

Raman spectroscopy of blue gel pen inks

Williams David Mazzella ,Patrick Buzzini

Forensic Science International 152 (2005) 241—247

Sarat Luandee

52312340

วัตถุประสงค์

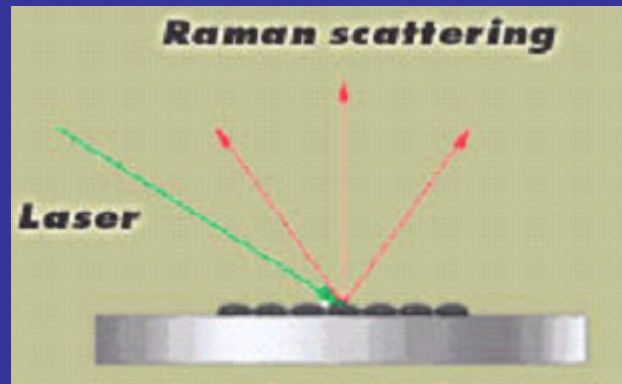
เป็นการวิเคราะห์หมึกปากกาเจลสีน้ำเงินจากแหล่งต่างๆ
ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

Topic

1. Raman spectroscopy
 2. Blue gel pen inks
 3. Materials and methods
 4. Results
 5. Conclusions
-

Raman spectroscopy

หลักการ : อาศัยการตรวจวัดการกระเจิงของแสงเมื่อกระทบโมเลกุลของสาร
ซึ่งการกระเจิงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร



Raman spectroscopy

ตัวอย่าง

- ของแข็ง
- ของเหลว
- Homonuclear diatomics เช่น N_2

ข้อดี

- วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีส่วนประกอบของน้ำปนได้
- ไม่ทำลายตัวอย่าง
- ไม่ยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่าง
- วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยได้

Blue gel pen inks

- สารตัวนำ (vehicle)
 - สารสี (dyes and pigments)
 - เรซิน (Resin)
 - สารเจือปนต่าง ๆ ที่ทำให้มีลักษณะเฉพาะตัว
-

Materials and methods

แบ่งเป็น 6 ส่วน

1. เก็บตัวอย่างปากกา
2. การทดสอบความสามารถในการละลาย
ในสารละลายเมทานอล
3. การเตรียมตัวอย่างบนกระดาษ
4. การวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy
5. การทดสอบความแตกต่างของกระดาษ
6. การจัดทำ database

1. เก็บตัวอย่างปากกา จำนวน 55 ตัวอย่าง

จำนวน 55 ตัวอย่าง

-ต่างยี่ห้อ

-ต่างรุ่น

-จากแหล่งต่างๆ

2. การทดสอบความสามารถในการละลายในสารละลายเมทานอล

ตัวอย่างปากกาจำนวน 55 ตัวอย่าง



ทำการทดสอบความสามารถในการละลายในสารละลายเมทานอล



36 เม็ดสี



19 สีข้ม

3. การเตรียมตัวอย่างบนกระดาษ

เขียนปากกาลงบนตัวอย่างกระดาษA4

ยี่ห้อ A4 'xerox business TCF'



ทดสอบด้วยสายตาและ stereo microscope

4. การวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy



Renishaw Raman RM 1000

wavelength

-514.5 nm : from an argon ion

: waverange 4000 and 200 cm^{-1}

-830 nm : from a near infrared (NIR)

: waverange 4000 and 200 cm^{-1}

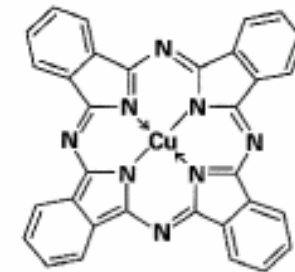
standard pigments

- PB_{15:1}, Hostaperm Blau A₂R, Hoechst
(a-copper–phthalocyanine).
 - PB_{15:2}, Hostaperm Blau AFL, Hoechst
(a-copper–phthalocyanine)
 - PB_{15:3}, Hostaperm Blau B₂G, BASF
(b-copper–phthalocyanine).
 - PB_{15:4}, Hostaperm Blau BFL, Hoechst
(b-copper–phthalocyanine).
 - PV₂₃, Hostaperm Violett RL, Hoechst.
-

Pigment หลักที่พบ

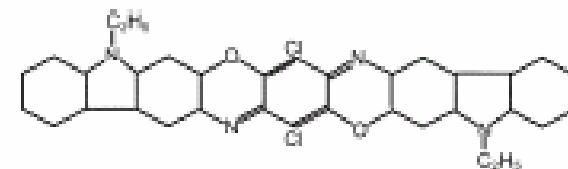
1. pigment blue 15
class of phthalocyanines

Pigment blue 15 (C.I. 74160)



2. pigment violet 23
class of the oxazines

Pigment violet 23 (C.I. 51319)



5. การทดสอบความแตกต่างของกระดาษ

สุ่มเก็บตัวอย่างกระดาษที่แตกต่างกัน จำนวน 10 ตัวอย่าง

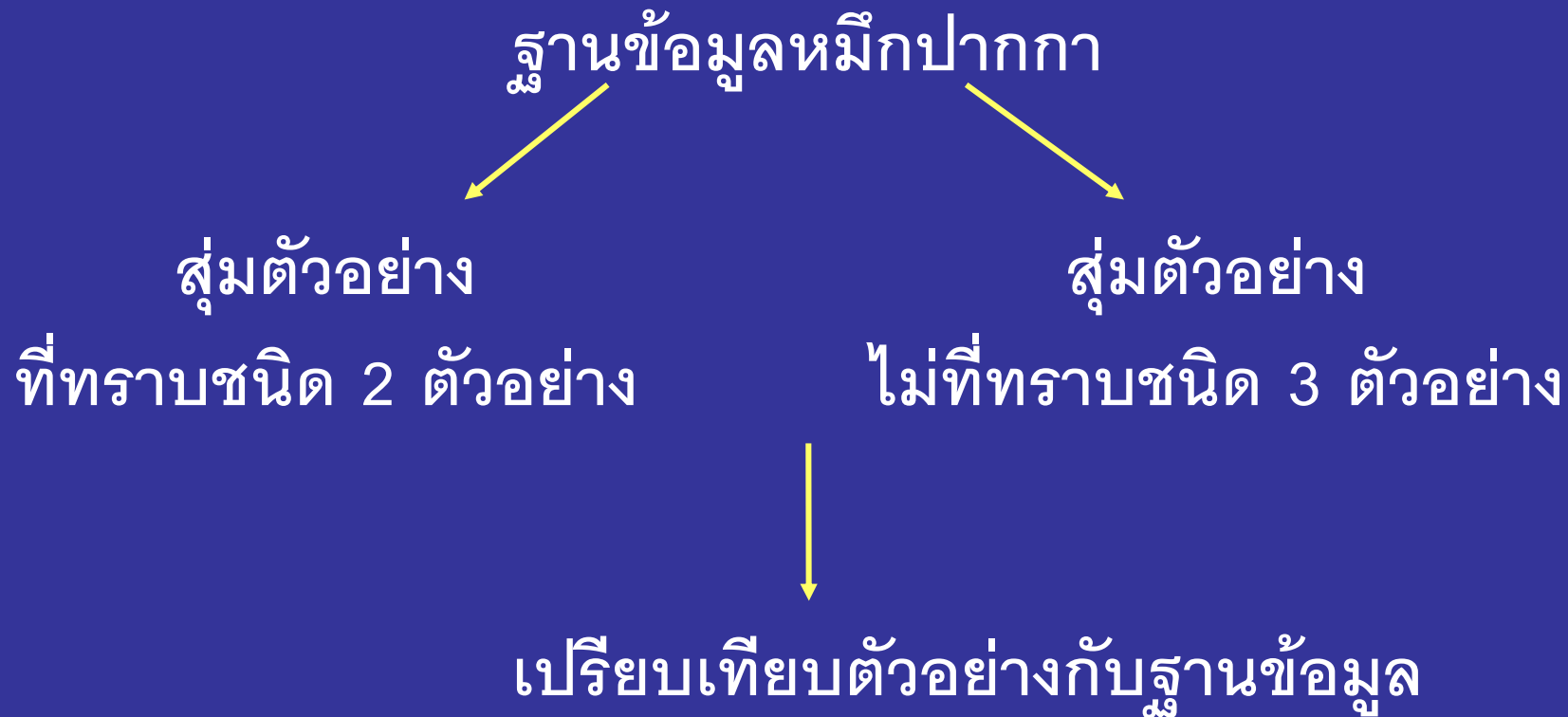


เขียนปากกาลงบนกระดาษ



การวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy

6. การจัดทำ database



ผลการทดสอบความสามารถในการละลายในสารละลายเมทานอล

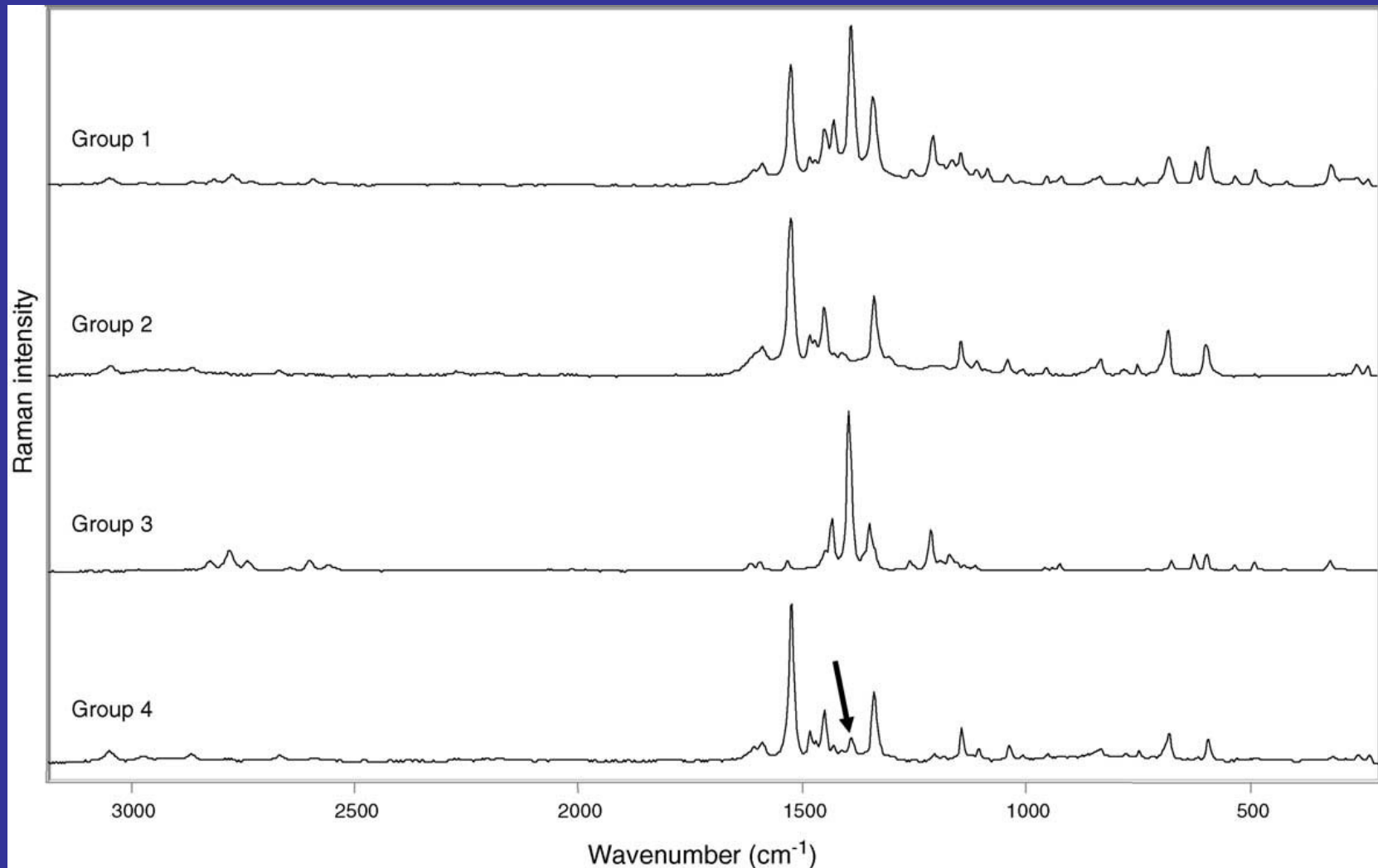
List of gel pen inks analysed

Cross Matrix	Dyes
Dong-A	Dyes
Dong-A	Dyes
Fila	Dyes
Le Grip Twin Gel	Dyes
Montex	Dyes
Papemate (CAN)	Dyes
Papermate (USA)	Dyes
Parker	Dyes
Pentel Energel (CAN)	Dyes
Pentel Energel (USA)	Dyes
Pilot G-1	Dyes
Pilot G-1 (CAN)	Dyes
Pilot G-2	Dyes
Pilot G₂ USA	Dyes
Pilot SuperGel	Dyes
Reynolds	Dyes
Rotring	Dyes
Stypen	Dyes

List of gel pen inks analysed

Bic Intensity (CAN)	Pigment	Pentel K ₂₂₇ (USA)	Pigment
Bic Intensity (CH)	Pigment	Pentel KN ₁₂₇	Pigment
Brio Scatto Gel	Pigment	Pilot G-Tec C ₄	Pigment
Edding ₂₁₇₀	Pigment	Pilot P ₅₀₀	Pigment
Edding ₂₁₈₉	Pigment	Sakura MED	Pigment
Flair ₂₅₀	Pigment	Sakura XPGB (S)	Pigment
Focus II	Pigment	Sakura XPGB (USA)	Pigment
Focus LX	Pigment	Sanford Gel RT	Pigment
Herlitz (Zebra)	Pigment	Sanford Refill RT	Pigment
Marvy Excel	Pigment	Sanford Uniball (CAN)	Pigment
Merangue Hi jell	Pigment	Schneider	Pigment
Mondial LUS	Pigment	Staples	Pigment
Montex HY Power	Pigment	Uniball Signo (CAN)	Pigment
Papermate (CH)	Pigment	Uni-ball UM ₁₃₃₈	Pigment
Pentel K ₁₀₆	Pigment	Uniball UM ₁₅₃	Pigment
Pentel K ₁₁₈	Pigment	Zebra Antique	Pigment
Pentel K ₁₆₀	Pigment	Zebra JimmieGel	Pigment
Pentel K ₂₂₇ (CH)	Pigment	Zebra Sarasa	Pigment

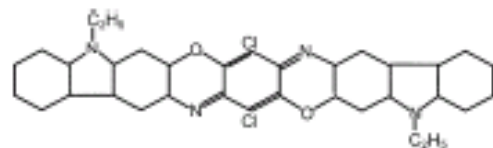
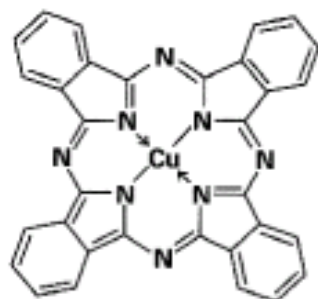
ผลการวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy

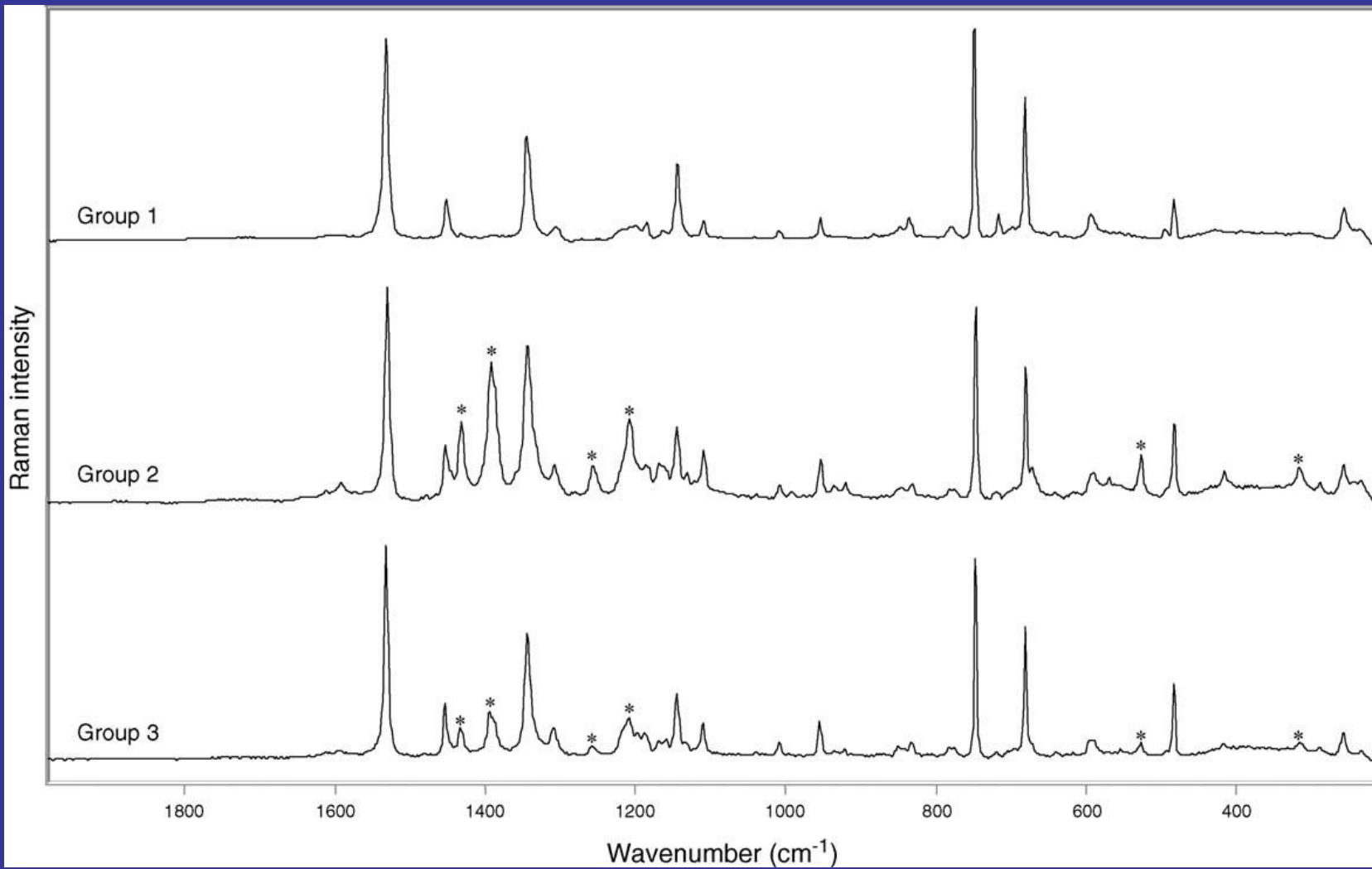


Raman spectra of the four groups obtained using the argon ion laser (514.5 nm).

Table 3
Raman scattering main bands of pigments detected in gel pen inks analysed

Pigment	Laser source (nm)	Raman bands (cm ⁻¹)
Pigment blue 15 (C.I. 74160)	514.5	3045, 2865, 2665, 1600, 1585, 1525 , 1480, 1470, 1445 , 1425, 1405, 1335 , 1300, 1200, 1140 , 1105, 1090, 1080, 1060, 1035 , 1005, 985, 950 , 850, 830, 775, 745, 715, 680, 595, 255, 235, 175
	830	1530, 1450, 1345 , 1305, 1210, 1185, 1160, 1145 , 1110, 1010, 950, 880, 845, 835, 780, 750, 715, 680, 590, 495, 480, 255, 235
Pigment violet 23 (C.I. 51319)	514.5	2825, 2780, 2740 , 2640, 2600 , 2555, 1640, 1590, 1430, 1390, 1345, 1255, 1205, 1165 , 1130, 1105, 985, 930, 920, 720, 670, 615, 590, 525, 485, 415, 315
	830	1590, 1430, 1390, 1345, 1255, 1210, 1165 , 995, 935, 920, 720, 670, 525, 485, 415, 315, 285

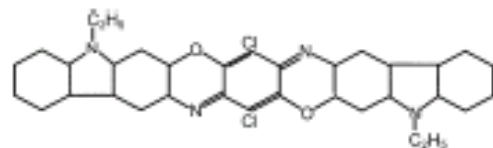
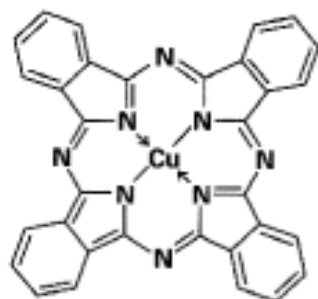


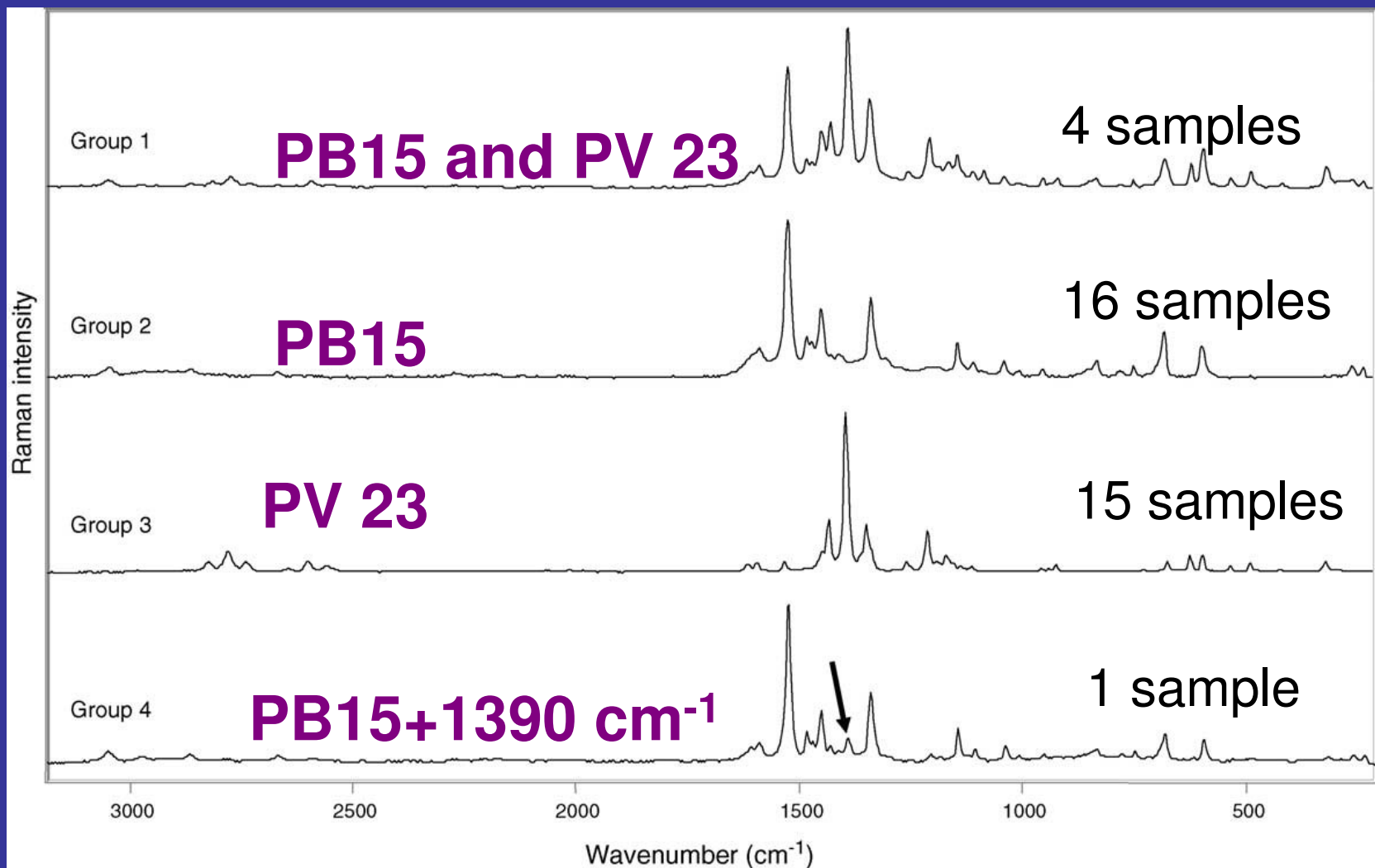


Raman spectra of the four groups obtained using the NIR laser (830 nm)

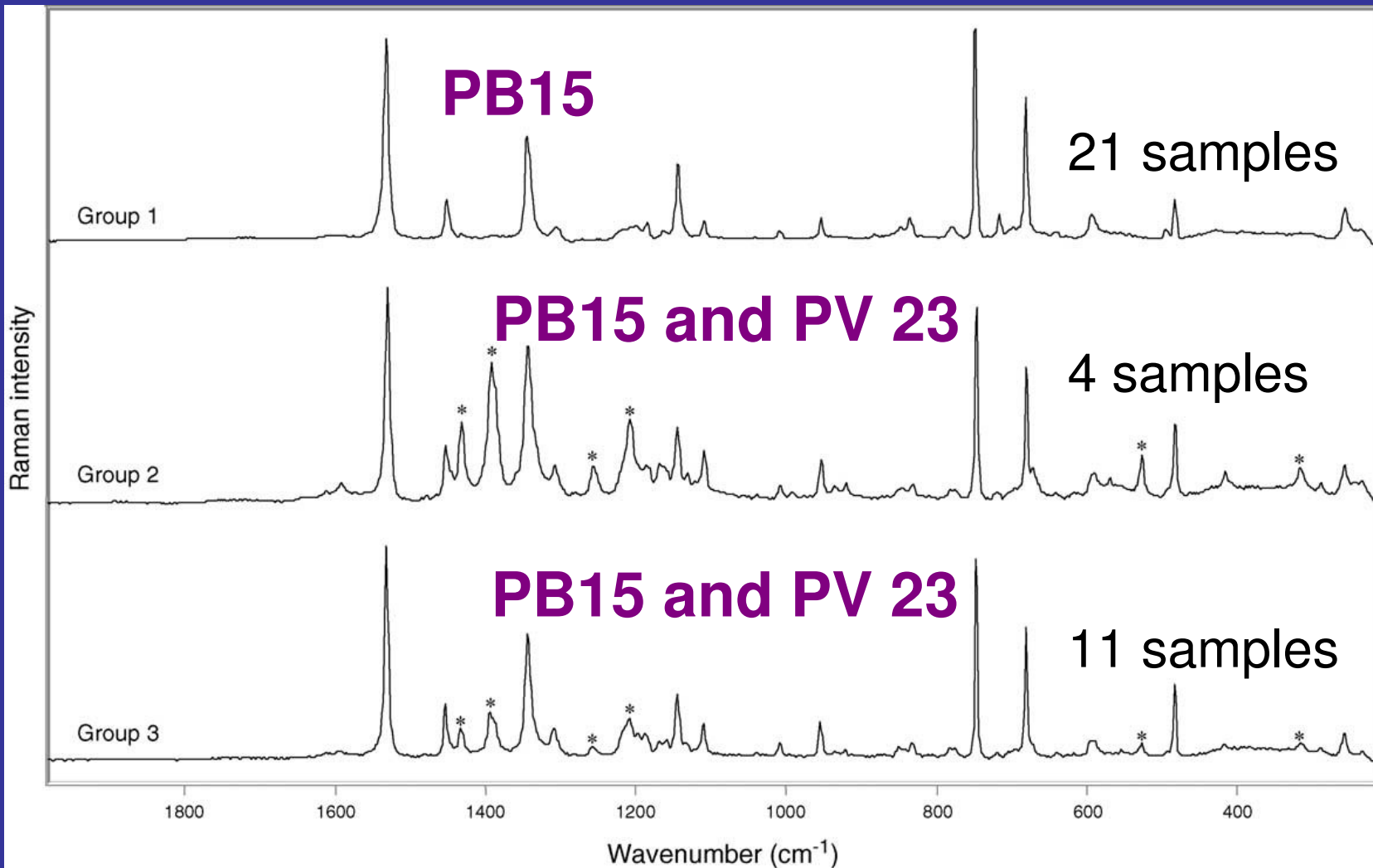
Table 3
Raman scattering main bands of pigments detected in gel pen inks analysed

Pigment	Laser source (nm)	Raman bands (cm ⁻¹)
Pigment blue 15 (C.I. 74160)	514.5	3045, 2865, 2665, 1600, 1585, 1525 , 1480, 1470, 1445 , 1425, 1405, 1335 , 1300, 1200, 1140 , 1105, 1090, 1080, 1060, 1035 , 1005, 985, 950 , 850, 830, 775, 745, 715, 680, 595, 255, 235, 175
	830	1530, 1450, 1345 , 1305, 1210, 1185, 1160, 1145 , 1110, 1010, 950, 880, 845, 835, 780, 750, 715, 680, 590, 495, 480, 255, 235
Pigment violet 23 (C.I. 51319)	514.5	2825, 2780, 2740 , 2640, 2600 , 2555, 1640, 1590, 1430, 1390, 1345, 1255, 1205, 1165 , 1130, 1105, 985, 930, 920, 720, 670, 615, 590, 525, 485, 415, 315
	830	1590, 1430, 1390, 1345, 1255, 1210, 1165 , 995, 935, 920, 720, 670, 525, 485, 415, 315, 285





Raman spectra of the four groups obtained using the argon ion laser (514.5 nm).



Raman spectra of the four groups obtained using the NIR laser (830 nm)

Brand	Groups Raman (514.5 nm)	Groups Raman (830 nm)	Groups Raman (514.5 + 830 nm)
Edding 2189	1	1	1
Edding 2170	1	1	1
Pilot G-Tec C4	1	1	1
Pilot P500	1	1	1
Brio Scatto Gel	2	1	2
Flair 250	2	1	2
Focus LX	2	1	2
Focus II	2	1	2
Marvy Excel	2	1	2
Mondial LUS	2	1	2
Montex HY Power	2	1	2
Sakura MED	2	1	2
Sanford Gel RT	2	1	2
Sanford Uniball (CAN)	2	1	2
Sanford Refill RT	2	1	2
Schneider	2	1	2
Staples	2	1	2
Uni-ball UM 133°	2	1	2
Uniball UM 153	2	1	2
Uniball Signo (CAN)	2	1	2

Brand	Groups Raman (514.5 nm)	Groups Raman (830 nm)	Groups Raman (514.5 + 830 nm)
Herlitz (Zebra)	3	2	3
Papernate (CH)	3	2	3
Zebra Sarasa	3	2	3
Zebra JimnieGel	3	2	3
Bic Intensity (CAN)	3	3	4
Bic Intensity (CH)	3	3	4
Pentel K 106	3	3	4
Pentel K 227 (CH)	3	3	4
Pentel K 227 (USA)	3	3	4
Pentel K 160	3	3	4
Pentel K 118	3	3	4
Pentel KN 127	3	3	4
Sakura XPGB (S)	3	3	4
Sakura XPGB (USA)	3	3	4
Zebra Antique	3	3	4
Merangue Hi jell	4	1	5
DP	0.62	0.55	0.68

Discriminating power (DP)

$$DP = \frac{\text{Number of discriminated pairs}}{\text{Number of possible pairs}}$$

Discriminating power (DP)

$$D = 1 - \frac{1}{N(N-1)} \sum x_j (x_j - 1)$$

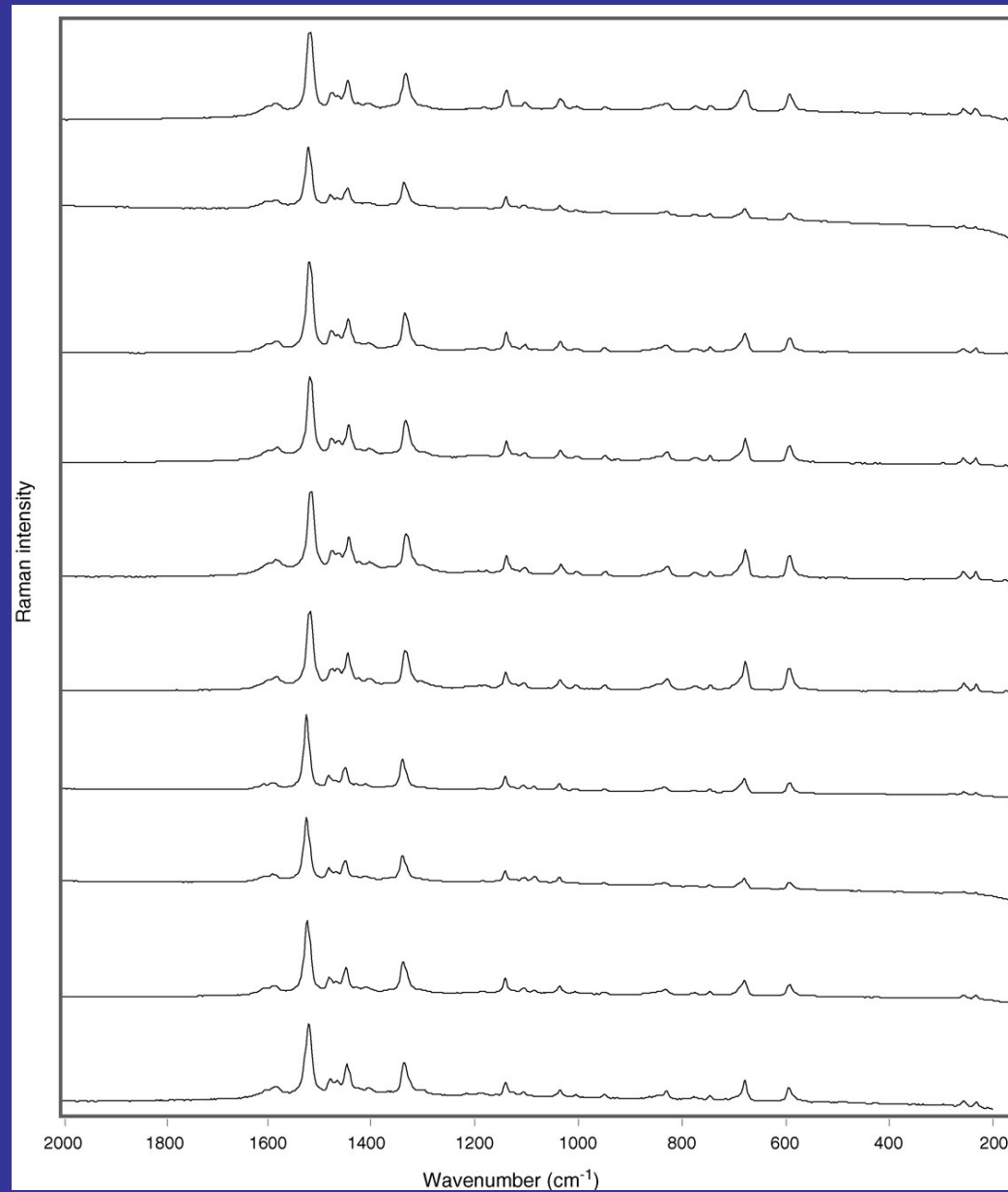
D = index of discriminatory power

N = number of unrelated strains tested

S = number of different types

X_j = number of strains belong to the jth types

ผลการทดสอบความแตกต่างของกระดาษ



-
- ทดสอบปากกาอันเดียวกันบนกระดาษที่แตกต่างกัน 10 ตัวอย่างพบว่า ให้สเปกตรัมเหมือนกัน
 - ปากกา รุ่นเดียวกัน ยี่ห้อเดียวกัน ซื้อมาจากต่างบริเวณพบว่าให้สเปกตรัมเหมือนกัน
 - เปรียบเทียบตัวอย่างจากdatabaseสามารถระบุ ยี่ห้อ รุ่น
-

Conclusions

- RS** เป็นเทคนิคที่น่าสนใจไม่ทำลายตัวอย่างและรวดเร็ว
 - สามารถระบุเอกลักษณ์ของปากกาที่มี pigment ได้
 - การใช้database สามารถระบุเอกลักษณ์ได้ง่ายและรวดเร็ว
-



$$D = 1 - \frac{1}{N(N-1)} \sum x_j (x_j - 1)$$

D = index of discriminatory power

N = number of unrelated strains tested

S = number of different types

X_j = number of strains belong to the jth types