



RAMAN SPECTROSCOPY SUPPORTED BY OPTICAL METHODS OF EXAMINATION FOR THE PURPOSE OF DIFFERENTIATING BLUE GEL PEN INKS

Marcin KUNICKI¹, Ewa FABIAŃSKA¹, Andrzej PARCZEWSKI^{1, 2}

¹ *Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

² *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*

Abstract

This paper presents the results of analysis of 17 blue gel inks (of different brands) deposited on a paper surface. The studies were carried out using a RENISHAW Raman Spectroscope equipped with three sources of excitation – lasers of wavelengths 514, 633 and 785 nm. Measurements of Raman spectra were performed in the spectral range 400–2000 cm⁻¹. The studied samples were arranged in 136 pairs, in order to check separately for each of them whether it is possible to differentiate them on the basis of comparing Raman spectra. The obtained results allowed us to calculate the discriminating power of Raman spectroscopy for each of the applied sources of excitation and overall for this technique. Identification of the pigments making up the studied inks was also carried out, at the same time analysing the changes in intensity of the main bands of Raman spectra of these pigments depending on the wavelength of the excitation light. It was established that Raman spectroscopy is a highly effective method in the analysis of blue gels, because thanks to good repeatability of the obtained spectra and a low level of noise, it is possible to distinguish them even on the basis of single bands of relatively low intensity and also to identify bands which do not originate from the main chromatic components. In the case of samples that were not differentiated by this technique, additional optical analyses were applied, using a Leica stereoscopic microscope and a VSC 2000 HR spectral comparator. It was ascertained that several of them could already be differentiated by microscopic observation at 10–20× magnification. However, analysis of absorption and luminescence in infrared did not provide further solutions.

Key words

Forensic science; Document examination; Raman spectroscopy; Writing materials; Dyes; Pigments; Optical methods.

Received 22 April 2013; accepted 13 August 2013

1. Introduction

Document examination for forensic purposes encompasses amongst other things, analysis of ballpoint pen inks, gel pen inks and other kinds of inks or toners, aimed above all at their differentiation with the help of various analytical methods [1, 6, 8, 11]. Since the analysed inks and toners are most frequently located on documents which constitute evidence in trials (judicial proceedings) and are thus objects that are subject to special protection, non-destructive techniques which do not require collection of samples from the

given document are preferred during performance of expert examinations. Amongst the most frequently applied methods in this group (and ones which are, furthermore, characterised by high discriminating power) are: Raman spectroscopy, basic optical methods linked with visual analysis of absorption of light by inks in the near infrared range (700–1000 nm), and observation of the intensity of luminescence in the same range using excitation by light in the visible range [4, 5]. The aim of this work was to study gel inks with the help of Raman spectroscopy, to determine the discrimination power of this technique, to define possibilities of

identification of dyes and pigments entering into the composition of gels, and also to check whether with the help of optical methods one could differentiate those pairs of gels which could not be differentiated by Raman spectroscopy.

Gel pen inks occupy an important place amongst various types of inks that are of interest to experts. Gel pens were first produced in Japan in 1984, and they were introduced into general use at the beginning of the 1990's, becoming a very popular writing tool thanks to ease of writing, intensive colour and high resistance to fading due to sunlight [2, 3, 5].

The specialist literature does not discuss the chemical composition of gels as extensively as ballpoint pen inks. However, it is known that the overwhelming majority of substances that impart colour to this group of inks are pigments. For example, amongst 55 blue gels analysed by W. Mazzella and P. Buzzini [4], 36 contained pigments (approx. 65%). Amongst pigments most frequently constituting ingredients of blue gels are copper phthalocyanine and dioxazine violet, whilst in the case of black gels, the basic ingredient is carbon black. Ethylene or propylene glycol, in turn, are the main solvents for blue gels [4, 5].

Almost all analytical methods available in modern laboratories have been applied in the examination of gel writing materials, beginning from the simplest – optical microscopy – through observation of near infrared absorption and near infrared luminescence and thin layer chromatography (TLC) to the latest, highly complex technology: Raman spectroscopy (RS), infrared spectroscopy (FTIR), various types of liquid or gas chromatography (HPLC, HPLC-ESI-MS, GC-MS) and mass spectrometry (LA-ICP-TOF-MS), X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and scanning electron microscopy (SEM) [1, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11].

2. Materials and methods

This work presents the results of examination of 17 blue gels of various brands, deposited on a paper surface. The studies were carried out with the help of: a RENISHAW Raman spectroscope (Renishaw's inVia microRaman), equipped with three sources of excitation – lasers of wavelength 514 (argon ion laser, maximal output 150 mW), 633 (helium-neon ion laser, maximal output 30 mW) and 785 nm (diode laser, maximal output 300 mW), a Leica stereoscopic microscope and a VSC 2000 HR (Foster+Freeman).

Measurements of Raman spectra were carried out in the spectral range 400–2000 cm^{-1} . (accuracy of

measurement 3–5 cm^{-1}). The studied samples were arranged in 136 pairs, in order to check separately for each of them whether comparing Raman spectra would enable us to distinguish between gels within each pair. On the basis of the obtained results, the discrimination power for each of the applied methods was calculated. The possibility of identification of pigments and dyes entering into the composition of blue gels on the basis of comparing their Raman spectra with spectra of appropriate standards was also investigated. During comparison of Raman spectra, they were not subjected to baseline subtraction or automatic reduction of noise level. Next, pairs of undifferentiated samples were optically analysed, starting from microscopic observation, and then samples which could still not be differentiated were also analysed in the range 400–1000 nm, observing their absorption and luminescence in infrared.

The following blue gel pens were analysed:

1. Pentel Hybrid K155;
2. Pentel Hybrid Gel Grip K116-C;
3. Pilot G-1 Grip BLG-G1-5-L Japan;
4. Pilot G-1 BL-G1 5T-L France;
5. Uni-ball Signo RT UMN-105;
6. Uni-ball Signo UM-133;
7. Uni-ball Signo DX UM-151;
8. Uni-ball Signo UM 100.64;
9. Pilot G-2 BL-G2-5-L;
10. MonAmi SUPERGEL;
11. DONAU Gel;
12. PAPER MATE Gel 2020;
13. Pentel Hybrid K106;
14. Uni-ball Signo UM-120 (05);
15. Uni-ball Signo UM-170 Gelstick;
16. Pentel EnerGel Liquid Gel 0,5;
17. STAEDTLER Cool Roller.

The following pigments and dyes were also analysed:

- dioxazine violet (pigment violet 23, C.I. 51319);
- copper phthalocyanine (pigment blue 15, C.I. 74160);
- victoria blue R (basic blue 11, C.I. 44040);
- victoria blue B (basic blue 26, C.I. 44045);
- methyl violet (basic violet 1, C.I. 42535);
- luxol fast blue (solvent blue 38, C.I. 74180);
- crystal violet (basic violet 3, C.I. 42555);
- fat blue B (solvent blue 35, C.I. 61554).

3. Results and discussion

3.1. Discriminatory analyses

Analysis of the obtained Raman spectra of blue gels showed that independently of the source of excitation they are characterised by very good repeatability, a negligible level of noise and numerous bands. What is also significant is that the number of spectra of a luminescent nature is small. Amongst spectra obtained using the 514 nm laser, only spectra of two samples exhibited luminescence masking the Raman signal, whilst in the case of the 633 nm laser and the 785 nm laser, spectra of five samples. In all cases, spectra of samples 16 and 17 were amongst the luminescent spectra. It should be emphasized that in spite of this, we managed to distinguish the indicated samples, since the shape of baselines of spectra of these gels obtained by 633 nm laser excitation differed significantly. In the remaining cases, when comparing spectra, the presence or absence of bands in strictly defined regions was primarily taken into account above all.

And so, on the basis of juxtaposition of 136 pairs of spectra of blue gels obtained from measurements of 17 samples using three wavelengths of laser excitation, the total discriminating power was 0.89. It should be emphasized that for the 514 nm and 785 nm lasers, the discriminating power was the same (0.89), but was lower for the 633 nm laser (0.72). What is more, when using the 514 nm and 785 nm lasers, the same pairs of spectra turned out to be indistinguishable. They con-

sisted of gels which were divided into the following groups:

- samples 1, 2 and 13 (Pentel gels);
- samples 3, 4 and 9 (Pilot gels);
- samples 7, 8 and 10 (Uni-ball Signo and MonAmi gels);
- samples 5, 12, 14 and 15 (Uni-ball Signo and Paper Mate gels).

For the 633 nm laser, not only spectra of the same pairs of samples, but also spectra of blue gels from the last two groups, c) and d), matched, which contributed to lowering the discriminating power.

This example is especially interesting and requires broader discussion. The spectra of the blue gels labelled 5, 7, 8, 10, 12, 14 and 15, obtained using excitation by the 633 nm laser and performing measurements in various conditions, exhibited complete correlation of all bands and of the fundamental shape of the bands. Thus it was not possible to differentiate them, in spite of small differences in the course of the baseline and the intensity of some bands (Figure 1).

Analysing the spectra of the same samples, but this time obtained using the 514 nm laser, it was ascertained that samples 5, 12, 14 and 15 differ slightly from samples 7, 8 and 10, which may be significant if you take into account the high repeatability in successive measurements of particular samples. The ascertained differences related to the region of the spectra lying between approx. 1170 cm^{-1} and 1320 cm^{-1} (Figure 2 and 3).

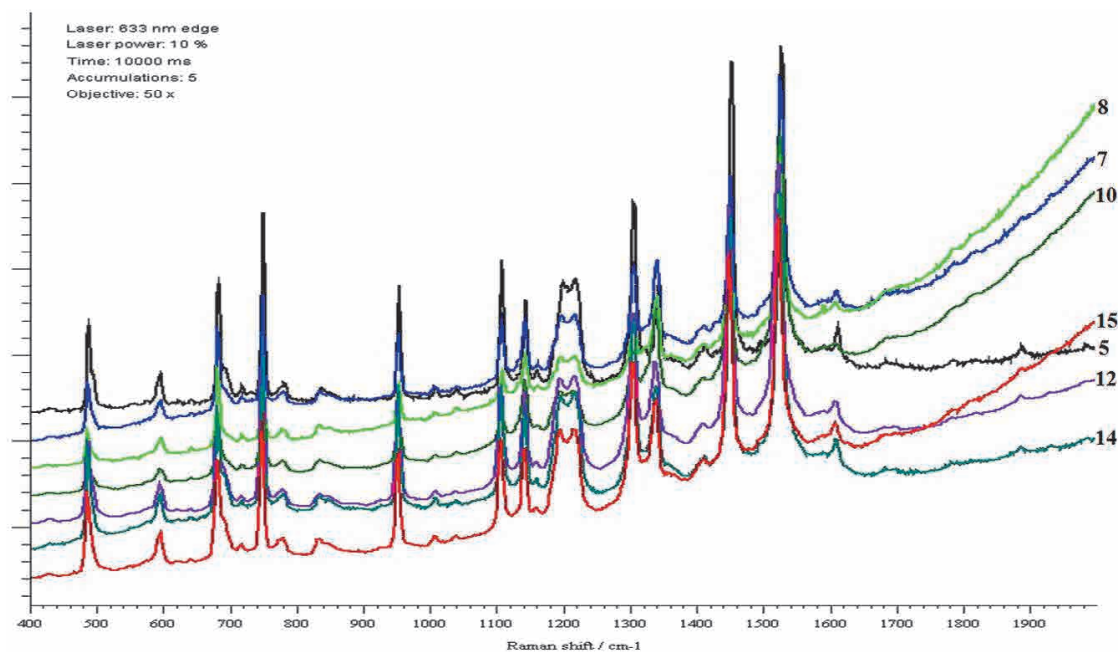


Fig. 1. Spectra of samples 5, 7, 8, 10, 12, 14 and 15, obtained by 633 nm laser excitation.

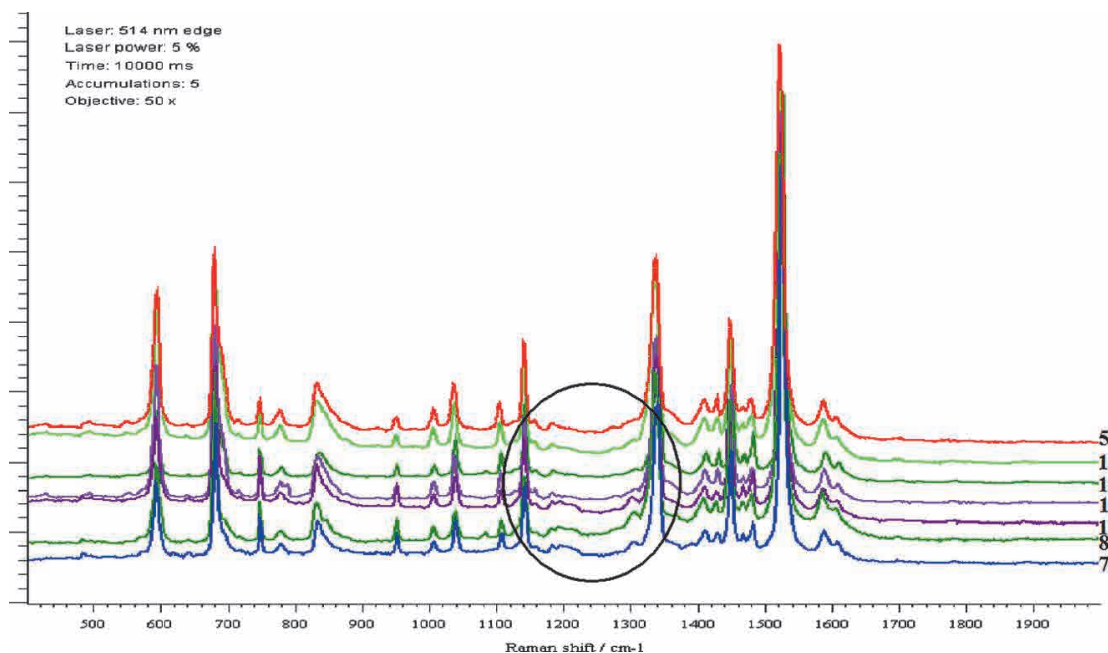


Fig. 2. Spectra of samples 5, 12, 14 and 15 and also 7, 8 and 10, obtained by excitation using the 514 nm laser.

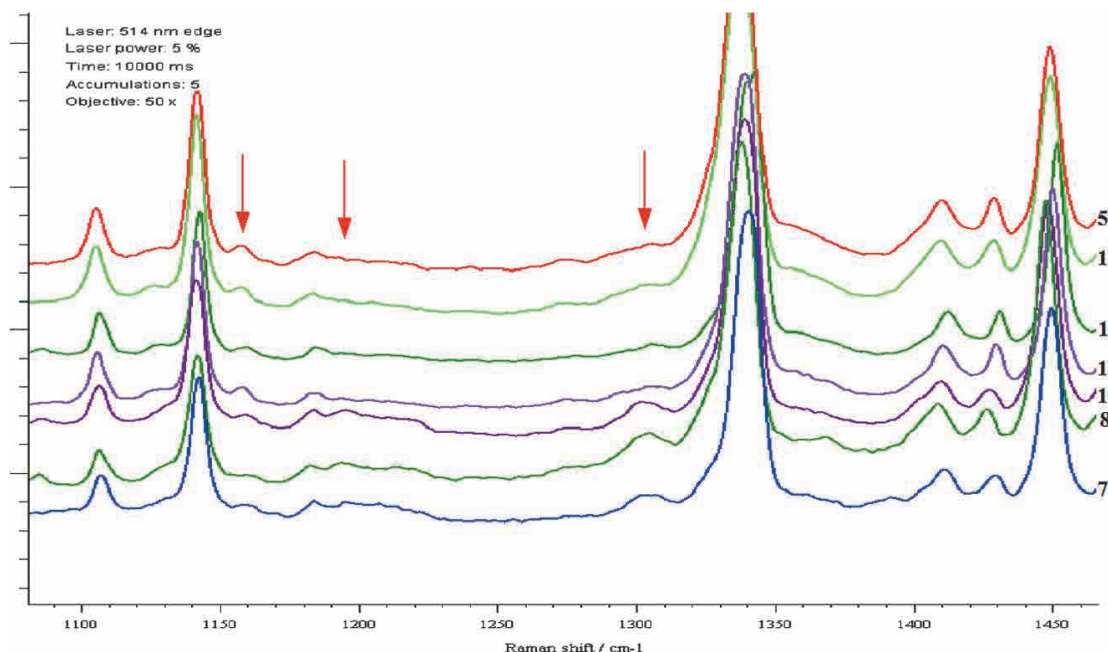


Fig. 3. Fragment of spectra of samples 5, 12, 14 and 15 and also 7, 8 and 10, obtained by excitation using the 514 nm laser.

Confirmation that samples 5, 12, 14 and 15 matched, and at the same time that they were different from samples 7, 8 and 10, came from analysis of spectra carried out using the 785 nm laser (Figure 4). Spectra of the first four samples were characterised by a large number of bands in various regions and a low level of noise. However, in spectra of gels 7, 8 and 10,

apart from a lower intensity of the main bands, which were identical with the main bands of samples 5, 12, 14 and 15, and (apart from) the occurrence of distinct noise, not many bands were ascertained that were characteristic for the mentioned four gels.

It is worth drawing attention to another interesting case, which concerns group a), i.e. gels 1, 2 and

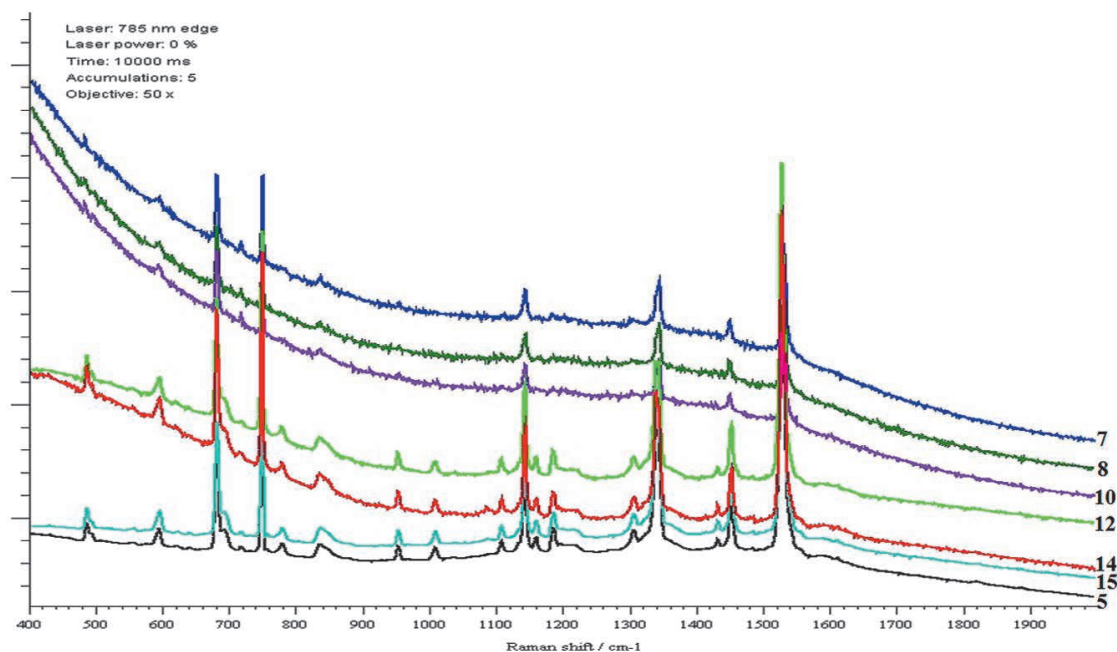


Fig. 4. Spectra of samples 5, 12, 14 and 15 and also 7, 8 and 10, obtained using 785 nm laser excitation.

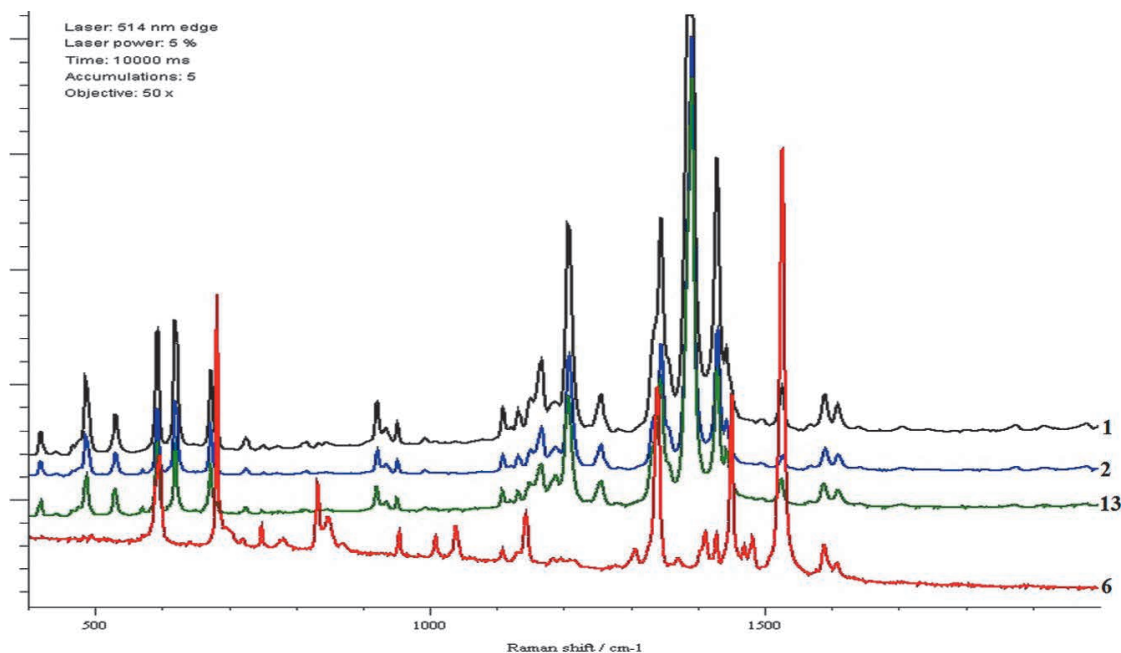


Fig. 5. Spectra of samples 1, 2, 13 and 6, obtained using 514 nm laser excitation.

13, with matching spectra for each of the three wavelengths of excitation and also the gel labelled sample 6. Whereas Raman spectra of these writing materials obtained using the 514 nm laser differ in a fundamental way (Figure 5), when comparing their spectra obtained by 633 nm laser excitation, it was ascertained that most of the main bands of the spectrum of gel

no. 6 (482, 594, 679, 746, 951, 1339, 1448 and also 1524 cm⁻¹) appear (alongside other bands) in the spectra of gel samples 1, 2 and 13, where they exhibit relatively low intensity (Figure 6). However, a comparison of the spectra – obtained by 785 nm laser excitation – of blue gels which undoubtedly differ in terms of chemical composition showed an almost complete

match in terms of occurrence of particular bands and their intensity. The only ascertained differences related to visible bands at 1258 cm^{-1} and 1392 cm^{-1} , which were absent in the spectrum of gel 6, and also to a band located at 1429 cm^{-1} , which in the spectrum of gel 6 showed significantly less intensity than in the spectra of gels labelled 1, 2 and 13 (Figure 7). These

results show that gels 1, 2, and 13 contain a mixture of chromatic components that are partly consistent with the composition of gel 6, which is confirmed by research presented later in the paper.

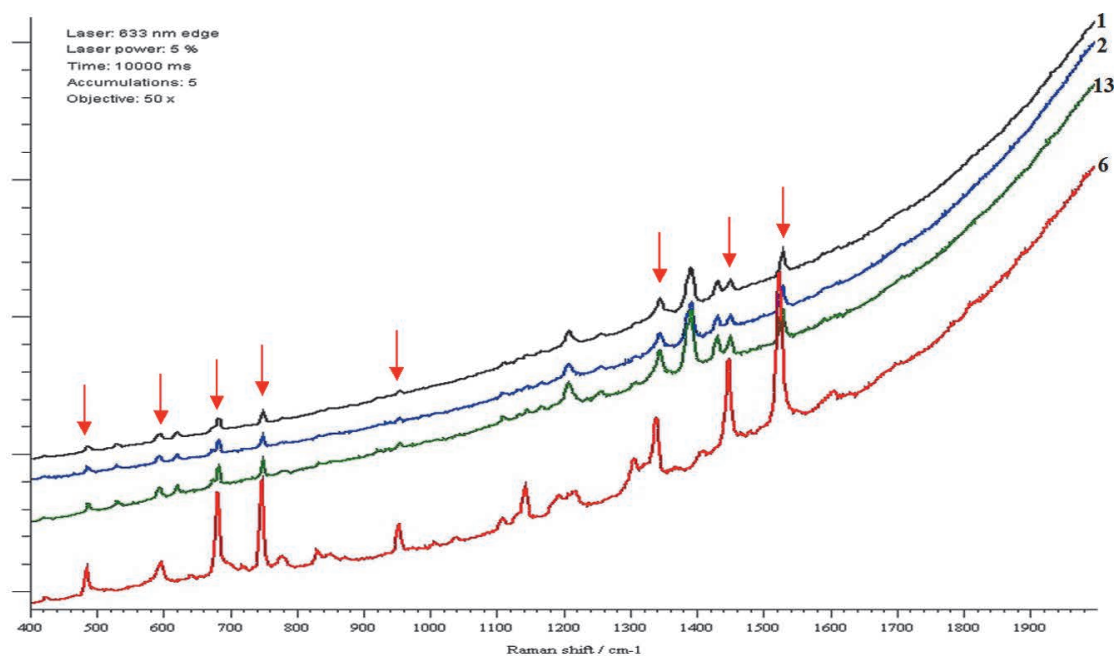


Fig. 6. Spectra of samples 1, 2, 13 and 6, obtained using 633 nm laser excitation.

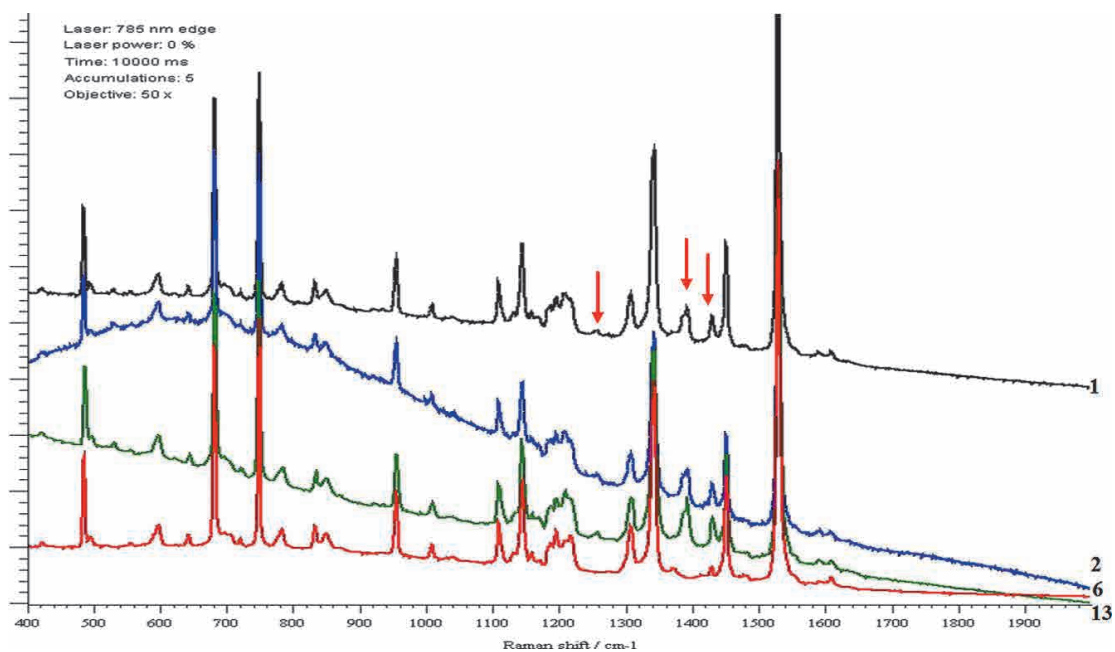


Fig. 7. Spectra of samples 1, 2, 13 and 6, obtained using 785 nm laser excitation.

3.2. Identification of pigments and dyes

Comparing spectra of analysed gels and dyes and pigments which were obtained by excitation using all three lasers showed that the fundamental substances giving colour in this type of writing material are copper phthalocyanine (PB15) and dioxazine violet (PV 23).

The presence of the pigment copper phthalocyanine was ascertained in 12 out of 17 samples (1, 2, 5–8, 10–15, Figure 8). In samples 1, 2, 11 and 13, the presence of dioxazine violet was also ascertained. What is interesting is that when using 514 nm laser excitation in samples 1, 2 and 13, only dioxazine violet was revealed (Figure 9), whilst copper phthalocyanine was

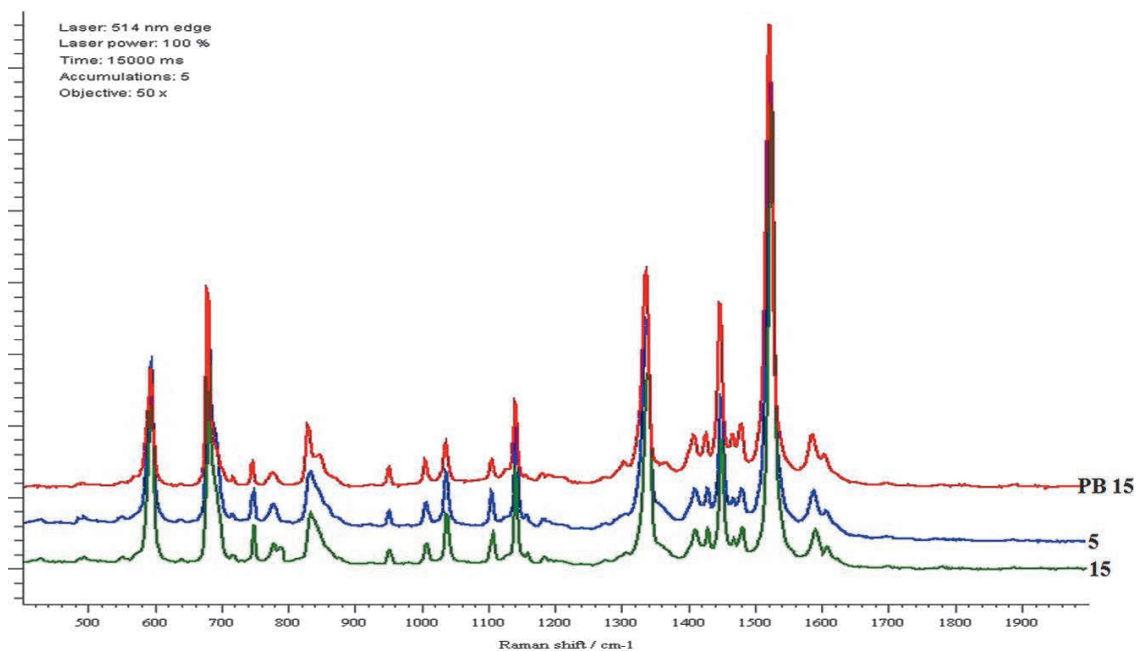


Fig. 8. Spectra of samples 5 and 15 and copper phthalocyanine, obtained using 514 nm laser excitation.

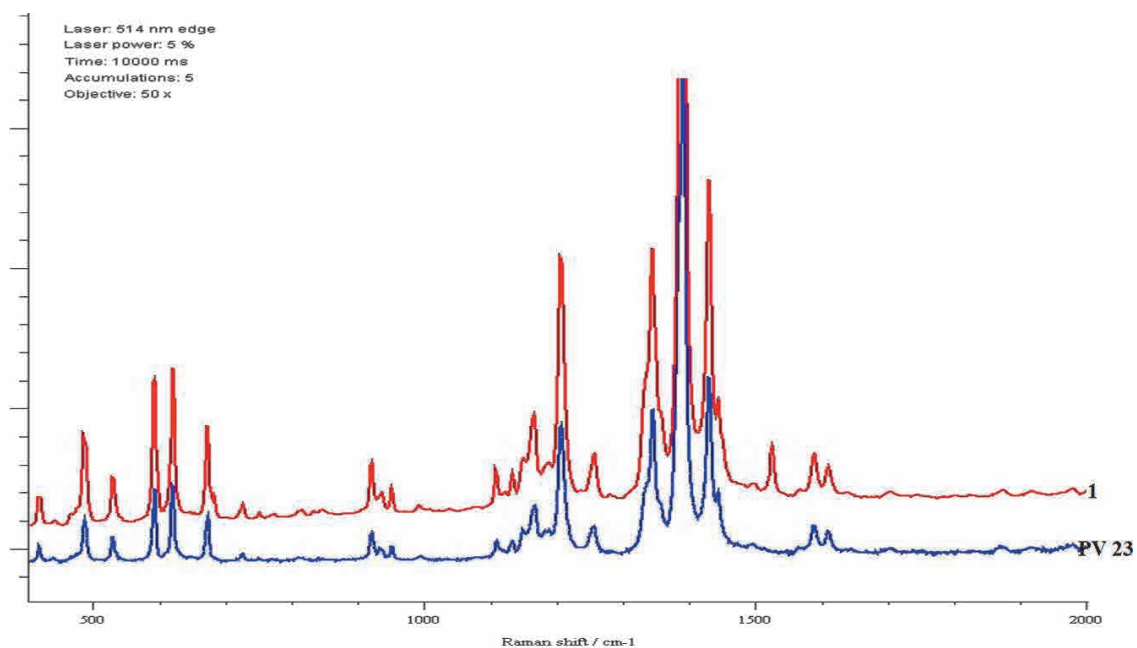


Fig. 9. Spectra of sample 1 and dioxazine violet, obtained using 514 nm laser excitation.

identified in spectra obtained using the 785 nm laser (Figure 10). In turn, in the case of spectra of gel 11 obtained with the help of the 514 nm laser, bands originating from both these pigments were equally intense (Figure 11), whilst in the spectrum obtained using the 785 nm laser, only copper phthalocyanine was visible (Figure 12). It is highly probable that other dyes or

pigments were also present in the gels in which only copper phthalocyanine was identified, which is attested to by the presence of additional bands (in spectra obtained with the help of one of the applied sources of excitation of the Raman signal), different from ones originating from copper phthalocyanine.

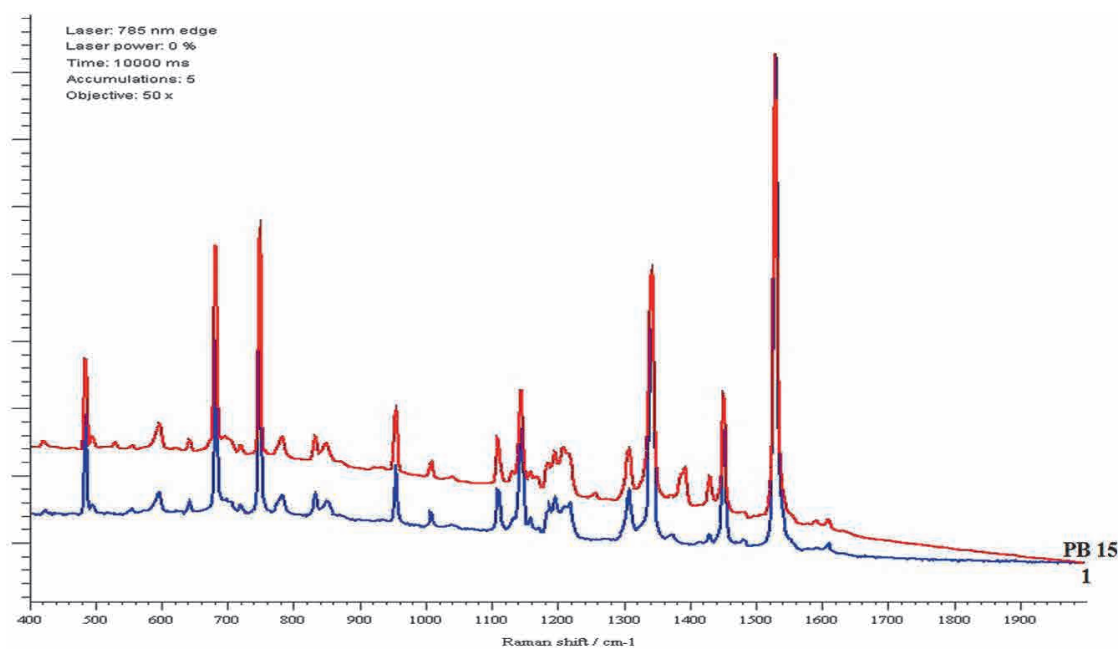


Fig. 10. Spectra of sample 1 and copper phthalocyanine, obtained using 785 nm laser excitation.

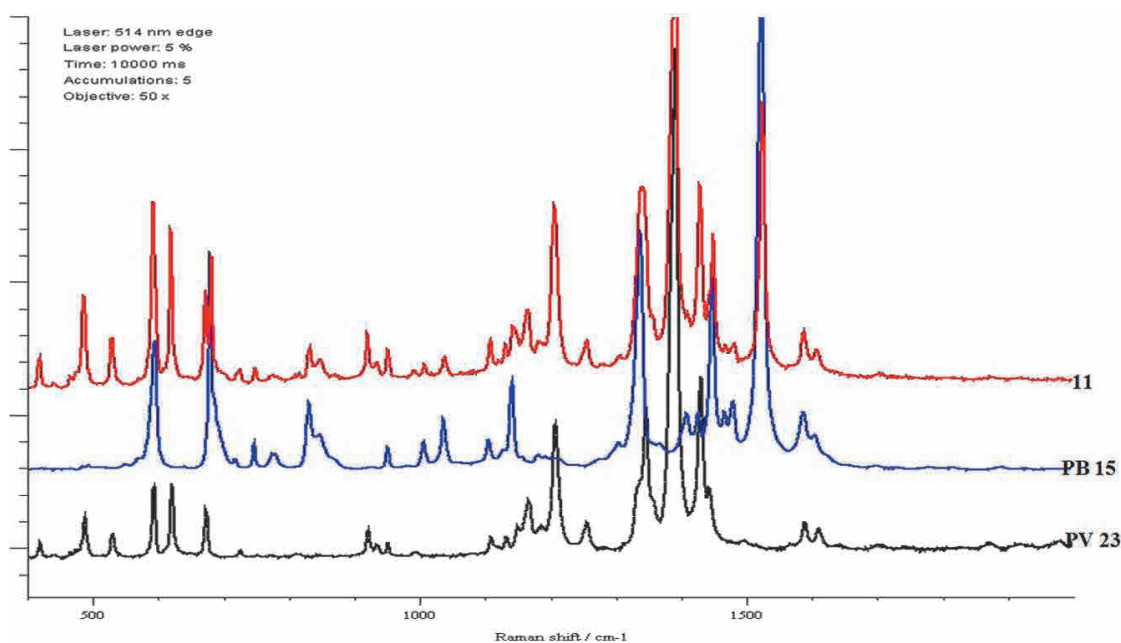


Fig. 11. Spectra of sample 11 and copper phthalocyanine and dioxazine violet, obtained using 514 nm laser excitation.

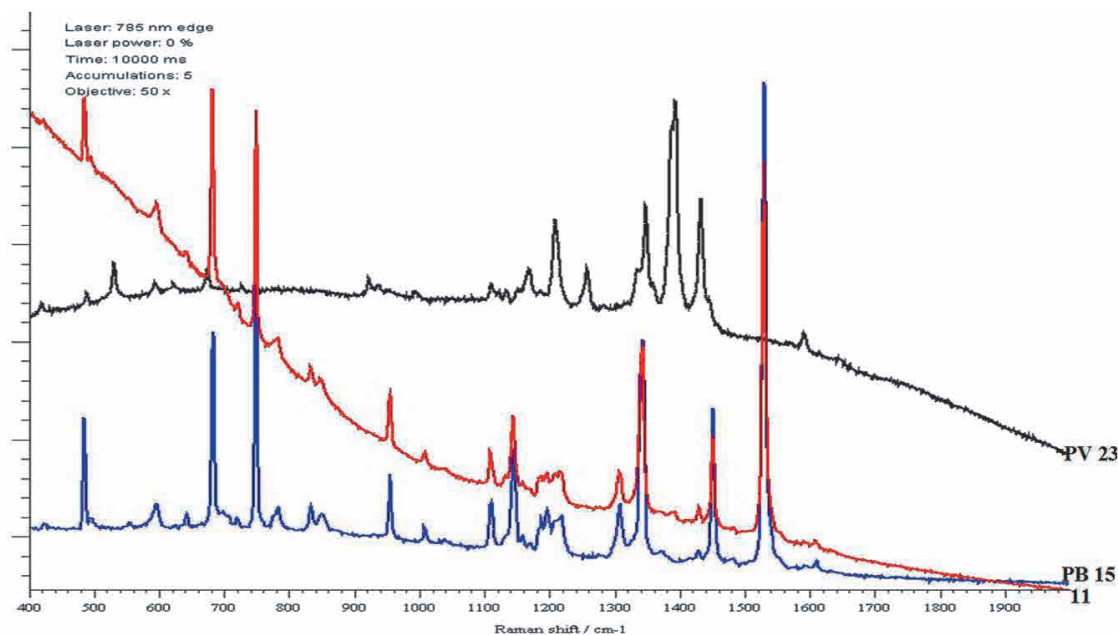


Fig. 12. Spectra of sample 11 and copper phthalocyanine and dioxazine violet, obtained using 785 nm laser excitation.

In the five remaining samples, i.e. 3, 4, 9, 16 and 17, the substances giving them colour were not identified. For samples 16 and 17, this identification could not in any case be carried out with the help of Raman spectroscopy (irrespective of the wavelength of the excitation light), due to the luminescent nature of these spectra.

3.3. Optical analysis

Optical analysis only to a small extent increased the number of distinguished pairs of samples. During microscope observation, with illumination by white light, it was ascertained that out of the three samples which could not be distinguished with the help of Raman spectroscopy, gel 8 (Figure 13) exhibits a completely different colour (dark navy blue) than samples 7 and 10, which are blue (Figure 14 and 15) – which is sufficient to distinguish the studied samples.

At this point, it is also worth drawing attention to the blue gel labelled sample 6, which contains the blue pigment copper phthalocyanine. Microscopic analysis of its graphic line revealed its specific structure (Figure 16), which is completely different from the structure of typical gel inks. Namely, the main carrier of the pigment here is small pellets, which arrange themselves on the surface of the paper without penetrating into its structure, and which can thus easily be removed from it in a mechanical way. However, for typical gels, all the components penetrate into the fibres of the paper

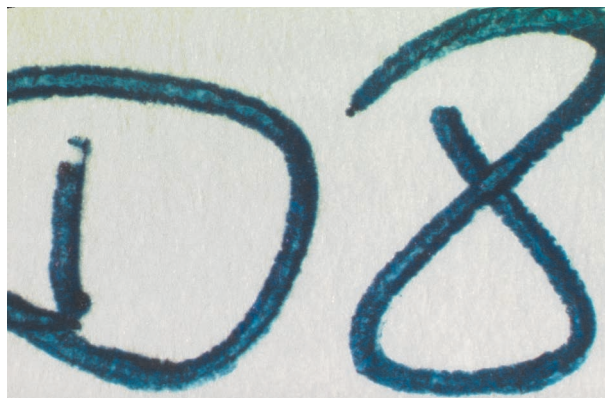


Fig. 13. Lines of sample 8.

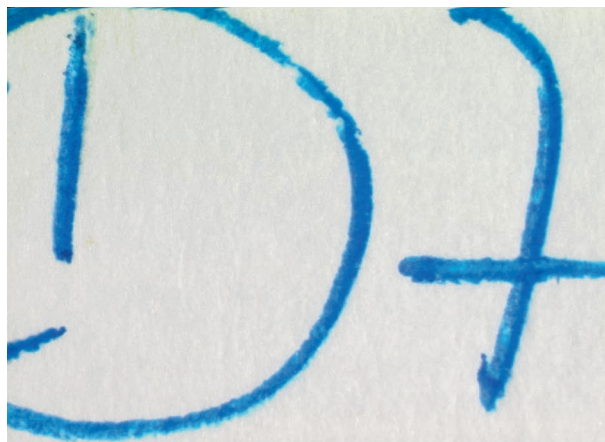


Fig. 14. Lines of sample 7.

and it is not possible to remove them without applying chemical reagents or violating the structure of the paper (Figure 17). It is obvious that samples with such a specific microscopic image can be differentiated from others without the necessity of carrying out further examinations.

Optical analysis of absorption and emission of light in infrared by gel inks did not increase the number of differentiated pairs of samples, because those pairs whose Raman spectra did not exhibit differences were also characterised by matching absorption and luminescence in infrared.

4. Conclusions

Comparison of seventeen samples of gels with the help of Raman spectroscopy where the source of signal excitation was three lasers (514, 633 and 785 nm) showed good discriminating power of the applied method (0.89) for this type of sample. The very high repeatability of the obtained spectra for each of the studied samples is also significant (significantly better than in the case of ballpoint pen inks), as is the small number of spectra of luminescent character. Amongst all the analysed samples of gels, only the spectra of two (16 and 17) exhibited this feature for each of the three applied lasers; however, even in these cases, it was possible to show differences between them.

Two pigments were also identified (copper phthalocyanine and dioxazine violet) that impart colour to the studied gels. There is no doubt that a broader collection of standard (reference) dyes and pigments would enable further identification of successive chromatic components contained in blue gels.

The performed studies also show that in some cases there is no need to apply advanced analytical techniques in order to differentiate inks, e.g. blue gels. Fundamental, uncomplicated and non-destructive examination methods, such as optical techniques, enable quick differentiation of inks. One should therefore be mindful of the obligation to use tools such as a microscope or even a magnifying glass in basic forensic examinations, since in some cases they enable quick differentiation of inks.

Acknowledgment

The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education – project number 0 N204 115036.



Fig. 15. Lines of sample 10.

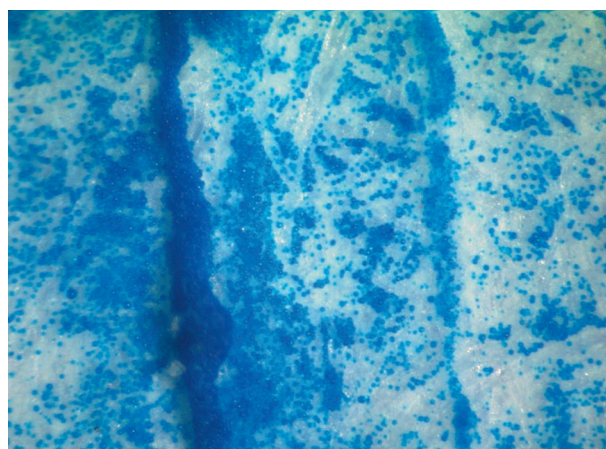


Fig. 16. Microscopic image of sample 6 (structure of “pellets” which do not penetrate into the substrate).

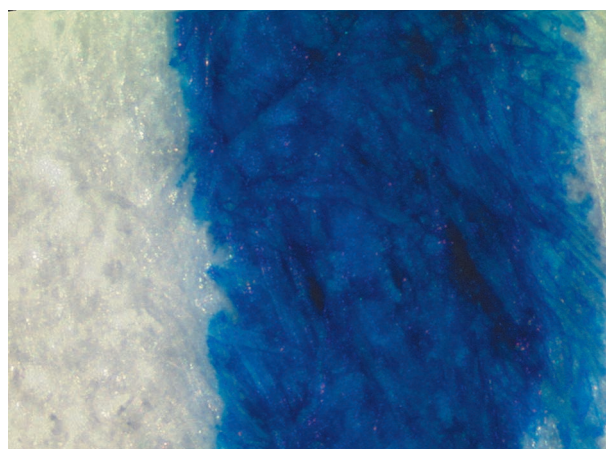


Fig. 17. Microscopic image of sample 1 (gel penetrating into substrate).

References

1. Andreman T., Raman spectroscopy of ink on paper, *Problems of Forensic Sciences* 2001, 46, 335–344.
2. Brunelle R. L., Crawford K. R., *Advances in the forensic analysis of writing ink*, Charles C. Thomas Publisher, Springfield 2003.
3. Fabiańska E., Kunicki M., Analysis of the influence of surface, passage of time and condition of storage of documents on optical properties and Raman spectra of inks, *Problems of Forensic Sciences* 2006, 67, 249–254.
4. Mazzella W. D., Buzzini P., Raman spectroscopy of blue gel pen inks, *Forensic Science International* 2005, 152, 241–247.
5. Mazzella W. D., Khanmy-Vital A., A study to investigate the evidential value of blue gel pen inks, *Journal of Forensic Sciences* 2003, 48, 419–424.
6. Kunicki M., Differentiating blue ballpoint pen inks, *Problems of Forensic Sciences* 2002, 51, 56–70.
7. Kunicki M., Parczewski A., Szykowska M. I. [et al.], Analysis of trace elements composition of inks using LA-ICP-TOF-MS and XRF methods, 5th Conference of the European Document Experts Working Group, Bunnary, 23–26.09.2008 [poster].
8. Wilson J. D., LaPorte G. M., Cantu A. A., Differentiation of black gel inks using optical and chemical techniques, *Journal of Forensic Sciences* 2004, 49, 1–7.
9. Yi-Zi L., Jing Y., Meng-Xia X. [et al.], Studies on the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 2006, 1125, 95–103.
10. Yi-Zi L., Jing Y., Meng-Xia X. [et al.], Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* 2006, 1135, 57–64.
11. Zięba-Palus J., Kunicki M., Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks, *Forensic Science International* 2006, 158, 164–172.

Corresponding author

Dr Marcin Kunicki
Instytut Ekspertyz Sądowych
ul. Westerplatte 9
PL 31-033 Kraków
e-mail: mkunicki@ies.gov.pl

SPEKTROSKOPIA RAMANA WSPOMAGANA BADANAMI OPTYCZNYMI W CELU RÓŻNICOWANIA NIEBIESKICH ŻELI

1. Wstęp

Badania dokumentów do celów sądowych obejmują m.in. analizę materiałów kryjących (past długopisowych, żeli, atramentów oraz tonerów), zmierzając przede wszystkim do ich rozróżniania za pomocą rozmaitych metod analitycznych [1, 6, 8, 11]. Ze względu na to, że analizowane materiały kryjące znajdują się najczęściej na dokumentach, które w procesie sądowym stanowią materiał dowodowy, a więc przedmiot podlegający szczególnie ochronie, podczas wykonywania ekspertyzy preferowane są przede wszystkim techniki nieniszczące, które nie wymagają pobrania próbek z dokumentu. W tej grupie do najczęściej stosowanych, a jednocześnie charakteryzujących się wysoką siłą dyskryminacji, należą: spektroskopia ramanowska oraz metody podstawowe, optyczne, związane z wizualną analizą absorpcji światła przez materiały kryjące w zakresie bliskiej podczerwieni (700–1000 nm) i obserwacją intensywności luminescencji w tym samym zakresie, przy wzbudzeniu światłem w zakresie widzialnym [4, 5]. Celem niniejszej pracy były badania atramentów żelowych za pomocą spektroskopii Ramana z uwzględnieniem wyznaczenia siły dyskryminacji tej techniki oraz określenia możliwości identyfikacji barwników i pigmentów wchodzących w skład żeli, a także sprawdzenie, czy za pomocą metod optycznych można rozróżnić te pary żeli, które nie różnicują się przy wykorzystaniu spektroskopii ramanowskiej.

Długopisy żelowe zajmują ważne miejsce wśród różnego rodzaju materiałów pisarskich znajdujących się w obszarze zainteresowania ekspertów. Pierwszy raz zostały wyprodukowane w 1984 roku w Japonii; wprowadzone do powszechnego użytku na początku lat 90. XX wieku stały się bardzo popularnym narzędziem pisarskim ze względu na łatwość pisania, intensywną barwę oraz dużą odporność żelu na blaknięcie pod wpływem światła słonecznego [2, 3, 5].

Literatura fachowa nie omawia tak szeroko składu chemicznego atramentów żelowych, jak past długopisowych, wiadomo jednak, że substancjami nadającymi barwę tej grupie materiałów kryjących są w zdecydowanej większości pigmenty. Przykładowo, wśród 55 niebieskich żeli przeanalizowanych przez W. Mazzella i P. Buzzini [4], 36 zawierało pigmenty (ok. 65%). Spośród pigmentów najczęściej wchodzących w skład żeli barwy niebieskiej należy wymienić *copper phthalocyanine* i *dioxazine violet*, zaś w przypadku czarnych żeli pigment, którego podstawowym składnikiem jest sadza (*carbon black*). Glikol etylenowy lub propylenowy są

najczęściej spotykanymi rozpuszczalnikami dla niebieskich żeli [4, 5].

W badaniach żelowych materiałów pisarskich stosowano niemal wszystkie metody analityczne dostępne w nowoczesnych laboratoriach, począwszy od najprostszych, a więc mikroskopii optycznej, obserwacji absorpcji i luminescencji w podczerwieni oraz chromatografii cienkowarstwowej (TLC), a skończywszy na najnowocześniejszych o wysokim stopniu skomplikowania: spektroskopii Ramana (RS), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), różnych rodzajach chromatografii cieczowej lub gazowej (HPLC, HPLC-ESI-MS, GC-MS), spektrometrii masowej (LA-ICP-TOF-MS), spektrometrii rentgenowskiej i mikroskopii skaningowej (SEM) [1, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11].

2. Materiały i metody

Niniejsza praca prezentuje wyniki badań 17 niebieskich żeli o różnych nazwach handlowych naniesionych na podłoże papierowe. Badania prowadzono za pomocą spektroskopu ramanowskiego RENISHAW (Renishaw's inVia microRaman) wyposażonego w trzy źródła wzbudzenia – lasery o długości fali 514 (laser argonowy o mocy 150 mW), 633 (laser helowo-neonowy o mocy 30 mW) i 785 nm (laser diodowy o mocy 300 mW), mikroskopu stereoskopowego Lecia oraz komparatora spektralnego VSC 2000 HR (Foster & Freeman).

Pomiary widm Ramana wykonywano w zakresie spektralnym 400–2000 cm^{-1} (dokładność pomiaru 3–5 cm^{-1}). Badane próbki zestawiono w 136 par, aby odrębnie dla każdej z nich sprawdzić, czy porównanie widm ramanowskich pozwoli na ich rozróżnienie. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono siłę dyskryminacji zastosowanej techniki. Zbadano także możliwość identyfikacji pigmentów i barwników wchodzących w skład niebieskich żeli na podstawie porównania ich widm ramanowskich z widmami odpowiednich wzorców. Podczas zestawiania widm Ramana nie przekształcano ich przez odjęcie linii podstawowej lub automatyczną redukcję poziomu szumów. Następnie pary nierozróżnionych próbek poddano analizie optycznej, rozpoczynając od obserwacji mikroskopowych, a kolejne próbki, których nie dało się zróżnicować, badano także w zakresie 400–1000 nm, obserwując ich absorpcję i luminescencję w podczerwieni.

Przeanalizowano następujące niebieskie żełe:

1. Pentel Hybrid K155;
2. Pentel Hybrid Gel Grip K116-C;

3. Pilot G-1 Grip BLG-G1-5-L Japan;
4. Pilot G-1 BL-G1 5T-L France;
5. Uni-ball Signo RT UMN-105;
6. Uni-ball Signo UM-133;
7. Uni-ball Signo DX UM-151;
8. Uni-ball Signo UM 100.64;
9. Pilot G-2 BL-G2-5-L;
10. MonAmi SUPERGEL;
11. DONAU Gel;
12. PAPER MATE Gel 2020;
13. Pentel Hybrid K106;
14. Uni-ball Signo UM-120 (05);
15. Uni-ball Signo UM-170 Gelstick;
16. Pentel EnerGel Liquid Gel 0.5;
17. STAEDTLER Cool Roller.

Przeanalizowano również następujące pigmenty i barwniki:

- *dioxazine violet* (pigment violet 23, C.I. 51319);
- *copper phthalocyanine* (pigment blue 15, C.I. 74160);
- *victoria blue R* (*basic blue* 11, C.I. 44040);
- *victoria blue B* (*basic blue* 26, C.I. 44045);
- *methyl violet* (*basic violet* 1, C.I. 42535);
- *luxol fast blue* (*solvent blue* 38, C.I. 74180);
- *crystal violet* (*basic violet* 3, C.I. 42555);
- *fat blue B* (*solvent blue* 35, C.I. 61554).

3. Rezultaty i dyskusja

3.1. Badania dyskryminacyjne

Analiza otrzymanych widm Ramana niebieskich żeli wykazała, że niezależnie od źródła wzbudzenia charakteryzują się one bardzo dobrą powtarzalnością, znikomym poziomem szumów oraz licznymi pasmami. Istotne jest również to, że liczba widm o charakterze luminescencyjnym jest niewielka. Wśród widm uzyskanych po wzbudzeniu laserem 514 nm luminescencja maskowała sygnał ramanowski jedynie dwóch próbek, natomiast po wzbudzeniu laserami 633 nm i 785 nm pięciu. We wszystkich przypadkach wśród widm luminescencyjnych znajdowały się widma próbek 16 i 17. Należy podkreślić, iż mimo to wskazane próbki udało się rozróżnić, ponieważ przebieg linii podstawowych widm tych żeli uzyskanych przy wzbudzeniu laserem 633 nm był zdecydowanie różny. W pozostałych przypadkach brano pod uwagę przede wszystkim obecność bądź brak pasm w ściśle określonych rejonach porównywanych widm.

I tak, na podstawie zestawienia 136 par widm niebieskich żeli otrzymanych z pomiarów 17 próbek przy wzbudzeniu trzema liniami lasera, sumaryczna siła dyskryminacji wynosiła 0,89. Należy podkreślić, że przy wzbudzeniu laserami 514 nm i 785 nm siła dyskryminacji osiągnęła jednakową wartość (0,89), a przy wzbudzeniu

laserem 633 nm nieco niższą (0,72). Co więcej, w przypadku zastosowania laserów 514 nm i 785 nm, te same pary widm okazały się nierozróżnialne. Składały się na nie żele, wśród których wydzielono następujące grupy:

- a) próbki 1, 2 i 13 (żele firmy Pentel);
- b) próbki 3, 4 i 9 (żele firmy Pilot);
- c) próbki 7, 8 i 10 (żele firm Uni-ball Signo i MonAmi);
- d) próbki 5, 12, 14 i 15 (żele firm Uni-ball Signo i Paper Mate).

Przy wzbudzeniu laserem 633 nm zgodne pozostawały nie tylko widma tych samych par próbek, lecz także widma niebieskich żeli z dwóch ostatnich grup c) i d), co wpłynęło na obniżenie siły dyskryminacji tego źródła wzbudzenia.

Ten ostatni przypadek jest szczególnie interesujący i wymaga szerszego omówienia. Widma niebieskich żeli oznaczonych jako 5, 7, 8, 10, 12, 14 oraz 15, uzyskane przy wzbudzeniu laserem 633 nm i prowadzeniu pomiarów w różnych warunkach, wykazywały pełną korelację wszystkich pasm i ich zasadniczego kształtu. Nie można było zatem ich rozróżnić mimo niewielkich odmienności w przebiegu linii podstawowej oraz w intensywności niektórych pasm (rycina 1).

Analizując z kolei widma tych samych próbek otrzymane za pomocą lasera 514 nm, stwierdzono, iż między próbkami oznaczonymi numerami 5, 12, 14 i 15 oraz 7, 8 i 10 występują niewielkie różnice, które mogą być istotne, jeśli wziąć pod uwagę wysoką powtarzalność w kolejnych pomiarach poszczególnych próbek. Stwierdzone różnice odnosiły się do rejonu widm zawartego między ok. 1170 cm^{-1} a 1320 cm^{-1} (ryciny 2, 3).

Potwierdzenie zgodności próbek 5, 12, 14 i 15 i ich odmienności od próbek 7, 8 i 10 przyniosła analiza widm wykonanych przy użyciu lasera 785 nm (rycina 4). Widma tych pierwszych czterech charakteryzowały się dużą liczbą pasm w różnych rejonach oraz niewielkim poziomem szumów. Natomiast w widmach żeli 7, 8 i 10, oprócz mniejszej intensywności pasm głównych, które pozostawały tożsame z pasmami głównymi próbek 5, 12, 14 i 15 oraz pojawienia się wyraźnego szumu, nie stwierdzono wielu pasm charakterystycznych dla wspomnianych czterech żeli.

Warto zwrócić uwagę na jeszcze jeden interesujący przypadek, który dotyczy grupy a), a więc żeli 1, 2 i 13 o zgodnych widmach w każdej z trzech długości fali wzbudzenia oraz żelu oznaczonego jako próbka 6. O ile widma Ramana tych materiałów pisarskich otrzymane przy zastosowaniu lasera 514 nm różnią się w sposób zasadniczy (rycina 5), to porównując ich widma uzyskane przy wzbudzeniu 633 nm stwierdzono, iż większość głównych pasm widma żelu nr 6 (482, 594, 679, 746, 951, 1339, 1448 oraz 1524 cm^{-1}) pojawia się (obok innych pasm) w widmach grupy żeli 1, 2 i 13, gdzie wykazują one stosunkowo niewielką intensywność (rycina 6).

Natomiast porównanie widm otrzymanych przy wzbudzeniu laserem 785 nm, niewątpliwie różnych odnośnie do składu chemicznego niebieskich żeli, wykazało ich niemal pełną zgodność pod względem występowania poszczególnych pasm oraz ich intensywności. Jedyne stwierdzone różnice odnosiły się do pasm widocznych przy 1258 cm^{-1} i 1392 cm^{-1} , których brak w widmie żelu 6, oraz do pasma znajdującego się przy 1429 cm^{-1} , które w widmie żelu 6 wykazuje znacznie mniejszą intensywność niż w widmach żeli oznaczonych jako 1, 2 i 13 (rycina 7). Wyniki te wskazują, że żele 1, 2, 13 zawierają mieszaninę składników barwnych, częściowo zgodnych ze składem żelu 6, co potwierdziły badania przedstawione w dalszej części pracy.

3.2. Identyfikacja pigmentów i barwników

Porównanie widm analizowanych żeli oraz widm barwników i pigmentów, które otrzymano przy wzbudzeniu wszystkimi trzema laserami wykazało, iż podstawowymi substancjami nadającymi barwę w tego rodzaju materiałach pisarskich są *copper phthalocyanine* (PB 15) i *dioxazine violet* (PV 23).

Obecność pigmentu *copper phthalocyanine* stwierdzono w dwunastu z siedemnastu próbek (1, 2, 5–8, 10–15; rycina 8), przy czym w próbkach oznaczonych numerami 1, 2, 11 i 13 wykazano również obecność *dioxazine violet*. Co ciekawe, przy wzbudzeniu laserem 514 nm w próbkach 1, 2 i 13 ujawniono *dioxazine violet* (rycina 9), zaś *copper phthalocyanine* dało się zidentyfikować w widmach otrzymanych za pomocą lasera 785 nm (rycina 10). Z kolei w przypadku widm żelu 11, uzyskanych za pomocą lasera 514 nm, pasma pochodzące od obu tych pigmentów były równie intensywne (rycina 11), zaś w widmie otrzymanym za pomocą lasera 785 nm był widoczny wyłącznie *copper phthalocyanine* (rycina 12). Jest wysoce prawdopodobne, iż w skład żeli, w których zidentyfikowano jedynie *copper phthalocyanine*, wchodziły również inne barwniki lub pigmenty, o czym świadczy obecność (w widmach uzyskanych za pomocą jednego z zastosowanych źródeł wzbudzenia sygnału ramanowskiego) dodatkowych pasm różniących się od pochodzących od tego pigmentu.

W pięciu pozostałych próbkach, a więc 3, 4, 9, 16 i 17, nie zidentyfikowano substancji nadających im barwę, przy czym dla próbek 16 i 17 identyfikacja ta i tak nie mogła być przeprowadzona za pomocą spektroskopii Ramana (niezależnie od długości światła wzбудzającego) ze względu na luminescencyjny charakter ich widm.

3.3. Badania optyczne

Badania optyczne w niewielkim stopniu zmieniły liczbę rozróżnionych par próbek. Podczas obserwacji mikroskopowych, przy oświetleniu ich światłem bia-

łym stwierdzono, że z trzech próbek, których nie dało się zróżnicować za pomocą spektroskopii Ramana, żel oznaczony jako 8 (rycina 13) wykazuje całkowicie inną barwę (ciemnogrnatową) niż próbki 7 i 10, które są niebieskie (rycina 14 i 15), co jest wystarczające, aby uznać ich odmienność.

Warto również zwrócić uwagę na przypadek niebieskiego żelu oznaczonego jako próbka 6, w którego skład wchodzi pigment *copper phthalocyanine*. Analiza mikroskopowa jego linii graficznej ujawniła jej specyficzną strukturę (rycina 16), całkowicie odmienną od struktury typowych żelowych materiałów kryjących. Mianowicie głównym nośnikiem pigmentu są tu drobne kuleczki, które układają się na powierzchni papieru, nie wnika-
jąc w jego strukturę, w związku z czym łatwo je z niego usunąć w sposób mechaniczny. Natomiast przy typowych żelach ich składniki wnikają we włókna papieru i nie jest możliwe usunięcie linii graficznej bez zastosowania odczynników chemicznych bądź naruszenia struktury papieru (rycina 17). Oczywiście jest, że próbki o tak szczególnym obrazie mikroskopowym, można odróżnić od innych bez konieczności wykonywania dalszych badań.

Badania optyczne pochłaniania i emisji światła w bliskiej podczerwieni przez atramenty żelowe nie zwiększyły liczby rozróżnionych par próbek, bowiem te pary, których widma ramanowskie nie wykazywały różnic, cechowała także zgodna absorpcja i luminescencja w podczerwieni.

4. Wnioski

Porównanie siedemnastu próbek żeli za pomocą spektroskopii Ramana, w której źródłem wzbudzenia sygnału były trzy lasery (514, 633 i 785 nm), wykazało dobrą siłę dyskryminacji zastosowanej metody (0,89) dla tego rodzaju materiałów. Istotna jest również bardzo wysoka powtarzalność otrzymywanych widm dla każdej z badanych próbek (znacznie lepsza niż ma to miejsce w przypadku past długopisowych), a także niewielka liczba widm o charakterze luminescencyjnym. Wśród wszystkich analizowanych atramentów żelowych jedynie widma dwóch (16 i 17) wykazywały tę cechę dla każdego z trzech zastosowanych laserów; jednak i w tych przypadkach możliwe było wykazanie różnic między nimi.

Zidentyfikowano także dwa pigmenty (*copper phthalocyanine* i *dioxazine violet*) nadające barwę badanym żelom. Nie ulega wątpliwości, iż szerszy zbiór wzorcowych barwników i pigmentów umożliwiłby dalszą identyfikację kolejnych składników barwnych wchodzących w skład niebieskich żeli.

Przeprowadzone badania dowodzą także, iż w niektórych przypadkach nie ma potrzeby stosowania zaawansowanych technik analitycznych, aby zróżnicować materiały kryjące, np. niebieskie żele. Podstawowe, nieskom-

plikowane i nieniszczące metody badawcze, takie jak techniki optyczne, umożliwiają rozróżnienie materiałów kryjących w szybki sposób. Należy zatem pamiętać o obligatoryjnym wykorzystaniu w podstawowych badaniach kryminalistycznych takich narzędzi, jak mikroskop bądź nawet szkło powiększające, gdyż w niektórych przypadkach pozwalają one na szybkie zróźnicowanie materiałów kryjących.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu 0 N204 115036.