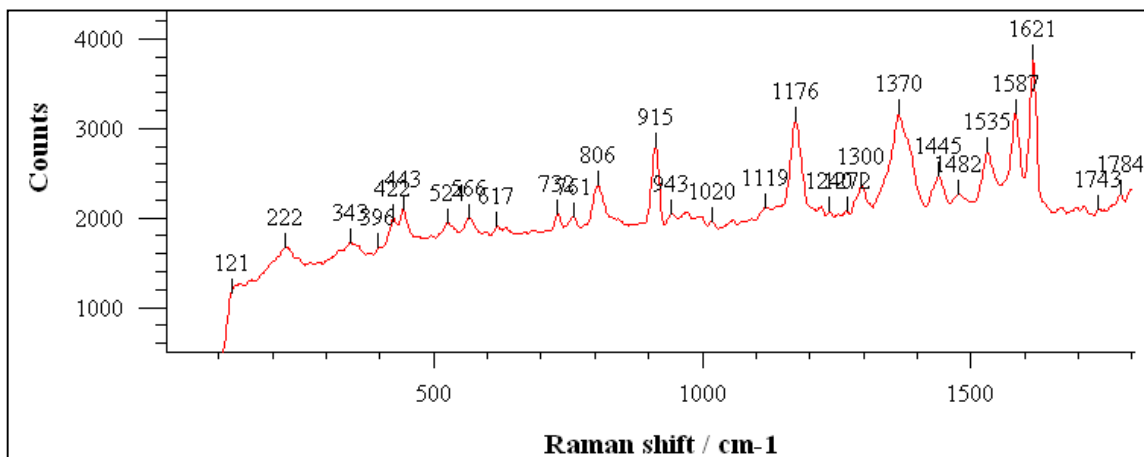
### 8.2 Inkoust značky Koh-I-Noor 4442 modrá vzorek 11



Obrázek 24 píky 11L Koh-I-Noor 4442

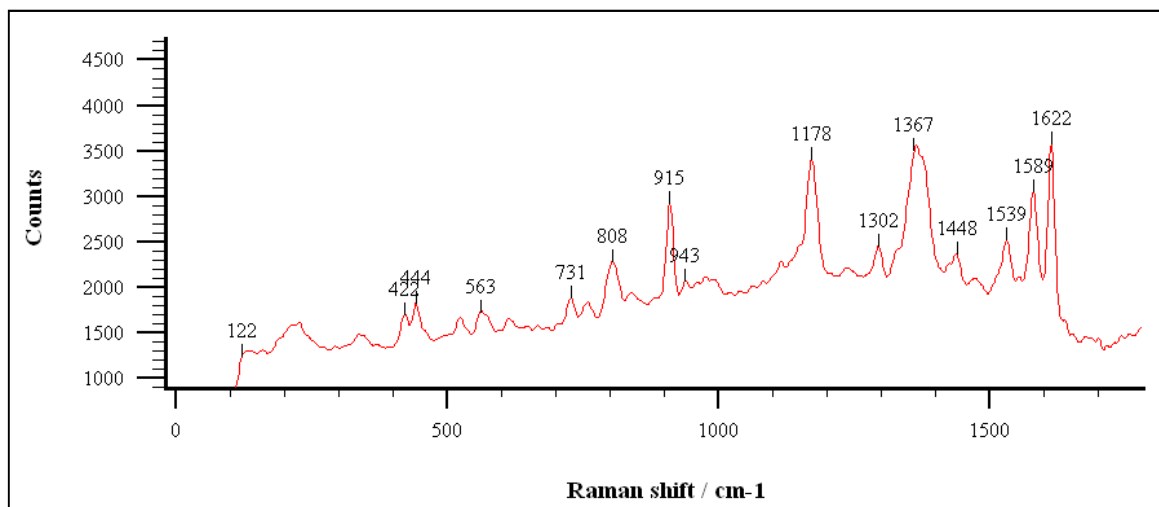


### 8.3 Inkoust značky Koh-I-Noor 4444 modrá vzorek 12



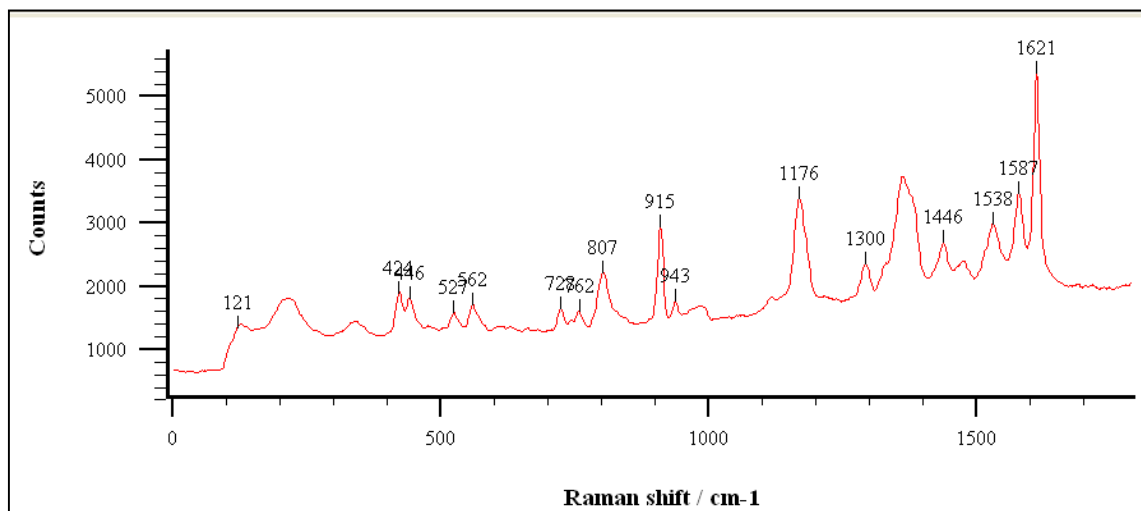
Obrázek 25 píky 12L Koh-I-Nnor 4444

### 8.4 Inkoust značky Koh-I-Noor 4442 černá vzorek 13



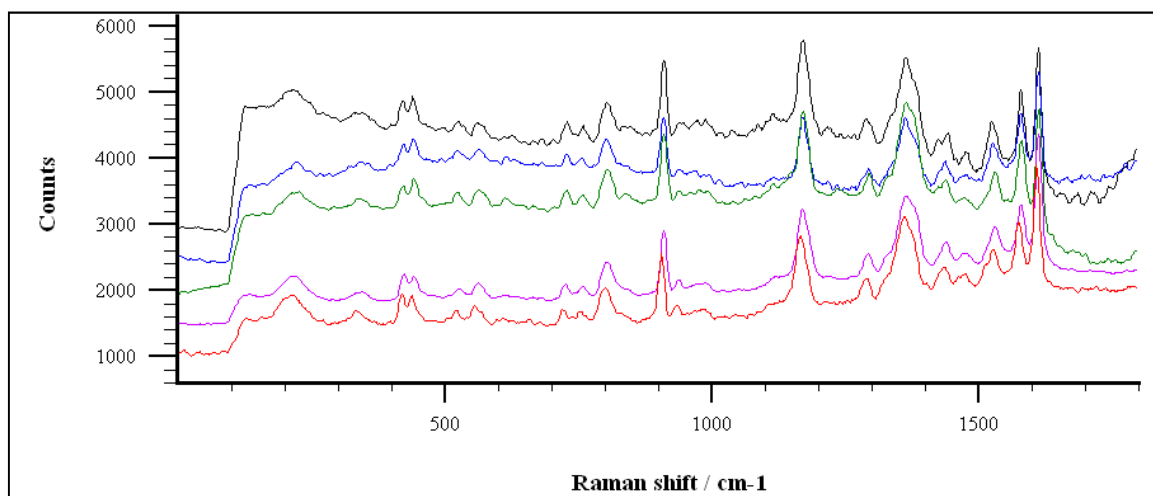
Obrázek 26 píky 13L Koh-I-Nnor 4442

## 8.5 Reklamní propiska Renishaw vzorek 14



Obrázek 27 píky 14L propiska Renishaw

## 8.6 Srovnání všech spekter



Obrázek 28 Srovnání spekter všech inkoustů

**Červené spektrum:** Náplň do propisky Sokato.

**Černé spektrum:** Náplň do propisky Koh-I-Nnor 4442 modrá.

**Modré spektrum:** Náplň do propisky Koh-I-Nnor 4444.

**Zelené spektrum:** Náplň do propisky Koh-I-Nnor 4442 černá.

**Růžové spektrum:** Náplň do propisky propiska Renishaw.

## 8.7 Zhodnocení všech spekter

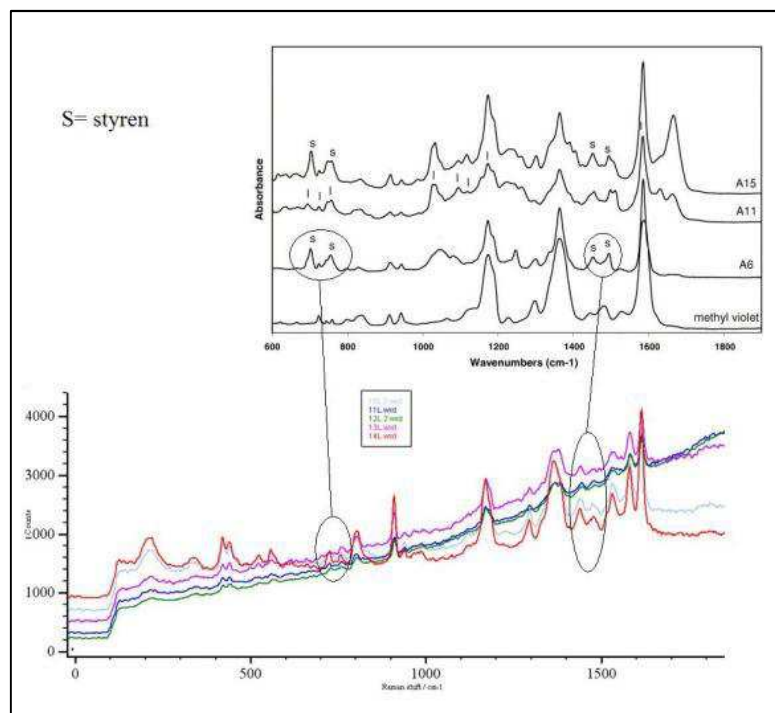
Z naměřených spekter usuzuji, že hlavní látky ve složení jsou shodné. Rozdíly u jednotlivých inkoustů je hlavně v pozadí spekter, které je u některých vzorků vyšší. Při práci v programu Wire 2 se ale podařilo zvýraznit píky a snížit pozadí. Po této úpravě se spektra inkoustů sobě velice podobala. Ze získaných poznatků vyvozují dva možné závěry:

- 1) Výrobce všech zkoumaných výrobců je jediná specializovaná firma. Tato firma vyrábí náplně do propisek pro zadavatele, podle zadaných specifikací a ten si konečný produkt označí svou vlastní značkou. To znamená, že základní postupy výroby se tolik neliší. V dnešní době není takový způsob výroby ničím neobvyklý. Děje se tak i v jiných odvětví průmyslu a děje se tak hlavně z důvodu ceny. Pro firmy je většinou levnější si zadat výrobu jiné firmě, než vytvářet vlastní výrobní linku.
- 2) Výroba inkoustu do propisek je natolik sjednocena, že výrobky od jednotlivých výrobců jsou si velice podobné. Srovnal bych to například s výrobou papíru. Postup výroby na celém světě je v podstatě stejný.

Z těchto dvou tezí se mi zdá pravděpodobnější ta první. To hlavně z důvodu menšího množství vzorků, které se zkoumaly. Je mnohem pravděpodobnější že jsem zkoumal inkousty od jediného výrobce. Většina firem se totiž snaží své výrobní postupy utajit a neustále vylepšovat z důvodu větší konkurenceschopnosti na trhu.

## 8.8 Srovnání s měřením jiných vědeckých prací

Inkousty nebyly zkoumány jen z pohledu Ramanových spekter, ale i z pohledu chemického složení. Cílem bylo nalézt v jiných vědeckých pracích stejná, či podobná spektra s identifikovanými chemickými prvky. Na obrázku jsou vidět dvě spektra. Spodní spektrum je změřeno na univerzitě UTB a vrchní je získané z vědecké práce z webového portálu ScienceDirect.com.



Obrázek 29 Srovnání spekter s výsledky cizí práce [22]

Díky srovnání spekter se podařilo identifikovat jednu látku obsaženou v inkoustech a to styren. Ten je využíván při výrobě barviv do inkoustů. Tato látka je špatně rozpustná ve vodě ale dobře v organických rozpouštědlech. Usuzuji, že se jedná o inkousty na bázi barviv. Při srovnání jsou pozorovatelné i rozdíly intenzit určitých píků u různých vzorků, což naznačuje rozdílné množstevní zastoupení jednotlivých složek inkoustů.

## 8.9 Chromatografie

Chromatografie na tenké vrstvě (TLC – Thin Layer Chromatography) je analytická metoda používající se běžně v mnoha laboratorních metodách a v řadě chemických odvětví. Tzv. inkoustová chromatografie se využívá k určení, zdali je inkoust složen z barviv, nebo pigmentů. Funguje na principu rozdělení jednotlivých látek obsažených ve směsi (inkoustu) vlivem pohyblivé složky – rozpouštědla. Na speciální papír se vyznačí bod zkoumaným inkoustem a papír se vloží do nádoby s rozpouštědlem. Inkoust se nesmí namočit v rozpouštědle. Dotýká se jen spodní hrany papíru. Jak stoupá rozpouštědlo papírem, dochází k rozkladu inkoustu a tím zjistíme, zda inkoust obsahuje (nerozpustné) pigmenty nebo (rozpustné) barviva. Při provedení experimentu se zkoumanými inkousty došlo ve všech případech k rozložení (v různé míře). Tyto výsledky podpořily předešlý závěr, že se jedná o inkousty na bázi barviv.

## 9 ANALÝZA VYBRANÝCH ČESKÝCH BANKOVEK

### 9.1 Výběr vzorků bankovek

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.



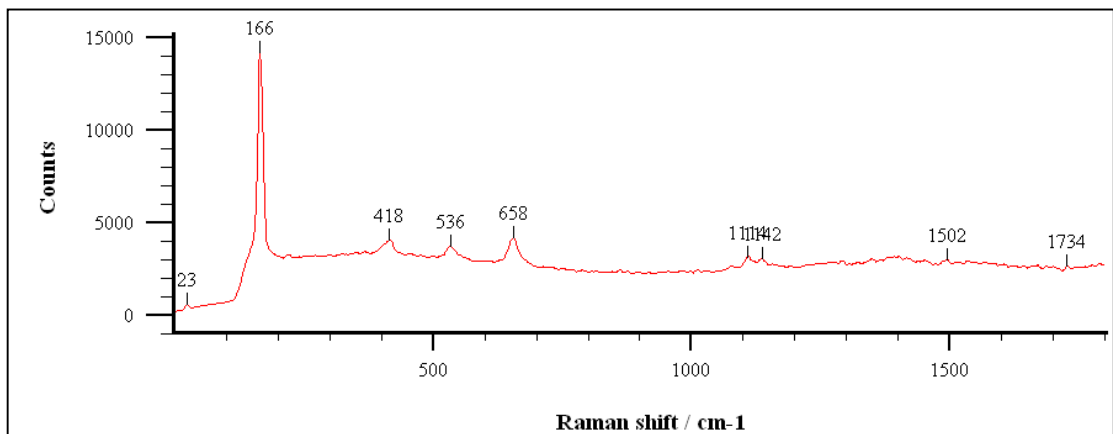
Obrázek 30 Zkoumané body na líci bankovky 200 Kč



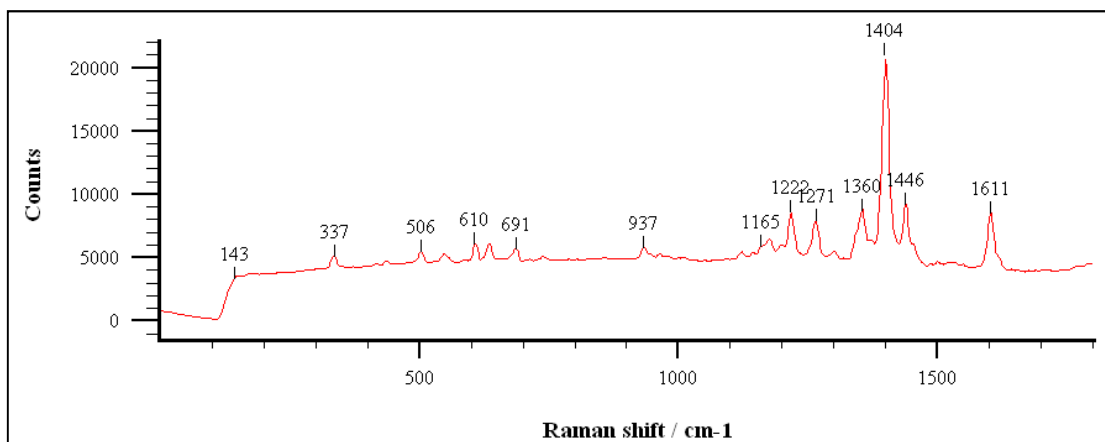
Obrázek 31 Zkoumané body na rubu bankovky 200 Kč

### 9.1.1 Ramanova spektra

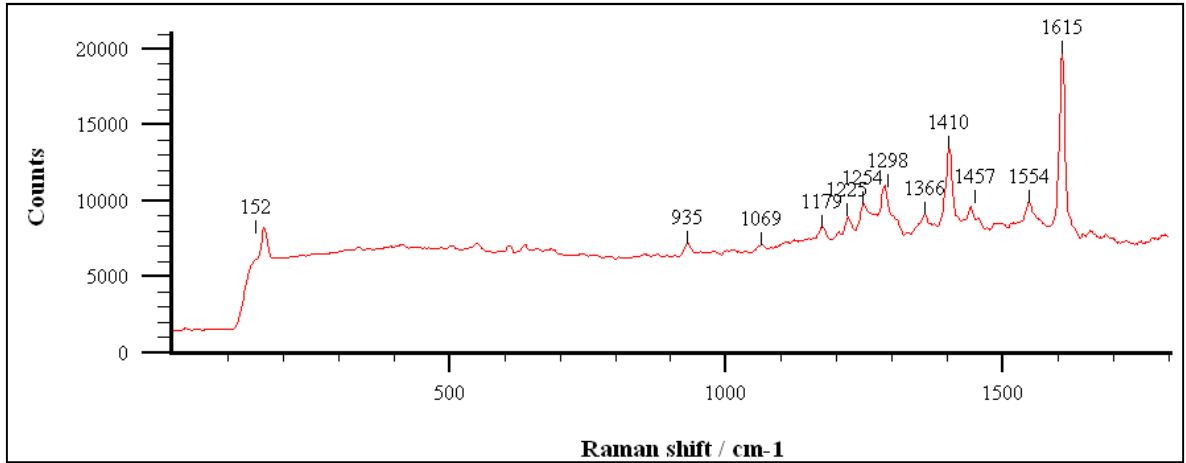
Při měření byla nashromážděna spektra z vyznačených bodů na bankovce a ta pak mezi sebou porovnána. Cílem bylo zjistit, na kterých místech jsou použity stejné barvy, za účelem zrychlení měření, na napodobeninách bankovek. Získaná spektra byla poté porovnána se spektry získanými z napodobenin bankovek za účelem zjištění možnosti využití rozeznání originálu bankovky od napodobeniny.



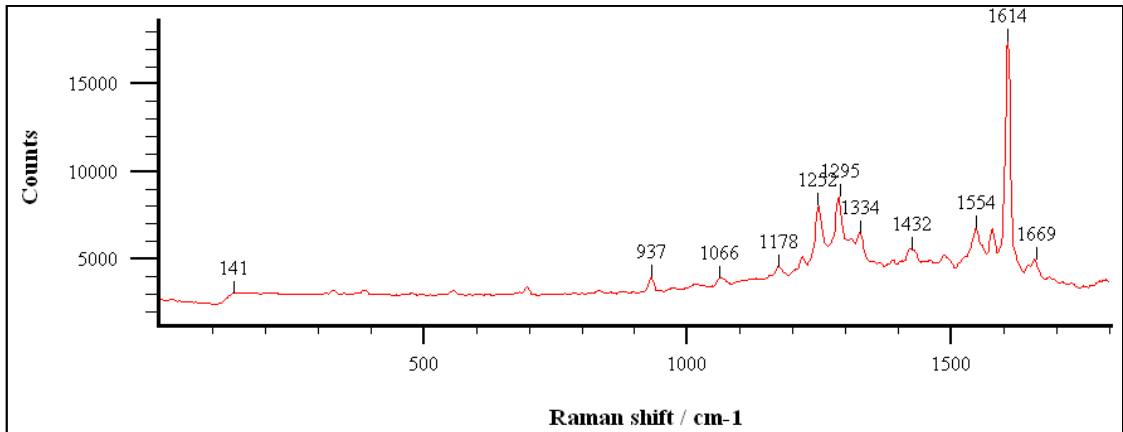
Obrázek 32 Papír bankovky bod 022, změřený zeleným laserem



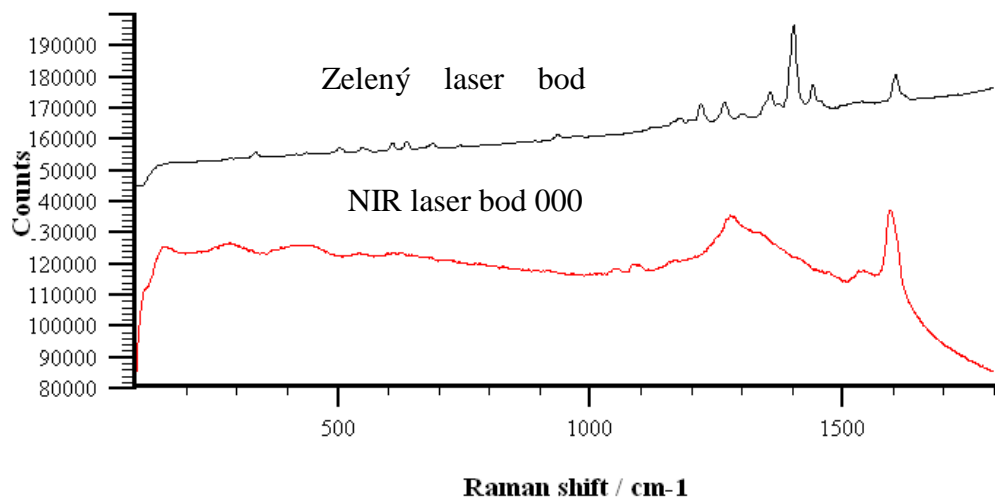
Obrázek 33 Hnědý inkoust bod 000, změřený zeleným laserem



Obrázek 34 Zelený inkoust bod 002, změřený zeleným laserem



Obrázek 35 Hnědý inkoust bod 005, změřený zeleným laserem



Obrázek 36 Srovnání spektra téhož bodu pomocí zeleného a NIR laseru

Použití metody na originál bankovky se jeví jako účinný způsob identifikace. Spektra nejsou znehodnocena luminiscencí a píky jsou dobře čitelné všechna naměřená data. Pro zvýšení účinnosti této metody identifikace inkoustů je vhodné použít laser s jinou vlnovou délkou.

## 9.2 Napodobeniny bankovek měřené laserem z viditelné oblasti

Po prozkoumání originálu bankovky byly vytvořeny napodobeniny bankovek, pomocí laserové kopírky Ricoch a tiskárny HP C4180. V tabulce je znázorněno, jak se měření dařilo.

Tabulka 7 Srovnání měřených spekter bankovky 200Kč měřené zeleným laserem

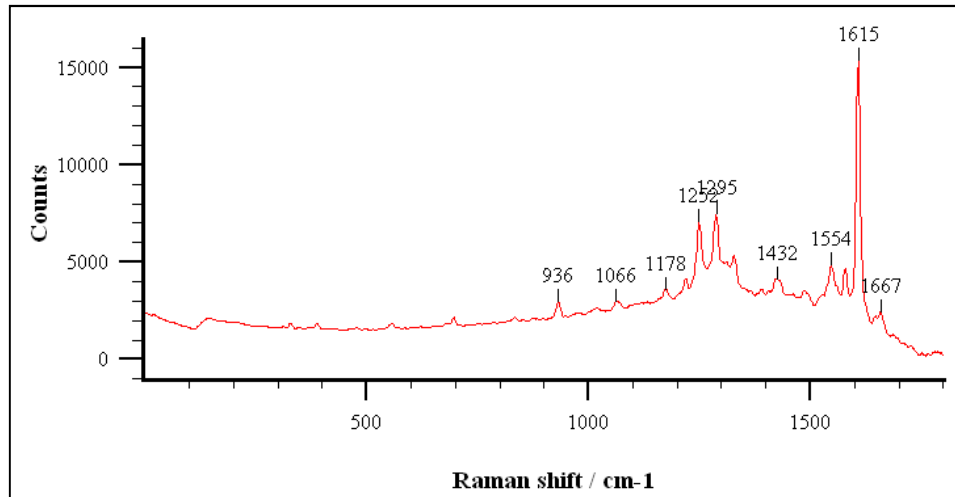
Bankovka 200 Kč							
Body měření	Originál bankovky	Nap. Ricoch	Nap. Hp C4180	Body měření	Originál bankovky	Nap. Ricoch	Nap. Hp C4180
001	✓	F	F	012	✓	✓	F
002	✓	F	F	013	✓	F	F
003	✓	F	F	014	F	F	F
004	✓	F	F	015	✓	F	F
005	✓	✓	✓	016	✓	F	F
006	✓	F	F	017	✓	F	F
007	✓	F	F	018	✓	F	F
008	✓	F	F	019	✓	✓	F
009	✓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

F = fluorescence, spektrum se nepodařilo změřit

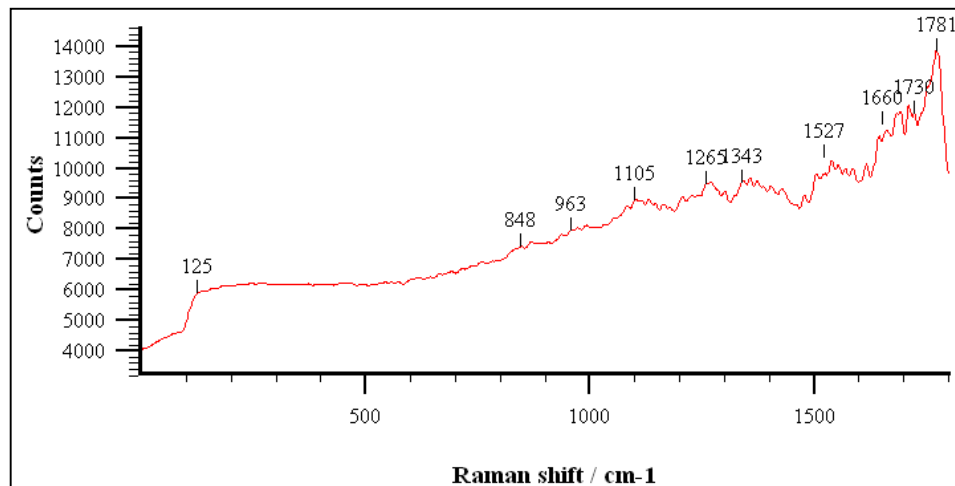
✓ = spektrum bylo změřeno

Nap = napodobenina bankovky

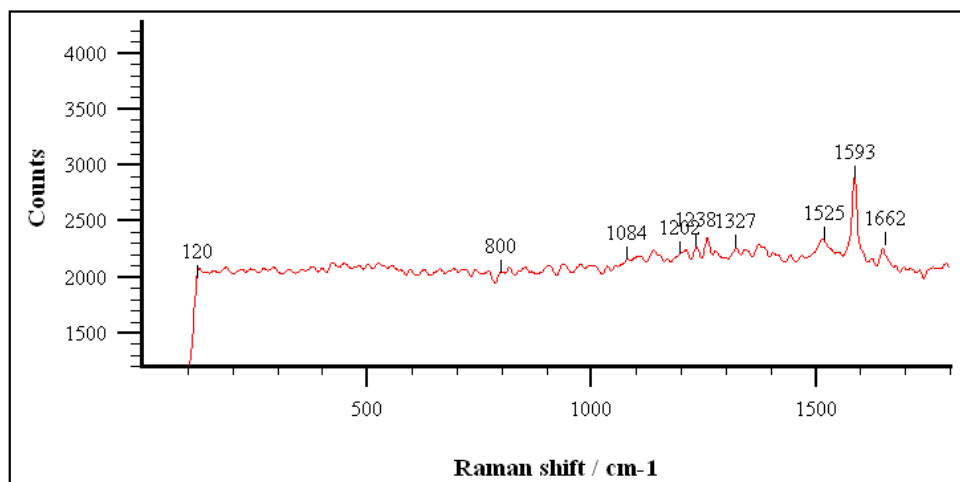




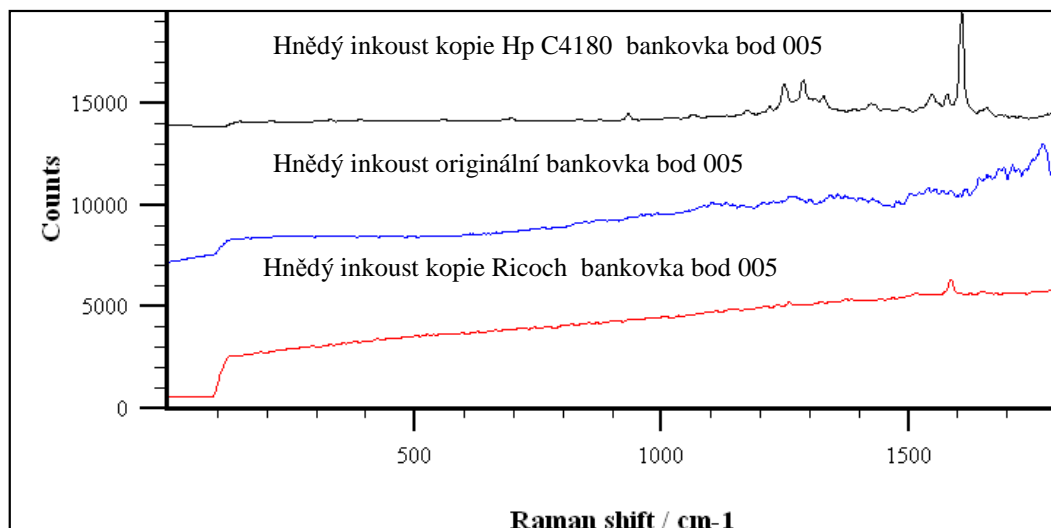
Obrázek 37 Hnědý inkoust bod 005, originál



Obrázek 38 Hnědý inkoust bod 005, napodobenina HP C4180



Obrázek 39 Hnědý inkoust bod 005, napodobenina Ricoh



Obrázek 40 Ukázka spekter inkoustů bankovek originálu a 2 kopií na bodu 005

### 9.3 Napodobeniny bankovek měřeno NIR laserem

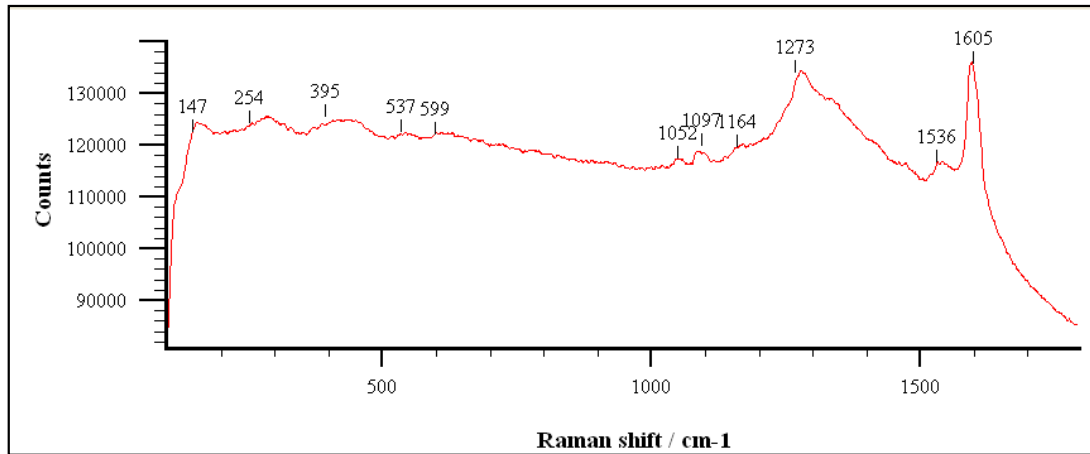
Tabulka 8 Srovnání měřených spekter bankovky 200Kč měřené NIR laserem

Bankovka 200 Kč			
Body měření	Originál bankovky	Nap. Ricoch	Nap. Hp C4180
000	✓	✓	✓
001	✓	✓	✓
019	✓	✓	✓

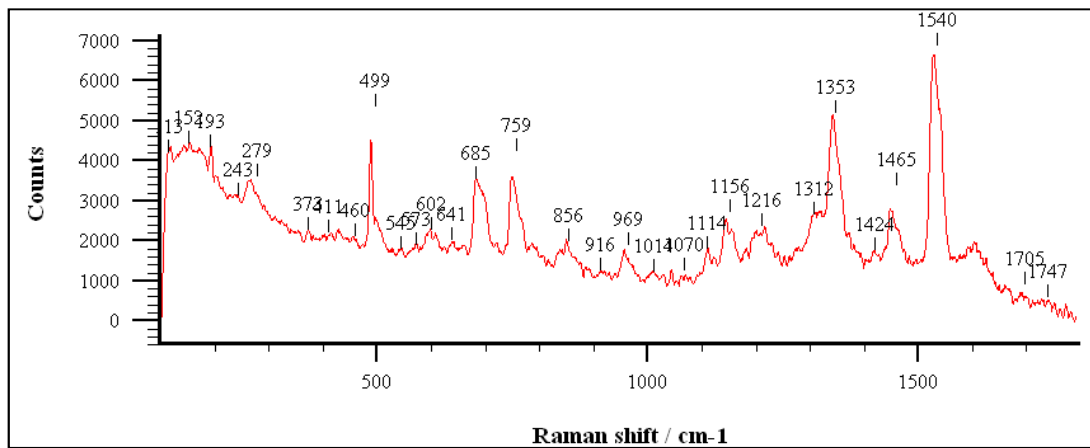
F = fluorescence, spektrum se nepodařilo změřit

✓ = spektrum bylo změřeno

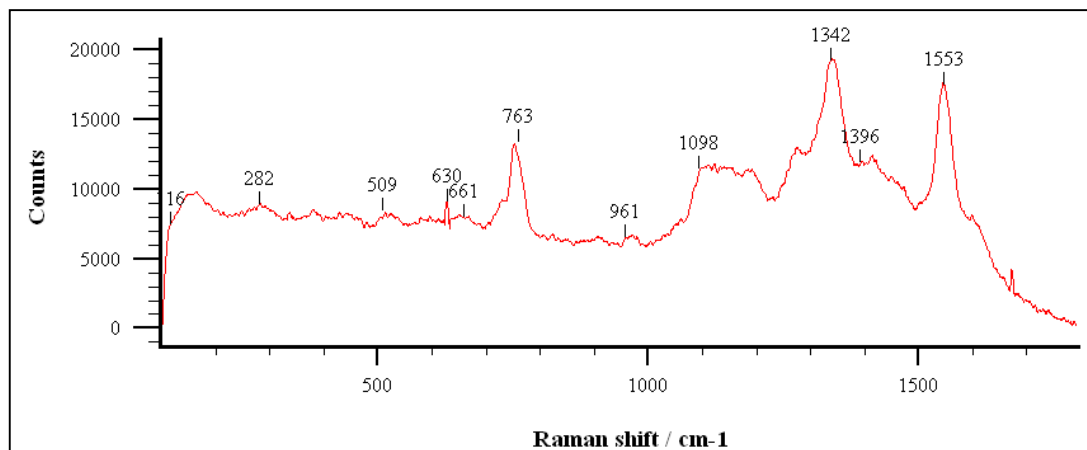
Nap = napodobenina bankovky



Obrázek 41 Hnědý inkoust bod 000, originál



Obrázek 42 Hnědý inkoust bod 00, napodobenina Ricoh



Obrázek 43 Hnědý inkoust bod 000, napodobenina HP C4180

#### 9.4 Zhodnocení rozeznání napodobenin bankovek

Jak je patrné z tabulky 7, u napodobenin bankovek se objevila při měření zeleným laserem silná fluorescence znemožňující změření spekter. Z obrázku 8 je také vidět diametrálně rozdílná Ramanova spektra změřená na stejných bodech bankovek. Měření pomocí NIR laseru byla více úspěšná, podařilo se naměřit kvalitní spektra jak u originálu, tak i u napodobenin. Pokud porovnáme Ramanova spektra buzená NIR laserem dospíváme ke stejnému závěru. Pro rozlišení napodobení od originálu bankovky lze využít oba lasery. Díky těmto poznatkům usuzuji, že tato metoda se zdá proti těmto druhům kopii účinná.

## ZÁVĚR

V rámci své činnosti jako pomocné vědecké síly jsem se seznámil s velice zajímavou analytickou metodou - Ramanovou spektroskopií. Tato metoda mě na tolik zaujala, že jsem se jí rozhodl využít pro zpracování své bakalářské práce.

V teoretické části jsem shrnul nejdůležitější fyzikální jevy, které je potřeba znát pro pochopení základních principů, na kterých je Ramanova spektroskopie založena. V kapitole Ramanova spektroskopie jsem dále shrnul výhody a nevýhody, které zmíněná metoda přináší. Jsou zde též uvedeny oblasti, ve kterých se metoda již využívá. V další části jsem se zaměřil na zkoumané vzorky. Nejdříve jsem charakterizoval základní vlastnosti inkoustů - složení, základní vlastnosti a podle čeho se dají dělit. U bankovek jsem dále uvedl, jaké techniky tisku používá Státní tiskárna cenin na českých bankovkách a statistiky padělání českých bankovek. Na základě uvedených informací si čtenář může vytvořit ucelený přehled o Ramanově spektroskopii, jak z fyzikálního pohledu, tak i aplikačního. Získá základní informace o inkoustech a bankovkách.

V rámci praktické části jsem provedl měření na řadě vzorků inkoustů a vybraných českých bankovkách. Pro veškerá měření jsem použil Ramanův mikro spektrometr, který je součástí přístrojového vybavení na Fakultě aplikované informatiky. Získaná experimentální data byla vyhodnocena, porovnána a na jejich základě byly učiněny závěry. Z naměřených dat vyplývá možnost identifikace inkoustů na základě Ramanových spekter. Tento fakt ztěžuje určení přesného chemického složení inkoustů, i taktéž absence dostupnosti srovnávací databáze spekter inkoustů. Chemická identifikace byla z těchto důvodů provedena jen částečně. S tímto problémem jsem se setkal i u českých bankovek. Chemické složení inkoustů použitých na českých bankovkách také není zveřejněno a to ze zřejmých důvodů. Avšak identifikace bankovek pomocí spekter se prokázala jako účinná. Využití Ramanovy spektroskopie pro zjištění stáří na základě měření Ramanových spekter se nepodařilo prokázat a to ani u vzorků starých 3 roky.

Práce s Ramanovým spektroskopem mě velice zaujala. Ve svém dalším studiu mám v plánu s tímto výzkumem pokračovat a dále jej rozvíjet.

## CONCLUSION

Within the framework of my assistant scientific force I familiarized with a very interesting analytical method - Raman spectroscopy. This method intrigued me as much as I decided to use it for my thesis processing.

In the theoretical part, I summarized the most important physical phenomena which need to be known in order to be understandable the basic principles on which Raman spectroscopy is based. In chapter Raman spectroscopy I also summarized the advantages and disadvantages which mentioned method benefits. Furthermore, there are sections where the method has been already used. In the next section I focused on the investigated samples. Firstly, I describe the basic characteristics of inks - structure, basic characteristics and its dividing. With respect to the banknotes, I have also stated which printing methods are used by the State Printing Stamps on the Czech banknotes and the Czech statistics of banknote falsifications. Based on respective information, the reader can create a comprehensive overview of Raman spectroscopy – either from the physical or application point of view. The reader should obtain basic information about inks and banknotes.

In the practical part, I have made measurements on a range of samples of inks and chosen Czech banknotes. All measurements were made on the Raman microscope, which is a part of the instrumentation equipment of the Faculty of Applied Informatics. The obtained experimental data were evaluated, compared and based on them, the conclusions were done. Based on measured data, possibility of identification of inks results from differing Raman spectra was discussed. This fact makes more complicated determination of the exact chemical structure of the inks, and also the absence of comparative database of spectra inks. For the following reasons, chemical identification was performed only partially. With this issue, I also met with Czech banknotes. Chemical structure of the inks used on Czech banknotes is not for obvious reasons published. The use of Raman spectroscopy to determine the age based on the range of Raman spectra was not able to prove, even for the one year old samples .

Working with Raman spectroscope was very interesting for me. With respect to my further studies, I am going to continue with this research and I would like to further develop it.

**SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ**

- [1] HALLIDAY, David. Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky. Vyd. 1. Překlad Jana Musilová, Jan Obdržálek, Petr Dub. Brno: VUTIUM, 2003, xvi, 328, [28] s. ISBN 80-214-1868-0.
- [2] FEYNMAN, Richard P. Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady 1/3.1.vyd. Praha: Fragment, 2000, 732 s. ISBN 80-720-0405-0.
- [3] HOLLAS, J. Modern spectroscopy. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [4] SOPKO, Bruno, Ladislav SAMEK a František ČERNÝ. Fyzika II. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2005, 201 s. ISBN 80-010-3194-2.
- [5] Lasery a Optika: Základní princip laseru a jejich dělení [online]. 2002 [cit. 2012-04-08]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aktualne.htm>
- [6] Rozdělení laserů. Centrum Laserových a Automatizačních Technologiích [online]. © 2005 – 2012 [cit. 2012-05-18]. Dostupné z: <http://laser.zcu.cz/wiki/rozdeleni-laseru>
- [7] Sir CV Raman - Image Page. Wikinut [online]. 2009 [cit.2012-05-04]. Dostupné z: <http://guides.wikinut.com/img/1vs3bwmse6szkrm/Sir-CV-Raman>
- [8] COLTHUP, Norman B, Lawrence H DALY a Stephen E WIBERLEY. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3rd ed. Boston: AcademicPress, c1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X.
- [9] ČERNOHORSKÝ, T. Využití Ramanovy spektroskopie při testech schody ve farmaceutickém průmyslu a při detekci léčiv. *Chemagazín* 2011, XXI (5), 19–22
- [10] Aplikace Ramanovy spektroskopie. Renishaw [online]. © 2001-2012 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/aplikace-ramanovy-spektroskopie--6259>
- [11] Introduction to Fluorescence. Molecular Expressions Microscopy Primer [online]. 2003 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/lightandcolor/index.html>

- [12] Fluorescence Tutorials: Introduction to Fluorescence. Life Technologies [online]. © 2012 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z:  
<http://probes.invitrogen.com/resources/education/tutorials/1Intro/player.html>
- [13] Raman Scattering and Fluorescence. In: Horiba [online]. 2005 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z:  
<http://www.jobinyvon.com/usadivisions/Raman/applications/Fluorescence01.pdf>
- [14] Photo-Bleaching and Automatic Baseline Correction for Raman Spectroscopy. PerkinElmer Technical Note [online]. ©2007 [cit. 2012-05-07]. Dostupné z:  
[http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74254APP\\_RamanPhoto-BleachingAutoCorrection.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74254APP_RamanPhoto-BleachingAutoCorrection.pdf)
- [15] BLAŽKOVÁ, MICHAELA. Hodnocení degradace inkoustového tisku. BRNO, 2008.74 s. Bakalářská práce. VYSOKÉ UCENÍ TECHNICKÉ V BRNE.
- [16] NEUMAN, T. Pigmentové inkousty: Perfektní fototisk na kancelářský papír. Chip [online]. 2007, č. 2 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z:  
<http://earchiv.chip.cz/cs/earchiv/vydani/r-2007/pigmentove-inkousty.html>
- [17] Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [18] Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V., Karpinský, L., Kordoš, P., Mikula, M., Jakucewicz, S.: Polygrafické minimum. 2. vyd. TYPOSET, Bratislava 2007. s. 12 – 15, 165–170. ISBN 80-967811-3-8.
- [19] ČNB: Bankovky a mince: Hodnota padělků výrazně klesla, české peníze jsou bezpečné [online]. © 2003-2012 [cit. 2012-04-14]. Dostupné z:  
<http://www.cnb.cz/cs/platidla/>
- [20] Státní tiskárna cenin: Bankovy:Techniky tisku [online]. © 2010-2012 [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://www.stc.cz/>
- [21] Bráníme se před padělký bankovek. FinExpert.cz [online]. © 2002-2012 [cit. 2012-05-12]Dostupné z:  
<http://finexpert.e15.cz/branime-se-pred-padelky-bankovek/ch-4926>



- [22] Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. Science Direct [online]. © 2005 [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073805003221>
- [23] Advantages and Disadvantages of Raman spectroscopy. Www.raman.de [online]. © 2011 [cit.2012-05-05]. Dostupné z: <http://www.raman.de/htmlEN/home/advantageEn.html>
- [24] Bráníme se před padělký bankovek. FinExpert.cz [online]. © 2002-2012 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://finexpert.e15.cz/branime-se-pred-padelky-bankovek/ch-4926>
- [25] Cojeco [online]. 14.3.2000, 8.9.2005 [cit. 2011-05-04]. Luminiscence. Dostupné z WWW: <[www.cojeco.cz](http://www.cojeco.cz)>.
- [26] Macháček, V., Panchartek, J., Pytela, O.: Organická chemie. 3. vyd. Upravené. Univerzita Pardubice, Pardubice 2005. s. 560–563. ISBN 80-7194-763-6.
- [27] PITT, G. D., D.N. BATCHELDER, R. BENNETT, R.W. BORMETT, I.P. Engineering aspects of the new Raman Instrumentation. IEE Proceedings- Science, Measurement and Technology. 152(6.). ISSN 1350-2344.
- [28] SCHMITT, M. aj. POPP. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. Journal of Raman Spectroscopy. 37(1-3),20-28. ISSN1097-4555
- [29] Učebnice fyziky pro gymnázia: Elektromagnetické záření. [online]. 23. 4. 2010 [cit. 2012-04-07]. Dostupné z: <http://ucebnice.krynicky.cz/Fyzika/index.html>
- [30] VAŠKOVÁ, H., Valášek, P. Využití Ramanovy spektroskopie pro identifikaci látek a bezpečnostní účely. In: Bezpečnostní technologie, Systémy a Management 2011. Zlín: UTB ve Zlíně, 2011. ISBN: 978-80-7454-111-7.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

c	Rychlost světla
cm <sup>-1</sup>	Reciproky, hodnota vlnočtu.
E	Energie.
F	Fluorescence.
h	Planckova konstanta.
HP	Hewlett-Packard, výrobce tiskáren.
Hz	Hertz, jednotka frekvence.
IR	Záření povahy infračerveného spektra.
m	Délková míra metr.
nap.	Napodobenina.
NIR	Záření povahy blízké infračerveného spektra.
nm	Nanometr
tj.	To jest.
tzv.	Takzvaný
zn.	Značka.
el-mag.	Elektromagnetický.
$\lambda$	Vlnová délka.
$\bar{\nu}$	Vlnočet, převrácená hodnota vlnové délky.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Elektromagnetická vlna [3] .....	12
Obrázek 2 Spektrum elektromagnetických vln [1] .....	12
Obrázek 3 Možné interakce fotonů s atomy [4] .....	13
Obrázek 4 Fungování laseru[5].....	14
Obrázek 5 C. V. Raman (*1888 - †1970) [7].....	17
Obrázek 6 Možnosti rozptylu světla[8] .....	19
Obrázek 7 Průběh fluorescence [12].....	20
Obrázek 8 Porovnání spekter kyseliny citrónové různými metodami spektroskopie NIR, IR a Ramanovy spektroskopie[9] .....	21
Obrázek 9 Ukázka Ramanovy mapy, .....	22
Obrázek 10 Ramanovo spektrum inkoustu (Raman shift: rozdíl vlnočtů absorbovaného a rozptýleného záření, Counts: množství ramanovsky aktivních fotonů) .....	24
Obrázek 11 Absorbce a odraz záření [17] .....	26
Obrázek 12 Ukázka aplikovaných inkoustů na bázi barviv a pigmentu[16] .....	27
Obrázek 13 Celková hodnota bankovek v oběhu za období od 1. 1. 2002 do 31. 12. 2011 [19] .....	28
Obrázek 14 Umístění ochranných prvků [19].....	29
Obrázek 15 Ochranné prvky viditelné pouhým okem [19] .....	29
Obrázek 16 Obrazec měnící barvu podle úhlu pohledu[19].....	29
Obrázek 17 Ochranné prvky viditelné po UV světlem [19].....	30
Obrázek 18 Podíl tiskových technik na padělání bankovek [19].....	31
Obrázek 19 Ramanův mikroskop řady inVia firmy Renishaw používaný na Fakultě aplikované informatiky.....	34
Obrázek 20 Spektra inkoustu propisky Renishaw 14D .....	37
Obrázek 21 Srovnání spekter 14L a 14D.....	38
Obrázek 22 Spektra inkoustu pera Tornádo 15 .....	38
Obrázek 23 Píky Sokato vzorek 10.....	40
Obrázek 24 píky 11L Koh-I-Noor 4442 .....	40
Obrázek 25 píky 12L Koh-I-Noor 4444 .....	41
Obrázek 26 píky 13L Koh-I-Noor 4442 .....	41

Obrázek 27 píky 14L propiska Renishaw .....	42
Obrázek 28 Srovnání spekter všech inkoustů .....	42
Obrázek 29 Srovnání spekter s výsledky cizí práce [22] .....	44
Obrázek 30 Zkoumané body na líci bankovky 200 Kč .....	45
Obrázek 31 Zkoumané body na rubu bankovky 200 Kč .....	45
Obrázek 32 Papír bankovky bod 022, změřený zeleným laserem .....	46
Obrázek 33 Hnědý inkoust bod 000, změřený zeleným laserem .....	46
Obrázek 34 Zelený inkoust bod 002, změřený zeleným laserem .....	47
Obrázek 35 Hnědý inkoust bod 005, změřený zeleným laserem .....	47
Obrázek 36 Srovnání spektra téhož bodu pomocí zeleného a NIR laseru .....	47
Obrázek 37 Hnědý inkoust bod 005, originál .....	49
Obrázek 38 Hnědý inkoust bod 005, napodobenina HP C4180 .....	49
Obrázek 39 Hnědý inkoust bod 005, napodobenina Ricoh .....	49
Obrázek 40 Ukázka spekter inkoustů bankovek originálu a 2 kopií na bodu 005 .....	50
Obrázek 41 Hnědý inkoust bod 000, originál .....	51
Obrázek 42 Hnědý inkoust bod 00, napodobenina Ricoh .....	51
Obrázek 43 Hnědý inkoust bod 000, napodobenina HP C4180 .....	51
Obrázek 44 Nastavení snímání spektra .....	63
Obrázek 45 Nastavení Laseru .....	63
Obrázek 46 Informace o naměřeném spektru .....	64
Obrázek 47 Úpravy Ramanova spektra .....	64
Obrázek 48 Zelený inkoust česká bankovka 200 Kč .....	65
Obrázek 49 Oranžový inkoust česká bankovka 200 Kč .....	65
Obrázek 50 Hnědý inkoust česká bankovka 200 Kč .....	66
Obrázek 51 Laserový tisk .....	66
Obrázek 52 Inkoustový tisk .....	67

**SEZNAM TABULEK**

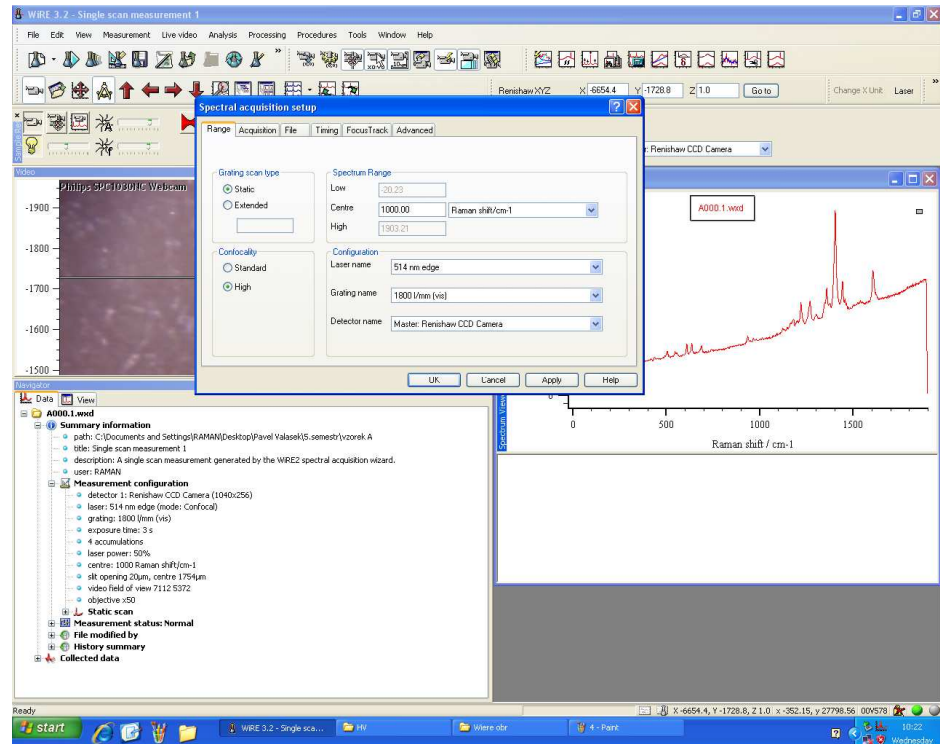
Tabulka 1 Vybrané základní veličiny elektromagnetického záření [3] .....	11
Tabulka 2 Rozdělení laserů podle doby trvání pulzu [6].....	15
Tabulka 3 Rozdělení laserů podle aktivního prostředí [6].....	15
Tabulka 4 Srovnání jednotek vlnové délky vlnočtu a frekvence. [8] .....	23
Tabulka 5 Podíl zachycených padělaných bankovek podle stupně nebezpečnosti [19].....	32
Tabulka 6 Nasbírané vzorky .....	35
Tabulka 7 Srovnání měřených spekter bankovky 200Kč měřené zeleným laserem .....	48
Tabulka 8 Srovnání měřených spekter bankovky 200Kč měřené NIR laserem .....	50

## **SEZNAM PŘÍLOH**

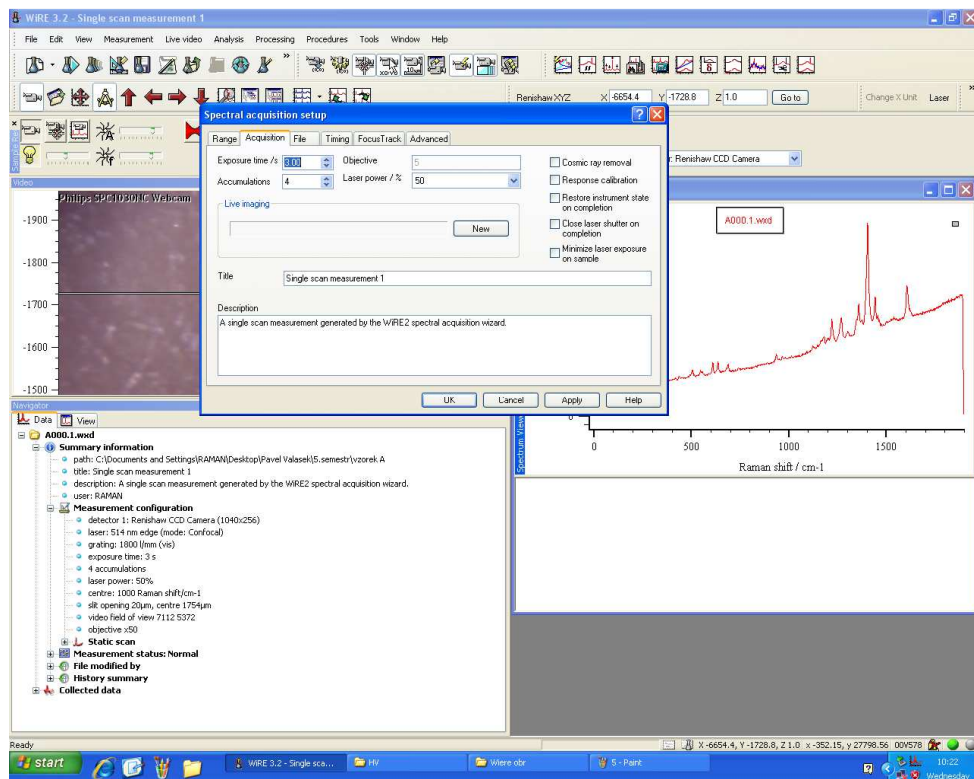
Příloha P I: Ukázka programu Wire 3.2

Příloha P II: ukázky inkoustů pod mikroskopem

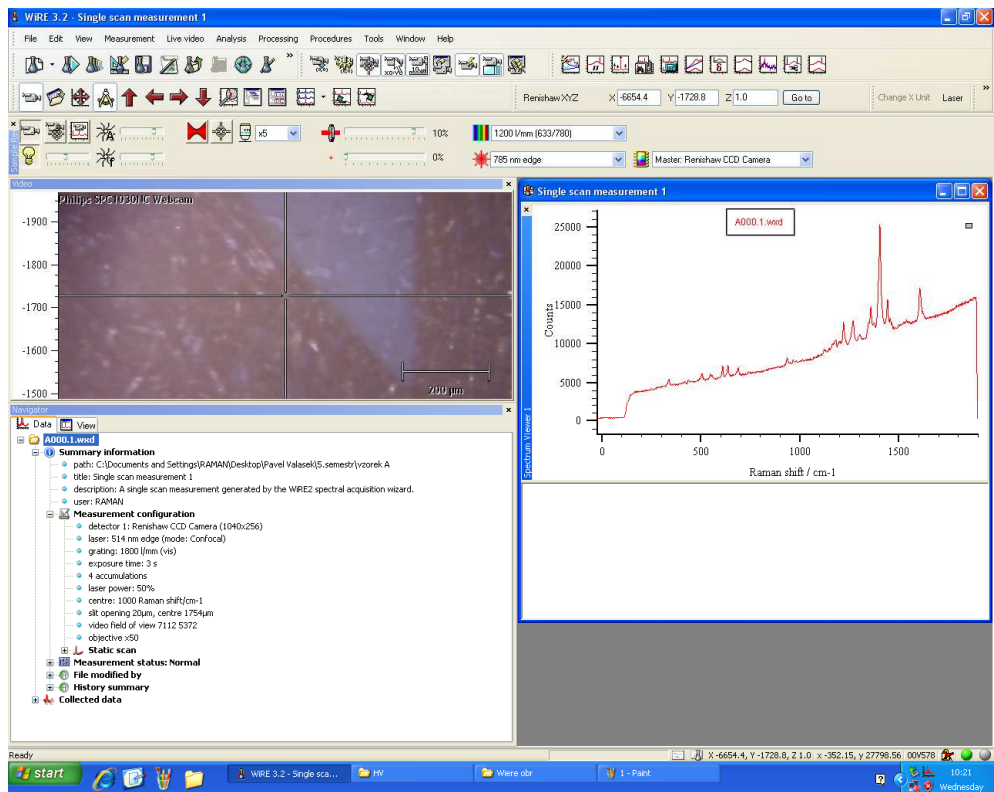
## PŘÍLOHA P I: UKÁZKA PROGRAMU WIRE 3.2



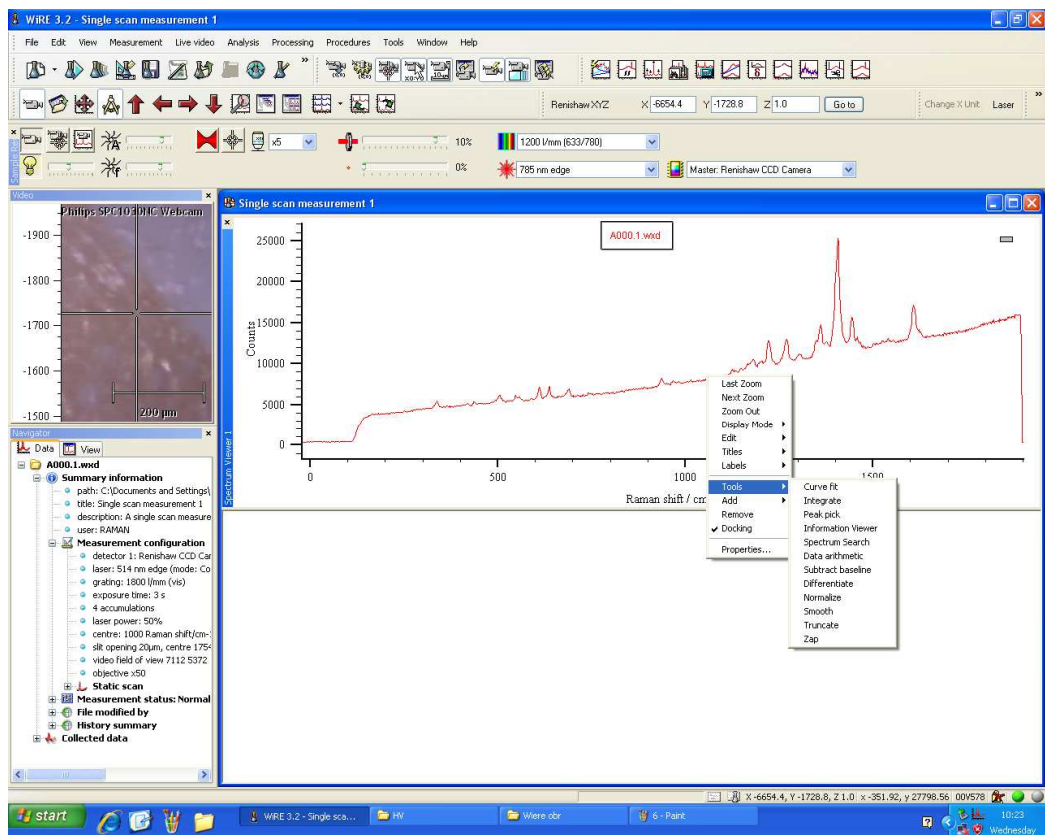
Obrázek 44 Nastavení snímání spektra



Obrázek 45 Nastavení Laseru



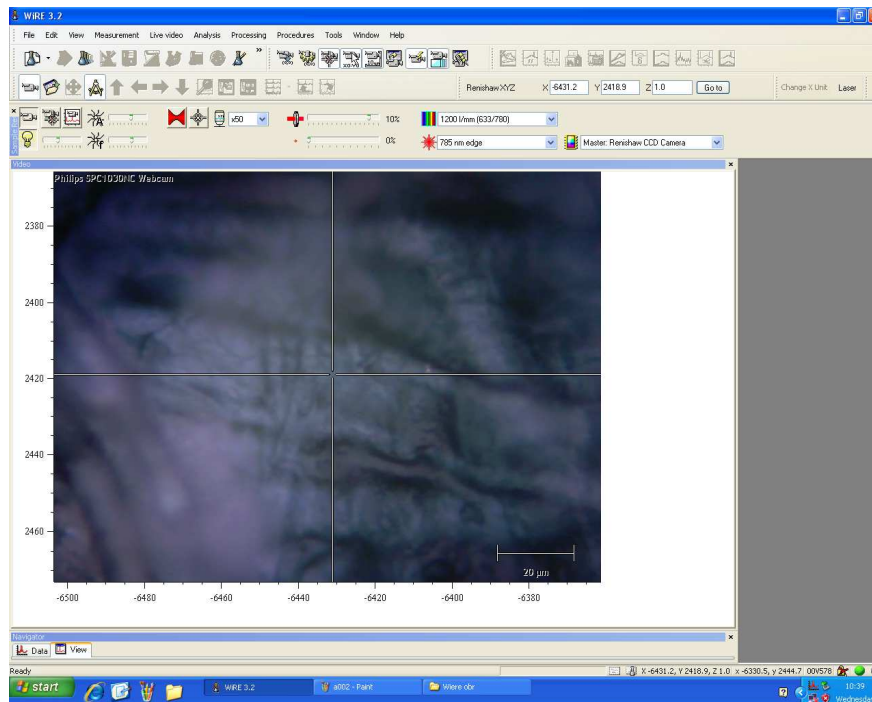
Obrázek 46 Informace o naměřeném spektru



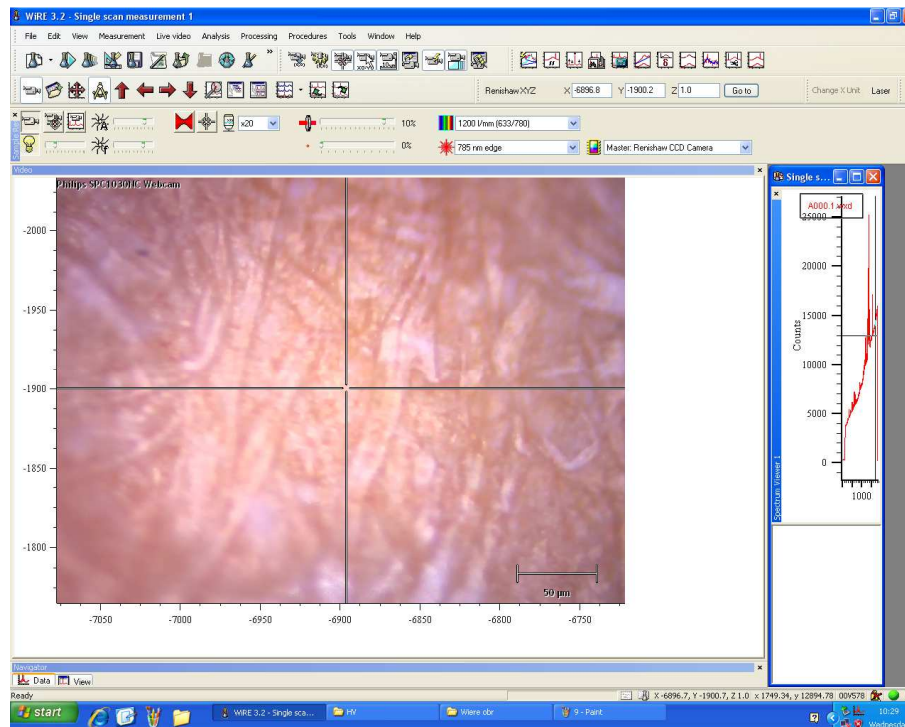
Obrázek 47 Úpravy Ramanova spektra



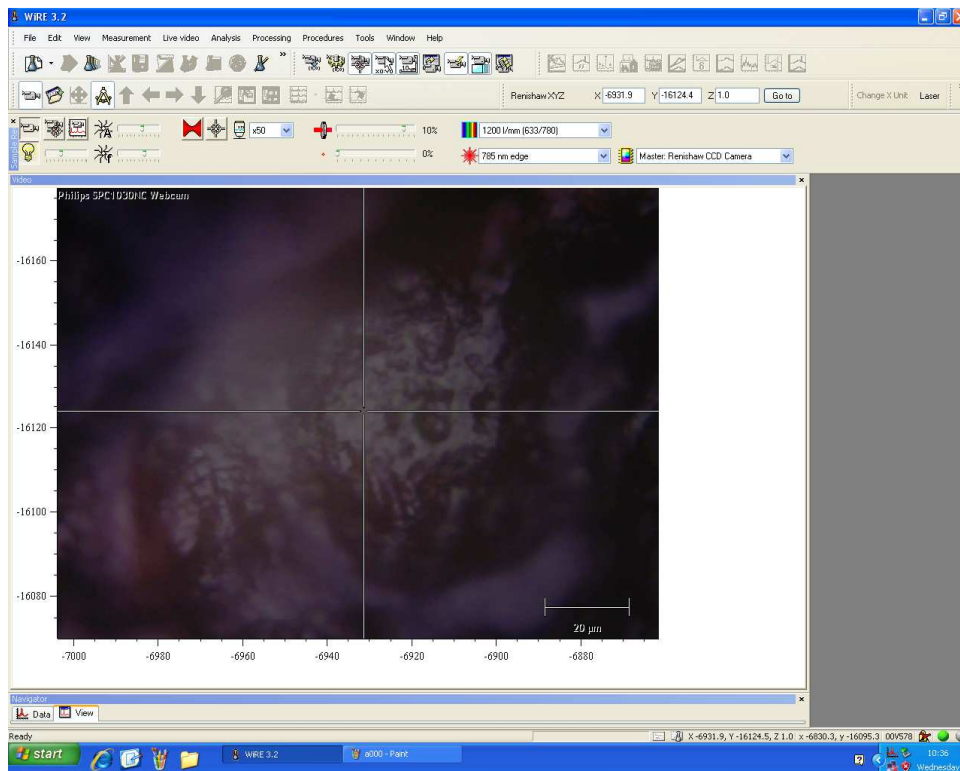
## PŘÍLOHA P II: UKÁZKY INKOUSTŮ POD MIKROSKOPEM



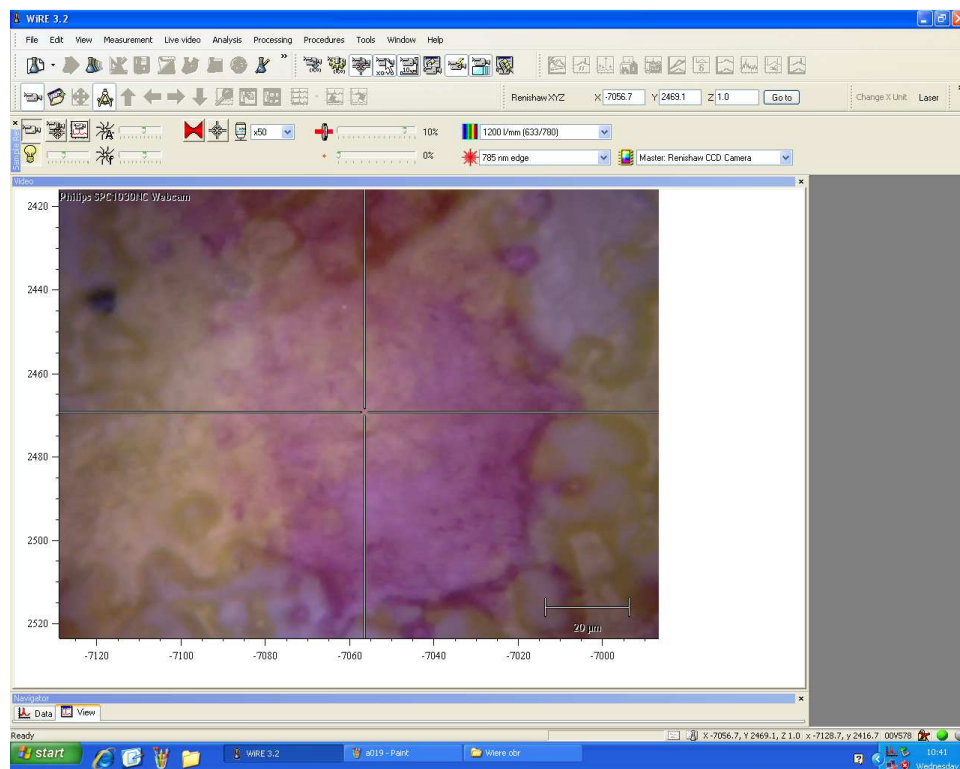
Obrázek 48 Zelená inkoust česká bankovka 200 Kč



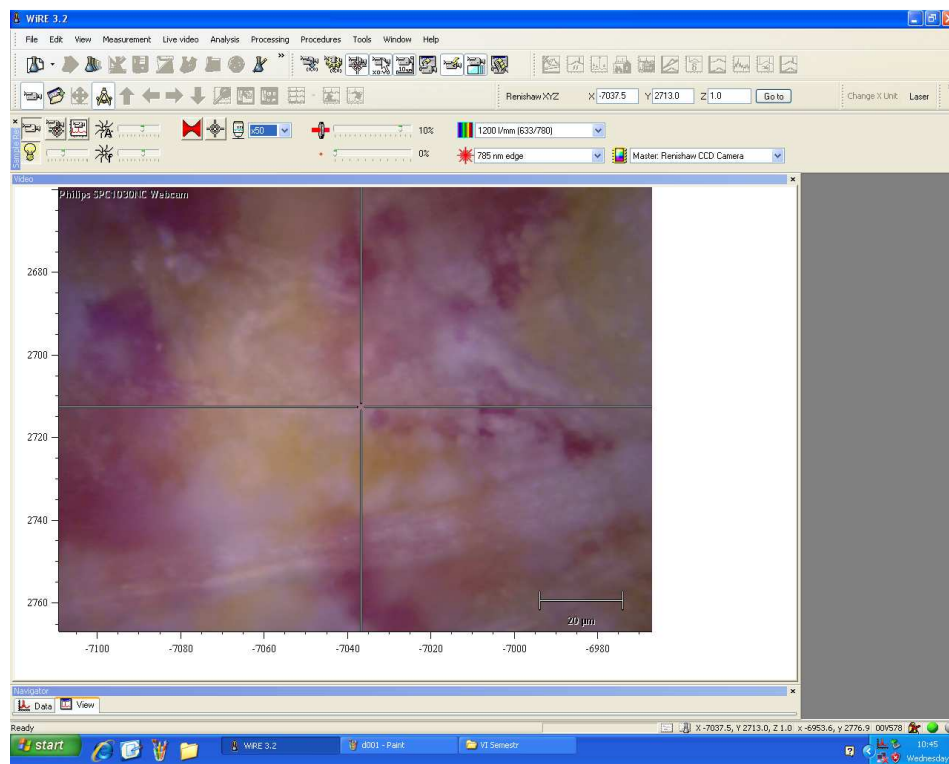
Obrázek 49 Oranžová inkoust česká bankovka 200 Kč



Obrázek 50Hnědý inkoust česká bankovka 200 Kč



Obrázek 51 Laserový tisk



Obrázek 52 Inkoustový tisk