

การประยุกต์ใช้เทคนิคพื้นผิวขยายสัญญาณรามานด้วยคอลลอยด์
ของอนุภาคนาโนเงินสำหรับจำแนกหมึกปากกา
ในงานตรวจพิสูจน์เอกสารทางนิติวิทยาศาสตร์

APPLICATION OF SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING
BASED ON COLLOIDAL SILVER NANOPARTICLES FOR PEN INKS
CLASSIFICATION IN FORENSIC DOCUMENT EXAMINATION

อภิญญา เกตุก้อน^{1,2} เขมฤทัย งามะพัฒน์^{1,2*} ศิริพร จันทพันธ์³ และ นพดล นันทวงศ์⁴

¹ห้องปฏิบัติการสังเคราะห์และการใช้ประโยชน์จากเคมีสีเขียว ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี บางมด กรุงเทพฯ 10140

²กลุ่มวิจัยวิทยาศาสตร์ประยุกต์และวิศวกรรมศาสตร์เพื่อคำตอบของสังคม คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี บางมด กรุงเทพฯ 10140

³กลุ่มงานตรวจเอกสาร กองพิสูจน์หลักฐานกลาง สำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจ

สำนักงานตำรวจแห่งชาติ วังใหม่ กรุงเทพฯ 10330

⁴กลุ่มวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ปทุมธานี 12120

Apinya Ketkong^{1,2} Kheamrutai Thamaphat^{1,2*} Siriphon Chandhakant³
and Noppadon Nuntawong⁴

¹Green Synthesis and Application Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Bangkok 10140

²Applied Science and Engineering for Social Solution, Faculty of Science,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Bangkok 10140

³Questioned Document Subdivision, Central Police Forensic Science Division, Office of Police Forensic Science,
Royal Thai Police, Wangmai, Bangkok 10330

⁴Optical Thin-Film Technology Research Laboratory, National Electronics and Computer Technology,
Patumthani 12120

*E-mail: s903607@yahoo.com

Received: 2018-07-20

Revised: 2018-08-23

Accepted: 2018-09-24

บทคัดย่อ

เอกสารที่ถูกปลอมแปลงจากแหล่งต้องสงสัย เป็นหลักฐานชิ้นสำคัญที่มีความเกี่ยวข้องกับหลายคดี จากรายงานสถิติคดีศาลยุติธรรมที่วราขอาณัติประจำปี 2558 พบว่าความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงเอกสารมีมากที่สุดถึง 95% ของความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงทั้งหมด และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในทุกปี โดยการแก้ไขเปลี่ยนแปลงเอกสารด้วยหมึกปากกาจะถูกพบได้มากที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเสนอวิธีการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาถูกลิ้นโดยใช้เทคนิคพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (surface-enhanced Raman scattering หรือ SERS) ด้วยอนุภาคนาโนโลหะ โดยทำการสังเคราะห์คอลลอยด์ของอนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) ด้วยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและหาเงื่อนไขในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานตรวจพิสูจน์เอกสาร พบว่าคอลลอยด์ของ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 37 ± 1 nm สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการจำแนกและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาถูกลิ้นโดยใช้เทคนิค SERS ด้วยเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 532 nm ได้ดีที่สุด เทคนิคที่นำเสนอในงานวิจัยนี้เหมาะสำหรับการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถใช้งานได้สะดวก รวดเร็ว และไม่จำเป็นต้องทำลายเอกสารเพื่อสกัดหมึกออกมาตรวจสอบ

คำสำคัญ: การตรวจพิสูจน์หมึกปากกา อนุภาคนาโนเงิน พื้นผิวขยายสัญญาณรามาน นิติวิทยาศาสตร์ รามานสเปกโทรสโกปี

ABSTRACT

Questioned documents are documents from suspicious source or authenticity, that may involve not only in forgery cases but also in homicides, burglaries, robberies and other crimes. In 2015, the Court of Justice in Thailand reported that 95% of counterfeited offences were document cases, especially written document, that trend to increase in number of cases every year. Therefore, an alternative scientific method to characterize ballpoint pen ink on written document employing colloidal surface-enhanced Raman scattering (SERS) effect was developed in this work. The colloidal silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized using green method and effects of several parameters on colloidal formation and SERS effectiveness were investigated. The results showed that the AgNPs with an average diameter of 37 ± 1 nm can be used as SERS material for in situ analysis of ballpoint pen inks on document. The strongest Raman fingerprints of pen inks were achieved by characterization using

Raman spectrometer with a laser wavelength of 532 nm. The results showed that reported AgNPs colloid could be a powerful SERS nano-amplifier for water-gel based inks analysis. Furthermore, it is a convenient, rapid, and non-destructive method for forensic analysis of written pens on questioned document.

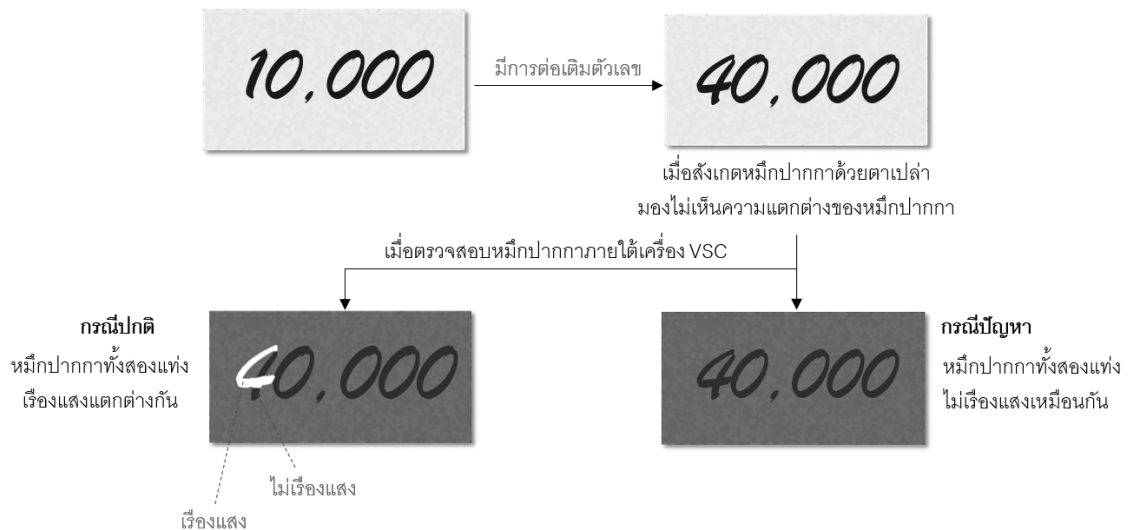
Keywords: Inks analysis, Silver nanoparticles, Surface-Enhance Raman Scattering, Forensic science, Raman spectroscopy

บทนำ

เอกสารที่ถูกปลอมแปลงจากแหล่งต้องสงสัยเป็นหลักฐานชั้นสำคัญที่มีความเกี่ยวข้องกับหลายคดีความ เช่น คดีปลอมแปลงเอกสารสิทธิ เอกสารราชการ เอกสารแสดงถึงฐานะบุคคล เงินตรา และดวงตราแผ่นดิน จากรายงานสถิติล่าสุดเกี่ยวกับคดีศาลยุติธรรมทั่วราชอาณาจักร ประจำปี พ.ศ. 2558 โดยกลุ่มระบบข้อมูลและสถิติ สำนักงานแผนงานและงบประมาณ สำนักงานศาลยุติธรรม พบว่าคดีอาญาที่เกี่ยวข้องกับความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ 1) การปลอมแปลงเงินตรา 2) การปลอมแปลงดวงตรา แสตมป์ และตั๋ว และ 3) การปลอมแปลงเอกสาร ซึ่งความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงเอกสารมีมากที่สุดถึง 95% ของความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงในคดีอาญาทั้งหมด และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี โดยเอกสารสำคัญที่มักถูกปลอมแปลงขึ้นและเป็นคดี ได้แก่ เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการเงินของธนาคาร โฉนดที่ดิน หนังสือเดินทาง หนังสือพินัยกรรม และใบสูติบัตร เป็นต้น (Office of Planning and Budget, Courts of Justice, 2015) ทั้งนี้การตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารของกลุ่มงานตรวจเอกสาร กองพิสูจน์หลักฐานกลาง สำนักงานตำรวจแห่งชาติ และสถาบันนิติวิทยาศาสตร์ กระทรวงยุติธรรม แบ่งออกได้เป็น 10 ประเภท ได้แก่ 1) การตรวจลายมือเขียนข้อความและลายมือชื่อ 2) การตรวจร่องรอยการแก้ไข ขูดลบ และลบล้างข้อความเดิม 3) การตรวจข้อความเดิมที่มีการป้ายทับด้วยหมึกหรือน้ำยาลบคำผิด 4) การตรวจหาการต่อเติมและเขียนแทรก 5) การตรวจร่องรอยอื่น ๆ บนเอกสาร เช่น รอยกดบนกระดาษรองเขียน รอยฉีกขาด และรอยการถูกไฟไหม้ 6) การตรวจลำดับการเขียนข้อความก่อน-หลัง 7) การตรวจลักษณะตัวอักษรพิมพ์ติดบนเอกสารและเครื่องพิมพ์จำนวนเงินบนเช็ค 8) การตรวจลักษณะเอกสารที่ผลิตขึ้นจากกระบวนการพิมพ์ต่าง ๆ 9) การตรวจรอยตราประทับบนเอกสาร และ 10) การตรวจโดยการเปรียบเทียบชนิดของหมึกและชนิดของเอกสาร (Chamsuwanwong, 2009) ซึ่งการตรวจเปรียบเทียบชนิดของหมึกและชนิดของเอกสารเป็นกรณีที่ถูกพบมากที่สุด โดยเกี่ยวข้องกับการแก้ไขเปลี่ยนแปลงเอกสารด้วยหมึกและชนิดของเอกสาร เช่น การปลอมแปลงแคชเชียร์เช็คและการปลอมแปลงพาสปอร์ต ซึ่งจำเป็น

ต้องทำการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารจากชนิดของหมึกพิมพ์ หมึกปากกา หรือชนิดของเอกสาร

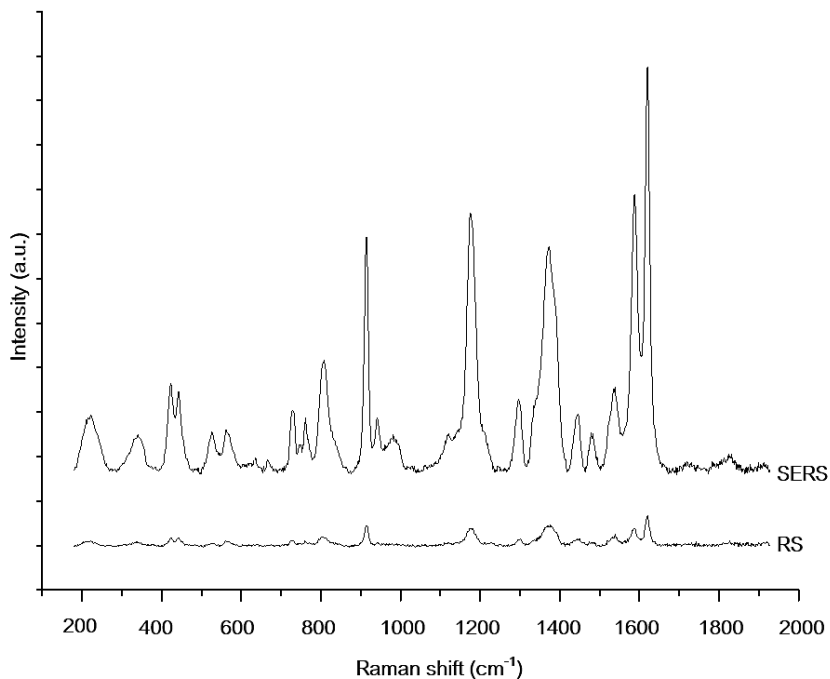
หมึกปากกาเป็นของเหลวที่มีองค์ประกอบหลักอยู่ 4 ส่วน ได้แก่ 1) สารตัวนำ (vehicle) หรือตัวทำละลาย (solvent) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีอยู่ในหมึกปากกาประมาณ 50% ของส่วนประกอบทั้งหมด 2) สารสี (colorant) แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ผงสี (pigment) ที่เป็นทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ และสีย้อม (dye) ที่มีเพียงสารประกอบอินทรีย์เท่านั้น โดยในหมึกปากกาจะประกอบด้วยสารสีประมาณ 25% ของส่วนประกอบทั้งหมด 3) เรซิน (resin) ให้เติมเข้าในน้ำหมึกเพื่อปรับความหนืดของน้ำหมึก โดยในหมึกปากกาจะมีเรซินอยู่ประมาณ 20% ของส่วนประกอบทั้งหมด และ 4) สารเติมแต่ง (additive) ที่เติมลงในน้ำหมึกเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำหมึกให้เหมาะกับการใช้งานแต่ละประเภท บางครั้งเติมเพื่อแก้ไขคุณสมบัติที่บกพร่องของเรซินที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต เช่น สารเร่งแห้ง หรือ สารป้องกันการจับตัวเป็นก้อนของสารสี โดยในหมึกปากกาจะประกอบด้วยสารเติมแต่งประมาณ 5% ของส่วนประกอบทั้งหมด (Phorassamee, 2012) ซึ่งหมึกปากกาแต่ละประเภท และหมึกปากกาที่มีเครื่องหมายการค้าแตกต่างกันก็จะมีองค์ประกอบในน้ำหมึกที่แตกต่างกันไป ดังนั้นในปัจจุบันหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับงานตรวจพิสูจน์เอกสารจึงนิยมใช้การตรวจพิสูจน์เปรียบเทียบชนิดของหมึกด้วยเครื่องตรวจเอกสาร (video spectral comparator หรือ VSC) ที่อาศัยหลักการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่แตกต่างกันขององค์ประกอบในหมึกปากกาแต่ละชนิด อย่างไรก็ตามเครื่อง VSC ทำได้เพียงแค่แสดงให้เห็นความแตกต่างในการตอบสนองต่อแสงระหว่างหมึกปากกาที่ถูกนำมาเปรียบเทียบกันเท่านั้น ไม่สามารถให้ข้อมูลองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาได้ นอกจากนั้นหากมีหมึกปากกาต่างชนิดกันแต่ไม่เรืองแสงเหมือนกันก็ไม่สามารถตรวจเปรียบเทียบชนิดของหมึกปากกาได้ (รูปที่ 1) ทำให้ความน่าเชื่อถือในการวิเคราะห์พยานเอกสารไม่เพียงพอต่อการตัดสินใจ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้เทคนิคอื่นเข้ามาช่วยในการตรวจพิสูจน์เพื่อให้ทราบแหล่งที่มาของเอกสารต้องสงสัย (questioned document)



รูปที่ 1 ตัวอย่างการปลอมแปลงเอกสารโดยการต่อเติมตัวเลขด้วยหมึกปากกา และปัญหาที่พบ

จากการศึกษาพบว่า มีหลายงานวิจัยได้นำเทคนิคต่าง ๆ เช่น โครมาโตกราฟีแบบผิวบาง (thin-layer chromatography) ไมโครอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (micro-Fourier transform infrared spectroscopy) เอกซเรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี (X-ray fluorescence spectroscopy) และ โครมาโตกราฟีเหลวสมรรถนะสูงแบบคู่ไอออน (ion-pairing high performance liquid chromatography) มาประยุกต์ใช้ในการตรวจพิสูจน์หมึกปากกา (Djozan et al., 2008; Wang et al., 2008; Zięba-Palus and Kunicki, 2006) ซึ่งการใช้เทคนิคเหล่านี้จำเป็นต้องมีการสกัดหมึกปากกาออกจากเอกสารเพื่อตรวจพิสูจน์ ถือเป็นการทำลายสภาพเอกสาร จึงมีการนำเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy หรือ RS) ที่สามารถใช้ตรวจพิสูจน์หมึกปากกาบนเอกสารได้โดยตรงและให้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกามาประยุกต์ใช้ โดย RS จะอาศัยหลักการการกระเจิงแสงจากหมู่ฟังก์ชันของพันธะทางเคมีขององค์ประกอบหมึกปากกา กล่าวคือ เมื่อแสงเอกรงค์ (monochromatic light) เคลื่อนที่ผ่านโมเลกุลในสารตัวอย่าง พลังงานของแสงประมาณ 10^{-9} ส่วนจะทำให้โฟตอนเกิดการชนกับโมเลกุลแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) ส่งผลให้โมเลกุลได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และเกิดการกระเจิงแสงที่มีความถี่ต่าง ๆ เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ซึ่งความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมาจะเปลี่ยนแปลงไปจากความถี่ของแสงที่ใช้ในการกระตุ้น (frequency shift หรือ Raman shift) โดยแต่ละโมเลกุลจะดูดกลืนพลังงานเพื่อใช้ในการสั่นหรือบิดงอของพันธะเคมีแตกต่างกันเป็นไปตามลักษณะเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ส่งผลให้ได้ค่า Raman

shift ที่แตกต่างกัน นำไปสู่การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่างได้ (Amornsit et al., 2009; Braz et al., 2013) อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิค RS สำหรับตรวจพิสูจน์หมีปากกาก็ยังมีข้อเสียอยู่ คือ มีความไวต่ำเนื่องจากโดยธรรมชาติจะพบการกระเจิงแบบรามานน้อย สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จากหมีปากกาหรือกระดาษรบกวนสัญญาณรามานขององค์ประกอบทางเคมีของหมีปากกาที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ และประเด็นสำคัญ คือ องค์ประกอบของหมีปากกาที่พบบนเอกสารมีอยู่ในปริมาณน้อย (trace compound) จึงอาจทำให้ไม่สามารถตรวจพบสัญญาณรามานหรือหากตรวจพบได้ก็อาจมีสัญญาณที่ต่ำมาก (Braz et al., 2013; Raza and Saha, 2013) ดังนั้นการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (surface-enhanced Raman scattering หรือ SERS) ด้วยการนำพื้นผิวของอนุภาคนาโนโลหะเข้ามาช่วยในการขยายสัญญาณรามานจึงได้รับการคิดค้นและพัฒนาขึ้น (Du et al., 2016; Nuntawong, 2016) ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการเพิ่มภาคตัดขวางของการกระเจิงแบบรามานโดยอาศัยการขยายสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่เป็นผลจากอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของอนุภาคนาโนของโลหะ (localized surface plasmon) ในบริเวณใกล้เคียงกับโมเลกุลของสารตัวอย่าง ทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำอันตรกิริยากับพันธะเคมีของสารตัวอย่างมีปริมาณสูงขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่กระเจิงออกจากโมเลกุลให้ค่าสูงขึ้นตามไปด้วย (Smith and Dent, 2005) จึงสามารถสังเกตเห็นสัญญาณรามานได้อย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ตัวอย่างสัญญาณรามานของปากกา BIC รุ่น BU3 + X-Fine
พบว่าความเข้มของสัญญาณรามานสูงขึ้นเมื่อใช้เทคนิค SERS

จากการศึกษาพบว่ารูปแบบของ SERS ที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในงานตรวจพิสูจน์หมึกปากกาบนเอกสารมีอยู่ 2 รูปแบบ คือ รูปแบบแผ่นรองรับสำหรับขยายสัญญาณรามาน (SERS-substrate) และรูปแบบของคอลลอยด์สำหรับขยายสัญญาณรามาน (colloidal SERS) ซึ่ง SERS-substrate จะมีวัสดุนาโนโลหะที่ใช้กระบวนการเคลือบแบบตกตะกอนของไอสารด้วยวิธีการทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition หรือ PVD) บนแผ่นรองรับ (Wang et al., 2008) แม้ว่า SERS - substrate จะสามารถขยายสัญญาณรามานได้ดี แต่มีข้อเสีย คือ มีความยุ่งยากในการสร้าง มีราคาแพง และเมื่อนำไปใช้งานในการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาบนเอกสารจำเป็นต้องมีการตัดบางส่วนของหมึกปากกาออกมาจากเอกสารเพื่อสกัดหมึก แล้วจึงนำไปหยดลงบน SERS-substrate และทิ้งไว้ให้แห้งก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค RS จึงถือเป็นการทำลายสภาพวัตถุพยานเอกสาร ในขณะที่ colloidal SERS เตรียมขึ้นโดยใช้กระบวนการที่ง่ายกว่าและมีราคาถูกกว่า SERS-substrate แต่ก็ยังคงต้องใช้วิธีการสกัดหมึกปากกาออกมาจากเอกสาร (Geiman et al., 2009) ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาอนุภาคนาโนโลหะในรูปของคอลลอยด์สำหรับขยายสัญญาณรามาน (colloidal SERS) เพื่อใช้ในงานตรวจพิสูจน์หมึกปากกาบนเอกสาร โดยที่ colloidal SERS นี้สามารถนำไปหยดลงบนหมึกปากกาบนวัตถุพยานประเภทเอกสารได้โดยตรงโดยไม่ทำลายหมึก (ตัวอักษรที่อ่านได้ยังคงลักษณะเดิม) และไม่จำเป็นต้องทำลายสภาพเอกสารเพื่อสกัดหมึกออกมามารวบรวม นอกจากนั้นยังสามารถขยายสัญญาณรามานได้มากกว่า 10 เท่าของสัญญาณรบกวน (Lázaro et al., 2008) โดยนำอนุภาคนาโนเงิน (silver nanoparticles หรือ AgNPs) มาช่วยในการขยายสัญญาณรามาน เนื่องจาก AgNPs จะดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (100 - 400 nm) ในขณะที่ทองและทองแดงจะดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (400 - 700 nm) ทำให้เมื่อแสงเลเซอร์มาทำอันตรกิริยากับ AgNPs จะเกิดการกระเจิงแสงที่มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูง ส่งผลให้ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (enhancement factor หรือ EF) มีค่ามากกว่าการใช้อนุภาคนาโนโลหะอีกสองชนิด (Du et al., 2016; Otto et al., 1992; Pfeiffer et al., 2014) โดยผู้วิจัยจะสังเคราะห์คอลลอยด์ของอนุภาคนาโนเงินขึ้นโดยใช้วิธีเคมีสีเขียว (green chemistry) ซึ่งยึดหลักของ Paul Anastas และ John C. Warner คือ ออกแบบกระบวนการสังเคราะห์ให้ได้ผลผลิตมากที่สุด เลือกใช้กระบวนการที่ปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ออกแบบและเลือกใช้กระบวนการที่ใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด และไม่สร้างของเสีย (Li and Trost, 2008)

วิธีการ

การทดลองในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ตอน คือ 1) การสังเคราะห์ด้วยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (green synthesis) และการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและสมบัติทางกายภาพของคอลลอยด์ของ AgNPs สำหรับใช้เป็น colloidal SERS และ 2) การตรวจเปรียบเทียบ

หมึกปากกาโดยอาศัย colloidal SERS ที่พัฒนาขึ้น โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การสังเคราะห์ colloidal SERS ด้วยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

สารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ colloidal SERS ประกอบด้วย สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate หรือ AgNO_3) สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้น สารจากธรรมชาติสำหรับใช้เป็นตัวรีดิวซ์ (natural reducing agent) และสารละลายสำหรับควบคุมขนาด จำนวน และการเกาะกลุ่มกันของ AgNPs (additive solution) ส่งผลให้ colloidal SERS มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วยเทคนิค SERS ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์ colloidal SERS เริ่มจากผสมสารละลาย AgNO_3 กับ natural reducing agent ในอัตราส่วน 1:2 โดยใช้เครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer) จากนั้นจึงเติม additive solution ลงไป แล้วนำสารผสมมาเร่งปฏิกิริยาในเครื่องไมโครเวฟ 800 W เป็นเวลา 3 นาที ซึ่งจะได้คอลลอยด์ของ AgNPs ที่ทำหน้าที่เป็น colloidal SERS โดยในการทดลองจะวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง ขนาดและรูปร่าง โครงสร้างผลึก และเกาะกลุ่มของอนุภาคเดี่ยวของ AgNPs ด้วยเครื่องยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Avantes, Avaspec-EDU) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (JEOL, JEM-2100) เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Rigaku, TTRAX III) และเครื่องวัดค่าศักย์ซีตา (Zeta potential) หรือเรียกว่าเครื่อง Zetasizer nano (Malvern, ZS) ตามลำดับ

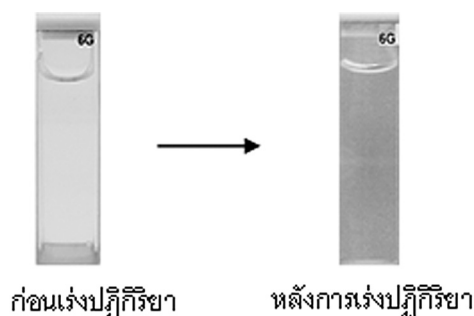
2. การตรวจเปรียบเทียบหมึกปากกาโดยอาศัยเทคนิค SERS

จากข้อมูลทางสถิติพบว่าการปลอมแปลงเอกสารด้วยปากกาลูกลื่น (ballpoint pen) สิ้นน้ำเงินมากที่สุดถึง 80% ของพยานหลักฐานทั้งหมด (Andrasko, 2001) และจากปัญหาของการใช้เครื่อง VSC ตรวจเปรียบเทียบหมึกปากกาที่อาศัยการตอบสนองของน้ำหมึกต่อแสง ดังนั้นในการทดลองตรวจวัดสัญญาณรามานของหมึกปากกาโดยใช้ colloidal SERS ที่พัฒนาขึ้น จึงเลือกตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างหมึกปากกาลูกลื่นสีน้ำเงินที่ไม่เรืองแสงเท่านั้น โดยทำการสุ่มเก็บตัวอย่างปากกาลูกลื่นสีน้ำเงินประเภทที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (water-gel based ink) ทั้งหมดที่วางจำหน่ายในร้านเครื่องเขียนชั้นนำ จำนวน 24 ด้าม แล้วใช้ปากกาแต่ละด้ามลากเส้นตรงยาว 1 cm บนกระดาษถ่ายเอกสาร 80 แกรม ขนาด A4 (Quality) โดยใช้อุปกรณ์เขียนแบบทางวิศวกรรมช่วยในการควบคุมน้ำหนักการขีดเส้นหมึกลงบนกระดาษ หลังจากนั้นจึงนำ colloidal SERS ที่พัฒนาขึ้นมาทดสอบการขยายสัญญาณรามานของหมึกปากกาบนเอกสารจำลอง โดยหยด colloidal SERS ปริมาตร 2 ปริมาตร 2 μl ลงบนเส้นขีดของหมึกปากกาแต่ละเส้น แล้วนำไปตรวจวัดสัญญาณรามานของหมึกปากกาด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Renishaw, inVia) โดยใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 532 nm ที่กำลังขยาย 5x เป็นเวลา 10 s และมีจำนวนรอบในการวัดเฉลี่ยจำนวน 1 ครั้ง เปรียบเทียบกับการตรวจวัดสัญญาณรามานของหมึกปากกาเมื่อไม่ได้หยด colloidal SERS หลังจากนั้นจึงนำรามานสเปกตรัมที่ได้ไปวิเคราะห์ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน องค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกา และจำแนกหมึกปากกา

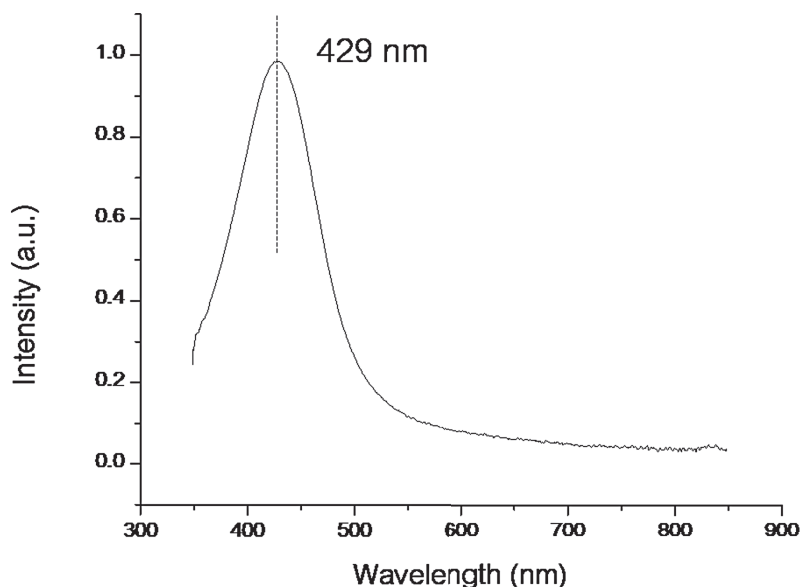
ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ผลการสังเคราะห์ colloidal SERS ด้วยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

ในการสังเคราะห์คอลลอยด์ของ AgNPs สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็น colloidal SERS ในงานตรวจพิสูจน์เอกสาร ด้วยวิธีการสังเคราะห์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าคอลลอยด์ของ AgNPs ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส ดังแสดงในรูปที่ 3 มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น ($\lambda_{\max}$) ประมาณ 429 nm ดังแสดงในรูปที่ 4 เนื่องจากปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอน (surface plasmon resonance หรือ SPR) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์เชิงแสงที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวของอนุภาคนาโนของโลหะมีตระกูล (noble metal) เช่น เงินทองคำ และทองแดง เกิดจากอันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของอนุภาคในระดับนาโนเมตรที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า กล่าวคือ เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกตกกระทบบนอนุภาคนาโนของโลหะ อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในแถบการนำไฟฟ้าจะเกิดการสั่นกลับไป - กลับมา (oscillation) ในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศการไหลไรซ์ของสนามไฟฟ้า ซึ่งความถี่ในการสั่นพ้องนี้จะขึ้นกับชนิดของโลหะ ขนาด รูปทรง สมบัติไดอิเล็กทริกของสารที่อนุภาคนั้นแขวนลอยอยู่ และระยะห่างระหว่างอนุภาค (Phetsahai et al., 2016)

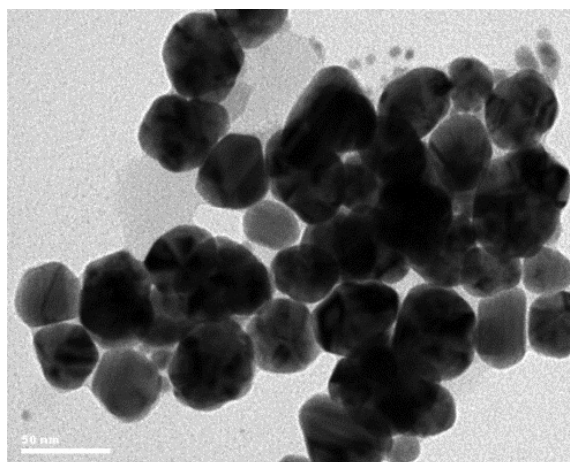


รูปที่ 3 ภาพถ่ายสีของสารละลายก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยา
ด้วยความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ 800 W เป็นเวลา 3 นาที
โดยสารละลายจะเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีเหลืองอ่อน

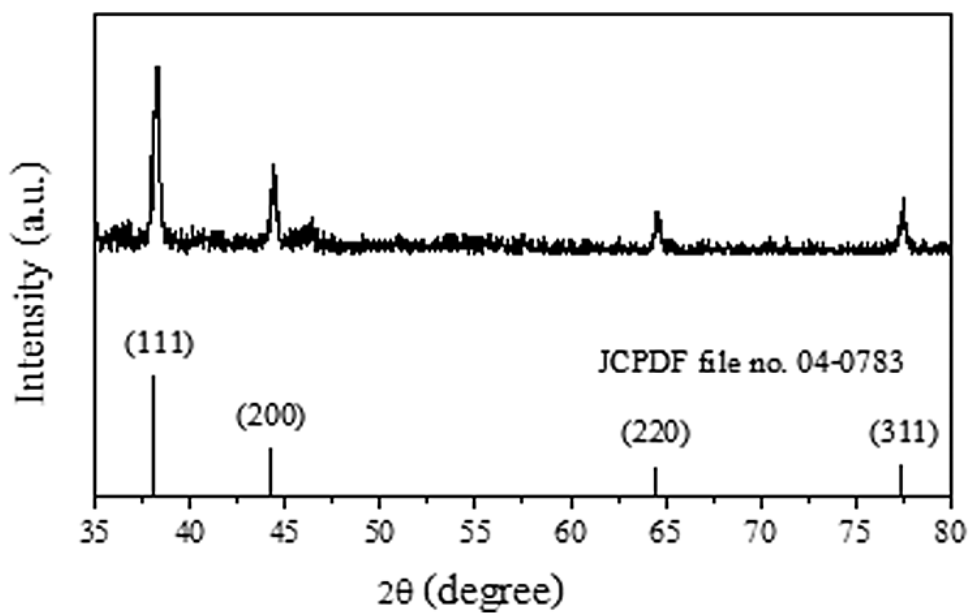


รูปที่ 4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้น
พบพลาสมอนพีก (plasmon peak) ที่ตำแหน่ง 429 nm

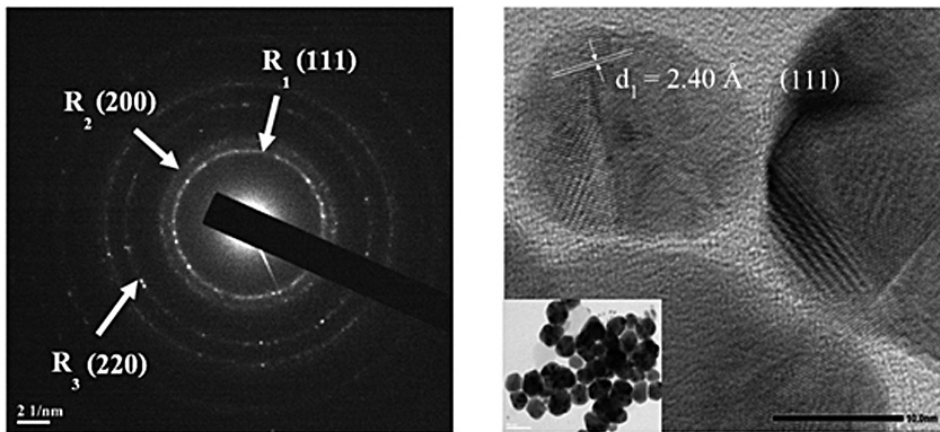
จากปรากฏการณ์ SPR ที่เกิดขึ้นดังกล่าวข้างต้น ซึ่งให้ให้เห็นว่ามี AgNPs เกิดขึ้นในสารละลาย และเมื่อนำคอลลอยด์ของ AgNPs ไปวิเคราะห์ขนาดและรูปร่าง จะได้ภาพถ่ายของ AgNPs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM image) ดังแสดงในรูปที่ 5 จากรูปพบว่า AgNPs มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ย 36.7 ± 1.2 nm และเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของคอลลอยด์ของ AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ดังแสดงในรูปที่ 6 ตรงกับฐานข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 00-004-0783 ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของโลหะเงินที่มีโครงสร้างเป็นแบบ face-center cubic หรือ FCC มีตำแหน่งการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 38° , 44° , 65° และ 78° ซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เนื่องจากระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ สอดคล้องกับภาพวงแหวนที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและภาพถ่ายความละเอียดสูง (high resolution transmission electron microscopy image หรือ HR-TEM image) ดังแสดงในรูปที่ 7 แสดงให้เห็นถึงระยะห่างระหว่างระนาบ (d spacing) มีค่าเท่ากับ 2.317, 2.003 และ 1.405 Å ตรงกับระนาบ (111), (200) และ (220) ของ AgNPs



รูปที่ 5 TEM image ของ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้น



รูปที่ 6 XRD pattern ของ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้น
ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 00-004-0783



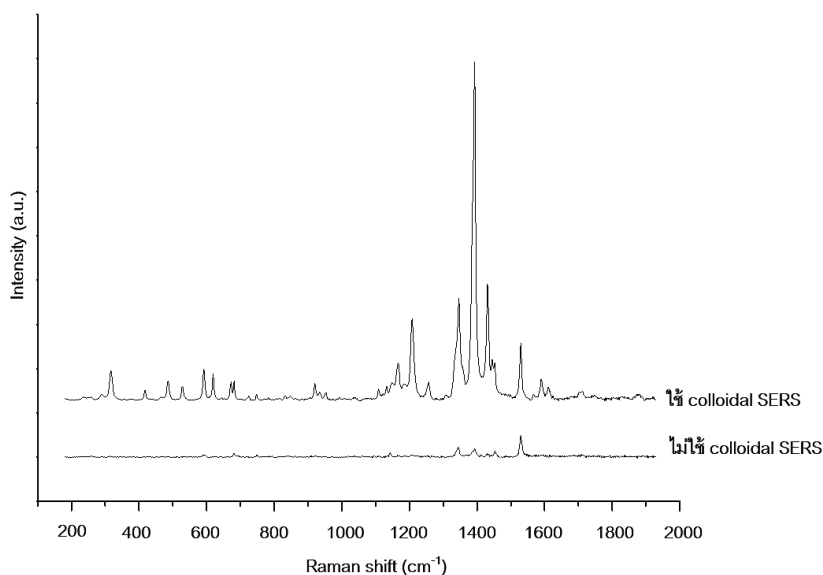
รูปที่ 7 HR-TEM image และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้น

เมื่อทำการวัดค่าศักย์ซีต้าเพื่อดูการเกาะกลุ่มของอนุภาคเดี่ยวในหยดคอลลอยด์ พบว่ามีค่าศักย์ซีต้าเท่ากับ -24.81 mV แสดงให้เห็นว่า AgNPs มีการเกาะกลุ่มกันมาก ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวเป็นบริเวณที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นอย่างหนาแน่น ซึ่งอิเล็กตรอนในบริเวณดังกล่าวจะมีระดับพลังงานในการสั่นสูงกว่าบริเวณอื่น ๆ หรือเกิดการเรโซแนนซ์ (extremely active) ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า hot spots ซึ่งจะให้อาณาเขตที่ที่มีความเข้มสูง (Moskovits, 2005; Smith and Dent, 2005) หลังจากนั้นจึงนำ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นไปศึกษาการขยายสัญญาณรามานเพื่องานตรวจพิสูจน์หมึกปากกาในตอนต่อไป

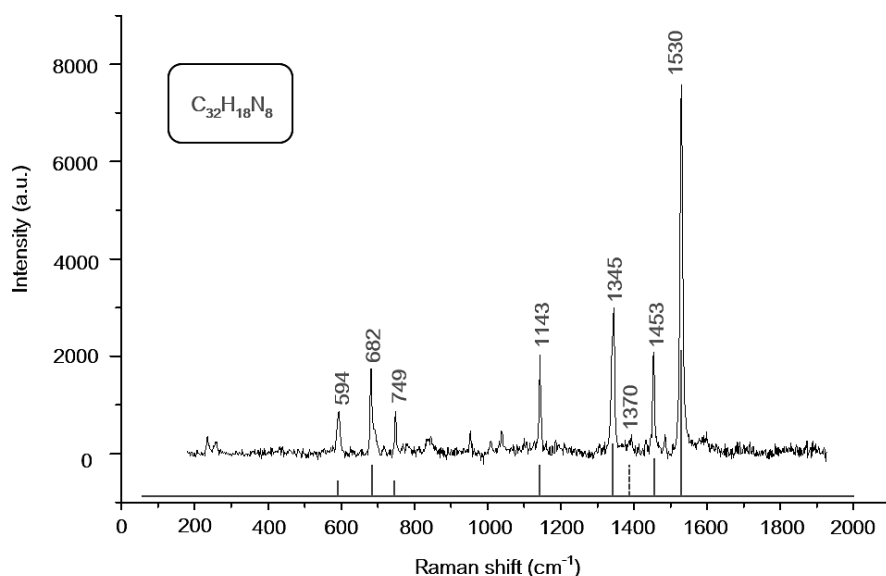
ผลการตรวจเปรียบเทียบหมึกปากกาโดยอาศัยเทคนิค SERS

การทดลองในตอนนี้ได้นำคอลลอยด์ของ AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นจากตอนที่ 1 มาประยุกต์ใช้เป็น colloidal SERS เพื่อทดสอบการขยายสัญญาณรามานของหมึกปากกา ลูกกลิ้งสีน้ำเงินประเภท water-gel based ink ที่ไม่เรืองแสงภายใต้เครื่อง VSC จำนวน 24 ด้าม โดยหยด colloidal SERS ปริมาตร $2 \mu\text{l}$ ลงบนเส้นขีดของหมึกปากกาแต่ละเส้นที่อยู่บนเอกสารจำลอง แล้วนำไปตรวจวัดสัญญาณรามานของน้ำหมึกโดยใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 532 nm ผลการทดลองพบว่าเมื่อตรวจวัดสัญญาณรามานของหมึกปากกาประเภท water-gel based ink ด้วยเทคนิค RS จะได้สัญญาณรามานที่มีความเข้มต่ำ ทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นพีคในบางตำแหน่งของ Raman shift ได้อย่างชัดเจน จึงยากในการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาเพราะผู้ตรวจพิสูจน์ต้องพิจารณาว่าสัญญาณที่พบเป็นสัญญาณรบกวนหรือสัญญาณขององค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกา แต่เมื่อมีการใช้ colloidal SERS เข้ามาช่วยในการขยายสัญญาณรามานเหล่านี้ให้มีความเข้มสูงกว่าสัญญาณรบกวน ผลการทดลองพบว่า colloidal SERS สามารถขยายสัญญาณรามานของหมึกปากกาให้มีความเข้มสูงขึ้นมากกว่า 10 เท่าของสัญญาณรบกวน

ทำให้ผู้ตรวจพิสูจน์สามารถนำข้อมูลไปใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาได้ง่ายและชัดเจนมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 8

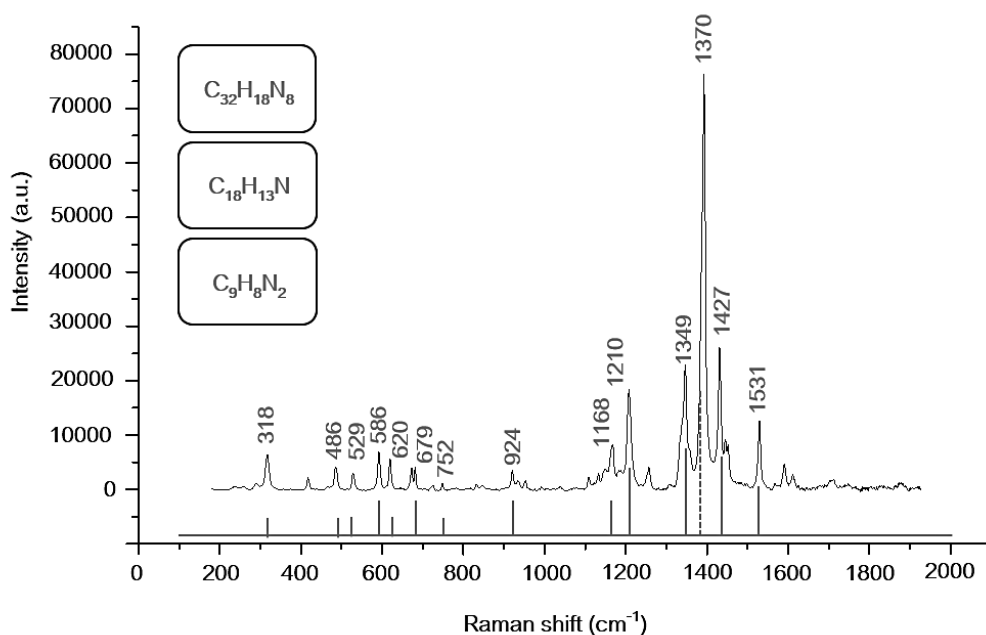


รูปที่ 8 ตัวอย่างผลการเปรียบเทียบรามานสเปกตรัมของหมึกปากกา Linc รุ่น Power Flow สีน้ำเงินประเภท water-gel based ink เมื่อใช้และไม่ใช้ colloidal SERS



รูปที่ 9 รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 1 ที่มี Circuit Foil ($C_{32}H_{18}N_8$)
ทำหน้าที่เป็นสารให้สีน้ำเงิน

ทั้งนี้จากการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของหมึกปากกาประเภท water - gel based ink จำนวน 24 ด้าม สามารถแบ่งแยกหมึกปากกาออกได้เป็น 4 กลุ่ม โดยน้ำหมึกแต่ละกลุ่มจะมีสารสีประเภทเดียวกันเป็นองค์ประกอบ โดยรามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 1 ดังแสดงในรูปที่ 9 จะปรากฏสัญญาณ ณ ตำแหน่ง Raman shift เท่ากับ 594, 682, 749, 1,143, 1,345, 1,370, 1,453 และ 1,530 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Circuit Foil (J60884/S00175) หรือ copper phthalocyanine ที่ทำหน้าที่เป็นสารให้สีน้ำเงิน นอกจากนี้ Raman shift ที่ตำแหน่ง 1,370 cm^{-1} ยังตรงกับตำแหน่งของรามานสเปกตรัมของเซลลูโลส (เส้นประ) ของกระดาษ (Amornsith, 2009)

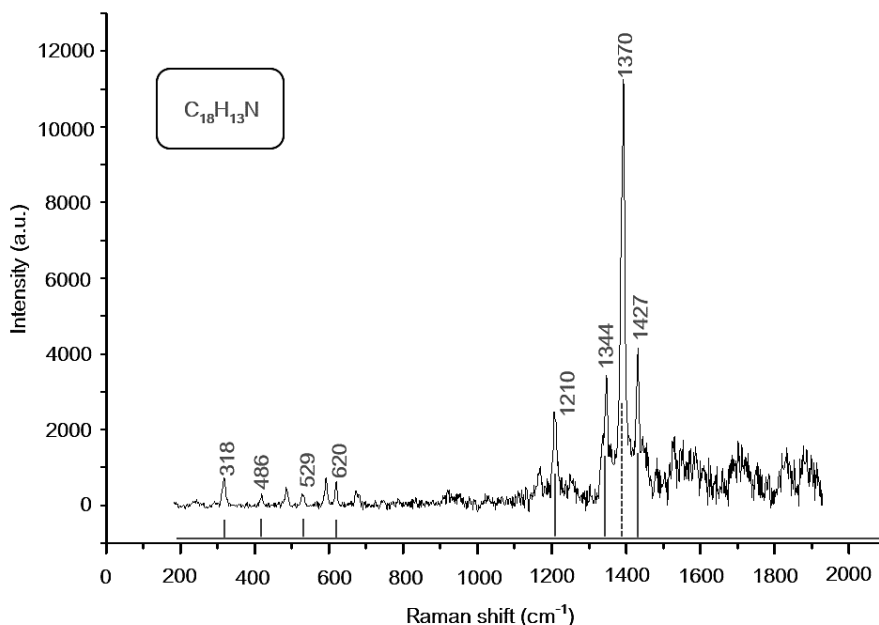


รูปที่ 10 รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 2 ที่มี Circuit Foil ($\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$), Chrysenamine ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}$) และ Quinolylamine ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$) ทำหน้าที่เป็นสารให้สีน้ำเงิน

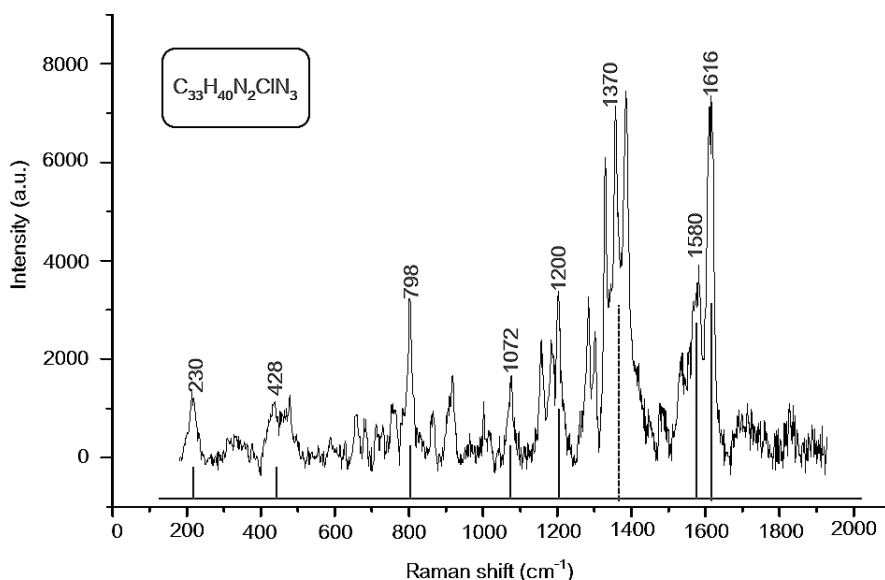
สำหรับรามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 2 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 10 จะปรากฏสัญญาณรามานตำแหน่งเดียวกับกลุ่มที่ 1 ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Circuit Foil และปรากฏรามานสเปกตรัม ณ ตำแหน่ง Raman shift เท่ากับ 318, 486, 529, 620 และ 1,210 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Chrysenamine (J12129/RDM7683) และ Quinolylamine (J04841/RDM81116) ที่ทำหน้าที่เป็นสารให้สีในหมึกปากกาสีน้ำเงิน

สำหรับรามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 3 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 11 จะปรากฏรามานสเปกตรัมของ Chrysenamine เพียงตัวเดียว และกลุ่มสุดท้าย คือ กลุ่มที่ 4 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 12 รามานสเปกตรัมของหมึกปากกาในกลุ่มนี้ จะปรากฏรามานสเปกตรัม ณ ตำแหน่ง Raman shift

เท่ากับ 230, 428, 798, 1,072, 1,200, 1,580 และ 1,616 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Victoria Pure Blue BO dye (Ho, 2016) ที่ทำหน้าที่เป็นสารให้สีในหมึกปากกาสีน้ำเงิน



รูปที่ 11 รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 3 ที่มี Chrysenamine ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}$)
ทำหน้าที่เป็นสารให้สีน้ำเงิน



รูปที่ 12 รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 4 ที่มี Victoria Pure Blue BO dye ($\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{ClN}_3$)
ทำหน้าที่เป็นสารให้สีน้ำเงิน

จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นได้ว่าเมื่อทำการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาที่ไม่เรืองแสงภายใต้เครื่อง VSC ด้วยการใช้ colloidal SERS พบว่าสามารถแยกแยะความแตกต่างระหว่างหมึกปากกาประเภท water-gel based ink ได้จากรามานสเปกตรัมของสารให้สีเป็นหลัก ทำให้ผู้ตรวจพิสูจน์สามารถวิเคราะห์ข้อมูล หรือแยกแยะความแตกต่างระหว่างหมึกปากกาเหล่านั้นได้โดยจะทำให้ได้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกา สามารถนำข้อมูลไปใช้ในการจำแนกโมเลกุลองค์ประกอบและสีของหมึกปากกา และประเภทของตัวทำละลายที่จะบ่งบอกถึงชนิดของหัวปากกา เช่น ปากกาลูกลื่น ปากกาหมึกซึม และปากกาโรลเลอร์บอล นอกจากนั้นยังสามารถนำข้อมูลมาเปรียบเทียบกันเพื่อบอกว่าหมึกปากกามาจากปากกาด้ามเดียวกันหรือไม่

สรุป

ปัจจุบันกลุ่มงานตรวจเอกสารจะตรวจพิสูจน์ลักษณะเฉพาะตัวของหมึกปากกาบนเอกสารต้องสงสัยโดยใช้เครื่อง VSC ประกอบกับประสบการณ์และความชำนาญของผู้ตรวจพิสูจน์ ซึ่งมักพบปัญหากรณีที่หมึกปากกาต่างชนิดกันแต่ตอบสนองต่อแสงเหมือนกัน ทำให้ผู้ตรวจพิสูจน์ไม่สามารถมองเห็นความแตกต่างระหว่างหมึกปากกาเดิมและหมึกปากกาที่ถูกต่อเติมลงบนตัวอักษรได้ นอกจากนี้เครื่อง VSC ยังไม่สามารถให้ข้อมูลองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาได้ ทำให้ความน่าเชื่อถือในการวิเคราะห์พยานเอกสารไม่เพียงพอต่อการตัดสินใจคดี colloidal SERS ที่นำเสนอในงานวิจัยนี้สามารถช่วยแก้ปัญหาได้ โดยการหยด colloidal SERS (ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีเคมีสีเขียวที่มีลักษณะเฉพาะตัวที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้ทางด้าน SERS) ลงบนหมึกปากกาที่ต้องการตรวจพิสูจน์โดยไม่ต้องทำลายสภาพเอกสารเพื่อสกัดหมึกออกมาตรวจวัดและไม่ต้องทิ้งไว้ให้แห้ง สามารถนำไปต่อตรวจวัดด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ได้ทันที นอกจากนั้น colloidal SERS ยังไม่ทำละลายน้ำหมึกอีกด้วย ซึ่งการหยด colloidal SERS นี้จะช่วยขยายสัญญาณรามานของหมึกปากกาให้สูงขึ้นได้มากกว่า 10 เท่าของสัญญาณรบกวน ทำให้สามารถวิเคราะห์ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาและจำแนกหมึกปากกาได้ เหมาะสำหรับกลุ่มงานตรวจเอกสาร กองพิสูจน์หลักฐานกลาง สำนักงานตำรวจแห่งชาติ และสถาบันนิติวิทยาศาสตร์ กระทรวงยุติธรรม

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และโครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย นอกจากนั้นผู้วิจัยขอขอบคุณ

กลุ่มวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ ขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง Zetasizer nano และขอขอบคุณ กองพิสูจน์หลักฐานกลาง สำนักงานตำรวจแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง VSC

เอกสารอ้างอิง

- Amornsith, M., Petsom, A., Cheawwattana, Y., Siripinyanond, A., Aomapinyan, S. & Sukmuang, U. (2009). **Principles and techniques of instrument analysis**. Bangkok: Chuan-Pim-50. (in Thai)
- Andrasko, J. (2001). HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions. **Journal of Forensic Science**. 46(1), pp. 21–30.
- Braz, A., López-López, M. & García-Ruiz, C. (2013). Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. **Forensic Science International**. 232(1-3), pp. 206-212.
- Chamsuwanwong, A. (2009). **Forensic science 2 for crime investigation**. Bangkok: G.B.P Center. (in Thai)
- Djozan, D., Baheri, T., Karimian, G. & Shahidi, M. (2008). Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis. **Forensic Science International**. 179(2-3), pp. 199-205.
- Du, J., Xu, J., Sun, Z. & Jing, C. (2016). Au nanoparticles grafted on Fe₃O₄ as effective SERS substrates for label-free detection of the 16 EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analytica Chimica Acta**. 915, pp. 81-89.
- Geiman, I., Leona, M. & Lombardi, J.R. (2009). Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks. **Journal of Forensic Science**. 54(4), pp.947-952
- Ho, Y.C., Lee, W.W.Y. & Bell, S.E.J. (2016). **Swellaable SERS-active polymer films for the forensic examination of blue gel inks and their constituent dyes**. The Royal Society of Chemistry.
- Lázaro, J.C., Lima, C.J.d., Moreira, L.M., Silveira, Jr.L., Silveira, N.J.F.d., Villaverde, A.B. & Pacheco, T.T. (2008). Analysis of the alteration in the optical configuration of Raman spectrometer: optimization of signal-to-noise ratio

(SNR) in a specific wavelength range of clinical interest. **Spectroscopy**. 22(6), pp. 467-474.

Li, C.J. & Trost, B.M. (2008). Green chemistry for chemical synthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. 105(36), pp. 13197-13202.

Moskovits, M. (2005). Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**. 36(6-7), pp. 485-496.

Nuntawong, N., Eiamchai, P., Somrang, W., Denchitcharoen, S., Limwichean, S., Hormprathum, M., Patthanasettakul, V., Chaiya, S., Leelapojanaporn, A., Saiseng, S., Pongsethasant, P. & Chindaudom, P. (2016). Detection of methamphetamine/ amphetamine in human urine based on surface-enhanced Raman spectroscopy and acidulation treatments. **Sensor and Actuator B**. 239. pp. 139-146.

Office of Planning and Budget, Courts of Justice (2015). **Annual judicial statistics of Thailand report 2015**. Retrieved March 15, 2017, from http://www.coj.go.th/home/file/Annual_Tha_2558.pdf (in thai)

Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H. & Akemann, W. (1992). Surface-enhanced Raman scattering. **Journal Physics: Condensed Matter**. 4(5), pp. 1143-1212.

Pfeiffer, C., Rehbock, C., Hühn, D., Carrion, C.C., Aberasturi, D., Merk, V., Barcikowski, S. & Parak, W.J. (2014). Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. **Journal of the Royal Society Interface**. 11(96), pp. 1-13.

Phetsahai, A., Thamaphat, K. & Nuntawong, N. (2016). Green synthesis of colloidal silver nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. **Phranakhon Rajabhat Research Journal (Science and Technology)**. 11(1), 116-127. (in thai)

Phorassamee, W. (2012). **Analysis of black ballpoint pen inks using thin layer chromatography and image analysis**. Degree Master of Science Program in Forensic Science, Program of Forensic Science, Graduate School, Silpakorn University.

- Raza, A. & Saha, B. (2013). Silver nanoparticles doped agarose disk: highly sensitive surface enhanced Raman scattering substrate for in situ analysis of ink dyes. **Forensic Science International**. 233(1-3), pp. 21-27.
- Smith, E. & Dent, G. (2005). **Modern Raman spectroscopy - a practical approach**. West Sussex: John Wiley & Sons.
- Wang, X.F., Yu, J., Xie, M.X., Yao, Y.T. & Han, J. (2008). Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. **Forensic Science International**. 180(1), pp. 43-49.
- Zięba-Palus, J. & Kunicki, M. (2006). Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. **Forensic Science International**. 158(2-3), pp. 164-172.
-