



# **INVESTIGATION INTO THE POSSIBILITY OF IDENTIFYING DYES IN THE PARAROSANILINE DERIVATIVES GROUP IN VIOLET-BLUE BALLPOINT PEN INKS BY MICROSPECTROPHOTOMETRY IN THE VISIBLE RANGE (MSP-VIS)**

Beata M. TRZCIŃSKA

*Department of Criminalistics, Institute of Forensic Research, Kraków, Poland*

## **Abstract**

Spectrometry in the visible range could be a useful technique in forensic examination of documents, e.g. it could enable creation of a numerical description of the colour of writing materials used in the writing process, or it could be used for determination of the kind of dye present in writing materials, or in comparative studies. The main components of ballpoint pen inks are dye(s) and carriers. The aim of the research was to establish whether identification of the main component is possible on the basis of Vis spectra of violet-blue ballpoint pen inks. Analyses were carried out for dyes named methyl violet and crystal violet manufactured by various producers or two-component specimens prepared for research purposes. One of the components was methyl violet or crystal violet, and the second one was the carrier – olein or ethylene glycol. These specimens were deposited on paper in the form of thin lines (imitation of handwriting executed by a thin ballpoint pen). Specimens were analysed in reflection mode, dyes by both reflection and transmission techniques. The spectra of a particular dye obtained by the two techniques differed from each other. The spectra of (different) dyes, both reflection and transmission ones, (also) differed from each other. At the same time, spectra of specimens were similar, which suggests that the kind of carrier and dye did not have an influence on the result. Therefore, the MSP-Vis method can only be used as a screening method for group identification of the main dye present in ballpoint pen inks. The identification process could be supported by an appropriate database of Vis spectra.

## **Key words**

Crystal violet; Gentian violet; Methyl violet; Writing materials; Methyl derivatives of pararosanine; MSP-Vis; Ballpoint pen inks.

*Received 25 June 2010; accepted 6 September 2010*

## **1. Introduction**

Writing materials analysed by forensic experts, present both in writing instruments and in writing, are in most cases colour. Soluble dyes or non-soluble pigments give them colour. Microspectrophotometry in the visible range is one of the methods applied for differentiation of various writing materials on the basis of determination of different colour parameters [1, 13, 19]. However, the problem of the usefulness of the Vis spec-

trum for identification of the main colorant is still unsolved. The subject of forensic expert analysis is usually writing material in the form of a line left on paper (on a document constituting evidence). Therefore, it is advisable to use non-destructive techniques in analysis, i.e. spectra should be obtained in reflection mode. The reflection technique does not damage writing materials as such: possible discolourations at points of analysis have a negligible effect on the analysed document. In terms of keeping the document as a whole in-

tact, in many cases an A4 format sheet of paper can be directly placed on a microscope stage, enabling analysis of a selected line of writing. If this is not possible, then, after obtaining permission from the customer, it is necessary to cut out a 3 mm fragment of a line of writing in order to perform analysis. Such (very limited) document damage does not affect other analyses and so this method could also be called a “non-destructive method”.

The number of substances used as dye components in writing materials is not large. In production of the most common violet and violet-blue writing materials, the following are amongst the blue colouring compounds used: Victoria Blue B, aniline blue, methyl blue, and methylene blue or methyl violet and crystal violet [6]. The last two are pararosaniline derivatives (Figure 1) which contain four, five or six methyl groups in a particle. Other names used to describe the mentioned derivatives are methyl violet (methyl violet) 2B, 6B and 10B. Pararosaniline and its derivatives with four or five methyl groups can be present both in the form of ions (as chlorides) and in a covalent form (Figure 2). Use of common names or synonyms [17] could cause terminological misunderstandings. Unambiguous definition of a chemical compound is possible by application of rules proposed by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), which can, however, be complicated. It can also be done by combining the common name with a numerical identifier ascribed to the given chemical compound. Systems of numerical identifiers such as the following are universally applied: CI (Colour Index) – American database of reference dyes compounds and products, CAS (Chemical Abstracts Service) – a database of the American Chemical Society and the CID system (Compound Identification). Some common names and numerical identifiers of methyl derivatives of pararosaniline are presented in Table I. The common name “Gentian violet” should be applied only by pharmacists to pyoktanin obtained from plants and it should not be used as an alternative name for dyes available on the market. Pyoktanin is a mixture of chlorides of penta- and hexamethylpararosaniline [10] (see Table I).

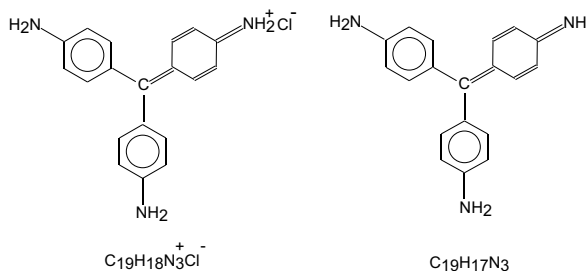


Fig. 1. Ion and covalent form of pararosaniline.

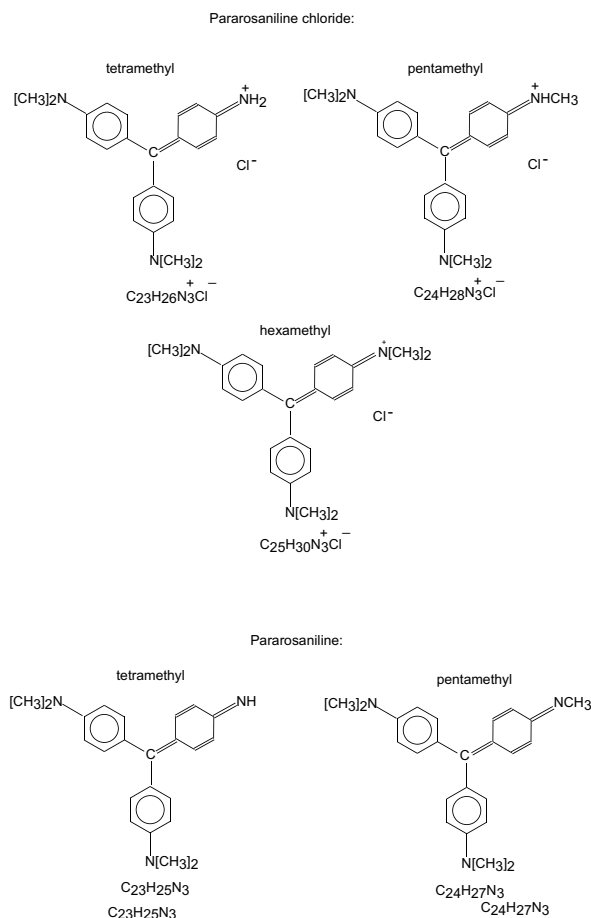


Fig. 2. Ion and covalent forms of methyl derivatives of pararosaniline.

The most popular common names of dyes, some synonyms, as well as two numerical identifiers – CI and CAS – are used in catalogues of firms which sell chemical compounds [3, 4, 14]. Examples presented in Table II, taken from these catalogues, show that just the common name and one numerical identifier could be insufficient (for unambiguous description).

The purity of these dyes is not required to be high (for example s.g., a.g.) because of their application in industry. Thus, violets available on the market: methyl, crystal and gentian could be mixtures of various derivatives of pararosaniline with various numbers of methyl groups. The presence of methyl violet 2B and 6B (Merck) in crystal violet made by the same company was confirmed by application of the chromatographic technique [9]. The method of synthesis and durability of the derivatives determine the proportions of these derivatives in the particular product. Methyl derivatives of pararosaniline are degraded by various factors, including light [1, 5, 7, 8, 11, 12, 15].

TABLE I. COMMON NAMES, FORMS AND NUMBERS OF METHYL GROUPS AND NUMERICAL IDENTIFIERS OF METHYL DERIVATIVES OF PARAROSANILINE

Form	Common names [17]	Number of CH <sub>3</sub> groups	CAS	CI	CID
Ion	Methyl violet	4	8004-87-3	42535	2724053
	Methyl violet 2b				
	Methyl violet*	5			
	Gentian violet				
	Methyl violet 2B				
	Methyl violet 6B	6			
	Crystal violet*				
	Methyl violet				
	Methyl violet 10B				
	Crystal violet 10B				
Crystal violet 6B					
Gentian violet	4	133502-50-8		198737	
Hexamethylpararosaniline chloride					
Hexamethylpararosaniline	5	52080-58-7			
Tetramethylpararosaniline					
Pentamethylpararosaniline chloride					
Covalent	Pentamethylpararosaniline				

\*Name used most frequently in the Polish literature.

The aim of the research described in this paper was to check whether it is possible to determine and differentiate methyl violet and/or crystal violet on the basis of a Vis spectrum obtained for a line of writing created using a specimen that has both a carrier and a dye. A positive outcome of the present research would allow us to determine the main dye of violet-blue ballpoint pen inks and such information would in turn be useful in the analysis of authenticity of documents.

## 2. Materials and methods

The subject of analysis was dyes from the group of methyl derivatives of pararosaniline and specimens – imitations of ballpoint pen inks obtained by their application. The specimens contained only the two main components of ballpoint pen inks, i.e. the carrier and the dye, as the remaining components were present in the ballpoint pen inks in significantly lower amounts, thus their possible influence on the spectrum should be marginal. The carriers were: olein (glyceryl trioleate), which is rarely used nowadays in inks and ethylene glycol, which is frequently used at present. Four dyes with the common name “methyl violet” produced by different companies were used and two dyes with the name “crystal violet” (see Table II).

TABLE II. COLOUR INDEX OF DYES FROM THE GROUP OF METHYL DERIVATIVES OF PARAROSANILINE

Company	Violet type	CI
Sigma-Aldrich	Gentian	42555
	Crystal	
Merck	Methyl 2B	42535
	Methyl	42535
	Crystal	42555
	Gentian	42555
		42535
	Methyl 10B	42555
Merck	Methyl 6B	42536

Analyses were carried out by application of the microspectrophotometry method in the visible range of light from 380 to 800 nm, in transmission and reflection modes. A Tidas spectrometer with a DAD detector, a CCD IRIS/RGB camera (Sony) and Axioplan 2 microscope (Zeiss) were used. Tidascope software was used for sample observation and for selection of measurement area and J&M Spectralys 1.81 software was used for selection of measurement conditions,

controlling measurements and spectra analysis. The following parameters were used during measurements: integration time – 3000 s, accumulations, i.e. the number of collected spectra for each measurement that are averaged to give a single measurement – 5, scan-interval – 15 s. Specimens were analysed only in reflection mode and dyes were analysed in both transmission and reflection modes. Specimens in the form of a line of handwriting present on a document (paper) did not require any special preparation, that is very important and useful in documents analysis for forensic purposes. However, dye preparation for reflection measurements involved pressing under relatively low pressure (i.e. 1 t). The sample used in transmission mode was a dry residue obtained after evaporation of dye solution put on a microscopic slide. 10 measurements of spectra (1 measurement in 10 different places) were performed for each sample.

### 3. Results and discussion

The sample colour observed under the microscope, repeatability of measurements and spectra obtained within each set of performed analysis were evaluated. Moreover, spectra of specimens located on the paper were compared with spectra of dyes.

#### 3.1. Dyes – transmission mode

Because there was a lack of data on the numerical identifiers of the analysed dyes, in order to identify

them preliminarily, their macroscopic colour (Table III) was compared with the colours of methyl derivatives of pararosaniline found in the literature [16, 18] (Table IV). This attempt was unsuccessful as these colours did not correspond to each other.

The colour of aqueous solutions or their alcohol solutions was much less diversified than the colour of dyes in the solid phase. All solutions were violet and only varied in terms of shade.

Dry residues of dyes created stains that were homogenous in terms of colour. The obtained spectra for a particular dye were repeatable, i.e. had the same shape. A common feature of these spectra is a broad band (ca. 450–700 nm). These spectra (Figure 3) cannot be divided into two groups corresponding to the names: “methyl violet” and “crystal violet”, but they can be divided into three groups. The spectra of the first group are characterised by a lack of a clear maximum (middle of the band ca. 590 nm). Spectra of methyl violet B and crystal violet E produced by the same

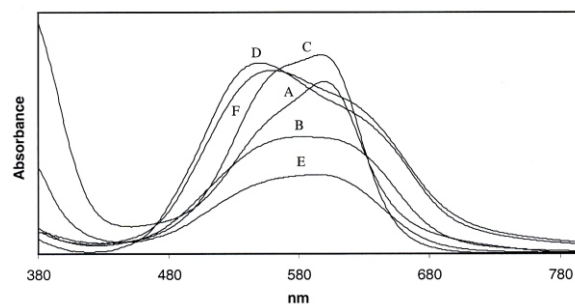


Fig. 3. Transmission spectra of analysed dyes (labels as in Table III).

TABLE III. ANALYSED SAMPLES – DYES FROM THE GROUP OF METHYL DERIVATIVES OF PARAROSANILINE

Description on packaging	Label used in the present research	Company	Macroscopic colour
Methyl violet	A	Aldrich	Violet
Methyl violet	B	Merck	Dark violet
Methyl violet	C	Unknown	Dark violet
Methyl violet 2B	D	Unknown	Green with gloss
Crystal violet	E	Merck	Bright green without gloss
Crystal violet	F	Unknown	Dark green without gloss

TABLE IV. COLOUR OF METHYL DERIVATIVES OF PARAROSANILINE

Name	Colour
Pentamethylpararosaniline chloride	Bright green or olive green with gloss
Hexamethylpararosaniline chloride	Crystal with brass gloss
Gentian violet (mixture of both chlorides)	Dark green crystal powder with gloss

TABLE V. CHANGES OF SURFACE COLOUR OBSERVED UNDER MICROSCOPE (MAGNIFICATION 50 ) FOR ANALYSED DYES WITH APPLICATION OF REFLECTION MODE

Dyes	Area	Colour			
		Before measurement	Inclusions	After measurement	Inclusions
A	–	Violet	–	Light violet	Brown
B	–	Light yellow	Blue	Orange	
C	I	Light pink	–	Light violet	
	II	Violet	–	Light violet	
D	I	Yellow	–	Orange	
	II	Navy blue	–	Violet	
E	–	Navy blue	Golden	Violet	Pink
F	–	Navy blue	Golden	Violet	Pink

manufacturer are members of this group – labels according to Table III. The second group is made up of spectra with a band having a clear maximum at ca. 550 nm, obtained for methyl violet D and crystal violet F. The third group is made up of spectra with a complex band with a clear maximum at ca. 600 nm, obtained for methyl violets A and C. The obtained spectra suggest that methyl violets E and F have a different composition and that among four methyl violets (A–D), only violets A and C have a similar chemical composition.

### 3.2. Dyes – reflection mode

The colour on the surface of dyes observed under the microscope varied. The surface of methyl violet A was characterised by an almost homogenous colour. Only microscopic inclusions of different colour were observed on the relatively homogeneously coloured surface of methyl violet B and crystal violets E and F. The surfaces of methyl violets C and D were not homogenous (Table V) and they were made up of regions with sharp boundaries and different colours (I or II).

A symptom of photo degradation of some dyes was a significant change of colour at the site of performed measurements (Table V), and the obtained spectra were not repeatable. Hyper- and hypochromic effects as well as batho- and hypsochromic shifts were observed. All 10 spectra obtained for the selected dye (B) are presented in Figure 4a. Representative spectra for analysed dyes (A–F) are presented in Figure 4b.

Reflection spectra of analysed dyes were different from their corresponding transmission spectra. These spectra differed from each other, as their grouping process based on different rules than these described for

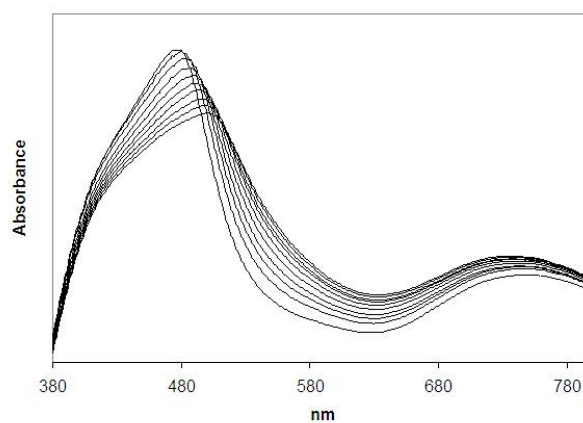


Fig. 4a. Reflection spectra obtained for dye B (10 measurements performed on one sample).

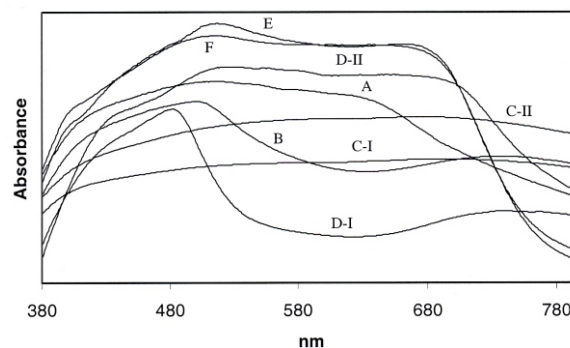


Fig. 4b. Reflection spectra of analysed dyes (labels as in Table V).

the transmission spectra. Spectra of methyl violets B and D-I, crystal violets E and F and both areas of methyl violets C, i.e. C-I and C-II, were similar. The least similarity was observed for spectra of methyl violets marked A and D-II. Bathochromic shift was observed for methyl violets B and D-I and crystal violets E and F. This shift was very significant and was ca. 35 nm

for spectra of methyl violets B and D-I. The hyperchromic effect was observed on spectra of crystal violets E and F and the hypochromic effect on spectra of methyl violets B and D-I.

### 3.3. Specimens on paper – measurements in reflection mode

Reflection spectra obtained for specimens deposited on paper – independent of the type of carrier and dye – revealed high similarity (Figure 5a and b). Comparison of spectra of specimens (P-A and P-F) with spectra of dyes (A–F) allows us to conclude that spectra of specimens obtained in reflection mode reveal similarity to spectra of dyes obtained in transmission mode (Figure 3), but do not reveal similarity to their reflection spectra (Figure 4). The explanation for this surprising finding lies in the physicochemical features of ballpoint pen inks and in the process of arising of the writing on the paper. Ballpoint pen ink is a solution of dye in a carrier (solvent), and the process of writing leads to evaporation of the solvent. Thus, a line present on a document is a dry residue of ballpoint pen ink. Only when preparing a dye for measurements in transmission mode were these two stages present, i.e. dissolution and evaporation. Analysis of obtained spectra in reflection mode suggests that they are similar to transmission spectra of dyes from the third group. Only the reflection spectrum of the specimen containing methyl violet A is similar to spectra from the first group. Moreover, a maximum at ca. 400 nm is observed on reflection spectra of all specimens and its location is more stable when the carrier is olein than glycol. An additional band at ca. 715 nm appears in reflection mode of a specimen containing olein and methyl violet B.

## 4. Conclusions

The lack of possibility of correlating observed colour of dyes with colours published in the literature allows us to conclude that they are mixtures. The different chemical composition of methyl violets A and B produced respectively by Aldrich and Merck, confirmed by differences observed in Vis spectra obtained for these dyes, shows that in order to define a compound, it is necessary to not only provide its name and the name of the manufacturer, but also data such as numerical identifiers.

The presented research showed that Vis spectra of specimens containing methyl violet or crystal violet only allow determination of the main dye in the form of a derivative of pararosaniline; more precise deter-

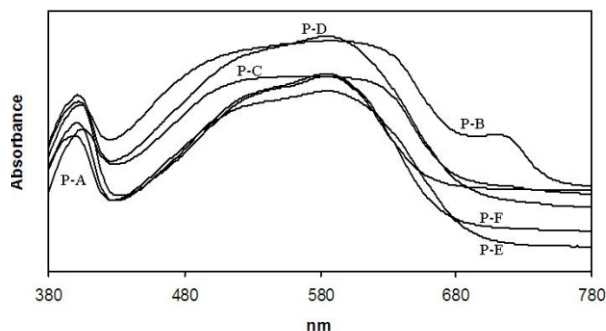


Fig. 5a. Reflection spectra of specimens containing olein and dye (P-A – specimen contains dye A).

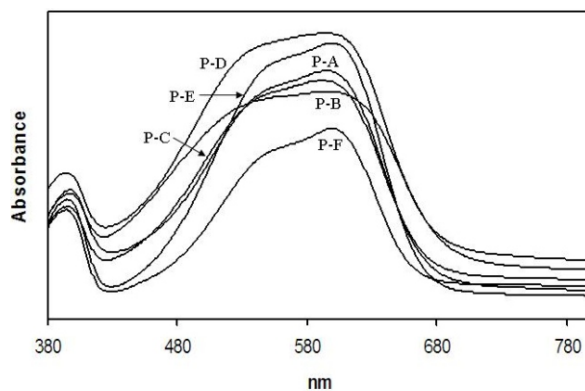


Fig. 5b. Reflection spectra of specimens containing glycol and dye (P-A – specimen contains dye A).

mination is not possible. This indicates the need for caution when making inferences based on analysis of writing executed using violet-blue ballpoint pen inks.

Spectra of writing executed by ballpoint pen can differ slightly from spectra of specimens, as ballpoint pen ink has a more complicated composition and its components could react with surroundings. However, the research showed that the influence of the most important component of ballpoint pen inks, i.e. the carrier, on the Vis spectrum, was not significant. Therefore, determination of the kind of dye present in the ballpoint pen ink is possible. Because the chemical composition of writing materials is protected by manufacturer's copyright, an appropriately constructed database would be very helpful for forensic experts. It should contain:

- spectra of dyes (pigments) obtained by application of transmission and reflection mode;
- spectra in reflection mode of writing materials deposited on different surfaces, available on the market.

The obtained Vis spectra of dyes have been added to a database of spectra at the Institute of Forensic Research. This database also contains IR and Raman spectra of dyes and coloured materials, i.e. fibres, writing materials and paints. When making use of the data-

base, independently of the necessity of its constant updating, the following should be taken into account:

- determination of the main dye (pigment) could be difficult if several dye compounds, of similar content, are present in the writing materials;
- the kind of writing material determines which set of spectra (set of transmission or reflection spectra) will be useful for determination of the main dye compound. If the writing material is a solution, e.g. a ballpoint pen ink, then a database of transmission spectra should be most useful. If the writing material is a suspension, such as the gel in gel pens, then, most probably, a database of reflection spectra will be most useful;
- a set of spectra of writing materials deposited on paper would be useful for comparative analysis of writing on documents;
- a set of spectra of writing materials deposited on a neutral surface, e.g. glass, would be useful in analysis of writing materials originating not from writing on paper but from writing (traces) on tools.

## References

1. Aginsky V. N., Comparative examination of inks by using instrumental TLC and MSP, *Journal of Forensic Sciences* 1993, 38, 1111–1130.
2. Allen N. S., McKeller J. F., Mohajerani B., Lightfastness and spectroscopic properties of basic triphenylmethane dyes: effect of the substrate; *Dyes and Pigments* 1980, 1, 49–57.
3. Analytical reagents and standards catalogue, *Fluka Analytical* 2009–2010, 674, 1325.
4. Biochemikalia i odczynniki chemiczne do badań w naukach przyrodniczych, Sigma-Aldrich 2004–2005, 547, 888, 1328.
5. Brezová V., Pigošová J., Havlinová B. [et al.], EPR study of photochemical transformation of triarylmethane dyes, *Dyes and Pigments* 2004, 61, 177–198.
6. Brunelle R. L., Reed R. W., Forensic examination of ink and paper, C. C. Thomas Publisher, Springfield 1984.
7. Caine M. A., McCabe R. W., Wang L. [et al.], The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copying paper primary dye and clays, *Dyes and Pigments* 2001, 49, 135–143.
8. Caine M. A., McCabe R. W., Wang L. [et al.], The inhibition of triphenyl methane primary dye fading in carbonless copying paper system by singlet oxygen quenching bis(ditiocarbamate)nickel(II) complexes, *Dyes and Pigments* 2002, 52, 55–65.
9. Denman S., Jameel S., Hay J. [et al.], Photostability of crystal violet, *Dyes and Pigments* 1996, 30, 67–72.
10. Farmakopea polska, PZWL, Warszawa 1990.
11. Kosanic M. M., Trickovic J. S., Degradation of pararosaniline dye photoassociated by visible light, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149, 2002, 247–251.
12. Kuramoto N., Kitao T., The contribution of singlet oxygen to the photofading of triphenylmethane and related dyes, *Dyes and Pigments* 1982, 3, 49–58.
13. Martin P., Lyter A. H., Examination of gel pen inks by MSP, *The Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* 2005, 8, 73–76.
14. Odczynniki i surowce, Merck 2008–2010, 284, 714.
15. Sarnaik S., Kanekar P., Biodegradation of methyl violet by pseudomonas Mendocina MCM B-402, *Applied Microbiology and Biotechnology* 1999, 52, 251–254.
16. www.wikipedia.org.
17. www.chemindustry/cheminfo.
18. www.VmC.org.pl.
19. Zeichner A., Glattstein B., Some observation regarding visible transmission spectra of inks and an improved method for their discrimination by MSP, *Journal of Forensic Sciences* 1992, 37, 738–749.

---

### Corresponding author

dr Beata M. Trzcińska  
 Instytut Ekspertyz Sądowych  
 ul. Westerplatte 9  
 PL 31-033 Kraków  
 e-mail: btrzcinska@ies.krakow.pl

---

# MOŻLIWOŚCI IDENTYFIKACJI BARWNIKÓW Z GRUPY POCHODNYCH PARAROZANILINY W FIOLETOWO-NIEBIESKICH PASTACH DŁUGOPISOWYCH METODĄ MIKROSPEKTROMETRII W ZAKRESIE ŚWIATŁA WIDZIALNEGO (MSP-VIS)

## 1. Wstęp

Badane przez biegłych materiały pisarskie obecne w narzędziu pisarskim lub w postaci zapisów są w przeważającej większości barwne. Barwę nadają im bądź to rozpuszczalne barwniki, bądź nierozpuszczalne pigmenty. Metodą różnicowania materiałów pisarskich na podstawie określenia parametrów barwy jest (mikro) spektrometria w zakresie światła widzialnego [1, 13, 19]. Nadal pozostaje jednak nierozstrzygnięty problem przydatności widma Vis do identyfikacji głównego składnika barwnego materiału pisarskiego. Ponieważ biegły najczęściej analizuje materiał pisarski w postaci linii pisma, wskazane jest stosowanie w badaniach metod nieniszczących, a zatem widma powinny być otrzymywane w trybie odbiciowym. Technika odbiciowa nie niszczy materiału pisarskiego jako takiego; ewentualne punktowe przebarwienia nie posiadają większego znaczenia. Natomiast w odniesieniu do dokumentu jako całości w bardzo wielu przypadkach możliwe jest takie umieszczenie kartki papieru formatu A4 na stoliku mikroskopu, które umożliwi analizowanie konkretnej linii pisma. Jeżeli nie jest to możliwe, to po otrzymaniu zgody organu zlecającego do przeprowadzenia pomiarów potrzebne jest wycięcie fragmentu linii pisma o długości 3 mm. Takie uszkodzenie dokumentu nie ma wpływu na inne badania, a więc w konsekwencji i w tym przypadku można zastosować określenie „metoda nieniszcząca”.

Liczba substancji używanych jako barwne składniki materiałów pisarskich nie jest zbyt duża. W produkcji najczęściej stosowanych fioletowych i fioletowo-niebieskich materiałów pisarskich wykorzystuje się między innymi takie związki barwne, jak błękity: Wiktoria B zasada, atramentowy, metylowy i metylenowy oraz fioletry: metylowy i krystaliczny [6]. Te dwie ostatnie nazwy oznaczają pochodne pararozaniliny (rycina 1) zawierające w cząsteczce cztery, pięć lub sześć grup metylowych. Inne nazwy określające wspomniane pochodne to fiolet metylowy 2B, 6B i 10B. Pararozanilina oraz jej pochodne z czterema lub pięcioma grupami metylowymi mogą występować zarówno w postaci jonowej jako chlorowodoroki, jak i kowalencyjnej (rycina 2). Używanie tylko nazw zwyczajowych lub synonimów [17] może prowadzić do nieporozumień terminologicznych. Jednoznaczne określenie związku chemicznego możliwe jest albo przez posługiwanie się nomenklaturą Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), która bywa niekiedy skomplikowana,

albo przez łączenie nazwy zwyczajowej z oznaczeniami cyfrowymi danego związku chemicznego względnie produktu. Powszechnie korzysta się z takich systemów oznaczeń cyfrowych, jak np. CI (Color Index) – amerykańska baza danych referencyjnych dla barwnych związków i produktów, CAS (Chemical Abstracts Service) – baza Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego oraz system CID (Compound Identification). Dla metylowych pochodnych pararozaniliny zestawiono w tabeli I niektóre nazwy zwyczajowe i oznaczenia cyfrowe. Zwyczajowa nazwa „fiolet gencyjany” powinna być stosowana jedynie przez farmaceutów na oznaczenie otrzymywanej z materiału roślinnego pioktaniny, czyli mieszaniny chlorowodoroków pięcio- i sześciometylopararozaniliny [10], a nie jako jedna z alternatywnych nazw dostępnych w handlu barwników (patrz tabela I).

Katalogi firm zajmujących się m.in. sprzedażą odczynników chemicznych [3, 4, 14] podają nie tylko najbardziej rozpowszechnioną nazwę zwyczajową barwników, kilka ich synonimów, ale również dwa oznaczenia cyfrowe CI i CAS. Posługiwanie się jedną nazwą zwyczajową i tylko jednym oznaczeniem cyfrowym może okazać się niewystarczające, co pokazują dane zaczerpnięte z tych katalogów (tabela II).

Ze względu na przemysłowe zastosowanie barwników rzadko kiedy wymagany jest ich wysoki stopień czystości (cz.d.s., cz.d.a). Dostępne w handlu fioletry: metylowy, krystaliczny i gencyjany mogą być zatem mieszaninami pochodnych pararozaniliny o różnej liczbie grup metylowych. Obecność fioletru metylowego 2B i 6B (Merck) potwierdzono metodą chromatografii adsorpcyjnej w dostępnym na rynku fiolecie krystalicznym tej samej firmy [9]. O wzajemnych proporcjach wspomnianych pochodnych decyduje przede wszystkim sposób syntezy i ich trwałość. Metylowe pochodne pararozaniliny ulegają degradacji pod wpływem różnych czynników, w tym również światła [1, 5, 7, 8, 11, 12, 15].

Celem badań opisanych w niniejszej publikacji było sprawdzenie, czy na podstawie widma Vis uzyskanego dla linii pisma sporządzonej preparatem zawierającym nośnik i barwnik możliwe jest stwierdzenie obecności fioletru metylowego lub krystalicznego i ewentualnie ich rozróżnienie. Pozytywna odpowiedź na to pytanie pozwoliłaby w przypadku badań zapisu sporządzonego fioletowo-niebieską pastą długopisową typować rodzaj głównego barwnika wchodzącego w jej skład, co z kolei byłoby przydatne w badaniach autentyczności dokumentów.

## 2. Materiały i metoda

Przedmiotem badań były barwniki z grupy pochodnych metylowych pararozaniliny oraz preparaty – imitacje past długopisowych otrzymane przy ich użyciu. Preparaty zawierały jedynie dwa główne składniki past, czyli nośnik i barwnik, gdyż pozostałe składniki obecne były w paście w ilościach znacznie mniejszych, a więc ich ewentualny wpływ na widmo powinien być nieznaczny. Nośnikami były: oleina – obecnie w pastach rzadko stosowana i często stosowany glikol etylenowy. Dysponowano czterema barwnikami różnych producentów o nazwie zwyczajowej „fiolet metylowy” i dwoma o nazwie „fiolet krystaliczny” (patrz tabela II).

Badania prowadzono metodą mikrospektrometrii w zakresie światła widzialnego (380–800 nm) techniką odbiciową i transmisyjną. Aparaturę stanowił spektrometr Tidas z detektorem DAD, kamerą CCD IRIS/RGB (marki Sony) i mikroskopem Axioplan 2 (firma Zeiss). Sterowanie zapewniały dwa programy komputerowe: Tidascope – do obserwacji próbki i wyboru obszarów pomiarowych oraz J&M Spectralys 1.81 – do wyboru parametrów pomiarowych, sterowania pomiarem i obróbką widm. Pomiary prowadzono, stosując następujące parametry: czas potrzebny na zebranie jednego widma (ang. integration time) – 3000 s, liczba zbieranych widm, które podlegają uśrednieniu przed przesłaniem do komputera (ang. accumulations) – 5, czas potrzebny na przesłanie widm ze spektrometru do komputera (ang. scaninterval) – 15 s. Preparaty badano techniką odbiciową, barwniki – techniką transmisyjną i odbiciową. Preparaty naniesione w postaci linii na podłożu papierowe nie wymagały żadnego przygotowania, co jest istotne ze względu na możliwość wykorzystania tej techniki w kryminalistycznych badaniach dokumentów. Natomiast przygotowanie próbki barwnika do pomiarów odbiciowych ograniczało się do sprasowania jej pod naciskiem 1 t. Próbkę do pomiarów transmisyjnych stanowiła sucha pozostałość po odparowaniu roztworu barwnika naniesionego na szkiełko mikroskopowe. Pomiary widm dla każdej próbki powtarzano dziesięciokrotnie (w 10 miejscach po jednym pomiarze).

## 3. Wyniki i dyskusja

Ocenie poddano barwę próbek pod mikroskopem, powtarzalność pomiarów oraz widma każdej grupy pomiarów. Ponadto widma naniesionych na papierowe podłoże preparatów porównywano z widmami barwników.

### 3.1. Barwniki, technika transmisyjna

Wobec braku informacji o oznaczeniach cyfrowych posiadanych barwników w celu wstępnej identyfikacji

podjęto próbę porównania ich makroskopowej barwy (tabela III) z podawaną w literaturze przedmiotu [16, 18] barwą metylowych pochodnych pararozaniliny (tabela IV). Próba nie powiodła się, gdyż opisy barw nie odpowiadały sobie.

Barwa roztworów wodnych względnie badanych barwników alkoholowych była znacznie mniej zróżnicowana niż ich barwa w stanie stałym. Wszystkie roztwory miały fioletowy kolor; różniły się jedynie odcieniem.

Suche pozostałości roztworów barwników tworzyły jednolitą kolorystycznie plamę, a otrzymane dla danego barwnika widma były powtarzalne, tj. miały taki sam przebieg. Cechą wspólną widm jest zakres szerokiego pasma (ok. 450–700 nm). Widm tych (rycina 3) nie można podzielić na dwie grupy odpowiadające nazwom „fiolet metylowy” i „fiolet krystaliczny”, można je natomiast podzielić na trzy grupy. Widma grupy pierwszej charakteryzuje brak wyraźnego maksimum (środek pasma ok. 590 nm). Do grupy tej należą widma fioleto metylowego B i fioleto krystalicznego E pochodzące od jednego producenta – oznaczenia wg tabeli III. Grupę drugą tworzą widma o paśmie złożonym z wyraźnym maksimum przy ok. 550 nm, otrzymane dla fioleto metylowego D i krystalicznego F. Do grupy trzeciej, o paśmie złożonym, z wyraźnym maksimum przy ok. 600 nm, zakwalifikowano widma fioleto metylowych A i C. Uzyskane widma wskazują, że fioleto krystaliczne E i F różnią się składem, a wśród czterech fioleto metylowych (A–D) jedynie fioleto A i C mają zbliżony skład chemiczny.

### 3.2. Barwniki, technika odbiciowa

Oceniana pod mikroskopem barwa powierzchni badanych barwników była zróżnicowana. Powierzchnię fioleto metylowego A cechowała praktycznie jednolita barwa; na względnie jednobarwnej powierzchni fioleto metylowego B i krystalicznych E i F obserwowano jedynie mikroskopijne wtrącenia o innym kolorze. Powierzchnia fioleto metylowych C i D nie była jednorodna (tabela V); tworzyły ją obszary o wyraźnie zaznaczonych brzegach i odmiennej kolorystyce (I lub II).

Oznaką fotodegradacji niektórych barwników była wyraźna zmiana barwy w miejscu pomiaru (tabela V), a uzyskiwane widma nie były powtarzalne; obserwowano efekty hiper- i hipochromowe oraz przesunięcia bato- i hipsochromowe. Na rycinie 4a dla wybranego barwnika (B) przedstawiono wszystkie 10 otrzymanych widm, a na rycinie 4b dla badanych barwników (A–F) przedstawiono po jednym wybranym widmie.

Widma odbiciowe badanych barwników były odmienne od odpowiadających im widm transmisyjnych. Widma te różniły się między sobą, a ich grupowanie przebiegało inaczej niż w przypadku widm transmisyjnych. Parami podobne były widma fioleto metylowych B i D–I, fioleto krystalicznych E i F oraz obu obszarów fioleto mety-

lowego C, to jest C-I i C-II. Najmniejsze podobieństwo wykazywały widma fioletów metylowych oznaczonych jako A i D-II. Przesunięcie batochromowe zaobserwowano dla fioletów metylowych B i D-I oraz fioletów krystalicznych E i F. Przesunięcie to było bardzo wyraźne i wynosiło ok. 35 nm dla widm fioletów metylowych B i D-I. Efekt hiperchromowy widoczny był na widmach fioletów krystalicznych E i F, a efekt hipochromowy na widmach fioletów metylowych B i D-I.

### 3.3. Preparaty na podłożu papierowym, pomiary odbiciowe

Widma odbiciowe otrzymane dla preparatów naniesionych na podłoże papierowe, niezależnie od rodzaju nośnika i barwnika, były do siebie zbliżone (rycina 5a i b). Porównując widma preparatów (P-A oraz P-F) z widmami barwników (A–F), należy stwierdzić, że widma preparatów otrzymane techniką odbiciową wykazują podobieństwo do widm barwników otrzymanych techniką transmisyjną (rycina 3), nie zaś do ich widm odbiciowych (rycina 4). Ten z pozoru zaskakujący wniosek ma swoje wytłumaczenie w cechach fizykochemicznych pasty długopisowej oraz w procesie powstawania zapisu na dokumencie. Pasta długopisowa jest roztworem barwnika w nośniku, zaś proces pisania prowadzi do odparowania rozpuszczalnika; linia pisma na dokumencie jest więc suchą pozostałością. Tylko przygotowanie barwnika do pomiarów transmisyjnych zawierało w sobie te dwa procesy, to jest rozpuszczanie i odparowywanie. Analizując otrzymane widma odbiciowe preparatów, należy zauważyć, że w większości są one podobne do widm transmisyjnych barwników z grupy trzeciej. Tylko widmo odbiciowe preparatu zawierającego fiolet metylowy A zbliżone jest do widm z grupy pierwszej. Na widmach odbiciowych wszystkich preparatów zaobserwować można ponadto maksimum przy ok. 400 nm, którego położenie jest bardziej stabilne, gdy nośnik w preparacie stanowi oleina, a mniej, gdy glikol. Dodatkowe pasmo przy ok. 715 nm pojawia się w widmie odbiciowym preparatu zawierającego oleinę i fiolet metylowy B.

## 4. Wnioski i podsumowanie

Brak możliwości skorelowania barwy barwników z barwą podawaną w literaturze wskazuje na to, że są one mieszaninami. Różny skład chemiczny fioletów metylowych A i B firm Aldrich i Merck, potwierdzony odmiennymi widmami Vis tych barwników, wskazuje na konieczność określania rodzaju związku chemicznego nie tylko poprzez podanie nazwy i producenta, ale również innych danych, takich jak np. oznaczenia cyfrowe.

Jak wykazały przeprowadzone badania, widma Vis preparatów zawierających fiolet metylowy lub krysta-

liczny pozwalają jedynie na określenie głównego barwnika jako metylową pochodną pararozaniliny, bez dalszego różnicowania. Wskazuje to na potrzebę ostrożności podczas formułowania wniosków z badań zapisów sporządzonych fioletowo-niebieskimi pastami długopisowymi.

Widma zapisów wykonanych długopisem mogą się nieznacznie różnić od widm preparatów, gdyż pasta ma bardziej złożony skład, a jej składniki mogą reagować z otoczeniem. Badania wykazały jednak, że wpływ na widmo Vis najbardziej istotnego składnika pasty, jakim jest nośnik, nie był istotny. Jest zatem możliwe określenie rodzaju barwnika obecnego w paście długopisowej. Ponieważ dane o składzie chemicznym materiałów pisarskich chronione są tajemnicą producenta, znaczną pomocą dla biegłego byłaby odpowiednio skonstruowana baza danych, która powinna zawierać:

- widma barwników (pigmentów) otrzymane techniką transmisyjną oraz odbiciową;
- widma odbiciowe dostępnych na polskim rynku materiałów pisarskich naniesionych na różne podłoża.

Uzyskane widma Vis barwników stanowią jeden z elementów bazy widm w Instytucie Ekspertyz Sądowych (IR, Raman Vis) barwników i barwnych materiałów (włókna, materiały pisarskie i lakiery). Niezależnie od potrzeby stałej aktualizacji bazy, korzystając z niej w celach analizy materiałów pisarskich, należy pamiętać, że:

- określenie rodzaju głównego barwnika (pigmentu) może być utrudnione, jeżeli w składzie materiału pisarskiego obecnym jest kilka związków barwnych o zbliżonej zawartości;
- rodzaj materiału pisarskiego decyduje o tym, który ze zbiorów widm (zbiór widm transmisyjnych, względnie odbiciowych) będzie przydatny do określania rodzaju głównego składnika barwnego. Jeżeli materiał pisarski jest roztworem tak, jak pasta długopisowa, to przydatna powinna być baza widm transmisyjnych. Jeżeli materiał pisarski jest zawiesiną, tak jak żel w długopisach żelowych, najprawdopodobniej przydatna będzie baza widm odbiciowych;
- zbiór widm materiałów pisarskich na podłożu papierowym będzie przydatny w badaniach porównawczych zapisów na dokumentach;
- zbiór widm materiałów pisarskich naniesionych na podłoże obojętne, np. szkło, będzie przydatny w badaniach materiałów pisarskich pochodzących nie z zapisów, lecz z narzędzi.