

# FORENZIČKA ANALIZA I IDENTIFIKACIJA TINTI PLAVIH KEMIJSKIH OLOVAKA METODOM TEKUĆINSKE KROMATOGRAFIJE VISOKE DJELOTVORNOSTI

## *FORENSIC ANALYSIS AND IDENTIFICATION OF BLUE BALLPOINT PENS INKS USING THE HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD*

Veronika Marinović, Stjepan Brzica, Andrea Ledić

*Centar za forenzička ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, MUP RH*

### SAŽETAK

Forenzička analiza tinti komercijalno dostupnih kemijskih olovaka oduvijek predstavlja izazov za forenzicare, obzirom se iste mogu koristiti za izradu raznih vrsta krivotvorina. Tinte kemijskih olovaka su smjese koje se sastoje od bojila, organskih otapala i aditiva. Osnovni pristup u utvrđivanju razlika u sastavu tinte kemijskih olovaka je identifikacija bojila od kojih se tinte sastoje. Najčešće korištena bojila u plavim tintama kemijskih olovaka su triarilmetanska bojila: Crystal violet (CV), Metil violet (MV), Tetrametilpararosanilin (Tetra PRS) i Victoria blue B (VB). Plave tinte kemijskih olovaka mogu imati različit sastav bojila koji se može utvrditi različitim metodama kemijske analize. U ovom radu upotrijebljena je metoda tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) koja se pokazala „zlatnim standardom“ u forenzičkim analizama plavih kemijskih olovaka. U uzorcima tinti analiziranim metodom HPLC identificirana su bojila te utvrđene sličnosti i razlike između analiziranih tinti plavih kemijskih olovaka različitih proizvođača.

**Ključne riječi:** tinte, kemijske olovke, bojila, HPLC, forenzika.

### ABSTRACT

Forensic analysis of the inks of commercially available ballpoint pens has always been a challenge for forensic scientists, since they can be

used for various types of counterfeits. Ballpoint pens inks are mixtures composed of dyes, organic solvents and additives. The basic approach in determining the differences in the composition of the inks of ballpoint pens is the identification of the dyes of which the inks are composed. The most commonly used dyes in blue ballpoint pens inks are triarylmethane dyes: Crystal violet (CV), Methyl violet (MV), Tetramethylpararosaniline (Tetra-PRS) and Victoria blue B (VB). The blue inks of ballpoint pens can have a different composition of dyes that can be determined by different methods of chemical analysis. Analysis were carried out by the method of high-performance liquid chromatography (HPLC), which proved to be the "gold standard" in forensic analyses of blue inks of ballpoint pens. Similarities and differences between the analysed blue inks of ballpoint pens from different manufacturers were determined based on identified dyes carried out by high-performance liquid chromatography method.

**Keywords:** inks, ballpoint pens, dyes, HPLC, forensics.

## 1. UVOD

### 1. INTRODUCTION

Kemijske olovke su najčešća vrsta sredstava koje se koriste za pisanje i/ili potpisivanje dokumenata. S obzirom na to da su tinte kemijskih olovaka komercijalni proizvod koji se može koristiti za izradu raznih vrsta krivotvorenih

dokumenta, analiza istih oduvijek predstavlja izazov za forenzičare. Uobičajeno tinte za kemijske olovke smjesa su bojila, organskih otapala, smola i aditiva [1-3]. Bojila u tintama mogu se podijeliti u četiri grupe: arilmetanska, azo, ftalocijaninska te azinska [1,2]. Najčešće se koriste triarilmetanska (trifenilmetanske) bojila: kristal violet (*Crystal Violet, CV*), metil violet (*Methyl Violet, MV*) i viktorija plavo (*Victoria Blue B, VB*). Konkretniji podaci o sastavu tinte kao i studije o razgradnji tinte kemijske olovke zbog povjerljivosti nisu dostupne od proizvođača te je nepoznato koja bojila i ostale komponente koriste pojedini proizvođači tinti za kemijske olovke. Iz tog razloga važno je odrediti i identificirati komponente tinte [2,4]. Uloga kemijskih analiza u ispitivanju tinti sredstava za pisanje, a posljedično i dokumenata uvijek je bila važna u forenzici jer se kemijskom analizom mogu utvrditi sličnosti i razlike među kemijskim olovkama različitih proizvođača. Osnovni pristup u utvrđivanju razlika u sastavu tinte je identifikacija bojila od kojih se tinte sastoje. Pretpostavlja se da tinta ne stari u ulošku kemijske olovke odnosno da ne dolazi do promjene kemijskog sastava, ali nakon stavljanja na papir, sastav tinte počinje se kvalitativno i kvantitativno mijenjati [3]. Na promjenu kvalitativnog i kvantitativnog sastava tinte nakon stavljanja na papir utječe kemijski sastav tinte, vrsta papira i uvjeti skladištenja [5]. Kako navode C. Weyermann i suradnici (2011) i C. M. Bell de Carvalho i suradnici (2018) početna količina tinte nanosene na papir u jednom potezu ovisi o pritisku pisanja (dubina traga) i promjeru kuglice (širina traga) kemijske olovke budući to utječe na dubinu i širinu traga [3,6].

Analiza tinti kemijskih olovaka, odnosno kvalitativna i kvantitativna analiza komponenti u tinti, može se provesti različitim metodama,

a među najčešće korištenima je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (*High Performance Liquid Chromatography*, u daljnjem tekstu HPLC) uz detektor s nizom dioda (*Diode Array Detector*, u daljnjem tekstu DAD) [1,4].

Cilj ovoga rada je identifikacija tinti plavih kemijskih olovaka temeljem analize bojila u tintama metodom HPLC uz DAD detektor, za koje u literaturi nisu pronađeni podaci o kemijskom sastavu, te utvrđivanje sličnosti i razlika među ispitanim tintama plavih kemijskih olovaka različitih proizvođača.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. KEMIKALIJE I REAGENSI

##### 2.1. CHEMICALS AND REAGENTS

Sve korištene kemikalije i standardi analitičke su čistoće. Metanol, acetonitril i trifluoroctena kiselina (TFA) kupljeni su od proizvođača Merck. Standardi bojila *Crystal Violet (CV)*, *Methyl Violet (MV)*, *Tetra- PRS* i *Victoria Blue (VB)* kupljeni su od proizvođača Sigma-Aldrich. Ultračista voda vodljivosti 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pripremljena je pomoću sustava za pročišćavanja vode Elix 70 Milipore i uređaja Genpure TKA.

#### 2.2. PRIKUPLJANJE I PRIPREMA UZORAKA TINTI KEMIJSKIH OLOVAKA

##### 2.2. COLLECTION AND PREPARATION OF BALLPOINT PEN INKS SAMPLES

Za analizu su odabrane kemijske olovke plave tinte (u daljnjem tekstu plave kemijske olovke)

Oznaka kemijske olovke	Marka kemijske olovke	Promjer kuglice	Država porijekla
1	Kores	0,5 mm	Austrija
2	Focus	0,5 mm	Njemačka
3	Schnieider	0,5 mm	Njemačka

**Tablica 1** Uzorci plavih kemijskih olovaka.

**Table 1** Ballpoint Pen Ink Samples.

različitih marki/proizvođača, a istog promjera kuglice kemijske olovke, kupljene u trgovini uredskom opremom i pisaćim priborom u Zagrebu (tablica 1).

### 2.2.2. PRIPREMA UZORAKA

#### 2.2.2. SAMPLES PREPARATION

Uzorci tinti plavih kemijskih olovaka pripremljeni su tako da su uz pomoć ravnala nacrtane ravne linije (potezi) od 10 cm svakom olovkom na bijelom uredskom papiru A4 (Mondi extra 100g/m<sup>2</sup>), a nakon toga je pomoću škara iz linije izrezano po 2 cm uzorka (širine cca 3 mm) koji je zatim razrezan na četiri dijela od po 0,5 cm. Izrezani dijelovi stavljeni su u staklenu epruvetu u koju je dodano 500 µL metanola, a zatim je epruveta začepljena i stavljena u ultrazvučnu kupelj 10 minuta. Nakon toga uzorak je profiltriran i stavljen u vialicu.

Uzorak čistog bijelog uredskog papira A4 (Mondi extra 100 g/m<sup>2</sup>) pripremljen je tako da je izrezan uzorak papira dimenzija 2 cm x 3 mm koji je zatim razrezan na četiri dijela po 0,5 cm. Izrezani dijelovi stavljeni su u staklenu epruvetu u koju je dodano 500 µL metanola, a zatim je epruveta začepljena i stavljena u ultrazvučnu kupelj 10 minuta, a nakon toga uzorak je profiltriran i stavljen u vialicu.

### 2.2.3. PRIPREMA STANDARDNIH REFERENTNIH UZORAKA BOJILA

#### 2.2.3. PREPARATION OF STANDARD REFERENCE DYE SAMPLES

Otapanjem u metanolu pripremljene su standardne otopine referentnih uzoraka bojila *Crystal Violet (CV)*, *Methyl Violet (MV)*, *Tetra-PRS* i *Victoria Blue (VB)* različitih masenih koncentracija.

### 2.3. ANALITIČKA OPREMA

#### 2.3. ANALITICAL EQUIPMENT

Analiza standardnih referentnih uzoraka bojila, uzoraka tinti plavih kemijskih olovaka i bijelog uredskog papira provedena je metodom HPLC uz DAD detektor pri istim uvjetima analize.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Kemijska analiza tinti plavih kemijskih olovaka metodom HPLC uz DAD detektor provedena je s ciljem identifikacije tinti temeljem analize bojila u tintama te utvrđivanja sličnosti i razlika između tinti kemijskih olovaka različitih proizvođača.

Kako bi se mogle utvrditi sličnosti i razlike u kemijskom sastavu tinti potrebno je identificirati komponente od kojih se tinte sastoje, a osnovni pristup u utvrđivanju razlika u sastavu tinte predstavlja identifikacija bojila od kojih se tinte sastoje.

U ovom su radu za kvalitativnu analizu odabrane tri plave kemijske olovke različitih proizvođača koje imaju isti promjer kuglice kemijske olovke (tablica 1), a čija analiza nije objavljena u dostupnoj literaturi.

Način pripreme uzorka odabran je temeljem analize pripreme uzoraka tinte na papiru objavljenih u prethodnim radovima [1,2,4,6].

Prema podacima objavljenim u literaturi, na početnu količinu odnosno koncentraciju tinte nanesenu na papir kemijskom olovkom u jednom potezu utječu pritisak pisanja, promjer kuglice kemijske olovke te svojstva papira [3,5]. Stoga je u ovom radu analiziran kemijski sastav tinti plavih kemijskih olovaka istog promjera kuglice iz poteza na istoj vrsti papira. Uzorak čistog bijelog uredskog papira (bez tinte) analiziran je na isti način kao i uzorci tinte da bi se jamčila njegova neutralnost.

Metodom HPLC uz DAD detektor u uzorku čistog bijelog uredskog papira nisu detektirani nikakvi spojevi.

Kako se identifikacija komponenti u nekom uzorku može provesti usporedbom rezultata kemijske analize uzorka s rezultatima kemijske analize standardnih referentnih tvari pri istim uvjetima analize, identifikacija komponenti u tintama plavih kemijskih olovaka u ovom radu provedena je temeljem usporedbe parametara retencijskog vremena ( $t_R$ ) i maksimuma apsorbancije ( $\lambda_{max}$ ) standardnih referentnih bojila (*CV*, *MV*, *Tetra-PRS* i *VB*) s parametrima retencijskog vremena ( $t_R$ ) i maksimuma

Oznaka komponente u tinti	Naziv komponente	$t_R$ /min	$\lambda_{max}$ /nm
A	-	2,80	570
B	Tetra-PRS	3,80	574
C	Penta-PRS (Methyl Violet, MV)	4,92	584
D	Hexa-PRS (Crystal Violet, CV)	6,20	591
E	-	7,90	604
F	Victoria Blue B (VB)	9,10	617

**Tablica 2** Identificirane (B, C, D i F) i neidentificirane komponente (A i E) u tintama plavih kemijskih olovaka navedenih u tablici 1.

**Table 2** Identified (B, C, D and F) and unidentified components (A and E) in Ballpoint Pens Inks.

apsorbancije ( $\lambda_{max}$ ) pojedine komponente u tinti analiziranih metodom HPLC uz DAD detektor. Rezultati su prikazani u tablicama 2 i 3.

Tablica 2 prikazuje identificirane i neidentificirane komponente u tintama plavih kemijskih olovaka označenim kao 1, 2 i 3. Neidentificirane komponente označene su kao A i E, a identificirane kao B, C, D i F. Uočeno je da komponente u tintama plavih kemijskih olovaka analizirane u ovom radu pri istim uvjetima analize imaju različita vremena zadržavanja što ukazuje na postojanje različitih komponenti u tintama kemijskih olovaka. Izmjerene vrijednosti maksimuma apsorbanije ( $\lambda_{max}$ ) i retencijskog vremena ( $t_R$ ) standardnih referentnih bojila (CV, MV, Tetra-PRS i VB) podudaraju se s izmjerenim vrijednostima maksimuma apsorbanije ( $\lambda_{max}$ ) i retencijskog vremena ( $t_R$ ) komponenti bojila u tintama (označenih kao B, C, D i F) plavih kemijskih olovaka. Također, izmjerene vrijednosti maksimumima apsorbanije ( $\lambda_{max}$ ) standardnih referentnih bojila (CV, MV, Tetra-PRS i VB) u skladu su s podacima objavljenim u literaturi [2].

Identificirane komponente u tintama plavih kemijskih olovaka (B, C, D i F) su aritmetanska

bojila: *Crystal Violet (CV)*, *Methyl Violet (MV)*, *tetrametilpararosanilin (Tetra-PRS)* i *Victoria Blue (VB)*. Kristal violet (*Crystal Violet, CV*) je univerzalno bojilo za bilo koju komercijalnu marku kemijske olovke jer se koristi u više od 99% tinti za crne i plave kemijske olovke [7]. U izvornom kemijskom sastavu tinti plavih kemijskih olovaka nalaze se uz *Crystal Violet (CV)* i njegovi demetilirani spojevi *pentametilpararosanilin (Penta-PRS, Methyl Violet)* i *tetrametilpararosanilin (Tetra-PRS)* [8]. Međutim, u izvornom kemijskom sastavu plavih tinti kemijskih olovaka različitih proizvođača mogu uz CV, MV i Tetra-PRS biti i druga bojila: *Auramine O (AuO)*, *Rhodamine B (RhB)*, *Ethyl Violet (EtV)* i *Victoria Blue B (VB)* [2].

Usporedbom rezultata kvalitativne analize komponenata u tinti odnosno usporedbom detektiranih i nedetektiranih komponenata u tinti mogu se utvrditi sličnosti i razlike između uzoraka tinti različitih proizvođača. Tablica 3 prikazuje detektirane (+) i nedetektirane (-) komponente u analiziranim tintama plavih kemijskih olovaka.

Iz tablice 3 razvidno je da su u tintama plavih kemijskih olovaka označenim kao 1 i 2 (Kores i

Oznaka komponente u tinti		A	B	C	D	E	F
Oznaka kemijske olovke	Marka kemijske olovke		tetra-PRS	MV	CV		VB
1	Kores	+	+	+	+	-	-
2	Focus	-	+	+	+	-	+
3	Schneider	-	+	+	+	+	+

**Tablica 3** Komponente u tintama plavih kemijskih olovaka (detektirane komponente označene su znakom +, a nedetektirane znakom -).

**Table 3** Components in Ballpoint Pens Inks (detected components are marked with a + sign, and undetected components with a - sign).

Fokus, promjer kuglice 0,5 mm) detektirane po četiri komponente dok je u tinti kemijske olovke označenoj kao 3 (Schneider, promjer kuglice 0,5 mm) detektirano pet komponenata. Tinta plave kemijske olovke označene kao olovka 1 (Kores) ima detektirane komponente označene kao: A, B, C i D, a tri komponente (označene kao B, C i D) su identificirane kao bojila, komponenta A nije identificirana, a u tinti nije utvrđeno prisustvo komponenti E i F. U tinti plave kemijske olovke 1 (Kores) nije utvrđeno prisustvo bojila Victoria Blue (VB). Tinta plave kemijske olovke označene kao olovka 2 (Focus) ima detektirane komponente označene kao: B, C, D i F, a sve četiri detektirane komponente identificirane su kao bojila, a u tinti nije utvrđeno prisustvo komponenti A i E. U tinti plave kemijske olovke označene kao olovka 3 (Schneider) detektirane su komponente označene kao: B, C, D, E i F, četiri komponente (označene kao B, C, D i F) identificirane su kao bojila, komponenta E nije identificirana te u tinti nije utvrđeno prisustvo komponente A.

Svaka detektirana (identificirana i neidentificirana) komponenta u tinti plavih kemijskih olovaka analiziranih u ovom radu pri istim kromatografskim uvjetima ima karakteristično retencijsko vrijeme i maksimum apsorbancije pa se stoga ovi parametri mogu koristiti za utvrđivanje sličnosti i razlika u kvalitativnom kemijskom sastavu tinti plavih kemijskih olovaka.

#### 4. ZAKLJUČAK

#### 4. CONCLUSION

Rezultati analize tinti plavih kemijskih olovaka metodom HPLC uz DAD detektor pokazuju da ova metoda može biti moćan alat za forenzičku identifikaciju tinti kemijskih olovaka jer se mogu uspješno utvrditi sličnosti i razlike u kemijskom sastavu tinti kemijskih olovaka različitih proizvođača. Analizom tinti plavih kemijskih olovaka različitih proizvođača metodom HPLC detektirane su različite komponente tinte, a identifikacija detektiranih komponenti provedena je temeljem analize i usporedbe standardnih referentnih uzoraka bojila kod istih kromatografskih uvjeta kod kojih je provedena i analiza tinti kemijskih olovaka.

Usporedbom rezultata kvalitativne analize detektiranih komponenti u tintama plavih kemijskih olovaka različitih proizvođača, a istog promjera kuglice utvrđeno je da je temeljem kvalitativne analize moguće razlikovati plave kemijske olovke promjera kuglice 0,5 mm, marke Kores, Focus i Schneider jer nemaju iste detektirane komponente.

Općenito se može zaključiti da je kemijske olovke različitih proizvođača, a istog promjera kuglice olovke moguće razlikovati na temelju analize kvalitativnog sastava samo ako imaju različite detektirane komponente. Odnosno, kemijske olovke različitih proizvođača, a istog promjera kuglice olovke koje imaju iste detektirane komponente nije moguće razlikovati na temelju analize kvalitativnog sastava već na temelju kvantitativnog sastava detektiranih komponenti u tinti.

Ispitivanja kemijskog sastava tinti kemijskih olovaka različitih proizvođača treba kontinuirano povoditi u svrhu stvaranja baze podataka o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu tinti kemijskih olovaka analiziranih metodom HPLC jer se tako može poboljšati postupak forenzične identifikacije odnosno diferencijacije tinti.

#### 5. REFERENCE

#### 5. REFERENCES

- [1.] Kher A.; Mulholland M.; Green E.; Reedy B.; Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis; *Vibrational spectroscopy*, Vol.40, No.2, 2006.; pp. 270-277; DOI:10.1016/j.vibspec.2005.11.002.
- [2.] Akhmerova D.; Krylova A.; Stavriandini A.; Shpigun O.; Rodin I.; Forensic Identification of Dyes in Ballpoint Pen Inks Using LC-ESI-MS; *Chromatographia* Vol.80, No.4, 2017.;pp.1701-1709; DOI:10.1007/s10337-017-3404-1.
- [3.] Weyermann C.; Almog J.; Bügler J.; Cantu A.A.; Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis casework; *Forensic Science International*, Vol.210, 2011.;pp. 52-62; DOI: 10.1016/j.

- forsciint.2011.01.034.
- [4.] Halim M. I. A.; Saim N.; Osman R.; Jasmani H.; Abidin N.N.Z.; Discrimination of black ballpoint pen inks by High performance liquid chromatography (HPLC); The Malaysian Journal of analytical Sciences, Vol.17, No.2, 2013.; pp.230-235; ISSN 1394-2506.
- [5.] C. Weyermann C.; Spengler B.; The potential of artificial aging for modeling of natural aging processes of ballpoint ink; Forensic Science International, Vol.180, No.81, 2008.; pp. 23-31; DOI: 10.1016/j.forsciint.2008.06.012.
- [6.] Bello de Carvalho C.; Ortiz R. S.; dos Reis M.; Zamboni A.; Limberger R.P.; Ferrao M.F.; Vaz B.G.; Characterization and Differentiation of Ballpoint Pen Inks Strokes on Paper Using Orbitrap Mass Spectrometry and Multivariate Statistic; Forensic Science & Addiction Research, Vol.2, 2018.; pp.1-8; DOI:10.31031/FSAR.2018.02.000537.
- [7.] Deviterne-Lapeyre C.M.; Interpol Review of Questioned Documents 2016-2019; Forensic Science International ,Vol.2, 2020.; pp. 429-441; DOI: 10.1016/j.fsisyn.2020.01.012.
- [8.] Diaz-Santana O.; Cardenes-Sanchez N.;Conde-Hardisson F.; Rivero\_Rosales A., Suarez de Tangil Navarro M.; D.Vega-Moreno; The Use of crystal violet Degradation Products for Ballpoint Pen ink Manuscript Dating; Molecules, Vol. 28, No.17, 2023.; pp.1-18 DOI: 10.3390/molecules28176429.

## AUTORI · AUTHORS

• **dr.sc. Veronika Marinović, prof. kem.** - glavni vještak za kemijsko-fizikalna vještačenja u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ pri Ministarstvu unutarnjih poslova RH. Član radne grupe za boju i staklo (EPG) pri Europskoj mreži forenzičko-znanstvenih instituta (ENFSI), sudski vještak s gotovo 30 godina iskustva te predavač na nekoliko fakulteta Sveučilišta i Veleučilišta u Zagrebu i Splitu. Diplomirala, magistrirala i doktorirala na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (područje

prirodnih znanosti, polje kemija). Participirala je u raznim projektima vezanim uz forenziku te je autor više stručnih i znanstvenih radova iz područja forenzike kao i područja prirodnih znanosti-polje kemija.

### Korespondencija · Correspondence

vmarinovic@mup.hr

• **Stjepan Brzica, dipl.ing.** - samostalni vještak za toksikološka vještačenja u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ pri Ministarstvu unutarnjih poslova Republike Hrvatske. Sudski vještak s gotovo 30 godina iskustva te predavač na nekoliko fakulteta Sveučilišta i Veleučilišta u Zagrebu i Splitu. Diplomirao na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (područje prirodnih znanosti, polje kemija). Autor je više stručnih i znanstvenih radova iz te područja forenzike kao i iz područja prirodnih znanosti-polje kemija.

• **Andrea Ledić, mag.chem.** - načelnica Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ pri Ministarstvu unutarnjih poslova RH. Službeni je predstavnik Republike Hrvatske pri Europskoj mreži forenzičko-znanstvenih instituta (ENFSI), sudski vještak s više od 25 godina iskustva te predavač na nekoliko fakulteta Sveučilišta i Veleučilišta u Zagrebu i Splitu. Diplomirala je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Sudjelovala je u mnogim projektima od interesa za hrvatsku forenziku te sigurnost općenito te je autor većeg broja stručnih i znanstvenih radova iz te tematike. Punopravni je član Američke akademije forenzičkih znanosti te je trenutno doktorandica na Sveučilištu u Zagrebu iz područja kognitivne neuroznanosti.