

## DIFFERENTIATION OF BLUE GEL PENS USING VISIBLE SPECTROSCOPY COUPLED WITH CHEMOMETRIC TECHNIQUES

Gurvinder Singh BUMBRAH <sup>1,2</sup>, Naveen DHULL<sup>1</sup>, Devidas S. BHAGAT<sup>3</sup>, Pooja A. CHAWLA<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Biochemistry and Forensic Science, Amity School of Applied Sciences, Amity Education Valley, Amity University, Gurugram (Manesar), Haryana, India*

<sup>2</sup> *Department of Forensic Science, Punjabi University, Patiala, India*

<sup>3</sup> *Department of Forensic Chemistry and Toxicology, Government Institute of Forensic Science, Aurangabad, India*

<sup>4</sup> *Department of Pharmaceutical Chemistry and Analysis, ISF College of Pharmacy, Moga, Punjab, India*

<sup>5</sup> *University Institute of Pharmaceutical Sciences and Research, Baba Farid University of Health Sciences, Faridkot, Punjab, India*

### Abstract

Ink analysis is one of the most important and key dimension of forensic document examination (FDE). It is performed to compare, identify, characterize and discriminate different kinds of inks present on questioned document. It becomes key evidence in forensic document examination. In the present work, thirty-eight blue gel pens are discriminated using visible spectroscopy coupled with chemometric techniques. The recorded spectra were visually compared followed by chemometric techniques of principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA). Discriminating power for visual comparison, PCA and LDA are 58.18%, 100% and 100% respectively. Developed PCA model is validated and 100% accuracy, precision, sensitivity and specificity are achieved. Blue gel pen inks were 100% correctly differentiated on the basis of their brands using PCA followed by LDA. The utilized approach is fast and provides reproducible results. The results of present work demonstrate that potential utility of conventional and cost-effective visible spectroscopy can be improved by coupling it with these chemometric techniques. Major advantage of present research is the minimum damage caused to document. This study establishes a method which provides proof of concept discrimination of the gel pen samples. The methodology adopted in present work can be applied in the alteration cases in examination of suspected documents.

### Keywords

Forensic document examination; Gel pen; Visible spectroscopy; Principal component analysis; Linear discriminant analysis.

*Received 5 May 2023; accepted 25 September 2023*

### Highlights

- Analyzed gel pen inks using visible spectroscopy.
- Discriminate 38 blue gel pen samples according to their brands using chemometric techniques.
- 100% discrimination of samples using combined PCA and LDA.

### Introduction

Ink analysis is an integral part of forensic document examination. It is usually performed to determine its origin, source or manufacturer, and age of documents of forensic importance (Cantu, 2009). Identification of type of writing instrument by using physical and chemical examinations of ink can provide valuable information to forensic document examiner (Wilson,

LaPorte, Cantu, 2004). In mid 1980's, gel pens were first marketed in Japan. In 1984, Sakura Colour Products Corp. (Osaka, Japan) discovered gel inks (Mazzella, Buzzini, 2005). Gel pens are fastest growing pens available in modern market around the world (Wilson et al., 2004). These pens are frequently used to write or sign important documents such as wills, agreements and bank cheques due to their easy availability, eco-friendly formulations, low cost and archival qualities (Mazzella, Buzzini, 2005; Asri, Desa, Ismail, 2020; Li et al., 2014).

Gel pens can be classified into two groups: pigment-based gel pens and dye-based gel pens. In pigment-based gel pens, inorganic pigments are used as colorants while in dye-based gel pens, organic dyes are used to provide color to ink. Gel pen inks are viscous liquids and contains a mixture of dye or pigment-based colorants, aqueous solvents, resins, lubricants, biocides, surfactants, corrosion inhibitors, sequestrants, sheer thinning agents, emulsifying agents, pH buffers and adjusters, polymerization agents, and pesudoplasticizers in an optimum concentration so as to prevent the drying of ink in its reservoir (Li, Xie, Guo, Fei, 2014; Brunelle, Crawford, 2003).

Different analytical techniques such as infrared spectroscopy (Asri, Desa, Ismail, 2018; Silva et al., 2013), Raman spectroscopy (Mazzella, Buzzini, 2005; Asri, Desa, Ismail, 2018; Bell, Stewart, Ho, Craythorneb, Speers, 2013), thin layer chromatography (Wilson et al., 2004), high performance thin layer chromatography (Saini, Rathore, 2018), high performance layer chromatography (Liu et al., 2006a; Liu et al., 2006b), gas chromatography-flame ionization detection (Li et al., 2014; Xu, Wang, Yao, 2006), gas chromatography-mass spectrometry (Wilson et al., 2004; Saini, Rathore, 2018), laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (Trejos, Flores, Almirall, 2010), laser induced breakdown spectroscopy (Trejos et al., 2010), laser desorption ionization mass spectrometry (Weyermann, Bucher, Majcherczyk, 2011; Weyermann et al. 2012; Wu et al. 2012) are frequently used to analyze gel pen inks on the paper. Most of these techniques provide information about the elemental composition of gel inks and are expensive and destructive in nature. Vibrational spectroscopic techniques like Raman and infrared spectroscopes can be successfully used for analysis of gel inks due to its non-destructiveness, fast and reproducible results, and minimal sample preparation requirements. Despite its major advantages, Raman spectroscopy suffers from the limitations of low Raman signal, high interfering fluorescence and expensive lasers (Bumbrah, Sharma, 2016). Expensive accessories and complex spectra are

some of important limitations of infrared spectroscopy. Despite these limitations, spectroscopic techniques are frequently used for the analysis of inks due to their high sensitivity, specificity and minimum destruction to documents (Calcerrada, García-Ruiz, 2015). The discrimination capabilities of spectroscopic techniques can be further enhanced by using chemometric techniques such as principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) (Weyermann et al., 2012). These chemometric techniques are useful due to ease of interpreting results, reliability and objectivity associated with them.

As far as this study is concerned, no study involving visible spectroscopic analysis of gel pen inks along with chemometric techniques has been conducted to differentiate blue gel pen inks. Therefore, the aim of present work is to differentiate blue gel pen inks using visible spectrophotometry and chemometric techniques (PCA and LDA). It also demonstrates the advantages of chemometrics techniques over manual visual inspection for examination and differentiation of blue gel pen inks. Visible spectrophotometry is selected due to its low cost and easy availability in forensic laboratories.

## 1. Materials and method

### 1.1. Sample collection

In the present work, 38 blue gel pens comprising of 7 brands were purchased from local stationary shops of Gurugram district of Haryana, India. These pens were of Anchor (9), Cello (5), Elkos (3), Flair (4), Hauser (3), Totem (4) and Win (10) brands. Each collected gel pen was labeled with a unique sample identification code and details are given in Table 1.

### 1.2. Sample preparation

Each pen was used to make multiple circular spots of 2 cm diameter on an A4 sized nature friendly recycled white copier paper (eCopy, 210 mm × 297 mm, gsm = 75) and air dried for 1 h. Each prepared sheet was placed in a separate envelop in order to avoid cross contamination and stored at normal room temperature in closed cabinet. Two discs (1 mm diameter) of inks were punched from each sample using a metal handheld puncher and were then dissolved in 2 ml of HPLC grade methanol (Loba Chemie, Pvt. Ltd., India) in order to extract ink from paper. Blank paper dissolved in same quantity of methanol was used as reference.

Table 1  
Description of blue gel pens analyzed in the present study

S. no.	Brand	Model	Sample code
1.	Anchor	Clip	BG1
2.	Anchor	Gel Plus	BG2
3.	Anchor	Gel Tech	BG3
4.	Anchor	Italia Speedo Gel	BG4
5.	Anchor	Italia Strtus Gel	BG5
6.	Anchor	Premier	BG6
7.	Anchor	Roma Gel	BG7
8.	Anchor	Speedo	BG8
9.	Anchor	US Gel	BG9
10.	Cello	Accugrip	BG10
11.	Cello	Butter Gel	BG11
12.	Cello	Genius Gel	BG12
13.	Cello	My Gel	BG13
14.	Cello	Super Star	BG14
15.	Elkos	Magic	BG15
16.	Elkos	Roma Gel	BG16
17.	Elkos	Techno	BG17
18.	Flair	Hydra Gel	BG18
19.	Flair	Linc	BG19
20.	Flair	Pop Gel	BG20
21.	Flair	Spyder Gel	BG21
22.	Hauser	Active	BG22
23.	Hauser	Dream Gel	BG23
24.	Hauser	Sonic Gel	BG24
25.	Totem	Ener Gel	BG25
26.	Totem	Octave	BG26
27.	Totem	Sport Gel	BG27
28.	Totem	Super	BG28
29.	Win	Apna Gel	BG29
30.	Win	Apple Gel	BG30
31.	Win	Astro Gel	BG31
32.	Win	Bee Gel	BG32
33.	Win	Eee Gel	BG33
34.	Win	Express Gel	BG34
35.	Win	Linear Gel	BG35
36.	Win	Q-BE	BG36
37.	Win	Techno	BG37
38.	Win	Zoop Gel	BG38

Table 2  
List of various chemicals used in the present study

S. no.	Chemicals	Manufacturers
1.	Ethanol	Loba Chemie Pvt. Ltd., Mumbai 05
2.	Methanol	Loba Chemie Pvt. Ltd., Mumbai 05
3.	Acetone	Loba Chemie Pvt. Ltd., Mumbai 05
4.	n-Hexane	Loba Chemie Pvt. Ltd., Mumbai 05
5.	Diethyl ether	Loba Chemie Pvt. Ltd., Mumbai 05

## 1.2. Solubility test

Solubility test was conducted to determine the best solvent for the extraction of ink from paper. Different solvents (ethanol, methanol, acetone, n-hexane, diethyl ether) were tested for this purpose. The list of these solvents and their respective manufacturers has been mentioned in Table 2. Two discs (1 mm diameter) of inks were punched from each sample and then dissolved in 2 ml quantity of these solvents in test tubes and kept aside for 30 min.

## 1.3. Visible spectroscopy

Visible spectra in absorbance mode were recorded using double beam UV-VIS spectrophotometer with model 2202 (Systronics India Ltd., India). All spectra were recorded in range of 400 to 700 nm, with a bandwidth of 2 nm. Quartz cells of 1 cm path length were used. Cary WinUV Bio Version software (v. 4.20) was used for data acquisition and storage. Methanol was used as reference and cleaning solvent. Sample cuvette was cleaned after analysis of each sample with methanol in order to remove cross-contamination with previous sample.

## 1.4. Repeatability and reproducibility of method

One gel pen sample from each brand (BG5, BG10, BG15, BG18, BG23, BG26, and BG32) was selected and three samples of each brand was prepared and analysed in triplicates to evaluate the repeatability (on same day) and reproducibility (on three consecutive days) of method. The method was found to have excellent repeatability and reproducibility ( $r > 0.99$ ) for all types of blue gel pen inks and no significant differences.

## 1.5. Data analysis

Unscrambler® X 10.5 software (Camo Software AS, Oslo, Norway) was used to perform pre-processing and chemometric analysis such as principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) on spectral dataset. Pre-processing includes autoscaling, baseline correction and normalization of spectral dataset. The key objective of pre-processing is to reduce the noise and improves the intensity of signal. The entire spectral data was preprocessed using the autoscaling technique to compensate for run-to-run variations. The standardized dataset was prepared by subtracting each variable, in this case, the absorbance with its mean divided with standard deviation. Baseline correction was performed to remove variations in baseline caused by offset. Baseline offset method was used to perform the baseline correction of entire spectral dataset. In this method, value of lowest point in the spectrum is subtracted from all variables. As a result of this transformation, zero is set as minimum value and rest values are positive. It is used to reduce the variations caused by varying quantity of ink sample deposited on paper. Normalization is used to scale samples in order to get all data on approximately the same scale. It was performed to account for the cause of the interference by the instrument itself. The normalization was performed using row scaling or unit vector method. Scaling the rows to a constant total is useful if the absolute concentrations of samples cannot easily be controlled. Absorbance values for each sample were divided by the total absorbance resulting from each spectrum and the results were multiplied by 100. These preprocessing steps are performed to reduce the effects arising from inconsistent quantity of ink sample being analyzed.

The entire spectral dataset was visually compared to find the intra-brand differences based on the presence and position of peak of maximum absorbance. On the basis of characteristic maximum absorbance peak, the discrimination power of the visual examination was calculated using following equation:

$$\text{discriminating power (DP)} = (\text{total number of distinguishable sample pairs} / \text{total number of sample pairs}) \times 100$$

Visual comparison is subjective activity as its interpretation varies with the expertise and experience of analyst. Moreover, inter-brand spectral features are so minute it may pass without notice and lead to wrong interpretation and mis-identification. Therefore, chemometric analysis of data is required for objective and

reproducible interpretation of results in less time. In the present work, principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) are performed to discriminate gel pens on the basis of their brands.

### 1.5.1. Principal component analysis (PCA)

Principal component analysis (PCA) is an efficient data reduction technique. It is useful to project high dimension data into low dimension space. It condenses the original variables into new, smaller number of variables which are known as principal components (PC's). These principal components are derived from linear combinations of original variables with the specific loading of principal components. These PC's explain the variance in the data. Generally, first two PC's explain greatest amount of variance. A score plot is used to visualize the distribution of samples and their clustering pattern which is not observed in spectral data (Mendlein, Szkudlarek, Goodpaster, 2013; Zadora, 2006).

### 1.5.1. Linear discriminant analysis (LDA)

LDA is a supervised pattern recognition method. It is a powerful discrimination method and used to define and predict the class of sample. It generates a linear mathematical function which can be used to separate series of sample within different groups and developed model can be used to predict the group membership of unknown sample (Mendlein et al., 2013; Zadora, 2006).

Validation of developed PCA-LDA model was performed to discriminate blue gel inks on the basis of their brands. The validation parameters such as accuracy, precision, sensitivity and specificity were calculated by using following parameters:

- accuracy =  $(TP + TN / TP + FN + FP + FN) \times 100$ ,
- precision =  $(TP / TP + FP) \times 100$ ,
- sensitivity =  $(TP / TP + FN) \times 100$ ,
- specificity =  $(TN / TN + FP) \times 100$ ,

where: FN = false negative; FP = false positive; TN = true negative; TP = true positive.

## 2. Results and discussion

In the present work, 38 samples of blue gel pens comprising 7 different brands were analyzed using visible spectrophotometry. All the spectra were visually compared, followed by statistical analysis of spectral data using PCA and LDA in order to differentiate them on the basis of their brands.

## 2.1. Solubility test

Commonly available solvents like methanol, ethanol, acetone, n-hexane and diethyl ether were tried to extract gel pen inks from paper. It was observed that all gel pen ink samples were rapidly (within 2 minutes) soluble in ethanol and methanol while insoluble in n-hexane and diethyl ether. Some of gel pen ink samples were insoluble in acetone. All samples got easily dissolved in ethanol and methanol at room temperature. Therefore, ethanol was selected over methanol was selected as extracting solvent due to its easy availability, cost-effectiveness, low toxicity and rapid solubility of ink samples in it. Similarly, mixture of ethanol and water (1 : 1, v/v) and methanol and dimethylformamide (1 : 0.9, v/v) were used for extracting gel inks from paper surface (Wilson et al., 2004; Xu, Wang, Yao, 2006). Some studies reported the use of methanol for dissolving gel ink samples (Li et al., 2014; Liu et al., 2006a).

## 2.2. Visual examination of spectra

Visual examination of spectra of gel ink samples is the simple and fast method to compare these samples. In visual inspection of spectra of gel pen inks, position of characteristic peak maxima was used to compare and discriminate them. Figure 1 shows the spectra of all 38 samples of blue gel pen inks in visible range (400–700 nm). On the basis of visual examination of spectra, these samples can be divided into three groups: Group A, Group B and Group C. Groups A, B and C contains 16, 19 and 3 gel pen ink samples respectively (Table 3). 409 pairs out of 703 pairs could be discriminated based on visual examination of spectra, and hence, the discrimination power can be calculated as 58.18%. Spectra of these gel inks were similar in nature and could not be easily differentiated from each other on the basis of visual comparison. Such kind of visual comparison is subjective in nature and chances of false results are very high. Therefore, chemometric techniques such as PCA and HCA were used

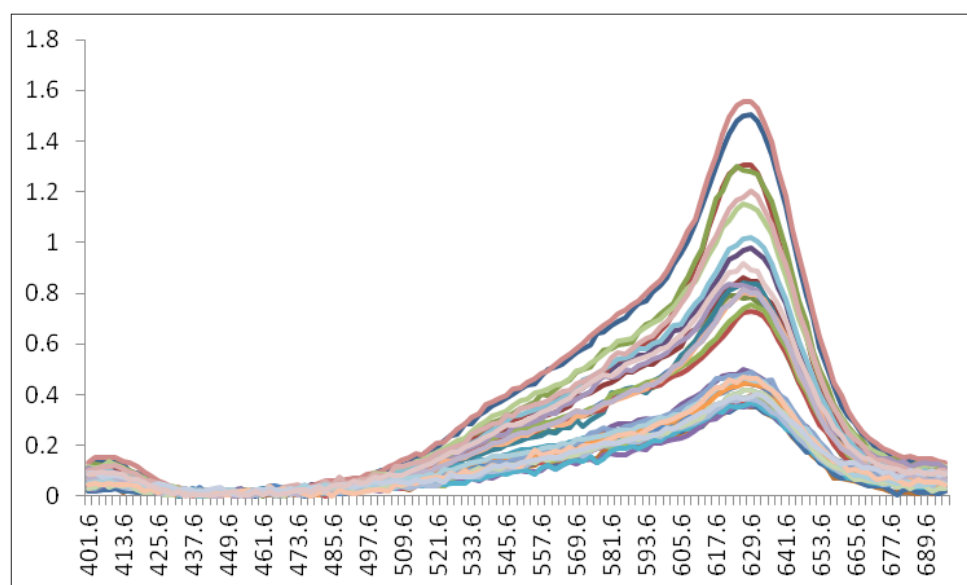


Fig. 1. Visible range (400–700 nm) spectra of 38 blue gel pen inks.

Table 3

Classification of blue gel pen inks based on their characteristic absorption maxima in visible spectral range (400–700 nm)

S.no.	Sample number	Maxima (nm)	Probable component
1.	BG2, BG3, BG4, BG12, BG14, BG18, BG19, BG20, BG21, BG22, BG23, BG24, BG29, BG30, BG33, BG38	627.2	Brilliant blue, Brilliant blue/Malachite green, Indigo dye, Victoria blue pure
2.	BG1, BG5, BG6, BG7, BG8, BG9, BG15, BG16, BG17, BG25, BG26, BG27, BG28, BG31, BG32, BG34, BG35, BG36, BG37	629.6	Brilliant blue, Brilliant blue/Malachite green, Indigo dye, Victoria blue pure
3.	BG10, BG11, BG13	632.0	Brilliant blue, Brilliant blue/Malachite green, Indigo dye, Victoria blue pure



to differentiate these samples in more efficient and objective manner. Chemometric techniques provide fast and objective data interpretation and are useful in handling large spectral or chromatographic data and in transparent and unbiased decision-making process.

### 2.3. Principal component analysis (PCA)

In the present work, principal component analysis (PCA) was performed on entire spectral data to differentiate those gel pen inks which were found to be similar after visual inspection of their visible spectra. PCA generates 7 principal components (PC's) but only those PC's, having eigenvalue is greater than 1, can be used to determine the variance present in dataset. Therefore, only first two principal components (PC1 and PC2) were selected and used to visualize the distribution pattern of blue gel pen inks and to identify any clustering between samples. These two principal components depict a cumulative variation of 99% in dataset, in which PC1 shows 87% of variation and PC2 shows 12% of the variation in dataset. Figure 2 shows the score plot of PC1 and PC2. PCA enables the visualization of clustering of gel pen samples according to their brands. It is observed that samples of the same brand are clustered together. Loading plot between

regression score value of these PC's and wavelength is plotted to explain the reason behind the maximum variance explained by these 2 PC's. Figure 3 shows the loading plot of PC1 and PC2. This loading plot can be divided into three regions i.e., 401–592 nm, 593–650 nm and 651–700 nm respectively. In the first region, PC1 shows positive correlation while PC2 shows negative correlation; in the second region, both PC1 and PC shows positive correlation; in third region, again, PC1 shows positive correlation while PC shows negative correlation. These two PC's (PC1 and PC2) provides the maximum amount of information about dataset and reflects the peak positions of key chemical component (dyestuff) of ink formulation in this wavelength region.

### 2.4. Linear discriminant analysis (LDA)

Linear discriminant analysis was performed on 38 visible spectra of blue gel pen inks using first two principal components (PC1 and PC2) extracted from PCA. These PC's were selected due to the maximum variance in dataset shown by them. Table 4 shows the LDA prediction rate of all 38 samples of blue gel pens. 100% correct prediction was achieved using the generated model and not even a single sample was

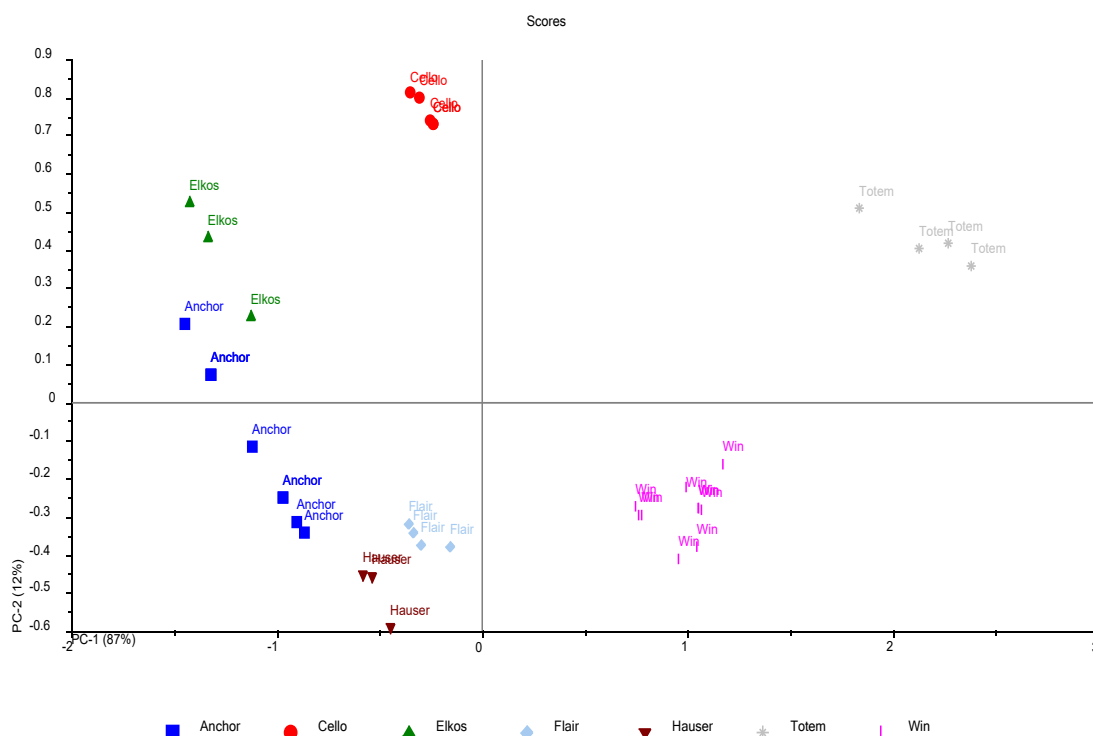


Fig. 2. Score plot of PC1 vs. PC2 for blue gel pen inks spectra.

incorrectly discriminated. Figure 4 shows the LDA plot for 38 samples of blue gel pens. It is observed that samples of Anchor, Cello, Elkos, Flair, Hauser, Totem and Win brands are well separated from each other. Although samples of Elkos and Hauser brands are lie closely to each other yet separation between these two brands are clearly visible. It is also observed that all predicted samples are completely overlapped the actual samples. Therefore, the developed model for the discrimination and prediction of blue gel pen inks proves to be very significant.

### 3. Conclusion

In the present work, visible spectroscopy coupled with chemometric techniques such as principal component analysis and linear discriminant analysis is used to differentiate thirty-eight blue gel pen samples purchased from local markets of Gurugram, Haryana. Visual examination of visible spectra of blue gel pen inks is fast and simple method to compare these inks. However, its interpretation depends on the extent of knowledge, expertise and experience of forensic document examiner and is subjective in nature. In contrast

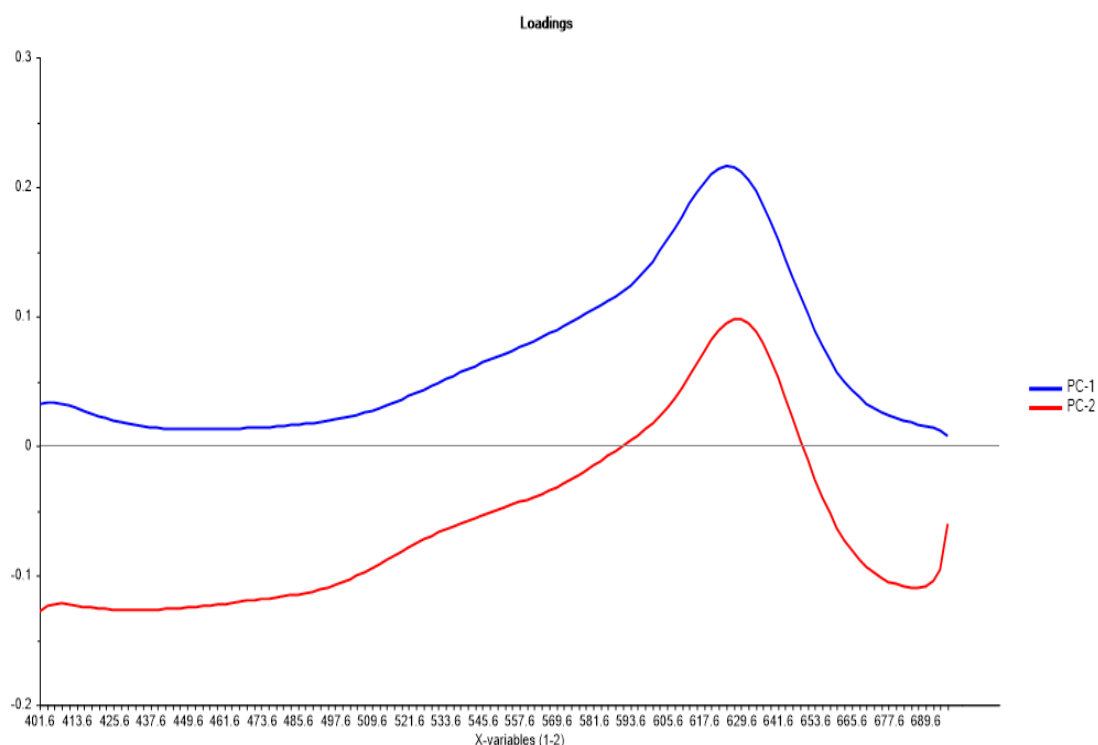


Fig. 3. Loading plot of PC1 and PC2 for blue gel pen inks spectra.

Table 4

Validation parameters for developed PCA model

Brands	Accuracy (%)	Precision (%)	Sensitivity (%)	Specificity (%)
Anchor	100	100	100	100
Cello	100	100	100	100
Elkos	100	100	100	100
Flair	100	100	100	100
Hauser	100	100	100	100
Totem	100	100	100	100
Win	100	100	100	100

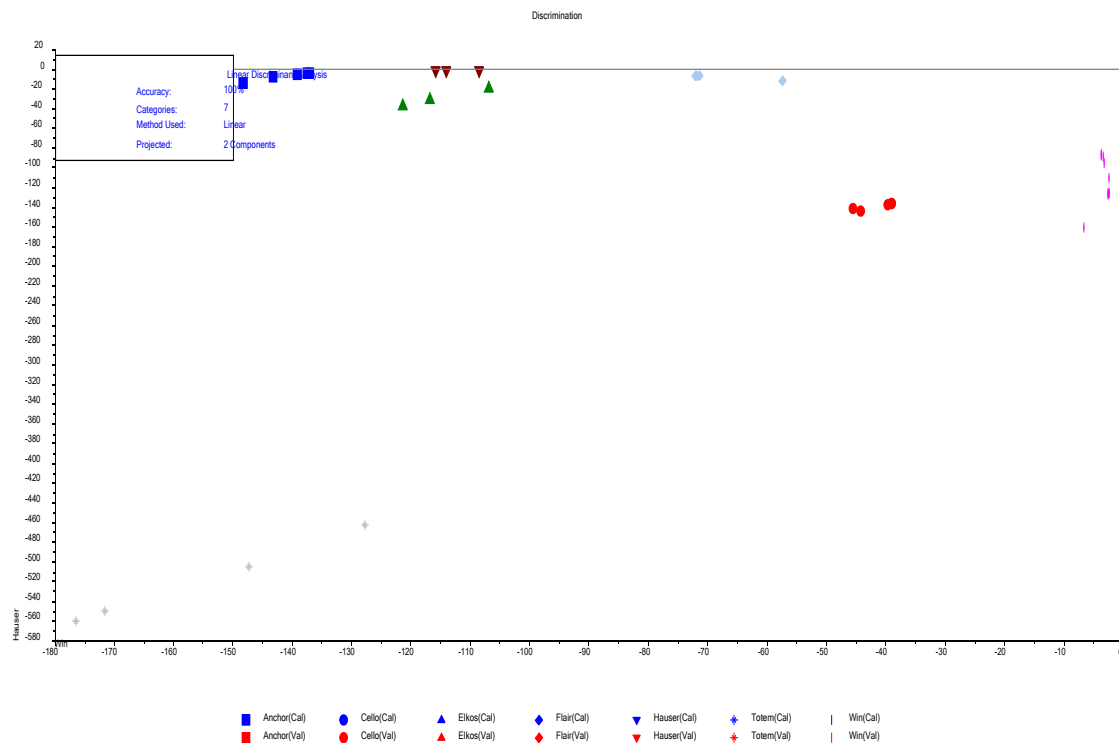


Fig. 4. LDA discrimination plot for blue gel pen inks spectra.

Table 5  
 Classification rate using linear discriminant analysis for blue gel pen inks

Brands	Anchor	Cello	Elkos	Flair	Hauser	Totem	Win	Accuracy
Anchor	9	0	0	0	0	0	0	100%
Cello	0	5	0	0	0	0	0	100%
Elkos	0	0	3	0	0	0	0	100%
Flair	0	0	0	4	0	0	0	100%
Hauser	0	0	0	0	3	0	0	100%
Totem	0	0	0	0	0	4	0	100%
Win	0	0	0	0	0	0	10	100%
							Total	100%

to this, chemometric techniques offer more objective and meaningful results. Discriminating power for visual comparison, PCA and LDA are 58.18%, 100% and 100% respectively. PCA model was validated and 100% accuracy, precision, sensitivity and specificity were achieved. Blue gel pen inks were 100% correctly differentiated on the basis of their brands using both PCA and LDA. The potential utility of chemometric techniques in objective interpretation of results is suggested. Therefore, visible spectroscopy along with

chemometric techniques can be used to successfully differentiate blue gel pens. This work presents a useful approach for the analysis of gel pen inks that can be beneficial for forensic document examiners. It must be noted that this study merely touched upon this aspect of gel pen ink analysis and is preliminary in nature. Therefore, similar studies including large number of gel pens collected from wide range of sources or manufacturers should be conducted.



## References

1. Asri, M. N. M., Desa, W. N. S. M., Ismail, D. (2018). Source determination of red gel pen inks using Raman spectroscopy and attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy combined with Pearson's product moment correlation coefficients and principal component analysis. *Journal of Forensic Sciences*, 63, 285–291. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13522>
2. Asri, M. N. M., Desa, W. N. S. M., Ismail, D. (2020). Combined principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA): an efficient chemometric approach in aged gel inks discrimination. *Australian Journal of Forensic Sciences*, 52, 38–59. <https://doi.org/10.1080/00450618.2018.1466913>
3. Bell, S. E. J., Stewart, S. P., Ho, Y. C., Craythorneb, B. W., Speers, S. J. (2013). Comparison of the discriminating power of Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy with established techniques for the examination of liquid and gel inks. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44, 509–517. <https://doi.org/10.1002/jrs.4202>
4. Brunelle, R. L., Crawford, K. R. (2003). Chapter 3: Ink chemistry. (In) R. L. Brunelle, K. R. Crawford, *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink* (pp. 13–46). Charles C. Thomas Pub Ltd.
5. Bumbrah, G. S., Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6, 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>
6. Calcerrada, M., García-Ruiz, C. (2015). Analysis of questioned documents: a review. *Analytica Chimica Acta*, 853, 143–166. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.057>
7. Cantu, A. A. (2009). Ink analysis. (In) A. Jamieson, A. Moenssens (Eds.), *Wiley Encyclopedia of forensic science*, first ed. John Wiley & Sons, USA. <https://doi.org/10.1002/9780470061589.fsa332>
8. Li, B., Xie, P., Guo, Y., Fei, Q. (2014). GC analysis of black gel pen ink stored under different conditions. *Journal of Forensic Sciences*, 59, 543–549. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12313>
9. Liu, Y. Z., Yu, J., Xie, M. X., Chen, Y., Jiang, G. Y., Gao, Y. (2006b). Studies on the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1125, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.05.034>
10. Liu, Y. Z., Yu, J., Xie, M. X., Liu, Y., Han, J., Jing, T. T. (2006a). Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1135, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.031>
11. Mazzella, W. D., Buzzini, P. (2005). Raman spectroscopy of blue gel pen inks. *Forensic Science International*, 152, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2004.09.115>
12. Mendlein, A., Szkudlarek, C., Goodpaster, J. V. (2013). Chemometrics. (In) J. A. Siegel, P. J. Saukko (Eds.), *Encyclopedia of forensic sciences* (pp. 646–651). Waltham: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00259-2>
13. Saini, K., Rathore, R. (2018). Differentiation of gel pen inks by using high performance thin layer chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Malaysian Journal of Forensic Sciences*, 8, 10–17.
14. Silva, C. S., Borba, F. D. S. L., Pimentel, M. F., Pontes, M. J. C., Honorato, R. S., Pasquini, C. (2013). Classification of blue pen ink using infrared spectroscopy and linear discriminant analysis. *Microchemical Journal*, 109, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.025>
15. Trejos, T., Flores, A., Almirall, J. R. (2010). Micro-spectrochemical analysis of document paper and gel inks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 65, 884–895. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.08.004>
16. Weyermann, C., Bucher, L., Majcherczyk, P. (2011). A statistical methodology for the comparison of blue gel pen inks analyzed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Science & Justice*, 51, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2010.10.008>
17. Weyermann, C., Bucher, L., Majcherczyk, P., Mazzella, W., Roux, C., Esseiva, P. (2012). Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Forensic Science International*, 217, 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.10.040>
18. Wilson, J. D., LaPorte, G. M., Cantu, A. A. (2004). Differentiation of black gel inks using optical and chemical technique. *Journal of Forensic Sciences*, 49, 1–7. <https://doi.org/10.1520/JFS2003262>
19. Wu, Y., Zhou, C. X., Yu, J., Liu, H. L., Xie, M. X. (2012). Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption ionization and quadruple-time of flight mass spectrometry. *Dyes and Pigments*, 94, 525–532. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.005>
20. Xu, Y., Wang, J., Yao, L. (2006). Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV–Vis spectrophotometer. *Forensic Science International*, 162, 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.06.011>
21. Zadora, G. (2006). Chemometrics and statistical considerations in forensic science. (In) R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9122>

**ORCID**

Gurvinder Singh Bumrah  0000-0003-1169-9112

---

**Corresponding author**

Dr. Gurvinder Singh Bumrah  
Department of Chemistry, Biochemistry and Forensic  
Science  
Amity School of Applied Sciences  
Amity Education Valley, Amity University  
Gurugram (Manesar), Haryana-122413  
Haryana, India  
e-mail: bumrah85@gmail.com

---

## ROZRÓŻNIANIE NIEBIESKICH TUSZÓW W DŁUGOPISACH ŻELOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII W ZAKRESIE WIDZIALNYM ORAZ Z WYKORZYSTANIEM METOD CHEMOMETRYCZNYCH

### Wprowadzenie

Analiza atramentu to istotna część sądowych badań dokumentów, które przeprowadzane są zazwyczaj w celu ustalenia pochodzenia, źródła, producenta lub wieku dokumentów związanych z postępowaniami kryminalistycznymi (Cantu, 2009). Badania fizykochemiczne atramentu służące do zidentyfikowania typu przyrządu pisarskiego dostarczają cennych informacji kryminalistynom (Wilson, LaPorte, Cantu, 2004). Długopisy żelowe, po raz pierwszy wprowadzone na rynek w połowie lat osiemdziesiątych XX wieku, zostały wynalezione w 1984 r. w firmie Sakura Colour Products (Osaka, Japonia) (Mazzella, Buzzini, 2005). Obecnie stanowią na rynku światowym najszybciej zyskujący na popularności typ długopisów (Wilson i in., 2004), a ze względu na swą dostępność, ekologiczne metody produkcji, niską cenę i zalety archiwizacyjne często używane są do podpisywania ważnych dokumentów, takich jak testamenty, umowy lub czeki (Mazzella, Buzzini, 2005; Asri, Desa, Ismail, 2020; Li i in., 2014).

Długopisy żelowe dzielą się na dwie grupy: pigmentowe oraz barwnikowe. W pierwszej z nich substancjami nadającymi kolor tuszowi są pigmenty nieorganiczne, w drugiej zaś – barwniki organiczne. Tusz używany w długopisach żelowych jest lepka cieczą zawierającą mieszaninę barwników lub pigmentów, rozpuszczalników wodnych, żywic, smarów, biocydów, środków powierzchniowo czynnych oraz antykorozyjnych, sekwestrantów, rozrzedzaczy, emulgatorów, buforów i regulatorów pH, środków polimeryzujących i pseudoplastyfikatorów w optymalnym stężeniu, które mają zapobiegać jego wysychaniu w zbiorniku narzędzia pisarskiego (Li, Xie, Guo, Fei, 2014; Brunelle, Crawford, 2003).

Wśród technik powszechnie wykorzystywanych do analizy tuszu z długopisów żelowych na papierze znajdują się spektroskopia w podczerwieni (Asri, Desa, Ismail, 2018; Silva i in., 2013), spektroskopia ramanowska (Mazzella, Buzzini, 2005; Asri, Desa, Ismail, 2018; Bell, Stewart, Ho, Craythorneb, Speers, 2013), chromatografia cienkowarstwowa (Wilson i in., 2004), wysokosprawna chromatografia cienkowarstwowa (Saini, Rathore, 2018), wysokosprawna chromatografia warstwowa (Liu i in., 2006a; Liu i in., 2006b), chromatografia gazowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (Li i in., 2014; Xu, Wang, Yao, 2006), chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (Wilson i in., 2004; Saini, Rathore,

2018), spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie po ablacji laserowej (Trejos, Flores, Almirall, 2010), spektroskopia rozpadu indukowanego laserem (Trejos i in., 2010) i spektrometria mas z laserową desorpcją (Weyermann, Bucher, Majcherczyk, 2011; Weyermann i in., 2012; Wu i in., 2012). Większość wyżej wymienionych technik pozwala uzyskać informacje o składzie pierwiastkowym tuszu, ale jednocześnie są one drogie i silnie uszkadzają badany materiał. Techniki spektroskopii wibracyjnej, np. spektroskopia Ramana czy w podczerwieni, sprawdzają się w analizie tuszu żelowego ze względu na to, że nie powodują uszkodzeń materiału, są szybkie i dają powtarzalne wyniki, a także wymagają minimalnego wkładu pracy potrzebnego do przygotowania próbki. Obok swoich istotnych zalet spektroskopia Ramana ma jednak również wady w postaci słabego sygnału ramanowskiego, silnej interferencji fluorescencyjnej i wykorzystywania drogich laserów (Bumrah, Sharma, 2016). Z kolei ograniczeniami spektroskopii w podczerwieni są wysokie koszty aparatury i skomplikowane widmo. Pomimo tych wad techniki spektroskopowe stosuje się często do analizy tuszu ze względu na dużą czułość i minimalne uszkodzanie dokumentów (Calcerrada, García-Ruiz, 2015). Zdolności dyskryminacyjne spektroskopii można dodatkowo wzmocnić za pomocą technik chemometrycznych, takich jak analiza składowych głównych (*principal component analysis*, PCA) czy liniowa analiza dyskryminacyjna (*linear discriminant analysis*, LDA) (Weyermann i in., 2012), których zaletami są łatwość interpretacji wyników, wiarygodność i obiektywność.

Zgodnie z wiedzą autorów niniejszego artykułu dotychczas nie prowadzono żadnych badań służących do rozróżniania niebieskich tuszów w długopisach żelowych, które by wykorzystywały interpretację widm w zakresie widzialnym z wykorzystaniem metod chemometrycznych, stąd też celem opisanych tu badań było zastosowanie tej metody oraz technik chemometrycznych (PCA i LDA). W pracy wykazano także również przewagę technik chemometrycznych nad badaniem wzrokowym w ich analizie i identyfikacji. O zastosowaniu tej metody zdecydowały jej niskie koszty oraz łatwa dostępność w laboratoriach kryminalistycznych.

## 1. Materiały i metody

### 1.1. Pobór próbek

W lokalnych sklepach stacjonarnych w okręgu Gurgaon stanu Haryana (Indie) zakupiono łącznie 38 niebieskich długopisów żelowych siedmiu różnych marek, tj. Anchor (9), Cello (5), Elkos (3), Flair (4), Hauser (3), Totem (4) i Win (10). Każdy zakupiony długopis oznaczono niepowtarzalnym kodem do oznaczania próbek. Szczegóły przedstawia tabela 1.

### 1.2. Przygotowanie próbek

Każdym długopisem nakreślono kółka o średnicy 2 cm na kartce A4 ekologicznego, białego papieru kserograficznego wykonanego z materiałów pozyskiwanych z recyklingu (eCopy, 210 mm × 297 mm, gsm = 75) i suszono na powietrzu przez 1 godz. Przygotowane w ten sposób kartki umieszczano w osobnych kopertach, żeby nie doszło do wzajemnego zanieczyszczenia próbek, i przechowywano w temperaturze pokojowej w zamkniętej szafce. Z każdej próbki wybijano dwa krążki z tuszem o średnicy 1 mm za pomocą ręcznego dziurkacza, po czym rozpuszczano je w 2 ml metanolu do HPLC (Loba Chemie, Pvt. Ltd., Indie) w celu oddzielenia tuszu od papieru. Wzorzec do analizy sporządzono, rozpuszczając niezapisany papier w tej samej ilości metanolu.

### 1.2. Test rozpuszczalności

Przeprowadzono test rozpuszczalności w celu znalezienia rozpuszczalnika najlepiej nadającego się do oddzielenia tuszu od papieru. Sprawdzono różne rozpuszczalniki (etanol, metanol, aceton, n-heksan i eter dietylowy). Listę rozpuszczalników i ich producentów przedstawiono w tabeli 2. Z każdej próbki wybito dwa krążki z tuszem o średnicy 1 mm, a następnie rozpuszczono w 2 ml wyżej wymienionych rozpuszczalników w probówkach i odstawiono na 30 min.

### 1.3. Spektroskopia w świetle widzialnym

Zarejestrowano widma w zakresie widzialnym, w trybie absorbancji, za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-VIS, model 2202 (Systronics India Ltd., Indie). Wszystkie widma były rejestrowane w zakresie od 400 do 700 nm przy szerokości pasma 2 nm. Zastosowano kuwety kwarcowe o długości ścieżki 1 cm. Dane zbierano i przechowywano w programie Cary WinUV Bio Version (wersja 4.20). Wzorcem i rozpuszczalnikiem do czyszczenia był metanol, którym po każdej próbce myto kuwetę.

### 1.4. Powtarzalność i odtwarzalność metody

Wybrano po jednym długopisie spośród długopisów poszczególnych marek (BG5, BG10, BG15, BG18, BG23, BG26 i BG32) i sporządzono nimi po trzy próbki, które następnie zanalizowano trzykrotnie, aby ocenić powtarzalność (tego samego dnia) i odtwarzalność (przez trzy kolejne dni) metody. Stwierdzono, że metoda ma znakomitą powtarzalność i odtwarzalność ( $r > 0,99$ ) w przypadku wszystkich typów niebieskich tuszów w długopisach żelowych oraz że nie występują istotne różnice.

### 1.5. Analiza danych

Programem Unscrambler® X 10.5 (Camo Software AS, Oslo, Norwegia) wykonano wstępne przetwarzanie, w tym automatyczne skalowanie, korektę linii bazowej i normalizację danych, oraz analizę chemometryczną, w tym PCA i LDA, uzyskanych widm. Głównym celem wstępnego przetwarzania była redukcja szumu i zwiększenie intensywności sygnału. Całość danych widmowych wstępnie przetworzono, używając automatycznego skalowania i kompensując w ten sposób odchylenia między powtórzeniami. Dane ustandaryzowano, odejmując od poszczególnych zmiennych, w tym przypadku absorbancji, ich wartości średnie i dzieląc przez odchylenie standardowe. Linie bazową w całości danych widmowych skorygowano, żeby wyeliminować jej odchylenia powodowane przesunięciem. Korekcja polegała na odjęciu wartości najniższego punktu na danym widmie od wszystkich zmiennych, w wyniku czego wartością minimalną staje się zero, a pozostałe wartości są dodatnie. Metodą tą eliminuje się odchylenia spowodowane różną ilością tuszu naniesioną na papier. Z kolei normalizacja próbek służy do doprowadzenia wszystkich danych do porównywalnej skali. W celu skompensowania interferencji ze strony samego przyrządu badawczego metodą skalowania wierszy lub metodą wektora jednostkowego przeprowadzono normalizację. Skalowanie wierszy do stałej wartości sumarycznej jest użyteczne w sytuacji, gdy nie da się łatwo kontrolować bezwzględnego stężenia próbek. Wartość absorbancji każdej próbki podzielono przez całkowitą absorbancję z poszczególnych widm, a wynik pomnożono przez 100. Procedurę tę wykonuje się w celu zmniejszenia wpływu różnych ilości tuszu w analizowanych próbkach.

Całość danych widmowych porównano wzrokowo, żeby znaleźć różnice pomiędzy markami długopisów na podstawie obecności i położenia piksu maksymalnej absorbancji. Na podstawie charakterystycznego maksymalnego piksu absorbancji obliczono moc dyskryminacyjną badania wzrokowego przy użyciu następującego równania:



siła dyskryminacyjna (DP) = (całkowita liczba różniących par próbek / całkowita liczba par próbek) × 100

Porównanie wzrokowe jest metodą subiektywną, jako że interpretacja jego wyników zależy od wiedzy i doświadczenia badacza. Co więcej, różnice pomiędzy markami są tak małe, że mogą nie zostać zauważone, co prowadzi do błędnej interpretacji i identyfikacji. Żeby zatem zinterpretować wyniki w sposób obiektywny i odtwarzalny, potrzebna jest analiza chemometryczna danych. W niniejszym badaniu wykonano PCA i LDA w celu rozróżnienia marek długopisów żelowych.

### 1.5.1. Analiza głównych składowych (PCA)

PCA jest skuteczną techniką redukcji danych, przydatną do rzutowania danych wysokowymiarowych na przestrzeń niskowymiarową. Redukuje ona pierwotne zmienne do nowej, mniejszej liczby zmiennych, zwanych głównymi składowymi (*principal components*, PC). Główne składowe ustala się na podstawie liniowych kombinacji zmiennych wyjściowych z określonymi ładunkami głównych składowych, które wyjaśniają zmienność w danych. Pierwsze dwie główne składowe wyjaśniają zazwyczaj największą część zmienności. Za pomocą wykresu wyników wizualizuje się rozkład zmiennych oraz ich wzorzec klasteryzacji, który nie uwiadcza się w danych widmowych (Mendlein, Szkudlarek, Goodpaster, 2013; Zadora, 2006).

### 1.5.2. Liniowa analiza dyskryminacyjna (LDA)

LDA jest nadzorowaną metodą rozpoznawania wzorców, stanowiącą potężne narzędzie dyskryminacyjne. Używa się jej do definiowania i przewidywania klasy próbki. LDA generuje liniową funkcję matematyczną, pozwalającą oddzielić serie próbek w obrębie poszczególnych grup, a powstały w ten sposób model służy przewidywaniu przynależności grupowej nieznanymi próbkami (Mendlein i in., 2013; Zadora, 2006).

Przeprowadzono walidację uzyskanego modelu PCA-LDA w celu rozróżnienia niebieskiego tuszu w długopisach żelowych na podstawie ich marek. Parametry walidacyjne, w tym dokładność, precyzję, czułość i specyficzność, obliczono następująco:

- dokładność =  $(TP + TN) / (TP + TN + FP + FN) \times 100$ ,
- precyzja =  $(TP) / (TP + FP) \times 100$ ,
- czułość =  $(TP) / (TP + FN) \times 100$ ,
- specyficzność =  $(TN) / (TN + FP) \times 100$

gdzie: FN = wynik fałszywie ujemny; FP = wynik fałszywie dodatni; TN = wynik prawdziwie ujemny; TP = wynik prawdziwie dodatni.

## 2. Wyniki i dyskusja

Za pomocą spektrometrii w świetle widzialnym zanalizowano 38 próbek niebieskiego tuszu długopisów żelowych siedmiu różnych marek. Porównano wizualnie wszystkie uzyskane widma, po czym metodami PCA i LDA przeprowadzono analizę statystyczną danych widmowych w celu rozróżnienia ich na podstawie marek.

### 2.1. Test rozpuszczalności

Przeprowadzono próbę oddzielenia tuszu z długopisów żelowych od papieru powszechnie dostępnymi rozpuszczalnikami, takimi jak metanol, etanol, aceton, n-heksan czy eter dietylowy. Zauważono, że wszystkie próbki tuszu szybko (w ciągu 2 minut) rozpuszczały się w etanolu i metanolu, ale były nierozpuszczalne w n-heksanie i eterze dietylowym. Niektóre próbki okazały się nierozpuszczalne w acetonie. Wszystkie próbki łatwo rozpuszczały się w etanolu i metanolu w temperaturze pokojowej. Wybrano zatem etanol zamiast metanolu jako rozpuszczalnik ze względu na dostępność, niewielki koszt, niską toksyczność i szybkie działanie. W niektórych badaniach używano mieszaniny etanolu i wody (1 : 1, v/v) oraz metanolu i dimetyloformamidu (1 : 0,9, v/v) do oddzielenia tuszu z powierzchni papieru (Wilson i in., 2004; Xu, Wang, Yao, 2006), z kolei w innych do rozpuszczenia próbek tuszu wykorzystano metanol (Li i in., 2014; Liu i in., 2006a).

### 2.2. Wzrokowe badanie widm

Porównywanie wzrokowe widm próbek tuszu to metoda prosta i szybka. W opisanych w niniejszej pracy badaniach porównywano widma niebieskiego tuszu z długopisów żelowych i odróżniano je na podstawie położenia charakterystycznych maksymalnych pików. Rycina 1 przedstawia widma wszystkich 38 badanych próbek tuszu w zakresie widzialnym (400–700 nm). Przeprowadzone porównanie widm pozwoliło podzielić próbki na trzy grupy: A, B i C, zawierające odpowiednio 16, 19 i 3 próbki tuszu (Tabela 3). Spośród 703 porównanych wizualnie par 409 było odróżnialnych, stąd moc dyskryminacyjna wynosiła 58,18%. Widma tych tuszów były podobne i trudne do odróżnienia od siebie wzrokowo. Porównanie wizualne jest metodą subiektywną, a ryzyko uzyskania fałszywych wyników bardzo duże. Z tego względu do skutecznego odróżnienia i bardziej obiektywnego odróżnienia badanych próbek zastosowano też techniki typu PCA i HCA. Techniki chemometryczne pozwalają na szybką i obiektywną interpretację danych, a także przejrzyste i obiektywne podejmowanie decyzji. Są również skuteczne w przypadku dużej ilości danych widmowych czy chromatograficznych

### 2.3. Analiza składowych głównych (PCA)

W pracy przeprowadzono PCA całości danych widmowych w celu rozróżnienia tych tuszów z długopisów żelowych, które okazały się podobne po analizie wizualnej. W wyniku PCA generuje się siedem głównych składowych, ale do ustalenia zmienności używa się tylko tych o wartości własnej powyżej 1. Tym samym do wizualizacji rozkładu niebieskich tuszów z długopisów żelowych i wykrycia klasteryzacji pomiędzy próbkami wybrano i wykorzystano tylko dwie pierwsze główne składowe (PC1 i PC2). Te dwie główne składowe odpowiadały za 99% skumulowanej zmienności danych, przy czym PC1 odpowiadała za 87% zmienności, a PC2 za 12%. Na rycinie 2 przedstawiono wykresy rozrzutu danych dla PC1 i PC2. Metoda PCA umożliwiła wizualizację klasteryzacji próbek tuszu z długopisów żelowych względem marek. Zaobserwowano, że próbki tej samej marki skupiały się razem. Sporządzono wykresy ładunków między wartością regresji tych składowych głównych a długością fali, żeby ustalić, dlaczego za maksymalną zmienność odpowiadały właśnie PC1 i PC2. Wykresy dla tych dwóch składowych przedstawia rycina 3. Na wykresach można wydzielić trzy regiony przypadające na zakresy długości fal 401–592 nm, 593–650 nm oraz 651–700 nm. W pierwszym regionie PC1 wykazała dodatnią korelację, PC2 – ujemną; w drugim regionie zarówno PC1, jak i PC2 wykazały dodatnią korelację; w trzecim regionie PC1 ponownie wykazała dodatnią korelację, a PC2 – ujemną. Obie składowe główne dostarczają maksimum informacji o zbiorze danych oraz odzwierciedlają położenie pików kluczowych składników chemicznych zawartych w barwnikach tuszu w danym zakresie długości fal.

### 2.4. Liniowa analiza dyskryminacyjna (LDA)

Uzyskane 38 widm tuszu z niebieskich długopisów żelowych poddano LDA na podstawie pierwszych dwóch głównych składowych (PC1 i PC2) uzyskanych metodą PCA. Te dwie główne składowe wybrano, ponieważ odpowiadały za największą część zmienności w uzyskanym zbiorze danych. W tabeli 4 przedstawiono współczynniki predykcji dla wszystkich 38 próbek długopisów żelowych. Wygenerowany model pozwolił na osiągnięcie 100% poprawności przewidywań, tj. ani jedna próbka nie została nieprawidłowo zidentyfikowana. Rycina 4 przedstawia wykres LDA dla 38 badanych próbek tuszu. Można zauważyć, że próbki marek Anchor, Cello, Elkos, Flair, Hauser, Totem i Win znajdują się daleko od innych. Marki Elkos i Hauser, choć leżą blisko siebie, są wyraźnie oddzielone. Co więcej, wszystkie przewidywane próbki całkowicie pokrywały się z próbkami rzeczywistymi. Wygenerowany model do

odróżniania i przewidywania niebieskich tuszów z długopisów żelowych okazał się bardzo istotny.

### 3. Podsumowanie

W opisywanym tutaj badaniu zastosowano spektroskopię w zakresie widzialnym w połączeniu z technikami chemometrycznymi, takimi jak PCA i LDA, w celu rozróżnienia 38 próbek niebieskiego tuszu w długopisach żelowych zakupionych w lokalnych sklepach w okręgu Gurgaon stanu Haryana w Indiach. Porównanie wzrokowe widm tuszu w zakresie światła widzialnego to metoda szybka i prosta. Interpretacja wyników zależy jednak od wiedzy i doświadczenia kryminalistyki analizującego dane dokumenty i jest z natury subiektywna. W odróżnieniu od porównania wzrokowego techniki chemometryczne pozwalają na uzyskanie bardziej obiektywnych i wartościowych wyników. Moc dyskryminacyjna porównania wzrokowego, PCA i LDA wynosi odpowiednio 58,18%, 100% i 100%. Przeprowadzono walidację modelu PCA, uzyskując dokładność, precyzję, czułość i specyficzność na poziomie 100%. Za pomocą zarówno PCA, jak i LDA, rozróżniono badane długopisy według marki ze stuprocentową poprawnością. Wynik ten przemawia za potencjalną użytecznością technik chemometrycznych do obiektywnej interpretacji danych. Prowadzi to do wniosku, że za pomocą spektroskopii w zakresie widzialnym w połączeniu z technikami chemometrycznymi można skutecznie odróżnić niebieskie tusze pochodzące z długopisów żelowych. W pracy przedstawiono ważne podejście do analizy tych tuszów; które może się okazać przydatne do badań kryminalistycznych dokumentów. Należy jednak zauważyć, że niniejszy artykuł jedynie zarysował temat tego aspektu analizy tuszu w długopisach żelowych, stanowiąc wstęp do dalszych prac. Powstaje zatem potrzeba przeprowadzenia podobnych badań na dużej liczbie długopisów żelowych pozyskanych z różnorodnych źródeł i od różnorodnych producentów.