



INVESTIGATING WITHIN-GROUP VARIATIONS OF BLACK BALLPOINT PEN INKS BASED ON DATA OBTAINED BY MICRO-ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE / FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY

Loong Chuen LEE¹, Abdul Aziz JEMAIN²

¹ *Faculty of Health Science, Universiti Kebangsaan Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia*

² *School of Mathematical Sciences, Faculty of Science & Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Malaysia*

Abstract

Currently, micro-ATR, one of the simplest nondestructive sampling techniques for FTIR spectroscopy, is continuously being investigated for its forensic applications to the examination of pen inks. This study aimed to explore the utility of micro-ATR/FTIR for distinguishing among models produced by a specific manufacturer (brand). A total of 14 black ballpoint pen varieties representing three separate brands were collected and analyzed. IR spectra were compared using the Pearson correlation coefficient after standardization. Then, a modified correlation coefficient was calculated to assist in evaluation of intra- and inter-variability present in inks. In general, the within-model variability was slightly higher than the within-brand variability. And pen models that differed only in terms of pen point sizes could contain a highly similar ink formulation. The within-brand variations varied depending on the manufacturer. In conclusion, micro-ATR FTIR spectroscopy is reproducible and can potentially be used to differentiate pens of the same make, but different models.

Key words

Forensic inks analysis; FTIR spectroscopy; Within-group variation; Differentiation index.

Received 26 August 2013; accepted 3 December 2013

1. Introduction

The ballpoint pen is one of the most common types of pens encountered by forensic document examiners, due to its low price and availability. Modern ballpoint pen inks are composed of dyes, solvents and resins as well as additives. Normally, a questioned document contains forged writing entries prepared by a pen that is different from the one used to prepare the authentic one, though it might be of same colour as the original pen. For this reason, the ink analyst is always looking for a more accurate and efficient analytical approach to differentiate pen inks of similar colour but produced by different writing instrument manufacturers, or pro-

duced by a single manufacturer, but of a different model or from a different production batch.

Most of the studies that aim to discriminate between pen inks have mainly focused on the variation between-groups, especially between-brand, not on the variation within-group [1, 3, 4, 5, 9]. However, better discrimination between pen inks would be achieved by understanding both the between-group and the within-group variation. Ideal modelling could be established when between-group variation was very much bigger than within-group variation. Such a condition should also be a requirement for evaluating the evidential value of physicochemical data in the forensic sphere. This is because the results of physicochemical analy-

sis should be evaluated by methods which allow information to be obtained about:

1. possible sources of uncertainty, which include:
 - the variation of measurements within the analyzed objects;
 - the variation of measurements between objects in the relevant population;
2. Information about the rarity of measured physicochemical data;
3. Existing correlation(s) between variables in the case of multi-dimensional data.

The evidential value of physicochemical data, taking into account all the mentioned requirements stemming from forensic practice, could be assessed by the application of the likelihood ratio approach (*LR*), a well-documented measure of evidential value in the forensic sciences.

As such, the goal of this study was to evaluate intra-variability present among IR spectra of a single pen source and inter-variability between IR spectra of different pen sources, based on IR spectra obtained *via* micro-ATR/FTIR spectroscopy. The variations present within the selected 14 pen varieties were examined at the model level and then at the brand level. Micro-ATR/FTIR spectroscopy was chosen to analyse ink samples due to its non-destructive nature and its ability to analyze samples that are present in extremely minute quantities.

2. Material and methods

2.1. Samples

A total of 56 black ballpoint pens of 14 different varieties were sampled from the Mydin USJ shopping mall in Subang Jaya, Malaysia. All pen varieties were allocated a reference number for the purpose of this study. Detailed descriptions of collected samples used in this study are presented in Table I. Among the 14 varieties, there were three varieties which were made up of individual pens from different production batches (labelled *).

Double A, from Thailand was the white paper used throughout the study. Each of the 56 pens was used to draw three different small circles (ink spots) to ensure complete coverage of paper by the pens. Experimental work was carried out on the ink spot deposited on the white paper not later than one day after drawing to minimize variation due to ink aging.

TABLE I: DETAILED INFORMATION ON 14 VARIETIES OF STUDIED BLACK BALLPOINT PENS

No.	Varieties				Quantity
	ID	Brand	ID	Model	
1	FC	Faber Castell	M1	*1423 99 Ball pen 1.0	4
			M2	1423 99 Ball pen 0.7	4
			M3	*1423 99 Ball pen 0.5	4
2	PM	Paper Mate	M4	KM 100 Med	4
			M5	KM 100 Fine	4
			M6	KM 100 S/F	4
			M7	KV 2 Med	4
			M8	KV 2 Fine	4
			M9	KV 2 S/F	4
			M10	KM Med PT	4
			M11	KM Fine PT	4
			M12	KM F	4
			3	ST	Stabilo
M14	Liner 808 F	4			

2.2. Micro-ATR-FTIR analysis

All experimental spectroscopy was carried out on a Thermo Scientific Nicolet iN10 MX FT-IR microscope with a mercury cadmium telluride (MCT) detector. A Ge crystal tip ATR objective was used as a micro-sampling accessory. The background spectrum was reacquired after every analysis to reduce variation in the spectra due to instrumental drift. Each spectrum was the result of an average 16 scans at 4 cm⁻¹ resolutions over a spectral range of 2000 to 675 cm⁻¹. A total of 168 IR spectra were collected – three spectra from each of 56 pens. The IR spectral data were stored in a data matrix in Microsoft Excel spreadsheet.

2.3. Data analysis

The data were treated and analyzed with Microsoft Excel (Microsoft Corporation) and R (<http://www.r-project-t.org>).

Prior to statistical analysis, all 168 collected IR spectra were rearranged to create two kinds of datasets. Each (dataset) was composed of 56 (after averaging three replicated IR spectra for a particular individual pen) and 14 IR spectra (after averaging four IR spectra of a particular model), respectively. Dataset with 56 IR spectra was used for evaluation of variability at model level while dataset with 14 IR for brand level. Then, each dataset was processed to create two sets, where one set contained an IR spectrum covering

the full range (675–2000 cm^{-1}) and the other one an IR spectrum in a selected region (1200–1700 cm^{-1}). Finally, each dataset was further processed to create two different datasets, one of which had an intact IR spectrum and the other one had the IR spectrum of paper subtracted from it. All the datasets were labelled and then underwent the same analysis step as explained below. Table II summarizes the meaning of the label of each dataset.

TABLE II. MEANING OF THE LABELS FOR THE LIST OF CREATED DATASETS (APPLIED TO DATASETS WITH 56 AND 14 IR SPECTRA, RESPECTIVELY)

Dataset label	Wave number range [cm^{-1}]	IR spectrum of paper subtracted?
R_NMP	1200–1700	Yes
R_MP	1200–1700	No
F_NMP	675–2000	Yes
F_MP	675–2000	No

Firstly, the spectral data were standardized (subtracting the mean and dividing by the standard deviation) to reduce the influence of different initial quantities of inks deposited on the substrate [13]. Next, all standardized IR spectra were compared using the Pearson correlation coefficient [12]. The Pearson correlation coefficient, r , was calculated based on the following formula:

$$r_{y_1y_2} = \frac{\sum_{i=1}^n y_{1i} y_{2i} - n \bar{y}_1 \bar{y}_2}{\sqrt{\sum_{i=1}^n y_{1i}^2 - n \bar{y}_1^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y_{2i}^2 - n \bar{y}_2^2}} \quad [8],$$

where y_{1i} and y_{2i} are the individual absorbance values of the two spectra to be compared, n is the number of data points in the given range, and \bar{y}_1 and \bar{y}_2 are the arithmetic mean values of y_1 and y_2 . Subsequently, the differentiation index (D) [7] was calculated. From the correlation coefficient $r_{y_1y_2}$, the differentiation index $D_{y_1y_2}$ may be defined according to the following equation: $D_{y_1y_2} = (1 - r_{y_1y_2}) \times 1000$. D may have values between 0 and 2000, being 0 when spectral ranges are identical, 1000 for completely noncorrelated spectra, and 2000 for completely negatively correlated spectra [8]. This statistic was measured for the whole working spectrum (2000 to 650 cm^{-1}).

3. Results and discussion

3.1. IR spectra analysis

In this study, intra-variations among IR spectra of a selected pen variety and inter-variability between IR spectra of different pen varieties were assessed for the 14 selected pen varieties. Each of the two mentioned variabilities was evaluated at two different levels, i.e. model and brand.

The obtained IR spectra of pen inks are complex, composed of peaks coming from the paper substrate as well as from the pen inks. Figure 1 shows an example of an IR spectrum of pen ink collected from M1, compared with an IR spectrum of blank paper (blue line). Figure 2 shows the major peaks of cellulose and calcium carbonate present in an IR spectrum of blank paper. Peaks originating from cellulose and CaCO_3 are labelled with red and blue numbers, respectively, which indicate their location. Table III lists the infrared band assignments for the major peaks on the IR spectrum of paper (Figure 2) [3, 6, 11]. Basically (for samples of ink on paper), in the region between 1000–1170 cm^{-1} major peaks of paper ingredients dominate [11]. On the other hand, major peaks of inks present at 1584 cm^{-1} and 1365 cm^{-1} are the characteristic absorption bands of triarylmethane dyes, the major dye of black ballpoint pen inks [10]. In addition, additives and/or synthetic resin components of inks could be found between 1420 and 1410 cm^{-1} .

TABLE III. INFRARED BAND ASSIGNMENTS FOR MAJOR PEAKS ON IR SPECTRUM OF PAPER

Position/ cm^{-1}		
Cellulosic fibres	Calcium carbonate	Assignment
–	712	Asymmetric C-O stretching
–	873	Symmetric C-O stretching
896	–	C-O-C, C-C-O and C-C-H deformation & stretching
1005	–	ρ (-CH-)
1029	–	ν (C-OH) 1° alcohol
1053	–	ν (C-OH) 2° alcohol
1106	–	ν (C-O-C) glycosidic
1164	–	ν (C-C) ring breathing, asymmetric
1204	–	C-O-C symmetric stretching, OH plane deformation
1316	–	CH_2 rocking vibration
1335	–	δ (CH ₂) wagging
1369	–	In-the-plane CH bending
–	1429	CO_3 out-of-plane deformation,



Fig. 1. FTIR spectrum of ink spot (M1) deposited on paper substrate (black line) from 2000 to 675 cm^{-1} , overlaid by spectrum of blank paper (blue line).

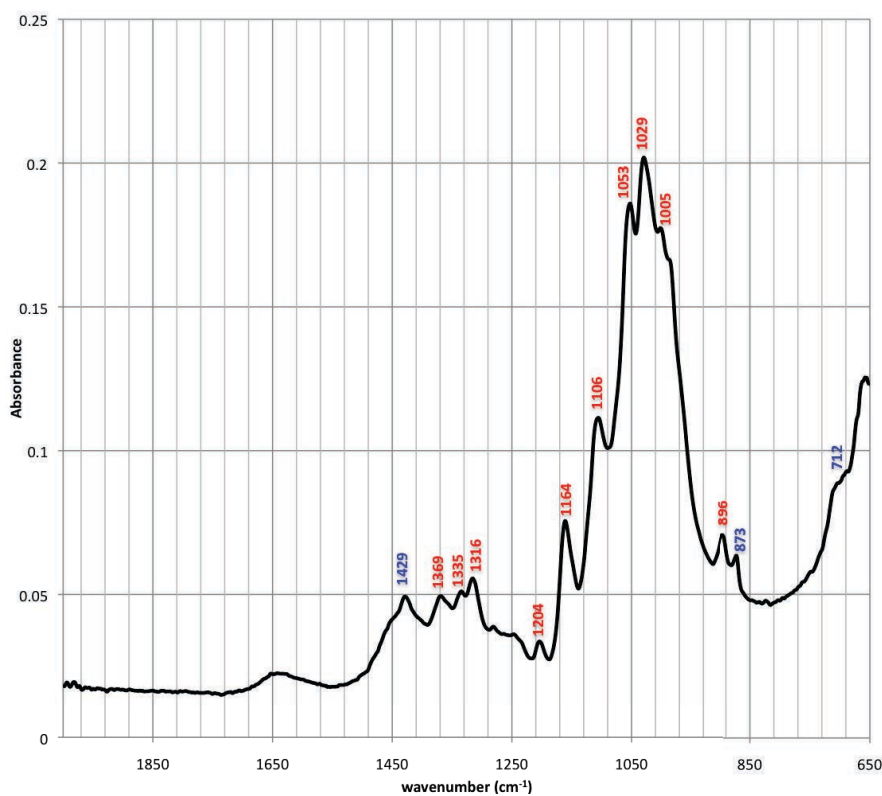


Fig. 2. IR spectrum of blank white A4 paper used as a substrate for depositing pen ink in this study. The blue wave numbers indicate peaks originating from calcium carbonate, an organic filler present within the paper. The red wave numbers indicate peaks originating from the paper substrate.

Based on the above discussion, the IR spectrum of pen inks collected via the micro-ATR/FTIR technique contained serious interference from IR signals coming from paper and appeared to be very complicated. The region lying between 1200–1700 cm^{-1} seems to exclude the major peaks of paper while taking into account major peaks of inks. For this reason, the effectiveness of this selected region as a basis for elucidating the intra- and inter-variability of inks was evaluated. Furthermore, the effects of subtracting the IR spectrum of blank paper from that of ink were examined as well.

Before evaluating the variations present within the studied population of pen inks, the type of dataset (refer to Table II) that gave the most ideal output should be determined first. As mentioned earlier in the introduction, forensic scientists are always looking for a method that could give bigger between-group variations than within-group variations. Figure 3 summarizes the output obtained from the dataset with 56 IR spectra of inks.

On average, the inter-variability (the last blue bar labelled as M1-14) obtained for the datasets using the full range of IR spectra was smaller than the corresponding intra-variabilities (blue bars). When only a selected region of IR spectra was analyzed (green bars), the inter-variability (the last green bar labelled as M1-14) was higher than any of the intra-variabilities calculated for all the 14 pen varieties. In addition,

it seems that subtracting the IR spectrum of paper from that of ink (dark green bar) gave a slightly better result. This might be due to eliminating minor peaks of paper after the IR spectrum of paper was subtracted from that of ink.

So, for the following discussion, results obtained only from the dataset restricted to the selected region and from which the IR spectrum of paper has been subtracted will be presented.

3.2. Model level (variability)

To assess the variability within a model, the mean of the *D*-value obtained from a pair-wise comparison of the four individual pens was determined. Theoretically, the four individual pens should have given highly similar spectra as all came from a single source (model and make). Figure 4 shows the summarized results of variations within model and between models obtained from IR spectra of inks (within region 1200–1700 cm^{-1}) minus the IR spectrum of paper.

Within-model variations were calculated according to the models. The last bar labelled as M1-14 indicates the variation between-models for the studied population of pen inks.

Overall, none of the models' intra-variability was greater than the variation between-models (dark-green bar in Figure 4). The variations within-models varied, regardless of the sample manufacturer (brand).

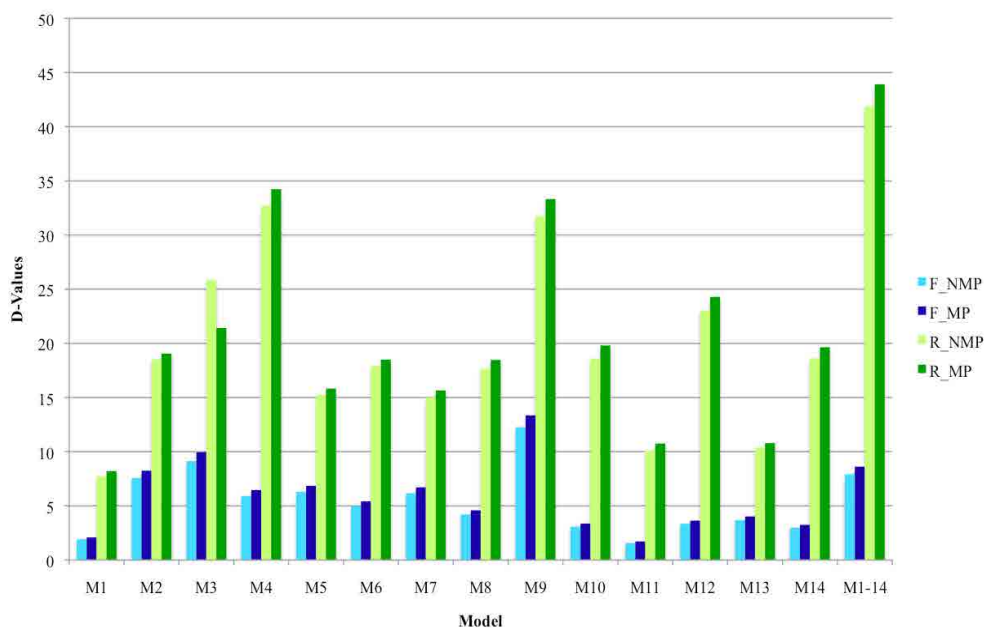


Fig. 3. Within-model and between-model variations for 14 studied pen varieties. Data obtained from the full range of IR spectra and from the IR spectra within a selected region are represented by blue and green bars, respectively.

The three models of pens, i.e., M1, M3 and M13, for which individual pens had been purchased at different times (different production batches), were not the top three models exhibiting the highest variation within-models. In other words, variations between different individual pens did not seem to be affected by the production batch. This could be due to widespread implementation of quality management systems by most manufacturing factories. As a consequence, improvements in quality control during the manufacture of ink have reduced the amount of variation between batches of the same make and model.

3.3. Model level variability (models regrouped without taking into account the point size)

The samples in this study had been selected carefully so that each brand contained some models of pens that differed only in terms of pen point sizes. The pen point size refers to the size of the ball within the pen. For instance, M1–M3 were under the same model name (of ball point pen), differing only in terms of pen point size, i.e., 0.5, 0.7 and 1.0.

For this part of the analysis, five new models were “created” from the 14 available models. For example, nine Paper Mate (PM) pen models were rearranged

into three new models by not taking into account pen point sizes: i.e., M4–M6, M7–M9 and M10–M12 were regrouped into models P2, P3 and P4, respectively. Figure 5 illustrates the variation within models and between models for the five newly established models.

In general, there were no noticeable differences between results obtained for the 14 models and those calculated for the five models. However, significant differences were found when comparing the intra-variability for the three new PM pen models (P2–P4) against the scenario where all nine (original) models were considered separately. The intra-variability was greatly reduced when the pen point sizes were not taken into account. The lower intra-variability achieved by the new models (P2–P4) indicated that PM models that differed only in terms of point size appear to contain a highly similar ink formulation. The same observation applied to the Stabilo (ST) models. This means the ink compositions of M13 and M14 are quite similar to each other, or perhaps Stabilo, the writing instrument manufacturer, could have used the same ink formula for pen models that only differed in pen point sizes, i.e. Liner 808 M (M13) and Liner 808 F (M14). In contrast, FC exhibited significant variations among its models that varied only in terms of pen

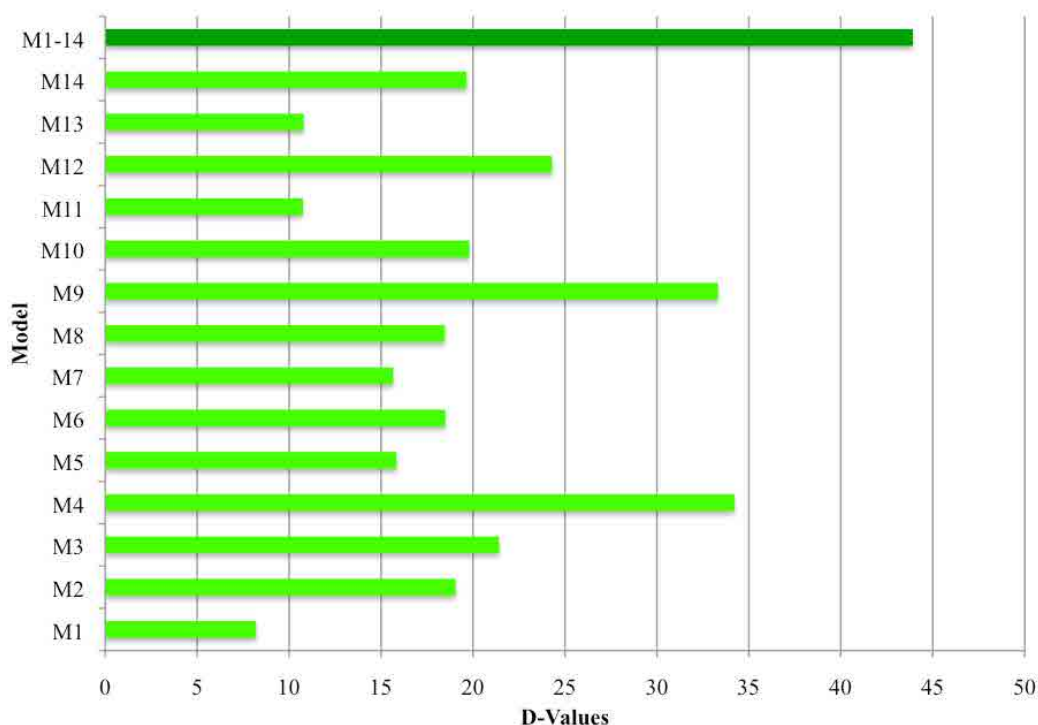


Fig. 4. The variations within-model and between-model for 14 studied pen varieties obtained using a selected region of the IR spectrum minus the IR spectrum of paper.

point sizes. Obviously, the Faber-Castell (FC) brand is the only one using different inks composition for all its models, even those that only differed in terms of pen point sizes.

Models that differ only in pen point size are produced to cater to different preferences of consumers. With regard to variability in models differing only in point sizes, there was a significant discrepancy between manufacturers. PM and ST pens did not exhibit great differences between models differing only in point sizes. In brief, one can say that writing instrument manufacturers tend to fill pen models that only differ in point sizes with a similar ink formula in order to minimize the costs of production [3]. These results indicated that variations among models differing only in pen point size are greatly dependent on the specific manufacturer in question.

3.4. Brand level

Variability within brand was determined for the three studied brands: FC, PM and ST; e.g. M1, M2 and M3 were compared with each other to determine variability within the FC brand. For the evaluation of pen inks at brand level, dataset 14 was used. Figure 6 summarizes the results of comparison between IR spectra of models within the brand of FC, PM and ST, respectively, using IR spectra that were averaged from three spectra obtained for a given pen, and then

the mean was calculated from results obtained for four individual pens. Within-brand variations appeared to vary greatly among the three studied brands. Nonetheless, the variations within-brand are still lower than the variation present between the brands, as shown in Figure 6.

Among the three studied pen brands, FC showed the highest variability within-brand (D -value > 20). FC's within-pen variations appeared to differ more greatly between each other than other brands. This may be due to the same reason given in the previous section – that FC tends to fill each of the pen models that only differ in point size with a slightly different ink formula, i.e. Ballpen 1.0 (M1), Ballpen 0.7 (M2) and Ballpen 0.5 (M3).

4. Conclusions

In conclusions, our findings showed that the IR signals coming from the paper substrate interfered with the IR spectrum of inks. By focusing only on the region of the IR spectrum that excluded the major peaks of paper, inter-variability was greater than intra-variability, at both model and brand levels. Moreover, the differences between intra- and inter-variability seemed to be slightly improved when the IR spectrum of blank paper was subtracted from that of the ink.

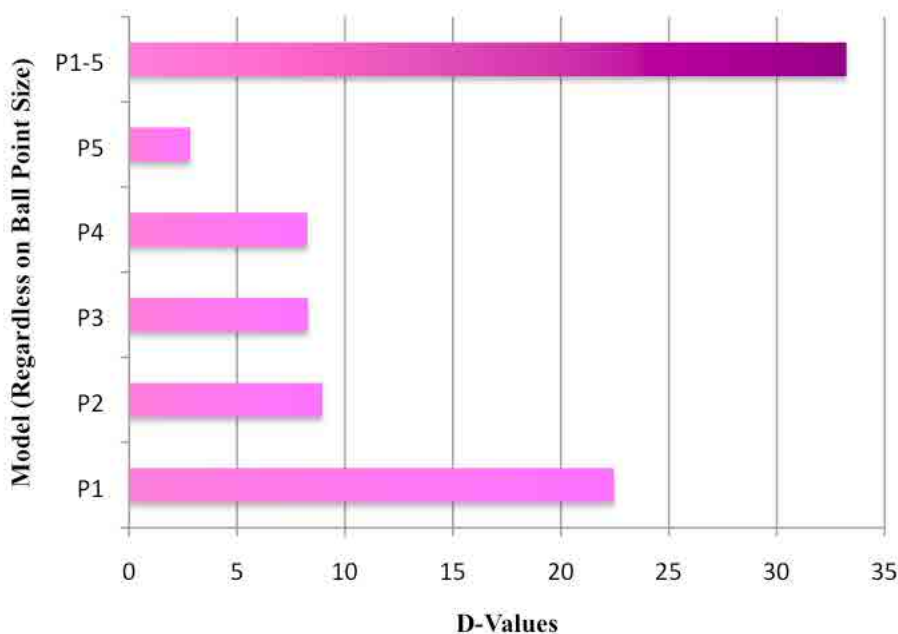


Fig. 5. Variation within-model and between models for the five new models that were established from the original 14 studied pen models. The last bar labelled as P1–P5 indicates the variation between models.

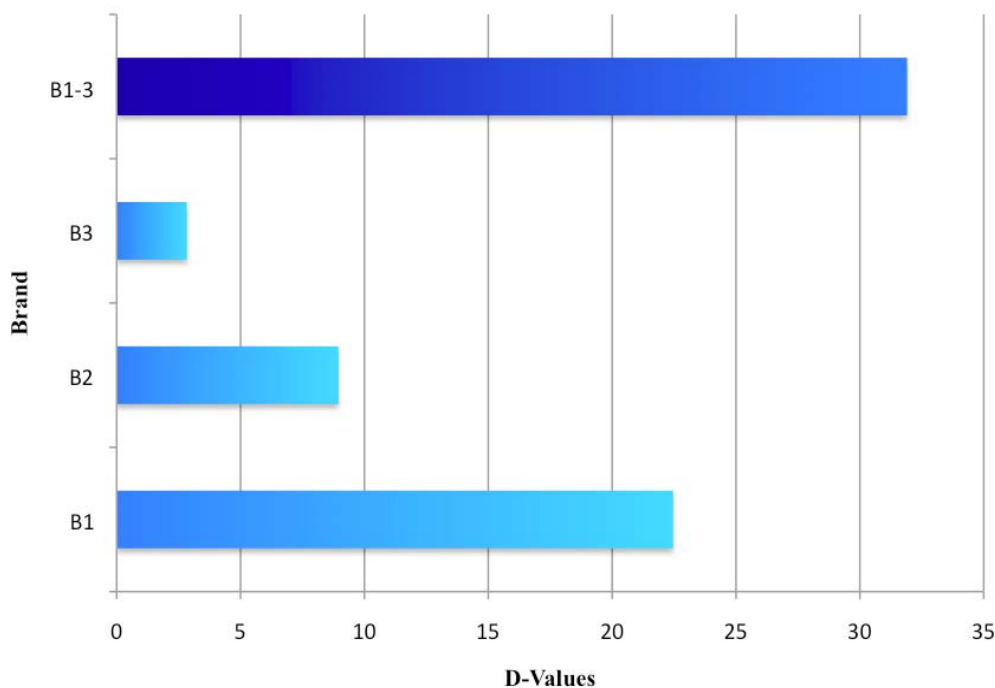


Fig. 6. Differentiation values (D) of pen brands FC, PM and ST: an indication of intra-brand variations. The variation between-brands for the sub-population is indicated by the dark-blue bar labelled B1–B3.

In addition, special attention should be paid to models within the same brand and differing only in point sizes. Lastly, individual pens of a particular variety coming from different production batches did not differ significantly.

However, this test was conducted on a limited sample of pens and factors such as aging and other external influences were not considered. By using a careful standardization of the laboratory protocol, and an adequate mathematical transformation of spectra, IR spectra of inks obtained *via* the micro-ATR sampling technique would provide discrimination power as good as that obtained *via* destructive techniques.

Acknowledgements

We would like to thank Mr. Mohd Fizol and Mrs. Rusikah bt. Minhad from Jabatan Kimia Malaysia for their assistance in the acquisition of infrared data. Many thanks also to all the staff of the forensic science program from Universiti Kebangsaan Malaysia. We highly appreciate the valuable comments from anonymous reviewers.

References

1. Alamilla F., Calcerrada M., Garcia-Ruiz C. [et al], Forensic discrimination of blue ballpoint pens on documents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multivariate analysis, *Forensic Science International* 2013, 228, 1–7.
2. Coates J., Interpretation of infrared spectra, a practical approach [in:] *Encyclopedia of analytical chemistry*, Meyers R. A. [ed.], John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2000.
3. Flemming A. A., Ljerka B., Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate, *Acta Chemica Scandinavica* 1991, 45, 1018–1024.
4. Lee L. C., Mohamed R. O., Pua H. [et al], Classification and identification of black ballpoint pen inks based on multivariate analysis and infrared spectra, *Problems of Forensic Sciences* 2012, 92, 253–264.
5. Lee L. C., Mohamed R. O., Pua H., Systematic assessment of attenuated total reflectance – Fourier transforms infrared spectroscopy coupled with multivariate analysis for forensic analysis of black ballpoint pen inks, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* 2012, 16, 262–272.

6. Mizi F., Dasong D., Biao H., Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres, fourier transform – materials analysis, Salih S. [ed.], [<http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infrared-spectroscopy-for-natural-fibres>].
7. Mouwen D. J. M., Weijtens M. J. B. M., Capita R. [et al], Discrimination of enterobacterial repetitive intergenic consensus PCR types of *Campylobacter coli* and *Campylobacter jejuni* by Fourier transform infrared spectroscopy, *Applied Environmental Microbiology* 2005, 71, 4318–4324.
8. Naumann D., Infrared spectroscopy in microbiology, [in:] *Encyclopedia of analytical chemistry*, Meyers R. A. [ed.], John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2000.
9. Seifar R. M., Verheul J. M., Ariese F. [et al.], Applicability of surface-enhanced resonance Raman scattering for the direct discrimination of ballpoint pen inks, *The Analyst* 2001, 126, 1418–1422.
10. Wang J., Lou G., Sun S. [et al.], Systematic analysis of bulk blue ballpoint pen ink by FTIR spectrometry, *Journal of Forensic Sciences* 2001, 46, 1093–1097.
11. Wei W., Shou-Ci L., Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting, *Powder Technology* 2003, 137, 41–48.
12. Weyermann C., Bucher L., Majcherczyk, P., A statistical methodology for the comparison of blue gel pen inks analyzed by laser desorption/ionization mass spectrometry, *Science and Justice* 2011, 51, 122–130.
13. Weyermann C., Marquis R., Mazzella W. [et al], Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high performance thin-layer chromatography, *Journal of Forensic Sciences* 2007, 52, 216–218.

Corresponding author

Loong Chuen Lee
National University of Malaysia
Faculty of Health Science
50300 Kuala Lumpur, Malaysia
E-mail: dkcindy@gmail.com

ANALIZA ZMIENNOŚCI WEWNĄTRZOBIEKTOWEJ CZARNYCH PAST DŁUGOPISOWYCH WYKONANA NA PODSTAWIE DANYCH Z WIDM PODCZERWIENI UZYSKANYCH TECHNIKĄ CAŁKOWITEGO ODBICIA WEWNĘTRZNEGO

1. Wstęp

Pasty długopisowe, ze względu na swoją niską cenę oraz łatwą dostępność, należą do najpowszechniejszych i najczęściej analizowanych materiałów pisarskich, z jakimi stykają się biegli z zakresu badania dokumentów wykonujący analizy na potrzeby wymiaru sprawiedliwości. Obecnie w skład past długopisowych wchodzi barwniki, rozpuszczalniki, żywice, a także różnego rodzaju dodatki. Zazwyczaj w dokumencie, którego autentyczność zostaje zakwestionowana, eksperci poszukują podrobień lub przerobień wykonanych narzędziem pisarskim różnym od narzędzia użytego do sporządzenia autentycznego dokumentu, jednakże mogącym charakteryzować się tym samym kolorem atramentu. Biegli specjalizujący się w analizie past długopisowych poszukują zwykle najbardziej odpowiednich metod analitycznych, które pozwoliłyby na rozróżnienie past o podobnym kolorze, lecz wyprodukowanych przez różnych producentów bądź też wyprodukowanych przez tego samego producenta, lecz pochodzących z różnych modeli długopisów lub serii produkcyjnych.

Większość prac dotyczących różnicowania past długopisowych koncentruje się na zmienności międzyobiektywnej i dotyczy głównie różnicowania past różnych marek bądź pochodzących od różnych producentów. Brak jest natomiast informacji dotyczących zmienności wewnątrzobiektywnej [1, 3, 4, 5, 9]. Najlepsze rozróżnienie past długopisowych można uzyskać jednak, posiadając pełną wiedzę dotyczącą zarówno zmienności międzyobiektywnej, jak i wewnątrzobiektywnej. W sytuacji idealnej zmienność międzyobiektywna powinna wielokrotnie przewyższać zmienność wewnątrzobiektywną. Taki warunek powinien być podstawą modeli służących do oceny wartości dowodowej danych fizykochemicznych analizowanych na potrzeby wymiaru sprawiedliwości. Wyniki analizy fizykochemicznej powinny być oceniane przez metody, które pozwalają zawrzeć informacje o:

1. różnych źródłach błędów:
 - zmienności wyników uzyskanych w trakcie pomiarów tego samego obiektu;
 - zmienności wyników uzyskanych w trakcie pomiarów różnych obiektów z tej samej kategorii użytkowej (populacji);
2. częstotliwości (rzadkości) występowania danej cechy fizykochemicznej;

3. istnieniu korelacji pomiędzy zmiennymi w przypadku zmiennych wielowymiarowych.

Wartość dowodowa danych fizykochemicznych uwzględniająca wszystkie wspomniane wyżej wymagania wypływające z praktyki biegłego sądowego może zostać oszacowana poprzez zastosowanie ilorazu wiarygodności (LR), który jest dobrze udokumentowanym i mierzalnym sposobem oceny danych fizykochemicznych stosowanego w naukach sądowych.

Celem niniejszej pracy jest oszacowanie zmienności wewnątrzobiektywnej w obrębie widm IR rejestrowanych dla pasty długopisowej pojedynczego długopisu oraz ocena zmienności międzyobiektywnej past długopisowych analizowanych na podstawie widm IR długopisów pochodzących od różnych producentów. Zmienność w obrębie wybranych 14 różnych długopisów oceniano zarówno na poziomie marki, jak i modelu. Widma IR uzyskano, stosując metodę mikro-FTIR z przystawką do całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR). Metodę tą wybrano ze względu na jej nieniszczący charakter oraz możliwość analizy nawet minimalnej ilości próbki.

2. Materiały i metody

2.1. Próbkki

Przedmiotem badań było 14 rodzajów czarnych past długopisowych zakupionych w liczbie kilku sztuk (w sumie 56 długopisów) w centrum handlowym Mydin USJ mieszczącym się w Subang Jaya w Malezji. Wszystkim długopisom przyporządkowano odpowiedni numer, a ich szczegółowy opis zamieszczono w tabeli I. Spośród 14 rodzajów długopisów trzy rodzaje składały się wyłącznie z długopisów, z których każdy pochodził z innej partii produkcyjnej (oznaczone gwiazdką).

Próbki past długopisowych nanoszono na biały papier firmy Double A wyprodukowany w Tajlandii. Każdym z 56 długopisów rysowano trzy niewielkie koła tak, aby pasta długopisowa całkowicie pokryła powierzchnię papieru. Próbkki past długopisowych analizowano nie później niż jeden dzień od naniesienia na papier, aby zminimalizować wpływ ewentualnych zmian powstałych na skutek ich starzenia.

2.2. Analiza techniką mikro-ATR-FTIR

Wszystkie pomiary spektroskopowe wykonano przy użyciu spektrometru Thermo Scientific Nicolet iN10 MX FT-IR z detektorem rtęciowo-kadmowo-telurowym (MCT) wyposażonym w przystawkę ATR z kryształem germanowym. Aby zmniejszyć wpływ aparatury na otrzymywane wyniki, widmo podłoża rejestrowano ponownie po każdym pomiarze próbki. Wszystkie rejestrowane widma stanowiły średnią z 16 pomiarów wykonanych przy rozdzielczości 4 cm⁻¹. Zakres pomiarowy ustalono między 2000 a 675 cm⁻¹. Zarejestrowano w sumie 168 widm IR, które uzyskano, rejestrując po trzy widma dla każdego z 56 długopisów. Widma w podczerwieni zapisano w formie macierzy danych na arkuszu kalkulacyjnym programu Microsoft Excel.

2.3. Analiza danych

Do analizy danych wykorzystano programy: Microsoft Excel (Microsoft Corporation) oraz R (<http://www.r-project-t.org>).

Przed wykonaniem analizy statystycznej wszystkie 168 widm IR przekształcono w celu utworzenia dwóch rodzajów zestawów danych. Pierwszy zestaw składał się odpowiednio z 56 widm (powstałych po uśrednieniu trzech powtórzeń wykonanych dla każdego długopisu), drugi z 14 widm (powstałych po uśrednieniu 4 widm IR wykonanych dla każdego modelu osobno). Następnie każdy zestaw danych skopiowano, tworząc dwa nowe zestawy danych, tj. jeden zawierający dane widm podczerwieni i pokrywający cały zakres pomiarowy (675–2000 cm⁻¹), a drugi zawierający jedynie ich wybrany fragment (1200–1700 cm⁻¹). W końcu dla każdego z tak utworzonych zestawów wykonano kopię, tworząc kolejne 2 zestawy, z których jeden zawierał surowe dane widm IR pochodzących od past długopisowych, natomiast drugi dane odpowiadające widmom IR past długopisowych po odjęciu od nich widma papieru. Wszystkie tak utworzone zestawy danych odpowiednio opisano (tabela II), po czym z każdym postępowano w sposób podany poniżej.

W pierwszej kolejności dane spektralne znormalizowano (odejmując średnią i dzieląc przez odchylenie standardowe) w celu zredukowania zmienności występującej w danych, a będącej wynikiem różnic w grubości pasty długopisowej osadzającej się na powierzchni papieru [13]. Następnie wszystkie znormalizowane widma IR porównano przy wykorzystaniu współczynnika korelacji Pearsona [12]. Współczynnik korelacji Pearsona wyznaczono w oparciu o następujący wzór:

$$r_{y1y2} = \frac{\sum_{i=1}^n y1_i y2_i - n \bar{y1} \bar{y2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n y1_i^2 - n \bar{y1}^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y2_i^2 - n \bar{y2}^2}} \quad [8],$$

gdzie $y1_i$ i $y2_i$ stanowią jednostkową wartość absorpcji dwóch porównywanych widm, n oznacza liczbę punktów pomiarowych w zadanym zakresie, natomiast $\bar{y1}$ i $\bar{y2}$ oznaczają średnią arytmetyczną wartości $y1$ oraz $y2$. W dalszej kolejności wyznaczono współczynnik różnicujący (D) [7]. Korzystając ze współczynnika korelacji r_{y1y2} , indeks różnicujący D_{y1y2} można zdefiniować następującym równaniem: $D_{y1y2} = (1 - r_{y1y2}) \times 1000$. Współczynnik D może przyjmować wartości między 0 a 2000, gdzie 0 oznacza, że porównywane zakresy spektralne są identyczne, wartość 1000 przyjmuje w przypadku nieskorelowanych widm, natomiast 2000 dla ujemnie skorelowanych widm [8]. Współczynnik ten oszacowano dla całego zakresu pomiarowego widm (tj. 2000–650 cm⁻¹).

3. Dyskusja wyników

3.1. Analiza zmienności widm IR

W prezentowanej pracy analizowano dwa rodzaje zmienności: zmienność wewnątrzobektową, czyli różnice występujące między widmami IR rejestrowanymi dla wybranego długopisu oraz zmienność międzyobektową, czyli różnice między widmami IR rejestrowanymi dla różnych długopisów w obrębie danego ich rodzaju. Zmienności te analizowano na przykładzie 14 rodzajów past długopisowych. Każdą ze wspomnianych dwóch rodzajów zmienności oszacowywano na dwóch różnych poziomach, tj. na poziomie modelu i marki.

Otrzymane widma IR past długopisowych są widmami złożonymi zawierającymi pasma zarówno od pasty długopisu, jak również podłoża, na który ten materiał został naniesiony, w tym przypadku na papier. Rycina 1 przedstawia przykładowe widmo IR pasty długopisowej M1 w porównaniu z widmem czystego papieru (linia koloru niebieskiego). Na rycinie 2 przedstawiono główne położenie pasm pochodzących od celulozy (numery oznaczone kolorem czerwonym) oraz węglanu wapnia (kolor niebieski), które dominują w widmie czystego papieru. Spis głównych pasm pochodzących od podłoża wraz z ich szczegółowym opisem zamieszczono w tabeli III [3, 6, 11]. Zasadniczo dla próbek past długopisowych naniesionych na papier w zakresie pomiędzy 1000 a 1170 cm⁻¹ dominują pasma pochodzące od składników podłoża [11]. Z drugiej strony główne pasma pasty widoczne są przy 1584 cm⁻¹ oraz 1365 cm⁻¹ i stanowią charakterystyczne pasma absorpcyjne głównego składnika czarnych past długopisowych, którym jest barwnik trifenylometanowy [10]. Ponadto dodatki czy żywice syntetyczne obecne w pastach długopisowych można odnaleźć w zakresie 1420–1410 cm⁻¹.

Podsumowując, widmo IR pasty długopisowej zarejestrowane za pomocą techniki micro-ATR/FTIR zawiera znaczne interferencje pochodzące od papieru, co

sprawia, iż analiza takiego widma może okazać się dość skomplikowana. Wydaje się, że zawężenie analizowanego obszaru do zakresu $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ eliminuje wpływ głównych pasm papieru i umożliwia skupienie uwagi jedynie na głównych pasmach pochodzących od past długopisowych. Dlatego też skuteczność takiego zawężenia obszaru na oszacowanie zmienności wewnątrz- i międzyobektowej past długopisowych została sprawdzona. Wpływ odjęcia od widma IR pasty długopisowej widma podłoża na uzyskiwane wartości zmienności również był przedmiotem badań.

Przed przystąpieniem do oszacowywania zmienności w obrębie wybranych populacji past długopisowych autorzy przetestowali, który zestaw danych (tabela II) dostarczy najlepszych rezultatów. Jak już wcześniej wspomniano, biegli sędziwi poszukują takich metod analizy danych, które charakteryzują się zdecydowanie większą zmiennością międzyobektową niż wewnątrzobektową. Rycina 3 ukazuje uzyskane wyniki.

Z reguły zmienność międzyobektowa (ostatni słupek koloru niebieskiego oznaczony jako M1-14) wyznaczona dla zestawu danych wykorzystujących cały zakres widma IR była mniejsza niż zmienność wewnątrzobektowa (kolor niebieski). Zawężając analizę do wybranego zakresu widma IR (słupki koloru zielonego) zmienność międzyobektowa (ostatni słupek koloru zielonego oznaczony M1-14) była większa niż którakolwiek wartość zmienności wewnątrzobektowej wyznaczonej dla 14 różnych długopisów. Dodatkowo odjęcie od widma IR pasty widma papieru (słupki koloru ciemnozielonego) nieznacznie polepszyło rezultaty. Dlatego też w dalszej części artykułu prezentowane wyniki oraz wnioski dotyczą jedynie zestawu danych zawężających się do wybranego zakresu widma IR, z którego odjęto widmo papieru.

3.2. Zmienność na poziomie modelu

W celu oceny zmienności w obrębie modelu wyznaczono średnią wartość D , którą uzyskano, porównując parami 4 pasty długopisowe w obrębie tego samego modelu. Teoretycznie dla każdej z tych czterech past długopisowych zarejestrowane widmo IR powinno być niemalże identyczne, gdyż wszystkie te długopisy pochodziły z tego samego źródła (ten sam model i partia produkcji). Rycina 4 podsumowuje uzyskane wyniki dotyczące zmienności wewnątrz danego modelu długopisu oraz między poszczególnymi modelami, którą obliczano w oparciu o dane uzyskane z widm IR w zakresie $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ po odjęciu widma papieru.

Podsumowując, dla żadnego z modeli analizowanych tutaj długopisów nie stwierdzono, aby zmienność wewnątrz modelu była większa niż między poszczególnymi modelami (ciemna zielona linia na schemacie, rycina 4). Zmienność wewnątrzobektowa uzyskana dla różnych modeli była różna bez względu na ich produkcję

(marka długopisu). Co ciekawe, dla trzech modeli długopisów, tj. M1, M3 oraz M13 zakupionych w różnym czasie (tj. były to długopisy pochodzące z różnych serii produkcyjnych), nie uzyskano najwyższych wartości zmienności wewnątrz modelu. Innymi słowy, na zmienność pomiędzy wybranymi pastami długopisowymi nie wpływa fakt, iż pochodzą one z innej serii produkcyjnej. Być może wynika to z szeroko wprowadzanego przez większość producentów systemu kontroli jakości. W konsekwencji udoskonalanie systemów kontroli jakości podczas produkcji past długopisowych przekłada się na zmniejszenie zmienności pomiędzy seriami produkcyjnymi tego samego modelu długopisu.

3.3. Zmienność na poziomie modelu (przegrupowania bez uwzględnienia rozmiaru kulki piszącej)

Próbki past długopisowych analizowanych na potrzeby niniejszego artykułu dobrano celowo tak, aby każda marka zawierała takie modele długopisu, które różniłyby się jedynie rozmiarem części piszącej długopisu stykającej się bezpośrednio z podłożem. Termin „rozmiar długopisu” odpowiada zatem rozmiarowi kulki długopisu. Przykładowo długopisy oznaczone jako M1–M3 stanowiły ten sam model długopisu, a różniły się jedynie oznaczeniem rozmiaru, tj. 0,5, 0,7 lub 1,0.

W tej części eksperymentu pominięto wpływ rozmiaru części piszącej długopisu i z 14 dostępnych modeli utworzono pięć nowych. Przykładowo dla marki Papermate (PM), w skład której wchodziło 9 modeli długopisów, utworzono w ten sposób trzy nowe modele długopisów: M4–M6, M7–M9 oraz M10–M12. Utworzyły one nowe modele oznaczone odpowiednio jako P2, P3 oraz P4. Zmienność w obrębie tak utworzonych pięciu nowych modeli, a także zmienność między tymi modelami, ilustruje rycina 5.

Ogólnie rzecz biorąc, nie zaobserwowano żadnych widocznych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi dla 14 modeli długopisów a uzyskanymi dla 5 nowoutworzonych. Znaczące różnice uwidoczniły się jednak, gdy porównano zmienność wewnątrzobektową nowoutworzonego modelu PM (P2–P4) w porównaniu z wynikami, jakie uzyskano, gdy każdy z 9 modeli długopisów tej marki analizowano oddzielnie. Zmienność wewnątrzobektowa została znacznie zmniejszona, gdy wielkość kulki piszącej długopisu nie została wzięta pod uwagę. Mniejsza wartość zmienności wewnątrzobektowej dla nowo utworzonego modelu (P2–P4) wskazuje jednoznacznie, iż modele marki PM różniące się jedynie wielkością kulki piszącej charakteryzują się bardzo podobnym składem atramentowym. Podobne rezultaty uzyskano dla modelu Stabilo (ST). Oznacza to, że składy atramentu M13 i M14 były do siebie zbliżone bądź też producent marki Stabilo zastosował ten sam atrament do modeli, różnicu-

jąc je jedynie wielkością części piszącej, tj. Linear 808M (M13) i Linear 808 F (M14). W przeciwieństwie do pozostałych marka FC wykazywała natomiast znaczącą zmienność w obrębie modeli, które na pozór różniły się jedynie wielkością części piszącej. Marka Faber-Castell (FC) okazała się jedyną, w której każdy model długopisu charakteryzował się innym składem atramentu.

Producenci wytwarzają modele długopisów różniące się jedynie wielkością części piszącej, aby zaspokoić różne potrzeby i preferencje swoich klientów. W kwestii zmienności w obrębie modeli długopisów różniących się jedynie tym parametrem zaobserwowano znaczącą rozbieżność pomiędzy poszczególnymi producentami. W przypadku długopisów marki PM oraz ST nie zaobserwowano dużych różnic między modelami różniącymi się oznaczeniem wielkości części piszącej. Uzyskany rezultat jest prawdopodobnie wynikiem stosowania przez producentów podobnych formuł past w celu zmniejszenia kosztów produkcji [3]. Niemniej jednak uzyskane wyniki wskazują, iż zmienność w obrębie modeli różniących się jedynie wielkością części piszącej zależy od rodzaju producenta.

3.4. Zmienność na poziomie marki

Zmienność na poziomie marki oszacowano na podstawie analizy trzech marek długopisów: FC, PM oraz ST. Przykładowo zmienność w obrębie marki FC oszacowano, porównując uśrednione widma długopisów oznaczonych jako M1, M2 i M3. W celu oszacowania zmienności na poziomie marki wykorzystano zestaw danych składających się z 14 widm. Rycina 6 przedstawia porównanie widm IR modeli długopisów w obrębie marek FC, PM i ST. Do porównania wykorzystano widma IR, które dla każdej marki utworzono poprzez obliczenie średniej z trzech pomiarów wykonanych dla konkretnego długopisu, a następnie obliczono średnią z wyników uzyskanych dla czterech długopisów danej marki. Zmienność w obrębie modelu wahała się i była różna dla trzech analizowanych tutaj marek. Niemniej jednak zmienność wewnątrz marki wciąż przyjmowała niższe wartości niż zmienność między markami (rycina 6).

W obrębie trzech analizowanych marek FC charakteryzowała się największą zmiennością wewnątrzobiektywą (współczynnik $D > 20$). Zmienność w obrębie długopisów marki FC znacząco odbiegała od wartości zmienności wyznaczonej dla pozostałych marek. Być może jest to efekt (omówiony wcześniej w tym artykule) wskazujący na stosowanie przez producenta FC w długopisach różniących się jedynie rozmiarem części piszącej zupełnie różnych rodzajów atramentów, np. dotyczy to długopisów Ballpen 1.0 (M1), Ballpen 0.7 (M2) oraz Ballpen 05 (M3).

4. Podsumowanie

Sygnal IR pochodzący od związków będących składowymi elementami papieru ma wpływ na sygnał pochodzący od past długopisowych. Koncentrując się jedynie na wybranym zakresie widma podczerwieni, gdzie główne pasma pochodzące od składników papieru można wykluczyć, zmienność międzyobiektywa jest większa niż zmienność wewnątrzobiektywa zarówno na poziomie modelu, jak i marki. Różnice pomiędzy zmiennością między- i wewnątrzobiektywą mogą zostać nieznacznie poprawione poprzez odjęcie od widma pasty długopisowej widma papieru. Szczególną uwagę należy zwrócić na modele długopisów tej samej marki różniące się jedynie wielkością części piszącej. Poszczególne długopisy pochodzące z różnych serii produkcyjnych nie różnią się znacząco między sobą.

Należy wziąć pod uwagę, iż badania przeprowadzono na ograniczonej liczbie próbek, a czynniki takie, jak starzenie się past czy inne zewnętrzne wpływy, nie zostały uwzględnione. Wykonanie analiz past długopisowych przy zastosowaniu tej samej procedury analitycznej wspartej matematyczną obróbką widm powoduje, iż widma IR uzyskane techniką mikro-ATR mogą być zastosowane do rozróżniania past długopisowych. Taki sposób postępowania charakteryzuje się dużą siłą dyskryminacji – równie dobrą, jak techniki niszczące.

Podziękowania

Autorzy dziękują Panu Mohd Fizol oraz Pani Rusikah bt. Minhad z Jabatan Kimia Malaysia za pomoc w uzyskaniu wyników metodą spektrometrii w podczerwieni. Autorzy pragną również wyrazić swoją wdzięczność wszystkim pracownikom biorącym udział w programie nauk sądowych realizowanym na Uniwersytecie Kebangsaan Malaysia. Jesteśmy również wdzięczni za wartościowe komentarze anonimowych recenzentów niniejszego artykułu.