

DIFFERENTIATING BLUE BALLPOINT PEN INKS

Marcin KUNICKI

Institute of Forensic Research, Cracow

ABSTRACT: The aim of the project was to evaluate the discriminating power of various methods used to differentiate ballpoint pen inks, including optical methods, Raman spectrometry and the TLC method. The work focused on how to develop the most effective procedure to ensure quality when thin layer chromatography is used to differentiate writing materials. An essential element of this procedure was finding appropriate extracting solvent – developing solvent systems that would ensure a well-differentiated chromatogram. 16 blue ballpoint pen inks produced by the four most popular Polish firms were used as research material.

KEY WORDS: Document evaluation; Ballpoint pen inks; Optical methods; Raman spectrometry; Absorption spectrometry; Thin layer chromatography.

Z Zagadnień Nauk Sądowych, z. LI, 2002, 56–70

Received 13 September 2002; accepted 20 December 2002

INTRODUCTION

In the routine work of the expert dealing with the evaluation of documents, analysis of covering materials, such as ballpoint pen inks, gels, etc; is the most frequently undertaken activity. Apart from having a good working knowledge of each of the research methods, the expert should be aware of their potential and of principles relating to the interpretation of difficult cases that do not yield an unambiguous solution. Furthermore, the development of increasingly close links between European laboratories has necessitated, on the one hand, establishment of common standards of research, and on the other, the widespread introduction of quality ensuring procedures in order to obtain full repeatability and reliability in conducted research.

The present work concerns research into the possibility of differentiating between blue ballpoint pen inks by means of five techniques which do not require the destruction of the document, based on the following: measurement of the level of absorption and luminescence of ballpoint pen inks in visible and infrared light, and Raman and absorption spectrometry; and one technique which destroys the document – thin layer chromatography. The discriminative powers of the particular methods were compared in the course of analysing blue ballpoint pen inks produced by four popular firms that guarantee good quality and uniformity of their products. In the litera-

ture of the subject a small number of reviews have been found concerning this issue [3, 4, 7, 9]. Only a comprehensive study of the problem will be of use to experts dealing with the examination of writing materials, since in the course of their differentiation, several examination methods should be applied. The research also encompassed development of a quality ensuring procedure for the application of thin layer chromatography to the differentiation of writing materials.

MATERIALS AND METHODS

The research material comprised 16 various blue ballpoint pen inks made by four firms: Pilot (3 items), Pentel (3), UNI (4) and BIC (6).

The research had to be conducted in a specific sequence, due to the applied research methods. It was commenced with the most commonly applied optical and spectrometry methods, and finished with destructive examinations by means of thin layer chromatography.

The absorption and luminescence properties in visible and infrared light of blue ballpoint pen inks were examined by means of VSC 2000 HR produced by Foster + Freeman Ltd., equipped with a system of filters letting through light of a specified wavelength – from 600 nm to 1000 nm.

Examinations by means of absorption spectrometry in visible and infrared light were also carried out by means of VSC 2000 HR, using a built-in spectrometer. All the measurements were taken in relation to a “white standard sample”, which reflects in full electromagnetic radiation of length of 400–1000 nm. In the course of measurement, a comparison between the amount of light absorbed by the inks on paper and the absorption of light by the standard object is made. 10 absorption measurements for each ink were made, and then the obtained spectra were averaged and arranged in pairs in order to compare them.

Analysis of the Raman spectrum of ballpoint pen inks was carried out by means of FORAM 685-2 made by Foster + Freeman Ltd. The source of the monochromatic light was a laser with 685 nm wavelength. The measurements were made using 25% of its power. In the course of the investigations there was no need to use Surface Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS) – this method enables achievement of a varied spectrum for ballpoint pen inks showing strong luminescence masking the Raman signal – as only one ink had this property, which automatically differentiated it from the others. Ten measurements were made from four points on a line created by each ink, selecting the integration time in such a way as to obtain the maximum permitted intensity of peaks. The obtained spectra were averaged

and then arranged in pairs. Comparisons were made for spectra with and without correlation of the baseline.

Examinations by means of thin layer chromatography were carried out using 29 elution solutions and 17 extract solutions. In the majority of cases, the composition of the solutions was established on the basis of data included in the literature of the subject, or the composition was modified in order to check how a quantitative change of components of a solution would affect the quality of the separation. The chromatograms were developed in a horizontal chamber – Chromedes Horizontal Ds-chamber for TLC, Licence: Med. Acad., Lublin, Poland, using plates made by Merck Art. 5721 (10 × 10 cm), Kieselgel 60, without a fluorescence indicator. Analytically pure reagents, produced by PPH Polskie Odczynniki Chemiczne were used. The obtained chromatograms were analysed from the point of view of the location and colour intensity of stains in white and UV light with a length of 254 nm and 366 nm (DESAGA quartz lamp) and evaluated in terms of their conformity with previously obtained standard chromatograms. The repeatability of the separation was verified on the basis of measurement of the development time of the chromatogram and *R_f* coefficient.

RESULTS

Initial research

Before undertaking the main examinations by means of thin layer chromatography, the most effective elution solutions were selected. To this end, alcohol solutions of sixteen standard ballpoint pen inks were placed on chromatographic plates by means of a glass micro-pipette. In order to obtain compact stains and to dry the plates after introducing the solution they were placed on a heated plate.

On the basis of the obtained chromatograms, taking into consideration the shape, size, separation and colour of the stains, development time and the value of the *R_f* coefficient, three out of 29 eluent systems were chosen – the ones that differentiated the examined ballpoint pen inks most readably and clearly.

The best chromatograms allowing precise separation of substances were achieved with use of the following solutions:

- a) butanol : ethanol : water : acetic acid (18:2:2:2), development time 90 minutes;
- b) ethyl acetate : ethanol : distilled water (35:17.5:15), development time 50 minutes;

- c) ethyl acetate : isopropanol : distilled water : acetic acid (30:15:8:1), development time 35 minutes.

Next, each of the 17 extract solutions was tested along with selected developing solutions. For this purpose, a segment of length 1 cm was cut out from lines drawn by means of tested ballpoint pens on a single sheet of paper (IBM Laser Paper 90 g/m²) and the ink was extracted with extract solution of volume 8 l. A “blind sample” was also taken, i.e. an extract from a blank segment of paper. The extraction time was 10 s, and the samples were introduced onto the starting line at a distance of 1 cm from the edge of the plate.

Three systems were chosen (extraction solution and elution solution), taking into account the maximum effectiveness of extraction of the writing material from paper, successful separation, differentiation of chromatographic systems in terms of their components, and various development times. These systems were used in the examinations aiming to differentiate the greatest number of ballpoint pen ink pairs. The systems were presented in Table I.

TABLE I. CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS USED IN FURTHER EXAMINATIONS

System	Extraction solution		Elution solution		Separation time [min]
I	Propanol Ammonia 28%	7	Butanol	18	approx. 75
		3	Ethanol	2	
			Distilled water	2	
			Acetic acid	2	
II	Dimethyloformamide Distilled water	3	Ethyl acetate	35	approx. 40
		1	Etanol	17.5	
			Distilled water	15	
			Ethyl acetate	30	
III	Methanol Acetone	1	Propanol	15	approx. 30
		1	Distilled water	8	
			Acetic acid	1	

One should note that the development time of the chromatograms of inks extracted from paper was shortened by 5 to 15 minutes in comparison to the development time of chromatograms of inks taken from the ballpoint pen cartridge. This is due to the amount of separated substance of which there is much more in the standard solution than in the extracted sample. The systems presented in table I fulfil requirements concerning the effectiveness and quality of conducted experiments; that is why they were recommended to be included in the final version of the procedure for ensuring quality (in the differentiation of ballpoint pen inks by means of thin layer chromatography).

Comparative research

The results obtained for all the research methods were arranged in pairs (120 ballpoint pen pairs) and evaluated according to a three-degree scale: different, difficult to differentiate and non-differentiable.

Absorption and luminescence in infrared

Analysis of results of the measurement of absorption in infrared allowed differentiation of 97 pairs of examined ballpoint pens, which constitutes 80.8%, whilst measurement of the luminescence of ballpoint pen inks enabled differentiation of 110 pairs of ballpoint pens, i.e. 91.7% of the 120 possible systems. Among the non-differentiable ballpoint pens, or those which were difficult to differentiate, was the entire collection of pairs of Pilot and UNI ballpoint pens. Figures 1–4 show examples of positive differentiation and the lack of ability to differentiate ballpoint pen inks by measuring their absorption and luminescence.



Fig. 1. Absorption of ink 3 and 4 (differentiable pairs).

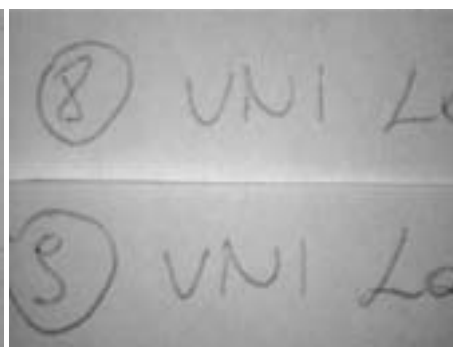


Fig. 2. Absorption of ink 8 and 9 (non-differentiable pairs).



Fig. 3. Luminescence of ink 3 and 10 (differentiable pairs).



Fig. 4. Luminescence of ink 2 and 3 (non-differentiable pairs).

Absorption spectrometry

A comparison of 120 pairs of spectra of blue ballpoint pen inks showed that only 57 pairs (47.5%) were differentiable. Pairs of spectra with the same or a similar shape constituted 52.5%. Such a small number of differentiations partially results from the imperfections of the apparatus, and also from difficulties in unambiguous interpretation of the obtained absorption spectra. Figures 5 and 6 show pairs of spectra that enable and do not enable differentiation of ballpoint pen inks by means of absorption spectrometry.

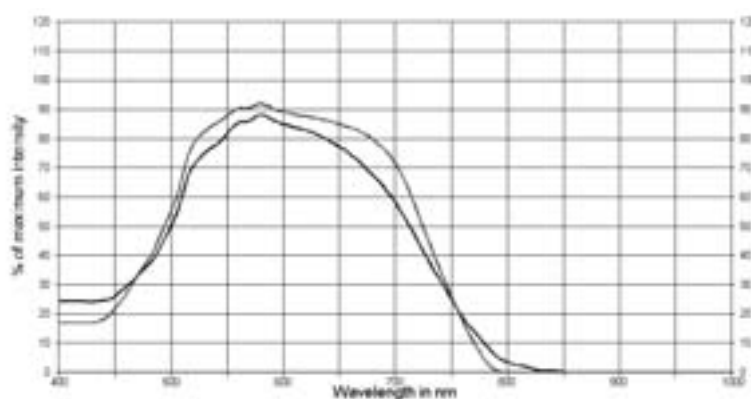


Fig. 5. Absorption spectra of ink 1 and 4 (an example of positive differentiation).

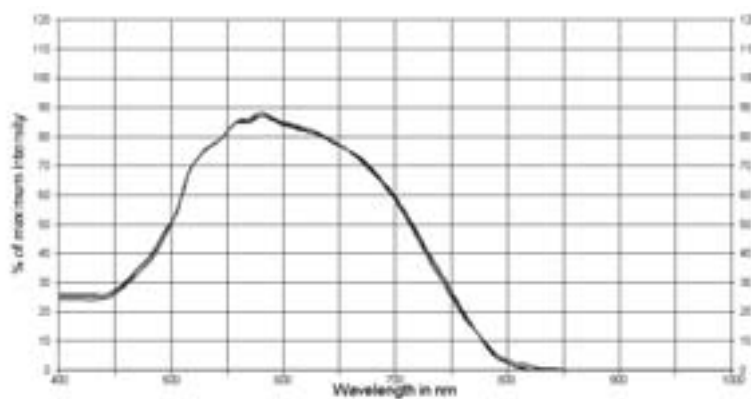


Fig. 6. Absorption spectra of ink 4 and 5 (lack of ability to differentiate).

Raman spectrometry

Out of 120 pairs of obtained Raman spectra of blue ballpoint pen inks without correlation of the baseline, 95 pairs were differentiated, which constitutes 79.2%, whilst when the baseline was taken into consideration,

104 pairs were differentiated (86.7%). One should note that two pairs of Pentel ballpoint pens (4–6 and 5–6), after correlation of the baseline of the initial spectrum was applied, were either non-differentiable or difficult to differentiate, whereas analysis of spectra of the same pair without correction left no doubt as to their differentiability. An overall comparison of the obtained results allows differentiation of 106 pairs of examined ballpoint pens (88.3%). The method of Raman spectrometry enabled differentiation of ballpoint pens produced by various firms in each case. It was not possible to differentiate any of the six possible combinations of pairs of ballpoint pens produced by UNI. Figures 7 and 8 show spectra pairs allowing and not allowing differentiation of ballpoint pen inks by means of Raman spectrometry.

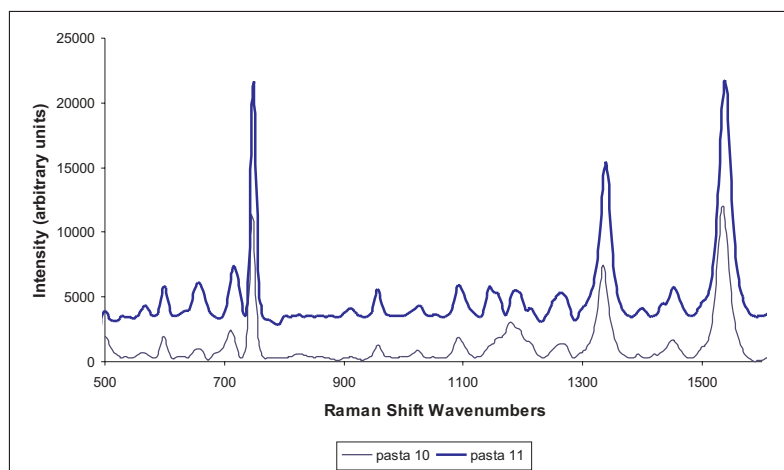


Fig. 7. Raman spectra of ink 10 and 11 (an example of positive differentiation).

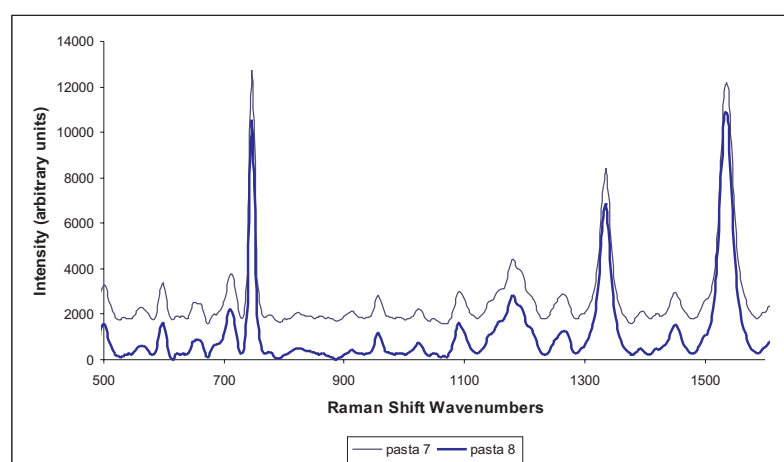


Fig. 8. Raman spectra of ink 7 and 8 (lack of possibility to differentiate).

Thin layer chromatography

Analysis of chromatograms on which good separation of both pure solutions of ballpoint pen inks, and solutions eluted from paper was achieved, showed that:

- in each case it is possible to differentiate between ballpoint pen inks produced by various firms;
- none of the applied extraction and developing systems allows differentiation of ballpoint pens number 1 and 3 made by Pilot, 4 and 5 made by Pentel, 7 and 10, as well as 8 and 9 by UNI, and 11 and 14 by BIC;
- the applied systems allowed us to differentiate 115 out of 120 possible arrangements of pairs of examined ballpoint pens, which constitutes 95.8% positive results.

Comparison of results

Table II illustrates the discriminating power of the five physicochemical methods of differentiation of inks presented in this article. The methods are arranged starting from the one that yields the best results.

TABLE II. COMPARISON OF DISCRIMINATION EFFECTIVENESS FOR ALL METHODS

Research method	Differentiated pairs		Not differentiated pairs		
			Pairs difficult to differentiate	Non-differentiable pairs	[%]
	Number	[%]	Number	Number	
TLC	115	95.8	0	5	4.2
Luminescence	110	91.7	2	8	8.3
Raman spectrometry	106	88.3	1	13	11.7
Absorption	97	80.8	7	16	19.2
Absorption spectrometry	57	47.5	28	35	52.5

SUMMARY

On the basis of obtained results one may state that:

- thin layer chromatography is the best method for differentiating blue ballpoint pen inks, but its research usefulness is diminished by the fact that the document is damaged;
- amongst non-damaging methods, the best results are obtained by the measurement of luminescence of covering materials in visible and infrared light. 10 pairs of ballpoint pens that are non-differentiable by this method can not be differentiated by measurement of their absorption or

by means of Raman spectrometry either. In the case of two of them, produced by UNI (8–10 and 9–10), a result obtained by means of absorption spectrometry is ambiguous;

- out of the pairs that were differentiated by means of measurement of absorption and luminescence in infrared, there was one pair of BIC ballpoint pens (11–14) which was non-differentiable by means of thin layer chromatography and Raman spectrometry, which means that thin layer chromatography is not a 100% effective method;
- application of all five research methods enabled differentiation of 116 combinations of pairs of sixteen blue ballpoint pen inks, which constitutes 96.7% of all results.

Knowledge of the discrimination power of examination methods used in the differentiation of writing materials is crucial for an expert when planning the sequence of examinations. Moreover, it has been proved that it is necessary to apply several examination techniques, and during the interpretation process of the obtained results one should be very careful – and if it is at all possible – conduct control studies.

When working out a procedure for ensuring quality of examinations aiming at differentiation of writing materials, the method of absorption spectrometry may be avoided, as it is very ineffective and interpretation of results is a difficult and controversial issue. Analysis of the covering materials should start with non-damaging methods which yield unambiguous and effective results, i.e. luminescence and absorption in visible and infrared light. When results obtained in such a way are ambiguous, it is necessary to apply a more sophisticated method, which will, at the same time, ensure high reliability of examinations – Raman spectrometry. If the amount of research material is sufficient and one is allowed to damage it, and, furthermore, the results obtained by means of other methods are doubtful, one should apply thin layer chromatography, which, (as has been shown in this article and by other authors) is the method which yields the best results.

References:

1. Anderman T., Raman spectroscopy of ink on paper, *Problems of Forensic Sciences* 2001, vol. 46, pp. 335–344.
2. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.
3. Brunelle R. L., Maynard J., A systematic approach to ink identification, *Journal of Association of Official Analytical Chemists* 1972, vol. 55, pp. 832–826.
4. Fabiańska E., Trzcńska B. M., Differentiation of ballpoint and liquid inks – A comparison of methods in use, *Problems of Forensic Sciences* 2002, vol. 46, pp. 383–400.
5. Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.

6. Lewis J. A., Thin layer chromatography of writing inks – Quality control considerations, *Journal of Forensic Sciences* 1996, vol. 41, pp. 874–877.
7. Lyter A. H., A comparative differentiation of ball pen ink by infrared reflectance and luminescence, Raman spectroscopy and thin layer chromatography, Proceedings from Fifty-Eighth Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, Ottawa 2000.
8. Olson L. A., Color comparison in questioned document examination using microspectrophotometry, *Journal of Forensic Sciences* 1986, vol. 31, pp. 1330–1340.
9. Roux C. [et al.], A study to investigate the evidential value of blue and black ballpoint pen inks in Australia, *Forensic Science International* 1999, vol. 101, pp. 167–176.
10. Szuchnik A., Zarzecka R., Badania porównawcze barwnych i bezbarwnych komponentów tuszów długopisowych metodą zmodyfikowanej, dwuetapowej chromatografii cienkowarstwowej, *Problemy Kryminalistyki* 1991, nr 191–192, s. 29–30.
11. Tanaka T., A review of the spectrometer and chromaticity capabilities of the VSC 2000, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* 1999, vol. 2, pp. 90–93.
12. Totty R. N., Ordidge M. R., Onion L. J., A comparison of the use of visible microspectrometry and high performance thin layer chromatography for the discrimination of aqueous inks used in porous tip and roller ball pens, *Forensic Science International* 1985, vol. 28, pp. 137–144.
13. Verma R. S. [et al.], Thin layer chromatographic analysis of fibre tip pen inks, *Forensic Science International* 1979, vol. 13, pp. 65–70.

MOŻLIWOŚCI RÓŻNICOWANIA NIEBIESKICH PAST DŁUGOPISOWYCH

Marcin KUNICKI

WSTĘP

W codziennej pracy eksperta zajmującego się badaniem dokumentów analiza materiałów kryjących takich jak pasty długopisowe, atramenty, żele itd. jest najczęściej wykonywanym i rutynowym działaniem. Ekspert, prócz znajomości każdej z metod badawczych, musi znać ich możliwości oraz zasady umożliwiające interpretację przypadków trudnych, nie dających jednoznacznego rozstrzygnięcia. Ponadto coraz ściślej rozwijająca się współpraca laboratoriów europejskich wymaga z jednej strony opracowania wspólnych standardów badań, a z drugiej coraz powszechniejszego wdrażania procedur zapewniania jakości pozwalających na osiągnięcie pełnej powtarzalności i niezawodności w prowadzonych badaniach.

Niniejsza praca dotyczy badań nad możliwościami różnicowania niebieskich past długopisowych za pomocą pięciu technik: nie wymagających uszkodzenia dokumentu, a polegających na pomiarze stopnia absorpcji i luminescencji past długopisowych w świetle widzialnym i podczerwieni, spektrometrii ramanowskiej i absorpcyjnej oraz niszczącej – chromatografii cienkowarstwowej. W trakcie przeprowadzanych badań porównywano siłę dyskryminacyjną poszczególnych metod, analizując niebieskie pasty długopisowe wytwarzane przez cztery najpopularniejsze firmy działające na polskim rynku i gwarantujące dobrą jakość oraz niezmienną swoich produktów. W literaturze przedmiotu zanotowano niewielką liczbę prac przeglądowych dotyczących tego zagadnienia [3, 4, 7, 9], zaś tylko kompleksowe opracowanie wspomnianej problematyki może ułatwić pracę ekspertom zajmującym się badaniami materiałów pisarskich, ponieważ w trakcie ich różnicowania niezbędne jest zastosowanie kilku metod badawczych. W ramach badań opracowano także procedurę zapewniania jakości stosowania chromatografii cienkowarstwowej w różnicowaniu materiałów pisarskich.

MATERIAŁY I METODY

Materiał badawczy stanowiło szesnaście różnych niebieskich past długopisowych czterech firm: Pilot (3 sztuki), Pentel (3), UNI (4) i BIC (6).

Całość badań ze względu na zastosowane metody badawcze prowadzono w określonej kolejności. Analizę rozpoczęto od najpowszechniej stosowanych metod optycznych i spektrometrycznych, a zakończono niszczącymi badaniami za pomocą chromatografii cienkowarstwowej.

Własności absorpcyjne i luminescencyjne w świetle widzialnym i podczerwonym niebieskich past długopisowych badano przy użyciu aparatu VSC 2000 HR firmy Foster + Freeman Ltd., Wielka Brytania, wyposażonego w system filtrów przepuszczających światło o ściśle określonej długości fali – od 600 nm do 1000 nm.

Badania za pomocą spektrometrii absorpcyjnej w świetle widzialnym i podczerwieni wykonano także za pomocą urządzenia VSC 2000 HR, wykorzystując wbudowany spektrometr. Całość pomiarów wykonano w odniesieniu do „wzorca bieli”, który odbija w całości padające nań promieniowanie elektromagnetyczne o długości 400–1000 nm. W trakcie pomiaru dokonuje się porównania ilości zaabsorbowanego światła przez materiał kryjący znajdujący się na papierze w stosunku do absorpcji światła przez obiekt wzorcowy. Wykonywano po 10 pomiarów absorpcyjnych każdej z past, uśredniając następnie otrzymane widma i zestawiając je w pary celem porównania.

Analizę widma ramanowskiego past długopisowych wykonano za pomocą aparatu FORAM 685-2 firmy Foster + Freeman Ltd. Źródłem monochromatycznego światła był laser o długości fali światła 685 nm. Pomiary wykonywano, wykorzystując 25% jego mocy. W trakcie prowadzenia badań nie zaistniała konieczność zastosowania rezonansowej ramanowskiej spektroskopii rozproszeniowej (SERRS) umożliwiającej uzyskanie zróżnicowanego widma dla past długopisowych wykazujących silną luminescencję maskującą sygnał ramanowski, gdyż tylko jedna pasta cechowała się tą właściwością, co automatycznie odróżniało ją od pozostałych. Dokonywano po 10 pomiarów z czterech punktów linii każdej z past, dobierając czas integracji tak, by uzyskać maksymalną dozwoloną intensywność pików. Otrzymane widma uśredniano, a następnie zestawiano w pary. Porównania prowadzono zarówno dla widm bez korelacji linii bazowej, jak i z jej uwzględnieniem.

Badania za pomocą chromatografii cienkowarstwowej przeprowadzono, wykorzystując 29 roztworów elucyjnych oraz 17 roztworów ekstrakcyjnych. W większości przypadków skład roztworów ustalono na podstawie danych zawartych w literaturze przedmiotu lub zmodyfikowano w celu sprawdzenia, jak zmiana ilościowa komponentów roztworu wpłynie na jakość rozdzielania. Chromatogramy rozwijano w poziomej komorze Chromedes Horizontal Ds-chamber for TLC, licence: Med. Acad., Lublin, Polska, stosując płytki firmy Merck Art. 5721 (10 × 10 cm), Kieselgel 60, bez wskaźnika fluorescencji. Stosowano odczynniki „cz.d.a.” wyprodukowane przez PPH Polskie Odczynniki Chemiczne. Uzyskane chromatogramy analizowano pod względem położenia i intensywności barwy plamek w świetle białym i UV o długości 254 nm i 366 nm (lampa kwarcowa Desaga) oraz oceniano pod kątem zgodności z uzyskanymi wcześniej chromatogramami wzorcowymi. Powtarzalność rozdzielania weryfikowano na podstawie pomiaru czasu rozwijania chromatogramu oraz współczynnika R_f .

WYNIKI

Badania wstępne

Przed przystąpieniem do właściwych badań za pomocą chromatografii cienkowarstwowej dokonano selekcji najbardziej efektywnych roztworów elucyjnych. W tym celu przygotowano alkoholowe roztwory szesnastu wzorcowych past długopisowych, które nanoszono na płytki chromatograficzne za pomocą szklanej mikropipety. By uzyskać zwarte plamki oraz osuszyć płytki po naniesieniu roztworu, były one umieszczane na płytce grzejnej.

Na podstawie uzyskanych chromatogramów, zwracając uwagę na kształt, wielkość, separację i barwę plamek, czas rozwinięcia oraz wartość współczynnika R_f , wy-

brano trzy roztwory rozwijające z 29 przetestowanych, które w sposób najbardziej czytelny i wyraźny różnicowały badane pasty długopisowe.

Najlepsze obrazy chromatogramów pozwalające na dokładny rozdział substancji uzyskano z zastosowaniem następujących roztworów:

- a) butanol : etanol : woda : kwas octowy (18:2:2:2), czas rozwinięcia 90 minut;
- b) octan etylu : etanol : woda destylowana (35:17,5:15), czas rozwinięcia 50 minut;
- c) octan etylu : izopropanol : woda destylowana : kwas octowy (30:15:8:1), czas rozwinięcia 35 minut.

W następnej kolejności testowano każdy z 17 roztworów ekstrakcyjnych z wybranymi roztworami rozwijającymi. W tym celu z linii nakreślonych badanymi długopisami na jednej kartce papieru (IBM Laser Paper 90 g/m²) wycinano odcinek o długości ok. 1 cm linii i wymywano pastę roztworem ekstrakcyjnym o objętości ok. 8 l. Pobierano także „ślepa próbę”, czyli ekstrakt z niezapisanego odcinka papieru. Czas ekstrakcji wynosił 10 s, a próbki nanoszono na linie startową w odległości 1 cm od brzegu płytki.

Biorąc pod uwagę najlepszą efektywność ekstrakcji materiału pisarskiego z papieru, skuteczny rozdział, zróżnicowanie układów chromatograficznych pomiędzy sobą w zakresie tworzących je komponentów oraz różny czas rozwinięcia, wybrano trzy układy (roztwór ekstrakcyjny i roztwór elucyjny), które wykorzystano we właściwych badaniach zmierzających do zróżnicowania jak największej liczby par past długopisowych. Układy te przedstawiono w tabeli I.

Należy zauważyć, iż czas rozwinięcia chromatogramów past ekstrahowanych z papieru uległ skróceniu od 5 do 15 min w porównaniu do czasu rozwinięcia chromatogramów past pobieranych z wkładu długopisowego. Wynika to z ilości rozdzielanej substancji, której w czystym roztworze wzorcowym jest znacznie więcej niż w próbce ekstrahowanej.

Układy przedstawione w tabeli I spełniają założenia dotyczące efektywności i jakości przeprowadzanych badań, dlatego też zostały zarekomendowane do umieszczenia w ostatecznej wersji procedury zapewniania jakości dotyczącej różnicowania past długopisowych za pomocą chromatografii cienkowsarstwowej.

Badania porównawcze

Otrzymane dla wszystkich metod badawczych wyniki zestawiano w pary (120 par długopisów) i oceniano przy użyciu trójstopniowej skali: różne, trudno rozróżnialne oraz nierozróżnialne.

Absorpcja i luminescencja w podczerwieni

Analiza wyników pomiaru absorpcji w podczerwieni pozwoliła na zróżnicowanie 97 par badanych długopisów, co stanowi 80,8%, zaś pomiar luminescencji past długopisowych umożliwił dyskryminację 110 par długopisów, czyli 91,7% ze 120 możliwych układów. Wśród długopisów nierozróżnialnych, bądź trudno rozróżnialnych, znajdują się wszystkie pary długopisów Pilot i UNI. Ryciny 1–4 przedstawiają przykłady pozytywnego rozróżnienia oraz braku możliwości rozróżnienia past długopisowych przy pomocy pomiaru ich absorpcji i luminescencji.

Spektrometria absorpcyjna

Zestawienie 120 par porównywanych widm niebieskich past długopisowych wykazało, że jedynie 57 par (47,5%) udało się rozróżnić. Pary widm o zbliżonym lub takim samym kształcie stanowiły aż 52,5%. Tak mała liczba rozróżnień wynika częściowo z niedoskonałości urządzenia a także z trudności w jednoznacznej interpretacji otrzymanych widm absorpcyjnych. Ryciny 5 i 6 przedstawiają pary widm umożliwiających oraz nie dających możliwości rozróżnienia past długopisowych za pomocą spektrometrii absorpcyjnej.

Spektrometria ramanowska

Wśród 120 par otrzymanych widm ramanowskich niebieskich past długopisowych bez korelacji linii bazowej rozróżniono 95 par, co stanowi 79,2%, zaś przy uwzględnieniu linii bazowej rozróżniono 104 pary (86,7%). Należy zauważyć, iż dwie pary długopisów Pentel (4–6 oraz 5–6) po zastosowaniu korelacji linii bazowej pierwotnego widma były nierozróżnialne bądź trudno rozróżnialne, podczas gdy analiza widm tychże par bez korekcji nie pozostawiała wątpliwości co do ich odmienności. Sumaryczne zestawienie otrzymanych wyników pozwala na rozróżnienie 106 par badanych długopisów (88,3%). Metoda spektrometrii ramanowskiej pozwoliła w każdym przypadku na rozróżnienie długopisów pochodzących z różnych firm. Nie udało się odróżnić żadnej z sześciu możliwych kombinacji par długopisów marki UNI. Ryciny 7 i 8 przedstawiają pary widm umożliwiających oraz nie dających możliwości rozróżnienia past długopisowych za pomocą spektrometrii ramanowskiej.

Chromatografia cienkowarstwowa

Analiza chromatogramów, na których uzyskano dobry rozdział zarówno czystych roztworów past długopisowych, jak i roztworów wymytych z papieru wykazała, iż:

- w każdym przypadku możliwe jest rozróżnienie między pastami długopisowymi pochodzącymi z różnych firm;
- żaden ze stosowanych układów ekstrakcyjnych i rozwijających nie pozwala na rozróżnienie długopisów nr 1 i 3 firmy Pilot, 4 i 5 firmy Pentel, 7 i 10 oraz 8 i 9 firmy UNI a także 11 i 14 firmy BIC;
- zastosowane układy pozwoliły na rozróżnienie 115 ze 120 możliwych układów par badanych długopisów, co daje 95,8% pozytywnych wyników.

Zestawienie wyników

Tabela II ilustruje siłę dyskryminacji przedstawionych w niniejszym artykule pięciu fizykochemicznych metod różnicowania materiałów kryjących. Metody te ułożono, poczynając od dających najlepsze wyniki.

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, iż:

- chromatografia cienkowarstwowa jest metodą najlepiej różnicującą niebieskie pasty długopisowe, jednakże jej wartość badawczą zmniejsza konieczność uszkodzenia dokumentu;

- spośród metod nieniszczących najlepsze wyniki daje pomiar luminescencji w świetle widzialnym i podczerwieni materiałów kryjących. 10 par długopisów nierozróżnialnych tą metodą nie daje się rozróżnić także za pomocą pomiaru ich absorpcji oraz metodą spektrometrii ramanowskiej, a w przypadku dwóch z nich marki UNI (8–10 i 9–10) wynik uzyskany za pomocą spektrometrii absorpcyjnej nie jest jednoznaczny;
- wśród rozróżnionych par na drodze pomiaru absorpcji i luminescencji w podczerwieni znajduje się jedna para długopisów marki BIC (11–14), która była nierozróżnialna za pomocą chromatografii cienkowarstwowej i spektrometrii ramanowskiej, co oznacza, że chromatografia cienkowarstwowa nie stanowi metody stuprocentowo skutecznej;
- zastosowanie wszystkich pięciu metod badawczych umożliwiło rozróżnienie 116 kombinacji par szesnastu niebieskich past długopisowych, co stanowi 96,7% wszystkich wyników.

Znajomość siły dyskryminacji metod badawczych stosowanych podczas rozróżniania materiałów pisarskich jest bardzo ważna dla eksperta podczas planowania kolejności przebiegu badań. Ponadto potwierdza się fakt, iż konieczne jest stosowanie kilku technik badawczych, zaś w trakcie interpretacji otrzymanych wyników należy zachować daleko posuniętą ostrożność i – o ile to możliwe – wykonywać ponowne badania kontrolne.

Przy opracowywaniu procedury zapewniania jakości badań zmierzających do rozróżnienia materiałów pisarskich metodą spektrometrii absorpcyjnej można pominąć z uwagi na to, iż jest ona mało wydajna, a interpretacja wyników jest zagadnieniem bardzo trudnym i dyskusyjnym. Analizę materiałów kryjących należy rozpocząć od metod nieniszczących, a zarazem dających jednoznaczne i efektywne wyniki, czyli od luminescencji i absorpcji w świetle widzialnym i podczerwieni. W przypadkach, gdy otrzymane tą drogą rezultaty są niejednoznaczne, konieczne jest użycie techniki bardziej wyrafinowanej, a jednocześnie zapewniającej wysoki poziom wiarygodności badań – spektrometrii ramanowskiej. Jeżeli ilość materiału badawczego jest dostateczna i można pozwolić sobie na uszkodzenie materiału dowodowego, a uzyskane wyniki za pomocą innych metod są wątpliwe, należy zastosować chromatografię cienkowarstwową, która (jak wynika z niniejszej pracy oraz badań innych autorów) jest metodą dającą najlepsze rezultaty.