

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKÉJ A POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE**

Evidenčné číslo: FCHPT-5415-44221

Kriminalistické skúmanie papierov

BAKALÁRSKA PRÁCA

2014

Martin Kecskés

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE**

Kriminalistické skúmanie papierov

BAKALÁRSKA PRÁCA

FCHPT-5415-44221

Študijný program: Automatizácia, informatizácia a manažment v chémii a potravinárstve

Číslo a názov študijného odboru: 5.2.14 Automatizácia, 5.2.52 priemyselné inžinierstvo

Školiace pracovisko: Oddelenie chemickej technológie dreva, celulózy a papiera

Vedúci záverečnej práce/školiťel': Ing. Štefan Šutý, PhD.

Miesto a rok predloženia práce : FCHPT STU v Bratislave, 2014 Martin Kecskés



ZADANIE BAKALÁRSKEJ PRÁCE

Evidenčné číslo: FCHPT-5415-44221
ID študenta: 44221
Autor práce: Martin Kecskés (44221)
Študijný program: automatizácia, informatizácia a manažment v chémii
a potravinárstve
Študijné odbory: 5.2.14 automatizácia, 5.2.52 priemyselné inžinierstvo
Vedúci práce: Ing. Štefan Šutý, PhD.

Názov témy: **Kriminalistické skúmanie papierov**

Špecifikácia zadania:

Cieľom projektu je navrhnúť systém testovania papierov pre kriminalistické skúmanie dokumentov. Študent bude spolupracovať s diplomantom a bude riešiť čiastkové úlohy projektu. študent využije nedeštruktívne metódy na skúmanie rôznych vlastností papierov.

Dátum zadania bakalárskej práce: **17. 02. 2014**

Termín odovzdania bakalárskej práce: **24. 05. 2014**

Martin Kecskés
študent

doc. Ing. Katarína Vizárová,
PhD.
vedúci pracoviska

prof. Ing. Miroslav Fikar,
DrSc.
garant študijného programu

Pod'akovanie

Na tomto mieste by som rád poďakoval Ing. Štefanovi Šutému za jeho odbornú pomoc, rady a profesionálne vedenie pri spracovaní tejto práce a v neposlednej rade za trpezlivosť pri tom prejavenú.

Tiež by som rád poďakoval svojim rodičom a priateľom za ich neustálu podporu a pochopenie, ktoré ma sprevádzali celým mojim štúdiom ako aj životom.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0324-10.

Čestne prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne podľa pokynov
vedúceho bakalárskej práce s použitím literatúry, ktorú uvádzam v osobitnom zozname.

Bratislava 23.5.2014

Martin Kecskés

Abstrakt

V kriminalistickej praxi často nastáva potreba dokázať či vyvrátiť manipuláciu s dokumentmi. Pri z toho vyplývajúcom znaleckom skúmaní sa často používajú nákladné a časovo náročné laboratórne testy vyžadujúce odobratie vzorky. Alternatívu k tomuto postupu tvorí porovnanie papierov na základe ich farby nedeštruktívnou metódou nazývanou kolorimetria. Cieľom tejto záverečnej práce bolo zistiť, či je možné namodelovať rozhodovací proces o zhodnosti papierov pomocou trichonometrických súradníc a navrhnúť možné riešenie tohto problému. Práca sa zameriava na charakteristické vlastnosti kancelárskeho papiera, ktoré nadobúda v závislosti od technologických procesov, surovín a zariadení použitých pri jeho výrobe. Experimentálne sa potvrdila funkčnosť vytvoreného systému, čo potvrdilo možnosť vytvorenia pokročilejších softvérov použiteľných na znalecké skúmanie.

Kľúčové slová: Kriminalistické skúmanie dokumentov, skúmanie papierov, Techkon SpectroDens, vyhodnocovanie trichromatických súradníc

Abstract

In criminalistics there is often a need to confirm or disconfirm manipulation with documents. In the resulting forensic expertise are often used expensive and timeconsuming methods, which requires a sample. An alternative to these methods is comparation of the paper sheets based on their color. This non-destructive method is called colorimetry. The goal of this paper is to determine a possibility to simulate a decision-making-process regarding the sameness of paper sheets based on the color co-ordinates and presenting a solution for this problem. This script is focused on basic characteristics of paper sheets, that are a result of production technology, materials and machinery used during a production process. Our experiment confirmed functionality of our solution and showed possibility of developing softvers for forensic expertise.

Keywords: Forensic examination of documents, examination of paper sheets, Techkon SpectroDens, evaluation of trichromatic coordinates

Obsah

Zoznam skratiek a značiek	9
Úvod	10
1 Teoretická časť	10
1.1 Kriminalistické skúmanie dokumentov	10
1.1.1 Dokument	10
1.2 Papier	13
1.3 Technológia výroby papiera	14
1.3.1 Buničina a jej spracovanie	14
1.3.2 Používané chemikálie	18
1.3.2.1 Základné chemikálie	18
1.3.2.2 Bieliace prostriedky	19
1.3.2.3 Optické zjasňovacie prostriedky	20
1.3.3 Procesy papierenského stroja	20
1.3.4 Rezanie a balenie	23
1.4 Optika papierov	23
1.4.1 Svetlo	23
1.4.2 Teória farieb	24
2 Praktická časť	28
2.1 Súčasný stav riešenia problematiky	28
2.2 Cieľ práce	28
2.3 Použité materiály a postupy merania	28
2.4 Spracovanie nameraných údajov	29
3 Výsledky práce a diskusia	29
4 Záver	36
5 Citovaná literatúra	37
6 Prílohy	38

Zoznam skratiek a značiek

STN Slovenská technická norma

CIE Commission Internationale de l'Eclairage, Medzinárodná organizácia pre ilumináciu

TMRB tepelno-mechanická rafinérova buničina

TMB tepelno-mechanická buničina

CTMB chemicko-termická buničina

CMB chemicko-mechanická buničina

CFT CanadianFreenessTester

BSK Biologická spotreba kyslíka

FWA fluorescent whitening agents

UV ultrafialová časť spektra

L^* , a^* , b^* farebné súradnice

ΔE rozdiel farieb

h odtieň farby

C^* intenzita farby

Úvod

Papier má dnes, tak ako aj v takmer celých dejinách ľudskej civilizácie, významnú úlohu v našej spoločnosti. Zatiaľ čo v minulosti spĺňal svoju hlavnú úlohu ako nosič informácie a komunikačný kanál, v súčasnosti sa primárne používa na doklad nejakej skutočnosti alebo dôkaz právneho vzťahu. Z týchto skutočností vyplýva motivácia k falšovaniu dokumentov. Jednou z možností falšovania je zámena samotného papierového nosiča či už časti alebo celého dokumentu. Preto nastala potreba kriminalistického skúmania takýchto listín s cieľom vyvrátiť alebo dokázať manipuláciu s nimi.

Zámerom tejto práce je zautomatizovať rozhodovací proces a štatistické spracovanie dát, získaných pomocou nedeštruktívnej metódy takzvanej kolorimetrie (merania farebnosti). Účelom je poskytnúť používateľom možnosť použiť túto metódu pri dokazovaní pozmeňovania dokumentov bez potreby akejkoľvek znalosti tejto problematiky. Z toho vyplývajúcimi cieľmi práce boli, oboznámiť sa s meracími metódami a prístrojmi, jazykom visual basic (ktorý nám poslužil ako nástroj na vytvorenie programu), kriminalistickým pohľadom na skúmanie dokumentov ako aj vlastnosťami samotného papiera a faktormi výrobného procesu, ktoré ich ovplyvňujú.

Splnením cieľov tejto práce by sme chceli poukázať na možnosť použitia tejto metódy na doplnenie širšieho skúmania dokumentov pre potreby dokazovania.

1 Teoretická časť

1.1 Kriminalistické skúmanie dokumentov

Kriminalistika je vedný odbor slúžiaci na ochranu občanov a štátu pred trestnou činnosťou tým, že objasňuje zákonitosti vzniku, vyhľadávania, zaisťovania, skúmania a využívania stôp a iných kriminalisticky relevantných skutočností tak, že vytvára v súlade s potrebami trestného práva metódy, postupy, prostriedky, protokoly a operácie s cieľom úspešného odhaľovania, vyšetrovania a predchádzania trestnej činnosti (1).

1.1.1 Dokument

Termín dokument označuje doklad, listinu, bankovku, ceninu alebo inú písomnosť, ktorou možno niečo dokázať, doložiť, preukázať, dosvedčiť, prípadne, z ktorej je možné zistiť potrebné informácie (2). Dokument je teda niečo, čo obsahuje viditeľný i voľným okom

neviditeľný grafický znak, symbol, znamenie, ktoré obsahujú informáciu alebo súbor informácií určených pre konkrétneho príjemcu. Dané znaky sú vyhotovené na papieri alebo inom príslušnom materiáli (3). V minulosti to boli hlinené tabuľky, papyrus, pergamen a koža (3). Súčasný materiál predstavuje prevažne celulóza, v menšej miere plastický papier, plasty a fólie (3). Znak na materiál sa zapisuje pomocou nástroja ako písacie potreby, pečiatky či raznice alebo zariadenia, napr. tlačové, písacie a reprodukčné stroje, laminátory pomocou určitej substancie (tlačiarenské farby, atrament, náplne písacích prostriedkov) . (3)

Z definície dokumentu vyplýva, že pri skúmaní grafických stôp sa z hľadiska kriminalistiky sa zisťujú a vyhodnocujú informácie obsiahnuté v grafických stopách a podkladových materiáloch s cieľom identifikovať objekty (ich pravosť), ktorými boli vyhotovené (3). Určuje sa mechanizmus ich vzájomného pôsobenia a identifikujú sa materiály, z ktorých je dokument vyhotovený, t.j. diagnostika pravosti grafických objektov, odborne sa často používa výraz grafická diagnostika (3).

Grafická diagnostika najčastejšie skúma:

- a) pravosť materiálov použitých na dokumente (zloženie papiera, ochranných prvkov..) a odraz charakteru pôsobenia výrobného stroja
- b) pravosť techník vyhotovenia dokumentu a ich odraz pôsobenia
- c) úplnosť dokladu
- d) úradné vydanie dokladu: spôsob vyplnenia dokladu, pravosť odtlačku pečiatky
- e) pozmeňovanie údajov o držiteľovi, pečiatok a iných zápisov v dokladoch
- f) výmena podoby držiteľa: jeho fotografie alebo digitálnej podoby
- g) spôsob vyhotovenia odtlačku, vtlačku, perforácie
- h) zloženie pečiatkovej farby použitej na vyhotovenie odtlačku
- i) pravosť odtlačku, vtlačku alebo perforácie s predloženými kontrolnými materiálmi
- j) pôvodný obsah prekrytých údajov
- k) možnosť zviditeľnenia odstránených a neviditeľných údajov a tajného písma

l) pretlačené písmo a množstvo ďalších relevantných stôp na dokumente (3).

Pri vyšetrowaní v kriminalistike môžeme dokumenty z hľadiska stupňa ich pravosti rozdeliť nasledovne :

1. Pravé dokumenty obsahujú všetky pôvodné náležitosti a údaje v nezmenenej podobe a sú vydané oprávneným subjektom a predpísaným spôsobom, ich opotrebenie, prípadne poškodenie nie je závadou pri posudzovaní ich pravosti

2. Pozmené dokumenty boli pôvodne vydané ako pravé, ale dodatočne boli zmenené, t.j. sú v rozpore s ich pôvodným poslaním, napr. výmena fotografie v doklade, prepísanie a doplnenie údajov, vymazanie pôvodného textu a jeho nahradenie iným

3. Falošné dokumenty sú:

a) ***Uplné falzifikáty***, kde všetko na dokumente je falošné. Patria sem kópie vyhotovené na kopírovacích zariadeniach, prípadne je originál zosnímaný pomocou skenera a následne vytlačený

b) ***Neúradne vydané doklady***: Falšovateľia používajú získané nevyplnené tlačivá alebo vopred opečiatkované a podpísané lekárske recepty, potvrdenia o pracovnej neschopnosti, vysvedčenia a pod (3). Je to najnebezpečnejší spôsob falšovania, nakoľko tieto dokumenty majú rovnaké znaky ako pravé dokumenty len sú vydané neoprávnenou osobou (3). Takéto falšovanie dokumentov sa nazýva aj originalizácia, neúradné vyplnenie pravých tlačív dokumentov (3).

c) ***Imitované dokumenty*** boli zhotovené preto, aby budili dojem, že ich vytvoril existujúci subjekt, oprávnený vyjadriť tak svoju vôľu v rámci svojej právomoci (3). Sú to neexistujúce oprávnenia, preukazy či testamenty, ktoré majú navodiť dojem originality dokumentu (3).

d) ***Vymyslené dokumenty*** sú vyhotovené na neexistujúce krajiny, organizácie a firmy s cieľom vzbudiť dojem úradne vydávanej listiny alebo vyhotovené doklady na obchodné transakcie

4. Znehodnotené dokumenty môžu byť pravé aj falošne, resp. pozmenené (3). Sú to dokumenty, u ktorých došlo k úplnému alebo čiastočnému znehodnoteniu celej alebo podstatnej časti (3). K poškodeniu alebo zničeniu nemusí dôjsť úmyselne ale ku znehodnoteniu dochádza často úmyselne, aby sa zahladili stopy po falšovaní a pozmenení (3).

Z toho dôvodu je úlohou kriminalistického skúmania zistiť jeho pôvodný obsah (3). Pozmenenie a znehodnotenie dokumentov sa niekedy do určitej miery prekrýva, pretože pozmením dokumentu sa dokument súčasne znehodnocuje (3). Falšovatelia často úmyselne poškodzujú aj úplné falzifikáty, aby navodili dojem dlhoročného používania dokumenty a teda pôsobili by ako pravé (3).

1.1.2 Skúmanie dokumentov

Kriminalistika rozdeľuje dokumenty z pohľadu znaleckého skúmania do týchto dvoch kategórií :

1. **Sporné materiály** sú dokumenty pri ktorých vznikajú určité pochybnosti o ich pravosti. Preto v snahe tieto pochybnosti vyvrátiť je potrebné zistiť ich pravosť, pôvodnosť, obsah textu, dobu a technológiu ich vytvorenia (3).

2. **Porovnávacie (originálne) materiály** sú dokumenty preukázateľne známeho pôvodu, vyhotovené nezávisle od objasňovanej udalosti (3). Porovnávajúcimi materiálmi sú aj dokumenty vzniknuté za podobných podmienok a v rovnakej dobe ako sporný materiál (3).

V praxi sa sporné materiály podrobujú sérií meraní zvolenou metódou, ktorých výstupy sa následne porovnávajú s hodnotami nameranými na porovnávacích materiáloch (3).

1.2 Papier

Jednou z vecí na ktoré je možné sa zamerať pri kriminalistickom skúmaní dokumentov je samotný nosič informácie, teda papier, ktorý je najčastejšou súčasťou dokumentov.

Papier je plošný materiál vytvorený vzájomným splštením a previazaním prírodných alebo syntetických organických aj anorganických vlákien s prímiesami rôznych pomocných látok zo suspenzie, peny alebo dymu (4). Prvý dojem pri pohľade na papier na nás zanechajú jeho farba, belosť a lesk (5). Výzor papiera je pravdaže dôležitý pri jeho predaji ale optické vlastnosti sú tiež podstatné pri tlači naň (5). Nevyhnutná je dostatočná nepriehľadnosť papiera aby tlač na ňom nebola rušená tlačou na opačnej strane papiera (5). Vysoký stupeň belosti dodáva potrebný kontrast a zabezpečuje zobrazenie farieb v správnom odtieni (5). Keďže na tvorbu dokumentov sa spravidla používa kancelársky papier budeme sa zameriavať naň. Ten môžeme špecifikovať ako bezdrevný papier s obsahom mechanickej buničiny menším než 5%, plošnou hmotnosťou 60 - 90 g najčastejšie bez náteru (6). Bežne

používaným formátom kancelárskeho papiera je formát A4, ktorý má podľa normy STN EN ISO 216 rozmery 210 x 297 mm (7).

1.3 Technológia výroby papiera

Výroba papiera je technologicky, finančne a materiálne veľmi náročný proces. Z tohto dôvodu je množstvo výrobcov papiera obmedzené. V súčasnosti je v Európskej únii aktívnych iba niekoľko producentov kancelárskeho papiera a taktiež len malé množstvo typov vyrábaných papierov. Na hotových výrobkoch môžeme vidieť rozdiely spôsobené odlišnosťami v technológii ich výroby. Vďaka tomu sme schopní identifikovať charakteristické znaky alebo vlastnosti, výrobcu, typ, prípadne predajcu papiera a v neposlednej rade manipuláciu s dokumentom, čo môže byť v procese dokazovania veľmi užitočné.

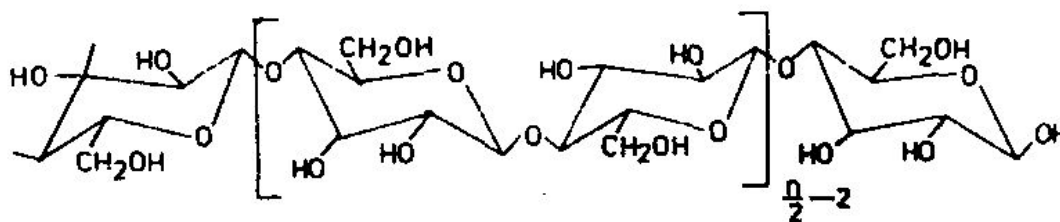
Technológia výroby papiera sa dnes v princípe opiera o tie isté procesné kroky, na ktorých stála počas celej svojej histórie (6). Chronologicky by sa výroba dala zhrnúť nasledovne : príprava vodnej suspenzie vlákien v prítomnosti plnív, glejív, farbív a ďalších pomocných látok, následne sa vlákna splťujú a formuje sa ich štruktúra filtráciou na site a ďalším odvodňovaním v lisovej časti papierenského stroja, sušenie, hladenie, prípadné nátery a rezanie na požadovaný formát (6) (4). Príprava papieroviny je zložkou technologického procesu výroby papiera dávajúceho procesu chemicko-technologický charakter, ktorá začína vstupom vlákien do procesu a končí vtokom papieroviny na papierenský stroj (4). Chemicko-inžiniersky charakter pridávajú následné procesy odvodňovania papieroviny filtráciou, lisovania a sušenia (4). Celú výrobu sprevádzajú chemické a fyzikálnochemické deje podmieňujúce vznik medzivláknových väzieb a ostatných úžitkových vlastností papiera (4).

1.3.1 Buničina a jej spracovanie

Použité buničiny majú na optické vlastnosti výsledného produktu neopominuteľný vplyv a preto má význam sa pri ich vlastnostiach a spracovaní pozastaviť.

Výroba papiera je založená na spracovaní surových buničinových vlákien zložených z primárnych a sekundárnych vlákien (6). Primárne vlákna sú získané priamo z rastlinnej či drevnej hmoty, priemyselne sa používajú hlavne prebierkové drevo a odpady z piliarskych závodov (6). Na výrobu sekundárnych vlákien sa používa recyklovaný papier (6).

Rastlinná ako aj drevná hmota obsahujú tri základné zložky z ktorých najpodstatnejšou je celulóza, hemicelózy a lignín (4). Obsahujú aj viacero sprievodných látok, ktoré však nie sú vo výrobe papiera príliš podstatné (4). Celulóza je lineárna, symetrická, natívna makromolekula so stupňom polymerizácie n do 15 300, ktorej základnou stavebnou jednotkou fotosyntetizovanou z CO_2 a vody za prítomnosti chlorofylu využitím energie slnečného žiarenia je β -D-glukopyranóza v 4C_1 konformácii (4). Predĺžením reťazca v polohách 1 a 4 dostávame celobiózu ($n=2$), oligosacharidy ($n=3-10$) a makromolekulu celulózy. Jednotky β -D-glukopyranózy susediace v celulóze zvierajú 180° uhol (4). Dĺžku makromolekuly závislú od stupňa polymerizácie je možné určiť zo vzťahu $L_m = 0,515n$ a pri hodnotách $n=20$ až 15 300 je v rozmedzí 103 nm až 7,37 μm . Jednotlivé makromolekuly, viazané chemickými väzbami a intermolekulovými a intramolekulovými vodíkovými mostíkmi, vytvárajú čiastočne voľné, čiastočne usporiadané mikrofibrily ďalej usporiadané do fibríl tvoriacich bunkovú stenu rastlín a drevín (4).



Obr. 1. Makromolekula celulózy (4).

Hemicelulózy a lignín vyplňajú okrajové oblasti mikrofibríl, amorfné priestory medzi nimi a oblasti medzi bunkami (4). Hemicelulózy sú heteropolysacharidy so základným reťazcom tvoreným neutrálnymi sacharidmi ako hexózy (galaktóza, glukóza) a pentózy (arabinóza, xylóza), na ktorých druhom a treťom uhlíku sú formou bočných reťazcov pripojené zvyšky urónových kyselín (4). Bočné reťazce môžu byť ďalej rozvetvené a obsahovať metyl a acetylové skupiny (4).

Lignín je aromatická zložka dreva, ktorého makromolekula je zložená z fenypropánových štruktúrnych jednotiek viazaných v trojrozmernej mriežke aryléterovými väzbami (4). Obsahuje voľné ale hlavne metylované fenolové hydroxilové skupiny, voľné alifatické hydroxilové skupiny a isté množstvo karbonylových a karboxylových skupín (4).

Fyzikálne a chemicko-fyzikálne vlastnosti celulózy, hemicelulózy a lignínu ovplyvňujú vlastnosti buničinových vlákien a teda aj výrobu papieroviny a papiera (4). Hemicelulózy sú čiastočne rozpustné vo vode a dobre rozpustné v alkalikách, preto pozitívne vplyvajú na vzťah vlákien k vode, predovšetkým napučaniu a zmäkčovaniu (4). Lignín znehodnocuje

vlákna horšou zmáčateľnosťou ako aj nežiadúcimi optickými vlastnosťami (4). Lignín absorbuje ultrafialové žiarenie a žiarenie vyššou frekvenciou na hrane viditeľného spektra, zatiaľ čo celulóza a hemicelulóza tieto vlnové dĺžky neabsorbujú, difúzne ich rozptyľujú a nášmu oku sa javia ako biele (4). Absencia lignínom absorbovaných zložiek spektra sa prejaví žltkastým až hnedastým tónom buničín (4). Pri jeho oxidácii vplyvom svetla a vlhkosti sa jeho spektrum presúva ďalej do viditeľnej oblasti, výsledkom čoho je žltnutie až tmavnutie papiera s vyšším obsahom lignínu (dreвовín, mechanických a vysokovýťažkových buničín) (4).

Buničiny sa vyrábajú uvoľňovaním vlákien zo štruktúry použitej suroviny. Môžu byť vyrobené chemickými postupmi, chemicko-mechanickými postupmi alebo mechanickým oddeľovaním vlákien (6).

Chemické buničiny sú, ako ich názov naznačuje, vyrábané chemickými postupmi z drevnatých a nedrevnatých surovín (6). Tieto postupy nazývame delignifikačné a ich podstatou je pôsobenie roztokov chemikálií na lignín (4). Lignín sa deštrukciou prevedie na rozpustný, zo suroviny sa odstráni a následne sa uvoľnené vlákna oddelia miernym mechanickým rozvlákňovaním (4). Zvyškové množstvo lignínu v buničine sa môže ďalej redukovať bielením (6). Ako bieliace prostriedky sa používajú chlór, kyslík, peroxid vodíka alebo ozón. Chemickými postupmi sa dosahujú výťažky buničín v rozsahu od 45 do 55% (6). Priemyselne používané delignifikačné procesy možno rozdeliť na dve hlavné skupiny : sulfátové delignifikačné procesy a sulfitové delignifikačné procesy (4). Podstatný rozdiel týchto procesov spočíva v odlišnom chemizme a rýchlosti reakcie základných zložiek dreva sa varnými roztokmi (4). Pri sulfitovej várke sa používajú vápnik, horčík a sodný alebo amónny bisulfid pri teplotách okolo 130°C (6). Lignín sa pri nej mení na polárne vodorozpustné lignínsulfánové kyseliny, ktoré sa so štiepok vymývajú, ale aj zvyškové množstvá lignínsulfánových kyselín dodávajú vláknám hydrofilný charakter (4).

Odstraňovanie lignínu nenaruša nadmolekulovú kryštalickú štruktúru vlákien takmer vôbec (4). Hemicelulózy ostávajú vo vláknach relatívne neporušené (4). Kyslé prostredie nenaruša kryštalickú štruktúru celulózy i keď v závislosti od hĺbky delignifikácie spôsobuje znižovanie priemerného polymerizačného stupňa celulózy (4). Sulfátový varný postup je založený na použití hydroxidu sodného a sulfidu sodného pri teplote 160-170°C a ako prvé sa vymývajú hemicelulózy (4) (6). Lignín sa mení na menej polárny tiolignín, ktorý je pri vyšších teplotách rozpustný v alkalickom prostredí (4). Výsledkom procesu sú sulfátové buničiny s dobrými papierenskými vlastnosťami ale s nižším výťažkom (4).

Celosvetovo sa v 90% prípadov používa sulfátový postup (6). Sulfitové buničiny majú podstatne nižší mlecí čas a nižšiu spotrebu energie a času pri rovnakej špecifickej hmotnosti na tom istom zariadení (6). Na druhej strane sulfátové buničiny majú vyššiu pevnosť v ťahu, predĺženie, povrchovú pevnosť, pevnosť v dotrhnutí, horšie napučievajú, pri mletí viac fibrilizujú a poskytujú menej jemného podielu (6). Papiere zo sulfátových buničín sú tuhšie, pórovitejšie, sú rozmerovo stálejšie majú vyššiu opacitu (6). Zrovnané s papiermi zo sulfitových buničín na rovnaké zaglejenie vyžadujú nižšie množstvo glejiva (6).

Pre vlákna oddelené zo štiepok mechanickou defibríkáciou je zaužívaný termín mechanické buničiny (6). Používa sa niekoľko druhov takýchto procesov. Rafinérová buničina (RMB) sa získava rozvlákňovaním štiepok v rafinéroch bez predošlej úpravy štiepok (6). Defibrikuje sa za atmosférického tlaku pri teplotách okolo 100°C, prevažne v dvoch stupňoch (6). Ak sa štiepky najprv parením plastifikujú a následne defibrujú získava sa tepelno-mechanická rafinérová buničina (TMRB) (6). Procesom s tepelnou predprípravou použitím pary o teplote 110°C až 130°C po dobu od 2 do 5 min a následnou defibráciou za vysokého tlaku sa vyrába tepelno-mechanická buničina (TMB) (6). Pri chemicko-mechanickej (CMB) a chemicko-termickej buničine (CTMB) sa štiepky pred mechanickým rozvláknením za zvýšeného alebo atmosférického tlaku chemicky upravujú (CTMB pri predparení) (6). Každá z týchto buničín má svoje špecifické vlastnosti. Pri mechanických postupoch defibrifikácie sa lignín plastifikuje a zostáva v buničine (6). Dôsledkom sú nižšie pevnostné vlastnosti ale vyšší koeficient rozptylu svetla a opacita v porovnaní s chemickými buničinami (6). Ďalším dôsledkom ostávajúceho lignínu sú nižšie a menej stabilné hodnoty belosti (6).

Mechanické buničiny nemožno odfarbovať oxidačnými a redukčnými bieliacimi procesmi do takej miery ako chemické buničiny práve kvôli nízkej delignifikácii (6). Mechanické buničiny sa používajú hlavne na výrobu tlačového papiera s krátkou životnosťou, hygienických papierov a lepeniek (6). Porovnanie niektorých hlavných charakteristík chemických a mechanických buničín sú uvedené v tabuľke 1.1. Spotreba energie pre chemické buničiny je uvedená pre finálne spracovanie buničiny. Vidíme že výťažky klesajú od 95% pre TMB po 40% pre chemické (sulfátové) buničiny a znečistenie odpadovej vody rastie, čo vidíme na zvyšujúcich sa hodnotách biologickej spotreby kyslíka (6). Špecifická spotreba energie je nižšia pre chemické buničiny ale spotreba chemikálií je vyššia (6). Rozptyl svetla je udávaný pre buničinu ďalším spracovaním (6). Stupeň mletia je definovaný ako odvodňovacia schopnosť skúšanej vláknitej suspenzie, v tabuľke použité hodnoty boli vyhotovené na Kanadskom CFT (Canadian Freeness Tester) a sú vyjadrené v ml (8).

Typ buničiny		Mechanické buničiny			Chemické buničiny
		TMB	CTMB	CMB	
Výtěžok	%	95	90	80	40
Biologická spotreba kyslíka (BSK)		20		50	
Špec. spotreba energie na mletie alebo rafináciu	kWh ^t ⁻¹	2200	2500	1000	100
Stupeň mletia CSF	ml	120	200	400	800
index pretrhnutia	Nm ⁻¹ g ⁻¹	40	50-60	70	100
koefficient rozptylu svetla	m ² kg ⁻¹	60	50	40	30

tab. 1. Charakteristiky niektorých chemických a mechanických buničín (6).

1.3.2 Používané chemikálie

Už od konca 18. storočia hrajú chemické prísady dôležitú úlohu v papierenskom priemysle (6). Používajú sa na zlepšenie charakteristík vyrobeného papiera ako pevnosť, lepšie vlastnosti pre tlač a písanie a na zlepšenie belosti či jeho zafarbenie (6). Celosvetovo dnes papiere a lepenky obsahujú takmer 99% prírodných materiálov (6): Vlákna z chemických a mechanických buničín tvoria 48%, recyklované vlákna 40%, nevláknité materiály ako plnivá a nátery 9% a zostávajúce 3% zaberajú "chemické prísady" (6). Navyše sa pridávajú ďalšie 3% takzvaných základných a bieliacich chemikálii, použitých hlavne pri výrobe a odfarbovaní buničín (6). Tieto síce v buničinách nezostávajú (sú rozložené a obsiahnuté v lúhu a odpadovej vode) a preto sa v papieri nevyskytujú, ale pre jeho výrobu a výrobnú cenu sú podstatné (6).

1.3.2.1 Základné chemikálie

Základné chemikálie sú používané pri výrobe buničín (6). Pri ich spracovaní musí byť surovina rozdelená na jednotlivé vlákna aby sa dali použiť na výrobu papiera (6). Na to

musia byť lignín a do určitej miery aj hemicelulózy buď degradované behom procesu alebo odstránené (6). Procesy defibrikácie a chemikálie pri nich používané sú podrobnejšie opísané v predošlej kapitole (6).

1.3.2.2 Bieliace prostriedky

Keď sa chemická, mechanická buničina a recyklované vlákna používajú na výrobu bieleho papiera, to znamená kancelárskeho, tlačiarenského, hygienického papiera, je nutné tieto buničiny vybieliť do určitého stupňa belosti (6). Bielenie chemických buničín sa vykonáva v niekoľkých fázach, pričom odstránenie zostatkového lignínu do najväčšej možnej miery je primárnym cieľom prvej fázy (6). Ďalšie fázy majú za cieľ bielenie samotnej buničiny (6). Bieliace chemikálie sa rozdeľujú do skupín podľa toho s akými skupinami reagujú takto:

- Prvá skupina: Cl_2, O_3 , peroxidové kyseliny reagujú s aromatickými skupinami lignínu, fenolovými skupinami a ich dvojitými väzbami (6).
- Druhá skupina: O_2, ClO_2 reagujú primárne s voľnými hydroxilovými skupinami fenolov (6).
- Tretia skupina: peroxid vodíka v alkalickom prostredí reaguje s určitými funkčnými skupinami lignínu, napr. karbonylovými skupinami (6).

Bielenie sa tiež rozdeľuje na predbielenie a finálne bielenie (6). Po varných procesoch sa do buničín pridáva viacero bieliacich prostriedkov v niekoľkých krokoch (6). Uvediem len niekoľko z nich ako príklad:

Chlór efektívne, selektívne a rýchlo reaguje s lignínom, jeho použitie na bielenie je lacné ale environmentálne menej vhodné (6). Alkalická extrakcia hydroxidom sodným na extahovanie vyžrážaného lignínu z povrchu vlákien a odstránenie degradovaného lignínu vzniknutého v predošlých fázach bielenia (6). Chlornan sodný alebo vápenatý sa používa na elimináciu zvyškového lignínu a kontrolu viskozity (6). Oxid chloričitý, ktorého účinok spočíva v oxidácii lignínu, sa používa v niekoľkých fázach bieliaceho procesu (aj v kombinácii s ďalšími prostriedkami) (6). Bielenie kyslíkom (O) v alkalickom prostredí je bezchlórovou alternatívou k predbieleniu, ale za cenu nižšej efektivity a nutnosti podmienok zabraňujúcich degradácii celulózy (6). Používajú sa aj ozón, peroxid vodíka, dithioničitan sodný a ďalšie (6).

1.3.2.3 Optické zjasňovacie prostriedky

Optické zjasňovacie prostriedky sú látky, ktoré sa používajú na zvýšenie belosti papierov (4). Lignín absorbuje ultrafialové a viditeľné žiarenie s krátkymi vlnovými dĺžkami (4). Absencia týchto vlnových dĺžok spôsobuje v papieroch žltohnedý odtieň (4). Poznáme dva spôsoby ako ho odstrániť (4).

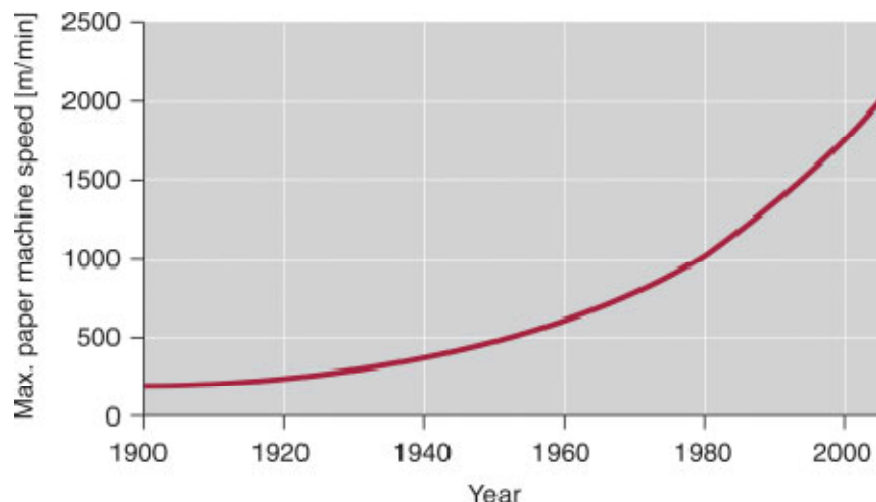
Prvým je zafarbenie papiera tak, aby vyvolával pocit belosti (4). Na tento účel sa používajú tónovacie farbivá pridávané v roztoku do papieroviny pred nátokom (4). Pridávajú sa modré farbivá, ktoré absorbujú červenú a zelenú zložku viditeľného spektra (žltá farba), čoho dôsledkom je nižšia intenzita odrazeného svetla a dojem belosti (4). Na dotónovanie sa používa červené farbivo (4).

Použitie fluorescenčných zjasňovacích prostriedkov (FWA - fluorescent whitening agents) je druhou možnosťou (4). Je to špeciálny prípad farbív ktorých funkcia spočíva v absorbovaní neviditeľnej ultrafialovej zložky spektra (pod 370 nm) s vysokou energiou a jej reemitovaní vo viditeľných modrých vlnových dĺžkach (450 až 500 nm) teda s nižšou energiou (6). Z toho dôvodu každý materiál absorbujúci ultrafialové svetlo znižuje účinnosť fluorescenčných zjasňovačov (6). Preto má ich použitie význam pri bielych papieroch z bielených buničín. Nebielené buničiny a drevovina absorbujú kvôli vyššiemu obsahu lignínu ultrafialové spektrum a robia FWA neúčinné (6). Čím vyšší je obsah lignínu, tým sú FWA menej efektívne (6). Niektoré plniva ako napr. hydroxid hlinitý a uhličitán vápenatý odrážajú ultrafialové žiarenie a tým zvyšujú efekt FWA (6). Kyslé prostredie (pH 4,2 až 4,8) znižuje ich účinnosť až o 50%, naopak vyššie PH (nad 6) pomáha dosiahnuť maximálnu belosť (6). Naproti tomu plniva ako TiO_2 a ZnS absorbujú UV žiarenie, preto FWA nemôžu byť použité v kombinácii s ich vyššími dávkami (6). Látky rôzneho biologického pôvodu a chemickej štruktúry sa používajú na fluorescenčné bielenie (6). Vďaka svojej stálosti sú v priemysle obľúbené deriváty sulfónových kyselín (6). FWA sa aplikujú do papieroviny pred formovaním papiera, prípadne na jeho povrch alebo ako súčasť náteru (6).

1.3.3 Procesy papierenského stroja

Papierenský stroj má vplyv nielen na optické a pevnostné vlastnosti vyrobeného papiera ale môže na ňom zanechať aj charakteristický odtlačok, ktorý môže byť pri kriminalistickom skúmaní rovnako dôležitý (6). Cieľom procesov na papierenskom stroji je kontinuálna produkcia listu papiera požadovanej kvality v priečnom i pozdĺžnom smere (6). Papierenské

stroje pozostávajú nátokovej sekcie, sita, lisovacej časti, sušiacej časti a súčasťou môže byť hladiaca aj natieracia sekcia (6).



Graf 1: Zvýšenie maximálnej rýchlosti papierenských strojov v posledných 100 rokoch (6).

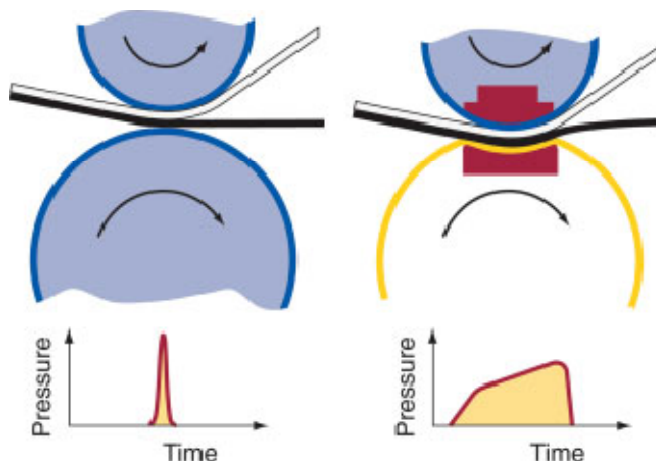
Úlohou nátokovej skrine je potrubím dopraviť papierovinu pripravenú na formovanie papiera požadovaným prietokom a konštantnej koncentrácii rovnomerne po celej šírke sita (4).

Ďalšou funkciou nátokovej skrine je dispergácia papieroviny, tá je dôležitá kvôli mimoriadnemu sklonu vláknitých disperzií k flokulácii (4). Nedostatočná miera dispergácie spôsobuje tvorbu pevných zhlukov vlákien, pozorovateľných ako obláčikovitosť papiera pri pohľade oproti svetlu (4). Nátokové skrine sa skladajú z rozdeľovača, rozmiesňujúceho papierovinu po celej šírke skrine, skrine dispergujúcej papierovinu a egalizujúcej jej koncentráciu a ústia, regulujúceho a usmerňujúceho papierovinu na sito (4).

V sitovej časti sa zo zriedenej papieroviny filtráciou cez sito vytvára súvislá sieťovina vlákien (4). Na dierovanom site sa po nátoky papieroviny odvodňuje, čím vzniká mokrý pás papiera so špecifickou sieťovou štruktúrou a vlastnosťami (4). Počas formovania sa papierovina nachádza medzi sitom a protiplochou, ktorú v moderných valcových vákuových sitách tzv. rotoforméroch tvorí pevná stena (4). Odvodňovanie na týchto zariadeniach je jednostranné a hnaciu silu tvorí hydrostatický tlak papieroviny v kombinácii s vákuom nasávacích skriň (4).

Mokrý pás papiera po dosiahnutí potrebnej pevnosti pokračuje zo sitovej časti do lisovacej časti kde sa ďalej odvodňuje a formuje (6). Účelom lisovacej časti je mechanickým tlakom vysušiť pás papiera do maximálnej možnej miery (6). Tým sa znižuje množstvo pary spotrebovanej v sušiacej časti a zvyšuje sa pevnosť v snahe zabrániť trhaniu pásu počas

procesu výroby (6). Zo sita sa pás prenáša pomocou plstencov cez jednu alebo viacero medzier medzi dvoma valcami (6). Lisovacia časť obvykle pozostáva z troch až štyroch medzier, v ktorých valce vytvárajú tlak $20\text{--}150\text{ N mm}^{-1}$ a v špeciálnych konštrukciách až 300 N mm^{-1} (6). Dochádza k zmene povrchovej štruktúry papiera v závislosti od povrchu valcov a plstenca (4). Poznáme veľké množstvo konštrukčných riešení lisovacích zón (4). Základnými odlišnosťami lisov sú znaky ako plné alebo dierkované povrchy valcov, oba hladké (kruhové) valce alebo kombinácia so žliabkovým, použitie vákuu a atď. (4).



Obr.3 . Porovnanie pôsobiaceho tlaku za čas v konštrukcii s plnými valcami a jedným žliabkovým (6).

Lisovaním sa zvýši sušina na 33 až 55% ale na kilogram papiera stále pripadá 1 až 2 kg nadbytočnej vody (4). V sušiackej sekcii sa vyparovaním obsah sušiny ďalej zvyšuje až do rovnovážnej vlhkosti, ktorá je podľa zloženia a typu papiera 90-98% (6). Behom sušenia sa vo vláknach vytvárajú vodíkové väzby zvyšujúce pevnosť papiera (6). V závislosti od typu papierenského stroja sa používajú rôzne typy prenosu tepla a sušenia alebo ich kombinácie (6). Najrozšírenejšou technikou je sušenie papiera odohrávajúce sa na sušiacich valcoch, vyhrievaných zvnútra nasýtenou parou odovzdávajúcou kondenzačné teplo (6). Teplo, ktoré je vedené stenou valca na jeho vonkajšiu stranu sa prenáša na papier čiastočne obopínajúci vonkajší povrch valca (6).

V niektorých papierenských strojoch sa do sušiackej časti resp. pred navinutím na kotúče zaraďujú povrchové úpravy ako hladenie, kalendrovanie, farbenie a natieranie papiera (6). Pri hladení sa papier preformuje účinkami tepla, vlhkosti a tlaku aby sa vyrovnali odchýlky v plošnej hmotnosti a hrúbke (6). Natieraním sa zlepšujú charakteristiky povrchovej kvality

papiera ako belosť, opacita, hladkosť, lesk a rovnorodosť povrchu (6). Nanáša sa pri ňom jemná vrstva (zvyčajne bieleho) pigmentu na povrch papiera (6).

1.3.4 Rezanie a balenie

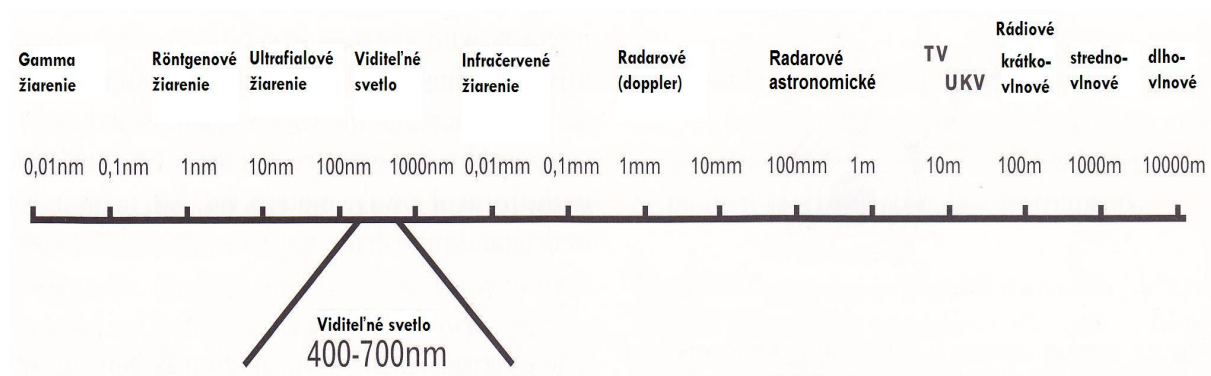
Papier odchádzajúci z papierenského stroja navinutý v celej šírke na tamboru je nutné pred expedíciou spracovať na zákazníkom požadovaný formát (4). Preto postupuje papier do prevíjačky kde sa vytvorí kotúč určenej dĺžky alebo do rezačky na pozdĺžne a priečne rezanie aby sa vytvorili hárky (4). Používajú sa linky pozostávajúce z odvíjacieho zariadenia, pozdĺžnej rezačky, hnacieho valca, priečnej rezačky kontrolného zariadenia, dopravníka dobrých a vyradených hárkov a zariadenia na ukladanie a počítanie hárkov (4). Výstup sú balenia hárkov požadovaného formátu a množstva.

1.4 Optika papierov

Optika je odbor fyziky zaoberajúci sa správaním a vlastnosťami svetla, vrátane jeho interakcií s hmotou a vývojom prístrojov, ktoré ho využívajú alebo sa používajú na jeho detekciu (9). Ak sa teda zameriame na papier znamená to skúmanie interakcií svetla s papierom a vlastnosti papierov, ktoré ich ovplyvňujú.

1.4.1 Svetlo

Svetlo môžeme opísať buď ako zhluky energie (fotóny) pohybujúce sa rýchlosťou 300 000 km/s alebo ako elektromagnetické vlnenie s vlnovou dĺžkou od 400 do 700 nm šíriace sa rovnakou rýchlosťou (5). Farebné spektrum tvoria vlnové dĺžky od 400-500nm pre modrú časť spektra cez zelenú a žltú v intervale 500-600nm až po červenú s dĺžkou vln nad 600 nm (5). Ak sú vlnové dĺžky kratšie ako 400nm hovoríme o neviditeľnom ultrafialovom žiarení a žiarenie s dĺžkami nad 800nm nazývame infračervené (5).



Obr.4. Rozdelenie elektromagnetických vlnení podľa vlnových dĺžok (5).

1.4.2 Teória farieb

Farba je termín používaný na opis fysiologického vnemu zrkového orgánu vyvolaného zdrojom svetelného žiarenia, interakciou látky so svetlom, vzбудením vzruchu v oku jeho spracovaním v mozgu (5). Pozorovaním osvetlenej strany papiera vnímame farbu odrazeným svetelným žiarením (5). Ak na osvetlenie používame denné svetlo a papier neabsorbuje žiadne jeho vlnové dĺžky, javí sa nám ako biely (5). Ak sú v papieri prítomné látky absorbujúce určité vlnové dĺžky, javí sa ako farebný (5). Ak je absorbované celé spektrum, vnímame ho ako čierny (5).

Kolorimetria je veda zaoberajúca sa meraním farby. Princípom merania farby je iluminácia vzorky pomocou lampy, zaznamenanie reflektovaného žiarenia prechádzajúceho monochromatórom diódami a jeho spracovanie na farebné koordináty (5). Zdroj svetla použitý pri iluminácii má veľký vplyv na meranie farby a preto musí byť štandardizovaný (5). CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) definuje spektrálne energie pre niekoľko rôznych štandardných svetelných žiarení (5). Najbežnejšie používané sú žiarenia A, C a D65. Svetlo A zodpovedá svetlu vyžiarenému žiarovkou s volfrámovým vláknom, C predstavuje denné svetlo a D65 denné svetlo s realistickejšou UV zložkou (UV denného svetla v zimný deň) (5).

Meranie farieb je založené na Youngovej trichromatickej teórii (5). Podľa nej je oko schopné vnímať pomocou troch farieb všetky ostatné (5). Inak povedané, môžeme vytvoriť akúkoľvek farbu zmiešaním troch základných. Pri meraní sa zisťujú tri atribúty tzv. trichromatické zložky X,Y,Z (svetlosť, odtieň a sýtosť) (5). Tie možno vypočítať podľa vzťahov (1),(2),(3) z reflektancie $R(\lambda)$, funkcií trichromatických členiteľov $x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$ a spektrálnej distribúcie osvetlenia $s(\lambda)$ (5). Trichromatické členitele sú funkcie štandardného pozorovateľa (podľa CIE pozorovanie pod uhlom 10°), predstavujúce citlivosť oka na zastúpenie modrej, zelenej a červenej v odrazenom svetle (5).

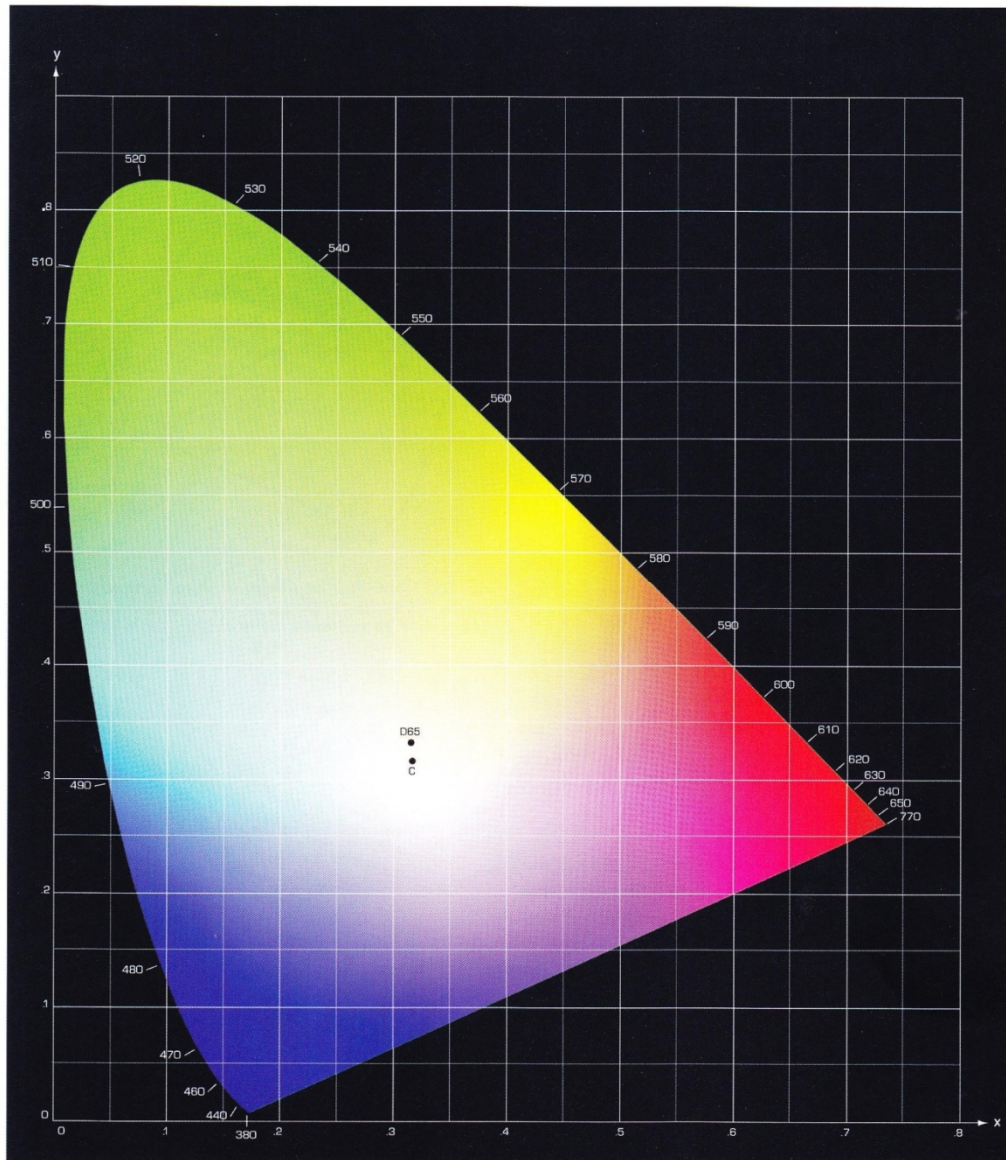
$$X = k \cdot \sum x(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (1)$$

$$Y = k \cdot \sum y(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (2)$$

$$Z = k \cdot \sum z(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (3)$$

kde k je normalizačná konštanta $k = \frac{100}{\sum y(\lambda) \cdot s(\lambda)}$ a $\Delta\lambda$ je inkrement vlnovej dĺžky (5)

Trichromatické zložky sú základom merania farieb ale ťažko si predstaviť ich význam iba z ich hodnôt (5). Preto bol definovaný CIE kolorimetrický trojuholník, v ktorom sa X,Y,Z prepočítavajú na trichromatické súradnice x,y (5).



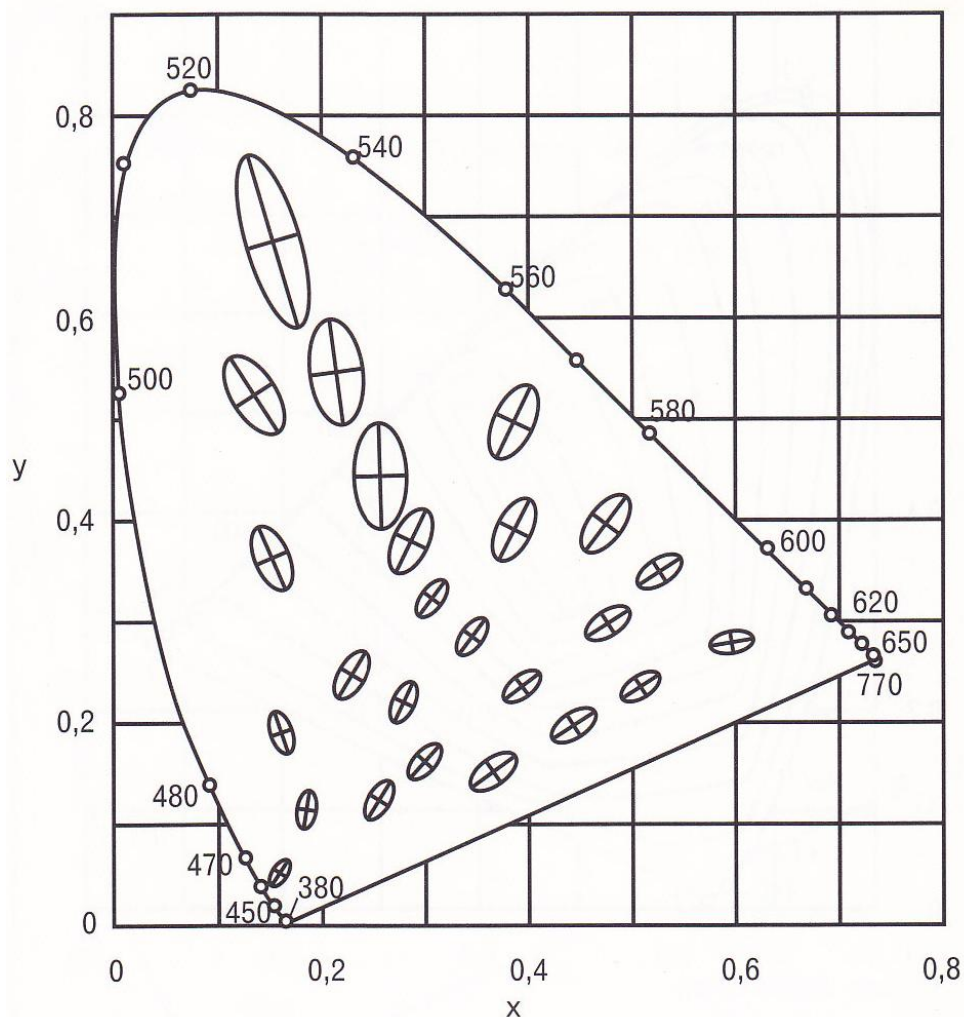
Obr. 5. CIE xy farebný trojuholník (5).

Možno ich vypočítať z nasledujúcich vzťahov

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (4)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (5)$$

Slabinou kolorimetrického trojuholníka bola nerovnakosť zobrazenia farebných rozdielov (5). Presne rovnakému rozdielu vo farbe zodpovedala veľmi rozdielna vzdialenosť v rôznych miestach trojuholníka (5). Tento problém vyriešil CIE $L^*.a^*.b^*$ systém (5).



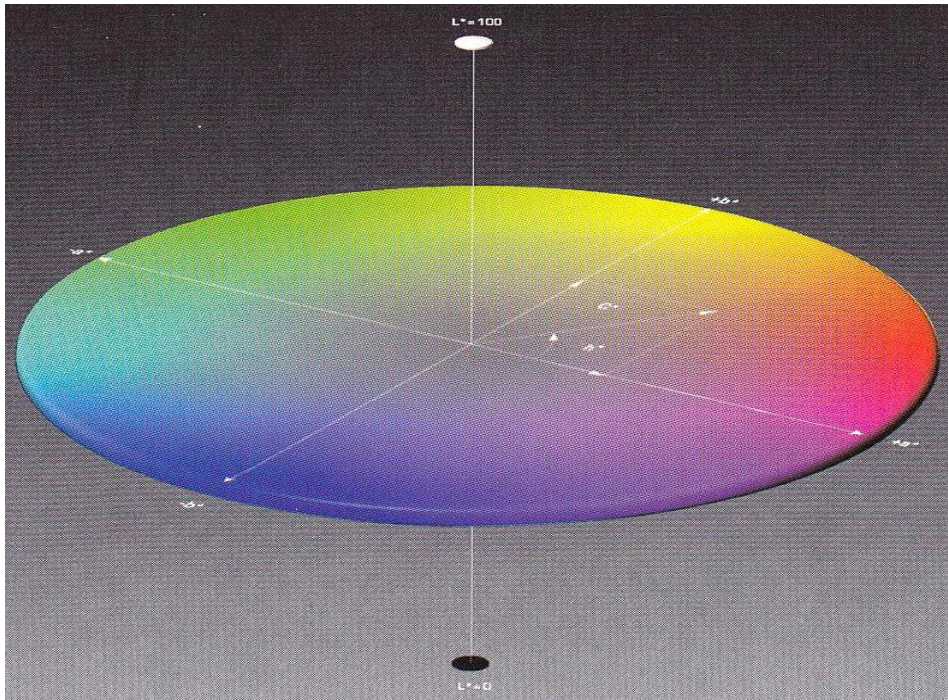
Obr.6. Hlavná nevýhoda CIE farebného trojuholníka, elipsy reprezentujú presne rovnakú farebnú diferenciu (5).

Tento systém je postavený na štyroch základných farbách, žltej, modrej, zelenej a červenej, teda na Heringovej štvor-farebnej teórii (5). Pohybom v trojrozmernom farebnom priestore sa po vertikálnej osi L^* sa mení merná svetlosť a po horizontálnych osiach farebnosť spôsobom žltá-modrá pre os b^* a zelená-červená pre os a^* (5). Na výpočet súradníc L^*,a^*,b^* z trichromatických zložiek sa používajú tieto rovnice (5) :

$$L^* = 116. \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (6)$$

$$a^* = 500 \cdot \left(\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right) \quad (7)$$

$$b^* = 200 \cdot \left(\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right) \quad (8)$$



Obr. 7. CIE $L^*a^*b^*$ farebný priestor (5).

X_n, Y_n, Z_n sú súradnice neutrálneho bodu, to znamená trichonometrické súradnice svetelného zdroja (5). V praxi sa často používajú veličiny ako rozdiel farieb ΔE , odtieň h a intenzita farby C^* , ktoré je možné vypočítať zo vzťahov (9),(10),(11) (5).

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (9)$$

$$h = \arctan \frac{b^*}{a^*} \quad (10)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (11)$$

2 Praktická časť

2.1 Súčasný stav riešenia problematiky

Vo svojej diplomovej práci Štefan Parobok experimentálne dokázal možnosť využitia spektrofotometrie na účely kriminalistického skúmania dokumentov. Konkrétne rozlíšenie papierových nosičov na základe nameraných trichonometrických L^* a^* b^* súradníc (10).

2.2 Cieľ práce.

Cieľom tejto práce bolo vytvoriť aplikáciu na automatické meranie a vyhodnocovanie trichromatických súradníc papierových listov dokumentu. Ďalším cieľom bolo automaticky modelovať proces rozhodovania o zhodnosti papierov z hľadiska trichromatických súradníc pre využitie pre kriminalistické skúmanie dokumentov.

2.3 Použité materiály a postupy merania

Na meranie sme používali spektrokolorimeter TECHKON SpektroDens. Tento prístroj priamo vypočítava CIE L^* a^* b^* súradnice z remisnej krivky takže nebolo potrebné akékoľvek ďalšie spracovanie údajov pred ich použitím.

Ako vzorky sme použili bežne dostupné papiere formátu A4 typov Y90, VD, Y100 a Maspe80. Do nami vytvoreného dokumentu pozostávajúceho len papierov jedného druhu a od jedného výrobcu sme zaradili jeden alebo viacero papierov do iného producenta. Z nameraných údajov sme videli pomerne malý rozdiel v hodnotách jednotlivých meraní, posúdili sme preto použitý počet desiatich meraní na jednej strane vzorky ako dostatočný. Meria sme teda uskutočňovali na desiatich rovnomerne rozložených bodoch na oboch stranách papiera.

Všetky merania boli vykonávané pri bežných laboratórnych podmienkach. Keďže presnosť meraní je na tom závislá, vykonávali sme ich so vzorkami uloženými na bielej reflexnej podložke. Pred meraním bol senzor spektrokolorimetra kalibrovaný bielou kalibráciou na vstavaný absolútne bieli štandard bez UV filtra. Kalibračné štandardy sú súčasťou nabíjacej podložky prístroja, sú to keramické plochy so stálymi hodnotami remisie, ktorých dokumentácia je súčasťou výbavy. Prístroj bol nastavený na režim merania v systéme CIE $L^*a^*b^*$.



Obr. 1: Techcon Spektrodenc (11)

2.4 Spracovanie nameraných údajov

Namerané údaje sme spracovávali pomocou programu Excel, pretože sú doň automaticky importované softvérom SpectroConnect. Z toho dôvodu sme štatistické výpočty ako aj rozhodovací proces riešili pomocou makier využívajúcich jazyk Visual Basic. Výhodou tohto riešenia je jednoduchosť a rozšírenosť používania Excelu konečným užívateľom.

3 Výsledky práce a diskusia

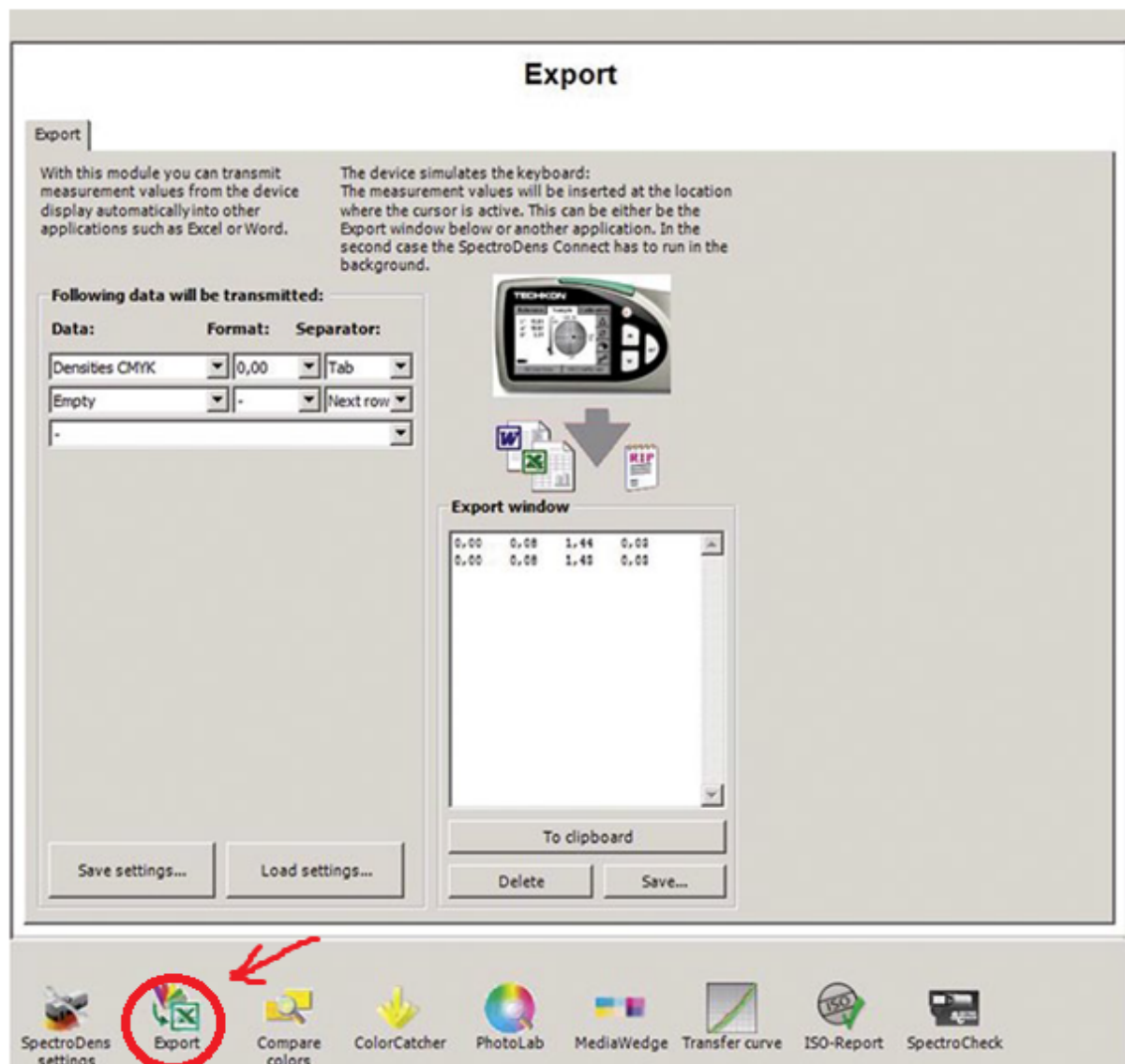
Papiere od rôznych výrobcov môžu dosahovať rovnaké hodnoty niektorých z trichonometrických súradníc ale nie všetkých zároveň. Preto sme ako kritérium zhodnosti použili súčasnú súhrnu všetkých troch súradníc. Ako najvhodnejšia štatistická charakteristika na rozlíšenie zhody dvoch papierov v jednotlivých súradniciach sa ukázal byť rozptyl. Ak priemerná hodnota súradnice jednej vzorky patrí do intervalu ohraničeného minimom a maximom hodnôt danej súradnice druhej vzorky a zároveň platí to isté pre priemernú hodnotu druhej vzorky, tak sú vzorky v danej súradnici zhodné. Ak sú takýmto spôsobom zhodné vo všetkých súradniciach, makro ich vyhodnotí ako zhodné. Ak nie sú, vyhodnotí ich ako nezahodné.

Keďže táto práca by mala slúžiť aj ako prípadný manuál k vytvorenému riešeniu, pokúsime sa v niekoľkých jednoduchých bodoch zhrnúť postup, ktorý pokladáme za najideálnejší pri jeho využívaní.

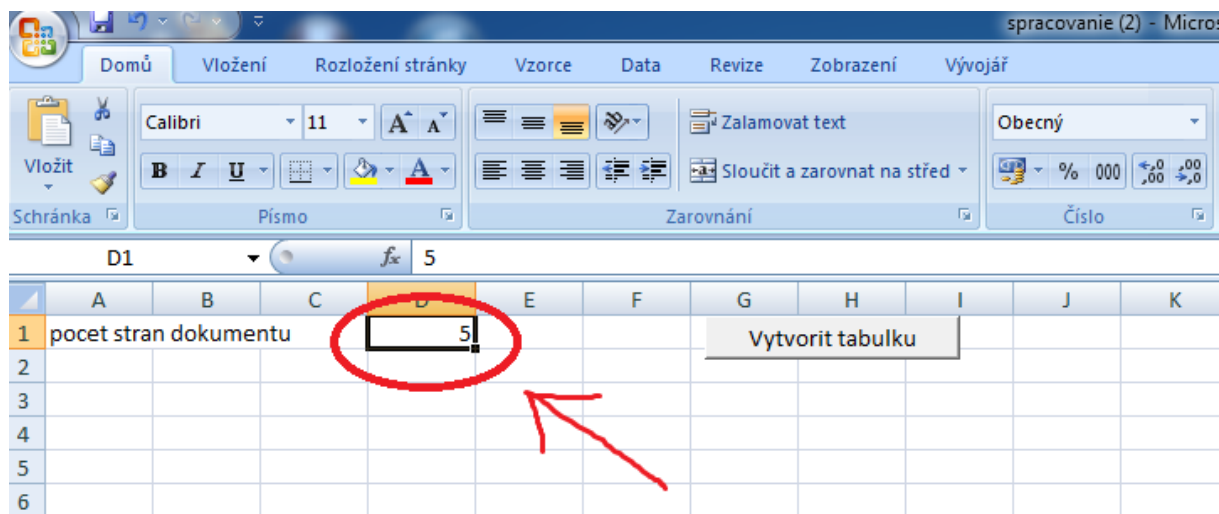
1. Užívateľ musí pripojiť prístroj Spektro Dens k osobnému počítaču a nainštalovať naň softvér SpectroConnect (za predpokladu že ním počítač nedisponuje). Je nutné dbať na to,

aby sa softvér pre príslušný operačný systém (v našom prípade Windows 7), inak nebude správne fungovať. Taktiež pre rozpoznanie zariadenia a prenos údajov je nutné nainštalovať drivery. Najvýhodnejší spôsob je manuálne určiť ako zdroj pre nainštalovanie driverov priložený disk. Počítač z neho sám vyberie vhodný driver a nainštaluje ho, čím sa vyhnete výberu nevhodného driveru.

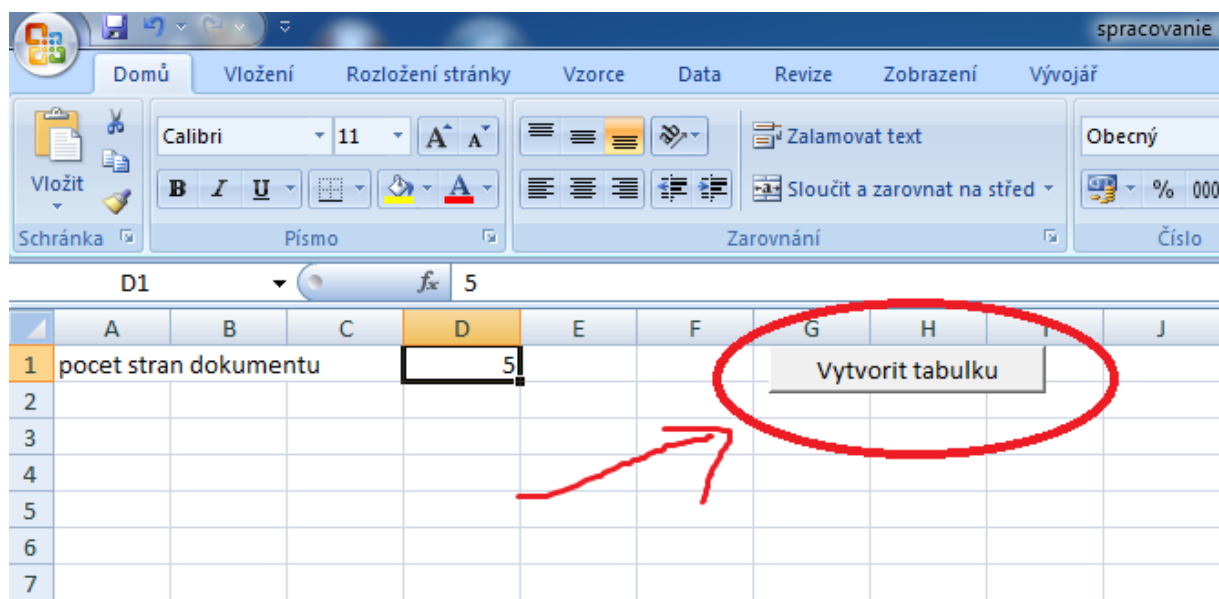
2. Ďalej je potrebné otvoriť softvér SpektroConnect a zadať mu ako súbor do ktorého sa budú exportovať údaje nami vytvorený excelovský zošit.



3. Následne otvoríme nami vytvorený Excelovský súbor a do príslušnej bunky zadáme počet strán skúmaného dokumentu (počet porovnávaných vzoriek).



4. Pokračujeme použitím tlačidla "vytvoriť tabuľku" , ktoré vytvorí tabuľku.

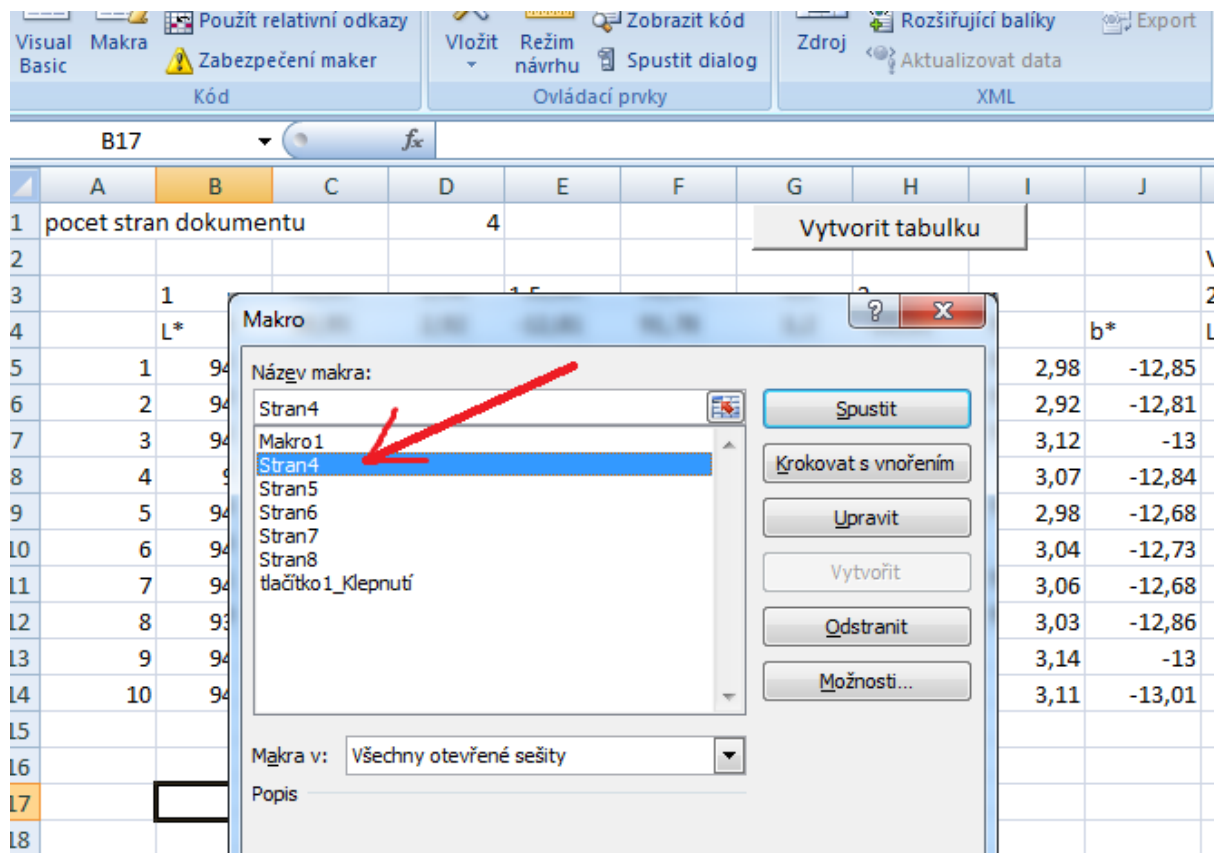


5. Po vytvorení tabuľky môžeme začať so samotným meraním. Klikneme na prvú bunku v tabuľke a nameriame prvých desať hodnôt na jednej strane papiera.

D1											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	pocet stran dokumentu			5			Vytvorit tabulku				
2											
3		1			1,5			2			2,5
4		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*
5		1									
6		2									
7		3									
8		4									
9		5									
10		6									
11		7									
12		8									
13		9									
14		10									
15											

Po nameraní 10 hodnôt klikneme na prvé miesto v tabuľke pre ďalšiu stranu a takýmto spôsobom pokračuje až do ukončenia meraní. Počas celého merania dbáme aby sme namerané údaje umiestňovali tam kam patria. V prípade, že dôjde k nesprávnemu umiestneniu alebo prepisu údajov, omyly opravíme. V opačnom prípade môže dôjsť k chybe pri výpočtoch a systém nebude správne fungovať. Ak ide o papier na ktorý bolo tlačené, je nutné vykonávať merania na nepotlačených a nepoškodených miestach papiera, teda zväčša po jeho okrajoch.

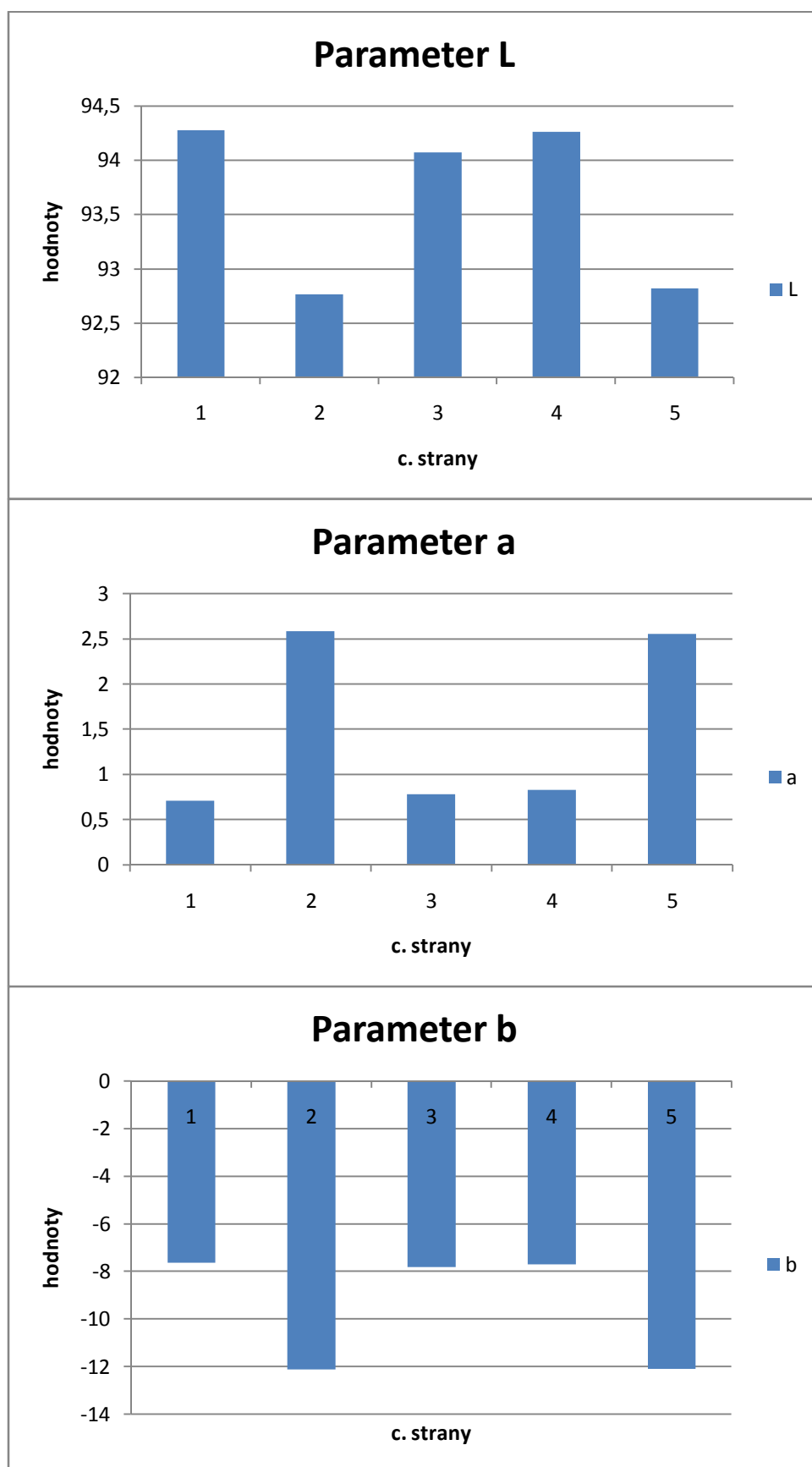
6. Po ukončení meraní zvolí používateľ podľa počtu strán skúmaného dokumentu príslušné makro, napr. ak mal dokument štyri strany použije makro s príznačným názvom Stran4.



Makrá sú vytvorené pre dokumenty s počtom strán od štyroch do ôsmich. Makro vypočíta a prehľadne vypíše štatistické údaje ako priemer, smerodajná odchýlka, minimum a maximum a po dvojiciach vyhodnotí zhodnosť prípadne nezhodnosť jednotlivých vzoriek. Pre lepšie vizuálne porovnanie hodnôt $L \cdot a \cdot b$ súradníc jednotlivých vzoriek (strán) vytvorí makro graf pre každú súradnicu z hodnôt všetkých strán. Príklad týchto dát vidíme zoradené kvôli prehľadnosti v tabuľke 2, v Exceli sú štatistické dáta o jednotlivých stranách prehľadne uvedené pod ich nameraným hodnotami a informácie o zhodnosti sú pod údajmi z prvej strany v riadkoch označených názvom zhodnosť. V tomto konkrétnom meraní bol skúmaný päť stránkový dokument pričom dve strany boli zamenené za typ Y90. Tabuľky a grafy z ostatných meraní sú uvedené v prílohe.

tab.2. Pri tomto meraní boli strany dva a päť nahradené typom Y90.

č.strany	1			2			3			4			5		
súradnica	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Priemer	94,27	0,71	-7,63	92,76	2,58	-12,11	94,07	0,78	-7,82	94,26	0,82	-7,71	92,82	2,55	-12,09
Smer. odchylka	0,20	0,07	0,15	0,32	0,08	0,23	0,28	0,06	0,17	0,26	0,05	0,11	0,39	0,07	0,16
Minimum	93,81	0,59	-7,94	92,21	2,43	-12,53	93,58	0,61	-8,15	93,59	0,68	-7,9	92,13	-2,45	-12,4
Maximum	94,65	0,8	-7,39	93,43	2,72	-11,64	94,49	0,86	-7,42	94,88	0,92	-7,42	93,44	2,67	-11,77
zhodnosť	vzorky 1 a 2 nie su zhodne vzorky 1 a 3 su zhodne vzorky 1 a 4 su zhodne			vzorky 2 a 3 nie su zhodne vzorky 2 a 4 nie su zhodne			vzorky 3 a 4 su zhodne						vzorky 5 a 1 nie su zhodne vzorky 5 a 2 su zhodne vzorky 5 a 3 nie su zhodne vzorky 5 a 4 nie su zhodne		



Graf 2. Grafy pre súbor meraní uvedených v tab.2.

4 Záver

Táto práca mala za cieľ určiť možnosť zautomatizovania riešenia zhodnosti papierov. Na tento účel bola vytvorená sústava makier, fungujúcich v obmedzených podmienkach, ktorá proces zbavuje nutnosti manuálneho vyhodnocovania a výrazne ho urýchľuje. Pri našich pokusoch sme neidentifikovali dva typy papierov, ktorých zhodnosť by tento systém vyhodnotil nesprávne.

Hoci použitie VBA v Exceli má výhody v jednoduchosti používania, na riešenie tohto problému ako aj jeho hlbšie prepracovanie nie je najvhodnejší. Na vytvorenie programu so širším využitím, ako napríklad vytvorenie a následné porovnávanie vzoriek s databázami výrobcov alebo vyhodnocovania tendencií farebnosti v po sebe nasledujúcich listoch by mali byť použité programovacie jazyky lepšie na to usposobené. Výsledky tejto práce ukazujú, že vytvorenie vhodného softvérového vybavenia bude pre prípadné využitie tejto metódy pri kriminalistických expertízach dôležité rovnako, ako vyriešenie ostatných technických problémov.

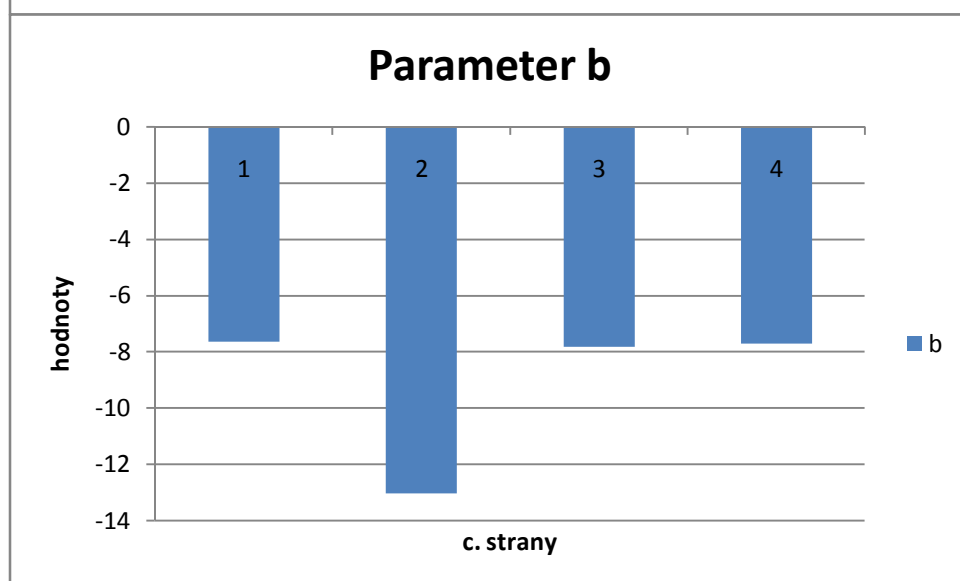
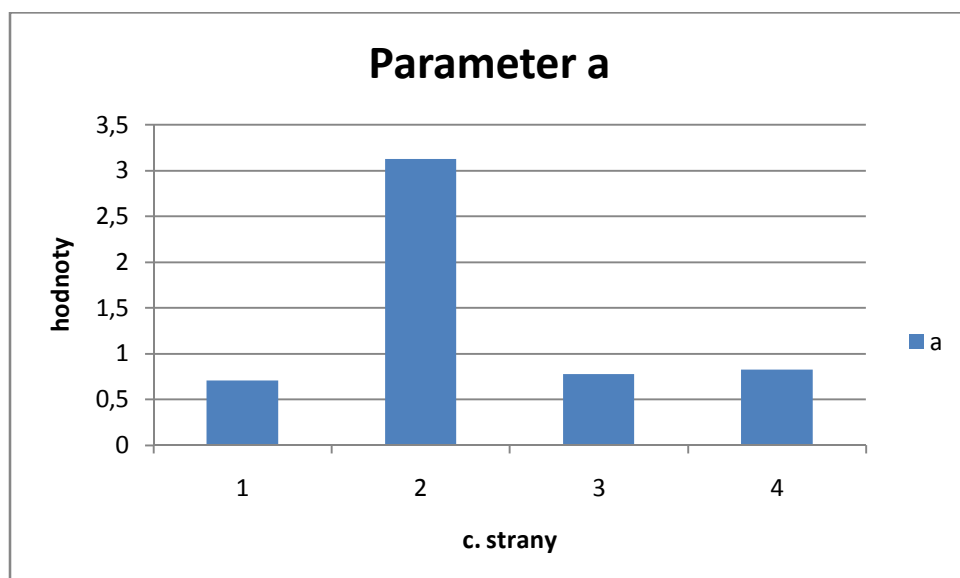
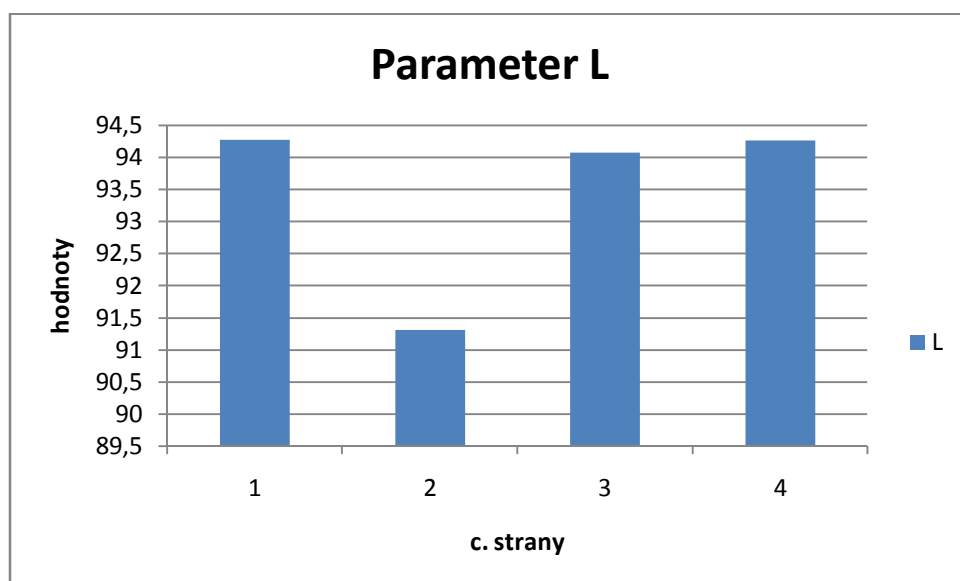
5 Citovaná literatúra

1. **Pečiar, Štefan.** *Slovník slovenského jazyka*. Bratislava : SAV, 1959.
2. **Musil J., Konrád Z., Suchánek J.** *Kriminalistika*. Praha : C. H. Beck, 2004. 80-7179-878-9.
3. **kol., Masaryk P. a.** *Kriminalistické skúmanie dokumentou*. Bratislava : Akademia Policajného Zboru v BA, 1999. 80-05-00119-3.
4. **A. Blažej, Doc. Ing. P. Krkoška.** *Technológia výroby papiera*. Bratislava : Alfa, 1989. 80-05-00119-3.
5. **Pauler, Nils.** *Paper Optics*. Kista : AB Lorentzen & Wettre, 1998. 9197176567.
6. **Holik, Herbert.** *Handbook of Paper and Board*. Weinheim : WILEY-VCH VerlagGmbH&Co, 2006. 3-527-30997-7.
7. **SUTN.** *Písací papier a niektoré druhy tlačovín. Orezané formáty. Rady A a B a označovanie smeru výroby (ISO 216: 2007)*. Bratislava : SUTN, 2008.
8. **P. Mišovec, P. Krkoška.** *Cvičenia z technológie výroby papiera*. Bratislava : SVŠT, 1989. 80-227-0150-5.
9. **McGraw-Hill.** *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*. New York : McGraw-Hill, 2012. 9780071778343.
10. **Parobok, Štefan.** *Využitie fyzikálno-chemických charakteristík pre kriminalistické skúmanie dokumentou*. Bratislava : FCHPT STU, 2012.
11. **Techkon.** *TechkonSpectrodens manual*. s.l. : Techkon, 2007.

6 Prílohy

tab.3. Pri tomto meraní bola nahradená druhá strana typom VD.

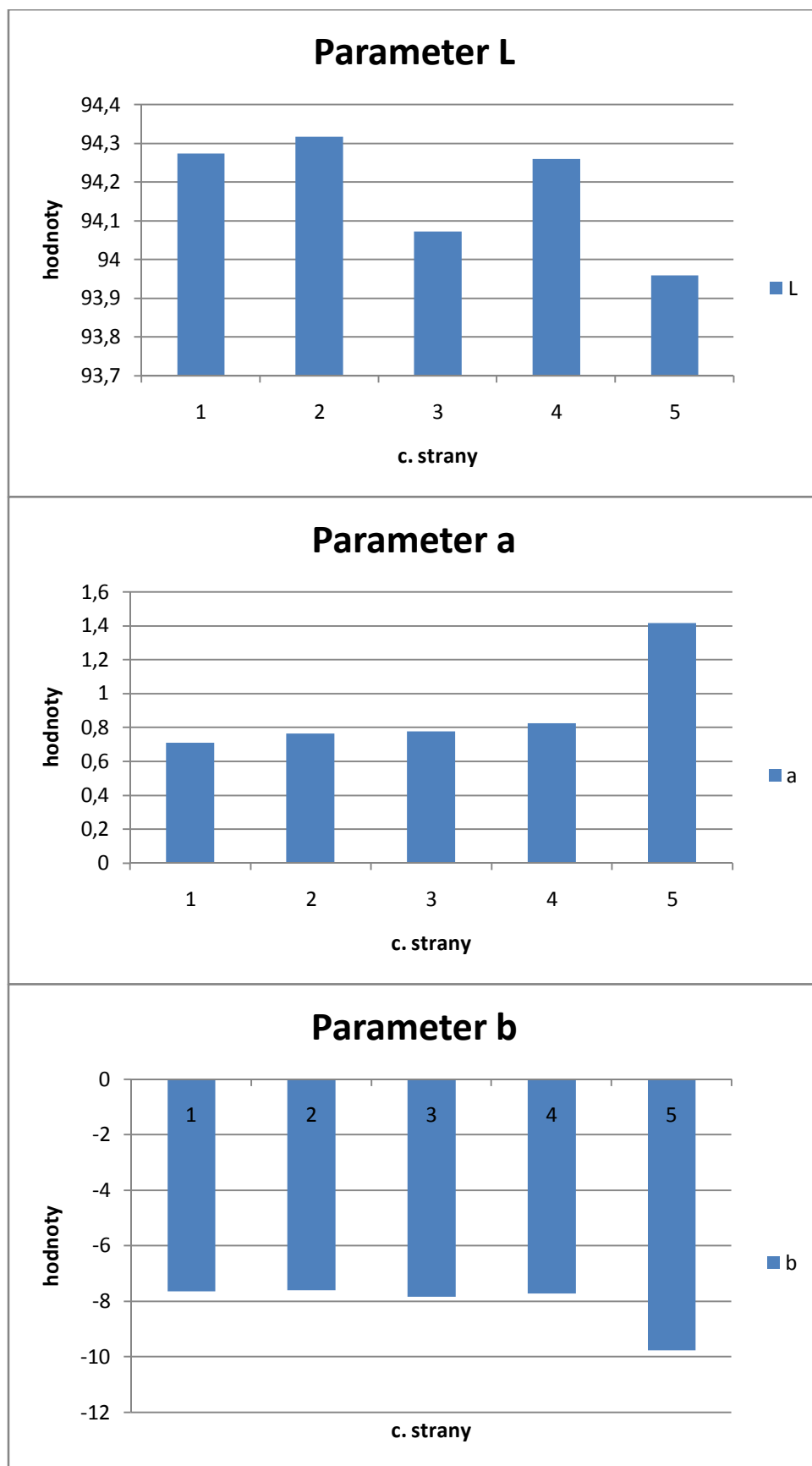
č.strany	1			2			3			4		
súradnica	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Priemer	94,27	0,71	-7,63	91,30	3,13	-13,01	94,07	0,78	-7,82	94,26	0,82	-7,71
Smer. odchylka	0,2	0,07	0,15	0,26	0,11	0,21	0,28	0,06	0,17	0,26	0,05	0,11
Minimum	93,81	0,59	-7,94	90,86	2,92	-13,37	93,48	0,61	-8,15	93,59	0,68	-7,9
Maximum	94,65	0,8	-7,39	91,78	3,4	-12,68	94,49	0,86	-7,42	94,88	0,92	-7,42
zhodnosť	vzorky 1 a 2 nie su zhodne vzorky 1 a 3 su zhodne vzorky 1 a 4 su zhodne			vzorky 2 a 3 nie su zhodne vzorky 2 a 4 nie su zhodne			vzorky 3 a 4 su zhodne					



Graf 3. Grafy pre súbor meraní uvedených v tab.3.

tab.4. Pri tomto meraní bola nahradená piata strana typom maspe80.

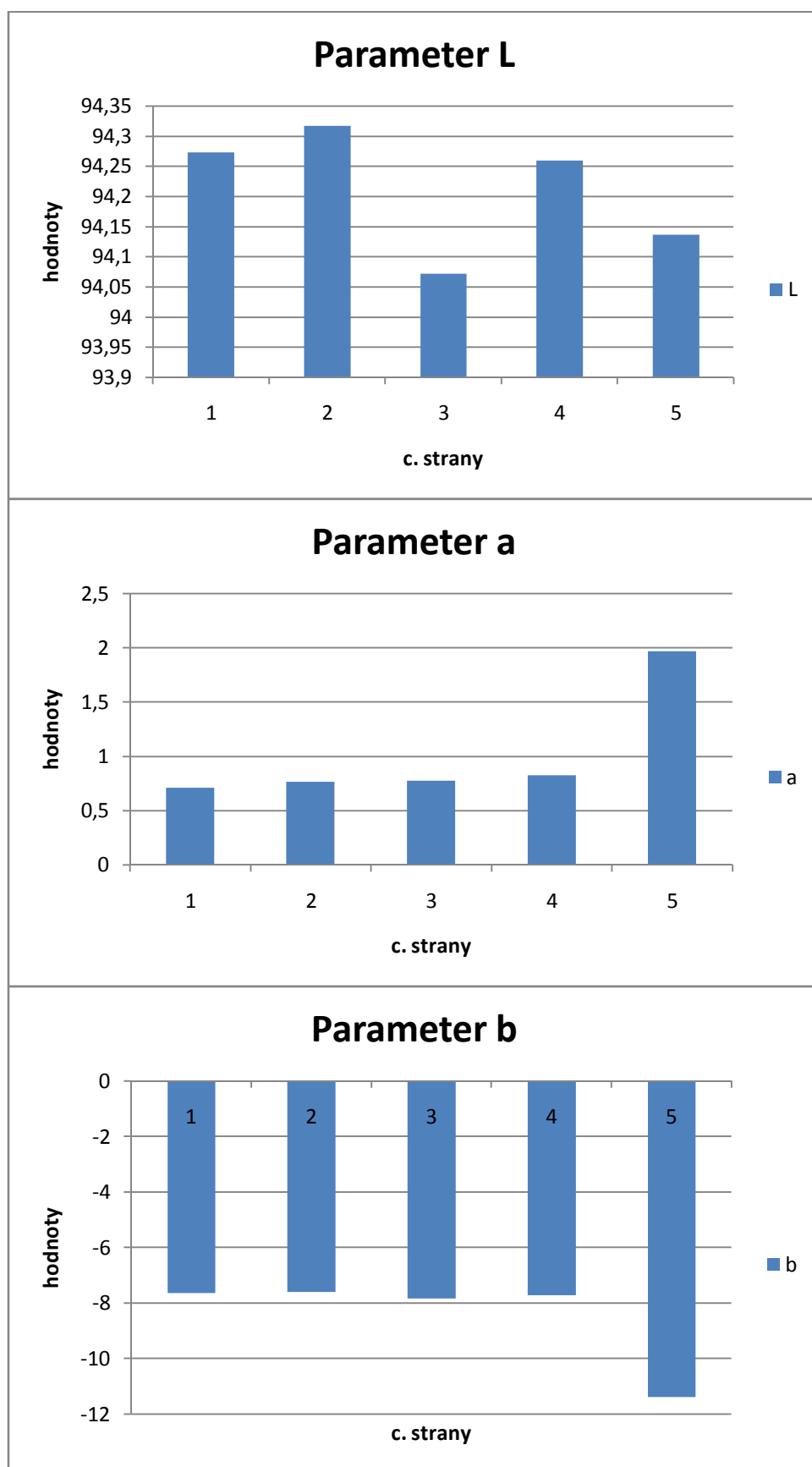
č.strany	1			2			3			4			5		
súradnica	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Priemer	94,27	0,701	-7,63	94,32	0,76	-7,60	94,07	0,78	-7,82	94,26	0,82	-7,71	93,96	1,42	-9,76
Smer. odchylka	0,20	0,07	0,15	0,24	0,04	0,12	0,28	0,06	0,17	0,26	0,05	0,11	0,25	0,04	0,14
Minimum	93,81	0,59	-7,94	93,93	0,69	-7,81	93,48	0,61	-8,15	93,59	0,68	-7,9	93,5	1,33	-10
Maximum	94,65	0,8	-7,39	94,89	0,82	-7,4	94,49	0,86	-7,42	94,88	0,92	-7,42	94,49	1,5	-9,45
zhodnosť	vzorky 1 a 2 su zhodne vzorky 1 a 3 su zhodne vzorky 1 a 4 su zhodne			vzorky 2 a 3 su zhodne vzorky 2 a 4 su zhodne			vzorky 3 a 4 su zhodne						vzorky 5 a 1 nie su zhodne vzorky 5 a 2 nie su zhodne vzorky 5 a 3 nie su zhodne vzorky 5 a 4 nie su zhodne		



Graf 4. Grafy pre súbor meraní uvedených v tab.4.

tab.5. Pri tomto meraní bola nahradená piata strana typom Y100.

č.strany	1			2			3			4			5		
súradnica	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Priemer	94,27	0,701	-7,63	94,32	0,76	-7,60	94,07	0,78	-7,82	94,26	0,82	-7,71	94,14	1,97	-11,38
Smer. odchylka	0,20	0,07	0,15	0,24	0,04	0,12	0,28	0,06	0,17	0,26	0,05	0,11	0,27	0,04	0,084
Minimum	93,81	0,59	-7,94	93,93	0,69	-7,81	93,48	0,61	-8,15	93,59	0,68	-7,9	93,6	1,86	-11,58
Maximum	94,65	0,8	-7,39	94,89	0,82	-7,4	94,49	0,86	-7,42	94,88	0,92	-7,42	94,55	2,05	-11,2
zhodnosť	vzorky 1 a 2 su zhodne vzorky 1 a 3 su zhodne vzorky 1 a 4 su zhodne			vzorky 2 a 3 su zhodne vzorky 2 a 4 su zhodne			vzorky 3 a 4 su zhodne						vzorky 5 a 1 nie su zhodne vzorky 5 a 2 nie su zhodne vzorky 5 a 3 nie su zhodne vzorky 5 a 4 nie su zhodne		



Graf 5. Grafy pre súbor meraní uvedených v tab.5.