

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук
Кафедра: аналитической химии**

Дипломная работа

**ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ ДЛЯ
КРИМИНАЛИСТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЧЕРНИЛ
РУКОПИСНЫХ ТЕКСТОВ**

Протасова Лидия Николаевна

Научные руководители

к.х.н. Кожанова Людмила Алексеевна

к.т.н. Кихтенко Андрей Владимирович

Новосибирск – 2005

Введение	3
Глава I. Литературный обзор	5
1.1. Хроматографические методы.....	5
1.1.1. Бумажная хроматография и электрофорез на бумаге.....	5
1.1.2. Тонкослойная хроматография.....	6
1.1.3. Газовая хроматография.....	10
1.1.4. Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	11
1.2. Другие методы.....	15
1.2.1. Капиллярный электрофорез.....	16
1.2.2. ИК – Фурье спектроскопия.....	17
1.3. Методики установления давности выполнения штрихов.....	17
1.3.1. Методика №1.....	18
1.3.2. Методика №2.....	19
Выводы	21
Глава II. Экспериментальная часть	22
2.1. Оборудование и реактивы.....	22
2.2. Условия хроматографирования.....	23
2.3. Подготовка проб и элюентов.....	23
Глава III. Результаты и обсуждение	24
3.1. Исследование образцов чернил.....	24
3.1.1. Хроматограммы и спектры основных пиков чернил различных цветов.....	24
3.1.2. Идентификация некоторых компонентов.....	27
3.1.2.1. Идентификация кристаллического фиолетового и его производных.....	30
3.1.2.2. Идентификация красителя Виктория голубого.....	31
3.1.2.3. Идентификация растворителя феноксиэтанола.....	32
3.2. Исследование штрихов.....	34
3.2.1. Количество чернил в штрихе.....	34
3.2.2. Процедура подготовки пробы при анализе чернил в штрихе.....	36
3.3. Определение давности выполнения надписей.....	41
Выводы	44
Литература	45

Введение

Уже более сорока лет правительственные структуры и другие юридические и секретные подразделения используют исследование чернил как основной способ определения подлинности сомнительных документов [1].

Записи, выполненные пастами для шариковых ручек, относятся к часто встречающимся объектам судебно-технической экспертизы документов (СТЭД). Необходимость их исследования возникает при выяснении обстоятельств изготовления документа, установлении факта и способа внесения изменений в его содержание, установлении принадлежности частей одному документу, идентификации пишущего прибора (стержня).

Основными задачами исследования штрихов паст для шариковых ручек являются:

- 1) определение давности выполнения записей,
- 2) идентификация пишущего прибора по штрихам.

Для их решения необходимо знание закономерностей формирования признаков, обусловленных процессом изготовления пасты, временными изменениями в составе и свойствах пасты с момента нанесения штриха, изменениями в составе и свойствах пасты, вызванными агрессивным воздействием окружающей среды.

Наиболее сложной задачей в исследовании документов является датировка записей. Различают относительную и абсолютную датировку. При проведении абсолютной датировки определяются временные рамки, в которые была выполнена запись, при относительной - анализируются и сравниваются образцы записей, выполненных в разное время или взятых из разных документов. Абсолютную датировку можно проводить только с образцами, которые хранились в сходных со стандартными условиях, т.к. под воздействием света, кислорода и других факторов надпись может показаться более "старой", чем она есть на самом деле. [2]

Чернила для шариковых ручек представляют собой сложные смеси органических соединений, основными компонентами которых являются красители, синтетические смолы и высококипящие растворители. Также в чернилах содержатся такие компоненты, как поверхностно-активные вещества, вещества для предотвращения коррозии, электропроводящие соли и др. Основные категории материалов, используемых в чернилах, приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Основные категории материалов, используемых в чернилах.

<i>Компоненты чернил</i>	<i>Характеристики компонентов</i>	<i>Отвечает за следующие свойства</i>
<u>Окрашивающие материалы:</u> красители пигменты	Кислотные, основные, растворимы в растворителях Мультимолекулярные гранулы, нерастворимые в растворителях	Проявление
<u>Растворители:</u> масла растворители смолы	Может быть соевое, льняное и др. Различные органические растворители или вода, анализируются при датировке надписей Некристаллический высокомолекулярный материал (натуральный или синтетический)	Характеристики текучести и высыхания
<u>Другие добавки:</u> осушители пластилины поверхностно-активные вещества (ПАВ) воски	Многие неорганические соли, катализируют окисление сухих масел Отвечают за яркость чернил, содержат растворители с низкой текучестью Изменяют поверхностное натяжение чернил Увеличение гибкости и уменьшение ломкости; жиры, гидрокарбонатные воски	Характеристики высыхания Стабильность надписи Способность чернил к намоканию Твёрдость/гибкость

Ввиду малых количеств вещества в штрихах (в штрихе средней интенсивности протяжённостью около 10 мм содержится 10^{-6} - 10^{-7} г пасты), методика исследования состава паст должна включать комплекс методов, позволяющих определить химическую природу каждого компонента, и оценить его количественное содержание с пределом обнаружения не ниже 10^{-7} г [3].

Такие методы, как бумажная хроматография и электрофорез, тонкослойная хроматография (ТСХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография (ГХ), гель-электрофорез и капиллярный электрофорез используются как наиболее пригодные для разделения чернил на составляющие компоненты. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), благодаря высокой селективности и возможности получения количественных данных, является методом выбора при анализе чернил.

Глава I

Литературный обзор

Методы исследования чернил для шариковых ручек

До начала 50-х годов методы определения поддельных документов развивались медленно. При исследовании документов не рассматривались методы, при которых документ терял свой первоначальный вид. Исследователи документов, за некоторым исключением, не имели достаточной научной базы для определения физических и химических свойств чернил.

Первоначально чернила на документах исследовались с помощью фотографирования с использованием фильтров для повышения контрастности. Также документы дополнительно исследовались с помощью наблюдения за цветом чернил при различном излучении - от УФ до ИК. Использовались химические реакции для определения меди, ванадия и хрома в жидких чернилах. Эти процедуры помогали различить разные виды чернил. Но это не обеспечивало информацией об индивидуальном составе чернил [4].

1.1 Хроматографические методы

1.1.1 Бумажная хроматография и электрофорез на бумаге

Начиная с 1950-х годов, для анализа чернил использовали первый хроматографический метод – метод бумажной хроматографии. Такие попытки были

предприняты вследствие увеличения производства чернил с большим содержанием органических красителей, для определения которых этот метод являлся наиболее подходящим. Среди первых опубликованных статей по этой теме были методы разделения на компоненты жидких и высохших чернил на полосках фильтровальной бумаги с помощью дистиллированной воды или органических растворителей.

В 1953 году профессором Кирком [5] был разработан метод для анализа жидких и высохших чернил шариковых ручек с помощью горизонтальной бумажной хроматографии, в которой разделение идёт на круге из фильтровальной бумаги с каплей чернил в центре круга. Подвижная фаза наносится с помощью капилляра в центр фильтровальной бумаги, затем она радиально растекается, и происходит разделение красящих компонентов.

В 1961 году Краун [6], используя метод бумажной хроматографии, показал, что ни чистыми растворителями (этилацетат, этанол, нитроэтан), ни их смесями невозможно разделить все красители чернил. Красители были сгруппированы по их цвету или химическим свойствам. Некоторые красители можно группировать по их химическим реакциям с некоторыми химическими реагентами.

Фталоцианиновые красители дают зелёное окрашивание с соляной и серной кислотами; при воспламенении чернил, нанесённых на бумагу, появляется зелёное окрашивание, что говорит о присутствии меди. Голубой краситель Виктория окрашивается в коричневый цвет при реакции с кислотами и основаниями, тогда как Родамин Б не реагирует с гидроксидом натрия и окрашивается в оранжевый цвет при взаимодействии с соляной кислотой. Эозины окрашиваются в оранжевый цвет при взаимодействии с гидроксидом натрия и в жёлтый цвет – с соляной кислотой. Кроме того, некоторые красители дают ярко-розовую флуоресценцию в УФ диапазоне. Подведя итог, исследователи создали схему анализа чернил для шариковых ручек, согласно которой нефталоцианиновые красители чернил можно отделить от фталоцианиновых, а также можно определить наличие или отсутствие Родамина Б.

Метод бумажной хроматографии оставался очень популярным при анализе чернил вплоть до 1960-х годов, но потом был успешно вытеснен более эффективным методом тонкослойной хроматографии [4].

1.1.2 Тонкослойная хроматография (ТСХ)

С развитием науки тонкие слои силикагеля, целлюлозы и других материалов постепенно заняли место фильтровальной бумаги как неподвижной фазы. Один

«предшественник» современной ТСХ – это дисковая хроматография, которая развивалась в начале 1950-х годов. Требуемые проверки образцы чернил экстрагировались подходящим растворителем и помещались в центр круглого диска на сухую подложку из талька под микрослайд. Растворитель по каплям добавлялся в центр подложки, и при растекании образовывал круговую хроматограмму. С тех пор техника ТСХ значительно изменилась.

Большое количество исследований посвящено оптимизации системы растворителей и неподвижных фаз при использовании ТСХ для анализа чернил. Одновременно с уменьшением требуемых для анализа образцов чернил усовершенствовались методы разделения красителей с помощью экстракции и других методов.

В 1974 Куранц [7] предложил технику для разделения красителей чернил со сходными Rf. Обычная процедура включает помещение пластины размером 10 см * 1,6 см с нанесённым образцом в резервуар с растворителем и удаление её оттуда после элюции. После высыхания "пятен", определённые части слоя силикагеля и целлюлозы аккуратно удаляются с подложки. Когда активный слой удалён, пластина помещается в проявительную камеру, а затем ещё раз хроматографируется. Несмотря на частичное совпадение "пятен", чернила различных производителей можно отличить. Эта техника является наиболее эффективной для разделения красителей чернил в тех случаях, когда невозможно разделить их обычным методом.

В 1975 году Келли и Канту [8] предложили методику ТСХ для анализа чернил, которая заключается в том, что образцы чернил экстрагируются одним из таких реагентов, как бутанол, этанол, этилацетат или пиридин. Подходящими растворителями экстрагируются 8-10 вырезанных из бумаги "микркусочков". На пластину для ТСХ наносится силикагель без флуоресцентного индикатора, а подвижная фаза выбирается такой, как этилацетат : этанол : дистиллированная вода (75:35:30 по объёму) или н-бутанол : этанол : дистиллированная вода (50:10:15 по объёму). Этих двух систем элюентов достаточно для разделения компонентов большинства чернил.

В 1976 году Краун [9] предложил свою методику для анализа чернил методом ТСХ. Образцы чернил растворяются в пиридине и наносятся на пластину с силикагелем. В качестве элюента была взята смесь растворителей: этилацетат : этанол : дистиллированная вода (70:35:30 по объёму). Исследователи доказали, что эта система растворителей подходит для разделения большинства видов чернил, но если необходимо, можно использовать другую систему с элюентом из смеси н-бутанол : этанол : дистиллированная вода (50:10:50 по объёму). При помощи этой методики исследователи провели довольно успешное и эффективное разделение 720 разных видов чернил.

В 1977 году Брунелль [10] разработал методику анализа чернил в лентах для пишущих машинок с использованием ТСХ. Более 150 видов чернил, изготавливаемых в США, были разделены на 7 основных групп. Ленты были разрезаны на кусочки площадью 1 см^2 , затем была проведена экстракция в пиридине в течение 30 минут. Было проведено двухступенчатое хроматографирование с использованием двух систем элюентов: этилацетат : этанол : дистиллированная вода (75:35:30 по объёму) и н-бутанол : этанол : дистиллированная вода (50:10:15 по объёму). Пластина для хроматографирования обрабатывалась первым элюентом в течение 30 минут, затем высушивалась и обрабатывалась вторым элюентом в течение 60 минут. Исследователи показали, что большинство чернил одинакового цвета, но разных производителей могут быть легко разделены уже после элюирования первой системой элюентов, а все чернила одинакового цвета могут быть разделены двумя системами элюентов.

Были получены хорошие результаты при использовании высокоэффективной тонкослойной хроматографии, при которой размеры проб значительно меньше, чем для обычной ТСХ.

В 1983 году Тапполет [11] изучал применение высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) для изучения состава чернил. Он пытался подобрать наиболее подходящие подвижную и неподвижную фазы для разделения чернил разных типов и разных цветов. В эксперименте использовались пластины с силикагелем фирмы «Мерк», которые помещались в эксикатор на 60 минут для удаления воды с сорбента. В отношении применения ВЭТСХ для анализа жидких чернил исследователи выяснили, что для анализа необходимо разбавление их 1:5 по объёму. Для каждого вида и цвета чернил была подобрана подходящая смесь растворителей для лучшего разделения и приемлемой воспроизводимости результатов анализа: для синих и красных чернил - этилацетат : этанол : дистиллированная вода (75:35:30 по объёму), для чёрных и тёмно-синих - изобутанол : этанол : 99%-ная уксусная кислота : дистиллированная вода (20:5:5:10 по объёму). Также исследователи сделали сравнительную оценку методам ТСХ и ВЭТСХ, и показали, что ВЭТСХ предпочтительнее.

Как и при использовании бумажной хроматографии, с помощью ТСХ можно разделить только окрашенные компоненты, а неокрашенные остаются невидимыми и требуют дополнительных процедур по проявлению. Хотя спектральные методы применяют чаще всего перед экстракцией чернил с бумаги, некоторые исследователи нашли эффективным использовать альтернативные источники света, ИК-люминесценцию, микроспектрофотометрию для характеристики компонентов, уже разделённых методом ТСХ [4].

В 1983 году Блэкледж [12] разработал методику разделения и определения компонентов чернил с помощью люминесцентной фотографии их хроматограмм, полученных методом ТСХ. Были протестированы три различных вида пластин и четыре комбинации растворителей, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. Комбинации растворителей.

№ п/п	Элюент
1	Этилацетат : этанол : вода (70:35:30 по объёму)
2	Бутан-1-ол : этанол : вода (50:10:15 по объёму)
3	Ацетон : вода (2:1 по объёму)
4	Бутан-1-ол : этанол : вода : уксусная кислота (18:2:2:1 по объёму)

Сделан вывод о том, что все четыре элюента подходят для удовлетворительного разделения видимых компонентов чернил, но ни один из элюентов не подходит для разделения чернил, состав которых отличается не качественно, а количественно.

В 1984 году Ордиж [13] применил метод ТСХ для анализа чернил в штампах паспортов. Чёрно-белые фотографии были сделаны на фотобумаге и промыты рекомендуемым способом. На фотографии были нанесены жидкие чернила и чернила для фломастеров. Фотографии были убраны на 12 месяцев и хранились в темноте. После этого образцы были проанализированы методом ТСХ в смеси растворителей пиридин : вода (1:1 по объёму). Для разделения методом ВЭТСХ была использована смесь элюентов бутан-1-ол : этанол : вода (4:1:1 по объёму).

Исследователи выяснили, что данная система элюентов оказалась подходящей для успешного разделения красителей, содержащихся в пяти видах чернил синего цвета, в пяти видах чернил для фломастеров чёрного цвета, в пяти видах жидких чёрных чернил и в пяти видах жидких синих чернил. Однако, когда был проведён анализ 12 видов "свежих" надписей и надписей, пролежавших 12 месяцев, 4 их них были идентифицированы ошибочно. На этом основании было сделано заключение о необходимости осторожной оценки результатов анализа старых образцов.

В 1993 году Литер [14] работал над оценкой инструментальных требований для идентификации чернил методом ТСХ. Образцы чернил были растворены в метаноле и хроматографированы в элюенте: этилацетат : этанол : вода (14:7:6 по объёму). Разделённые на пластине "пятна" были проанализированы на подходящем спектрофотометрическом оборудовании. Литер оценивал специфику цвета и разрешение.

В результате исследований сделан вывод о том, что приемлемым методом для анализа чернил различных цветов является денситометрия.

В 1993 году Агинский [15] использовал ТСХ для анализа пигментов, плохо растворимых в различных растворителях. Он выбрал 120 синтетических пигментов, красителей, тонеров для копиров, чернил для письма и чернил для принтеров. Были взяты образцы чернил размером приблизительно 2 - 3 мм². Чернила были удалены с бумаги царапаньем с помощью безопасной бритвы и помещены в небольшие сосуды для экстракции с диметилформамидом (ДМФ). Большинство образцов растворились в ДМФ, остальные были растворены в концентрированной серной кислоте, которая подходит для растворения фталоцианинов и других плохо растворимых органических пигментов.

Было показано, что в хлороформе в качестве элюента можно разделить основные и кислотные красители, но красители на масляной и спиртовой основе разделить нельзя. Элюент этилацетат : изопропанол : вода : уксусная кислота (20:15:10:1 по объёму) подходит для разделения всех чернил. В итоге был сделан вывод, что трёхступенчатый метод ТСХ позволяет делить красящие компоненты большинства чернил, производимых в России.

Исследователи состава чернил часто сталкивались с тем, что невозможно полностью разделить образцы чернил на компоненты методом бумажной хроматографии. Подбор подходящего растворителя и достаточное извлечение чернил были довольно сложными задачами, а процедуры – утомительными. Но, несмотря на это, в 1989 году исследователи Ледерер и Шудель предложили методику с применением бумажной хроматографии для анализа чернил, подходящую для небольших полицейских агентств с минимальным лабораторным оборудованием [16].

Несмотря на то, что ТСХ остаётся наиболее распространённым методом анализа чернил благодаря его простоте и низкой стоимости, этот метод не позволяет без дополнительных процедур зарегистрировать бесцветные компоненты чернил и различить чернила с одинаковым основным составом из-за невозможности получить точные количественные оценки.

1.1.3 Газовая хроматография (ГХ)

Применение ГХ ограничено анализом летучих компонентов - растворителей, что имеет особое значение при датировке чернил [1]. По мере старения штрихов содержание летучих компонентов паст постепенно уменьшается в зависимости от состава пасты и условий хранения исследуемого документа. При анализе методом ГХ часто используется

комбинация ГХ и спектрофотометрии (или количественной ТСХ) для количественного определения соотношений концентраций любого летучего и любого окрашенного компонентов исследуемой пасты: по мере старения пасты величины этих соотношений уменьшаются. Также применяется газохроматографическое определение степени экстракции летучих компонентов паст «слабым» растворителем: чем старше паста, тем меньше степень экстракции [15]. Более подробно об этом написано в разделе об установлении давности штрихов рукописных текстов.

1.1.4 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

ВЭЖХ, в отличие от ТСХ, позволяет получать как качественные, так и количественные данные о цветных и бесцветных компонентах чернил. С помощью ВЭЖХ можно успешно разделить образцы чернил с одинаковым основным составом. При анализе чернил используются в основном УФ- и флуоресцентный детекторы.

В 1977 году Кольвэлл [17] впервые исследовал чернила для шариковых ручек с применением ВЭЖХ. Надпись была экстрагирована с бумаги с помощью шприца. Разделение проводилось на колонке с силикагелем 2%-ым раствором формамида в метаноле в качестве элюента. Воспроизводимость времён удерживания и площадей пиков красителей чернил составила 2%. Кольвэлл показал также возможности метода ВЭЖХ для определения растворителей, смол, регуляторов вязкости.

Затем большинство исследователей начали применять обращённо-фазовые системы.

В 1982 году Литер [18] с помощью ВЭЖХ разделил 10 видов чернил для шариковых ручек, которые невозможно было разделить методом ТСХ. Образцы чернил были нанесены на ватман. С бумаги было взято по три образца каждого вида чернил с помощью иглы (количественно это составило приблизительно по 0.5 мкг чернил каждого вида). Все образцы были проэкстрагированы 20 мкл пиридина, отобраны аликвоты по 10 мкл, и экстракты проанализированы с помощью ВЭЖХ. В качестве подвижной фазы была использована смесь растворителей ацетонитрил : 0.005 М водный раствор реагента Pic B-7 (гептилсульфонат натрия), 80:20 по объёму. Детектирование проводили в УФ и видимой области - на 254 и 546 нм. Количественное содержание компонентов было определено по отношению их площадей к площади самого большого пика, который был взят за 100%. Максимальное отклонение от среднего составило 2%. Литер показал, что с помощью ВЭЖХ можно увидеть тонкие различия между чернилами одного производителя.

В 1984 году Кето [19] представил метод анализа щелочного синего красителя в чернилах для принтеров, одного из экстрагируемых компонентов таких чернил. Этот

краситель является синтетическим органическим пигментом, который часто используется в книгопечатании, добавляется в офсетные чернила для уменьшения интенсивности коричневого оттенка основного пигмента угольно-чёрного. Исходными реагентами при изготовлении щелочного синего являются анилин и формальдегид, синтез проходит в 5 стадий. В итоге получается продукт, состоящий из смеси различных веществ, относительное содержание которых зависит от степени превращения.

Были взяты 10 образцов пигмента разных производителей и растворены в метаноле. Для анализа была использована колонка Бондапак с обращённой фазой C18, элюенты: А - метанол : вода (1:2 по объёму), Б - метанол, градиент 10% - 100% Б за 15 минут. Во всех экспериментах использовалось одно- или двухволновое детектирование. Было показано, что продукты трёх разных производителей значительно отличаются по составу.

Другие исследователи использовали многоволновое УФ детектирование, что помогает лучше идентифицировать компоненты.

При анализе чернил для шариковых ручек Уайт и Уэалс [20] использовали детектор с вращающимся диском, быстро сканирующем свет на четырех длинах волн. Они проверили три обращённо-фазовых колонки и оптимизировали состав элюента - ацетонитрил : тетрагидрофуран : вода (924:432:644).

Тebbет и др. [21] показали необходимость использования многоволнового детектирования для разделения близких по составу чернил. 113 разных образцов чернил были разделены на 17 подгрупп на основании ТСХ-анализов. Затем чернила в каждой группе разделялись с помощью ВЭЖХ. Использовались элюенты, представленные в таблице 3. Для экстракции чернил использовались те же смеси, что и для элюции.

Оптимального разделения удалось добиться при следующих условиях: обращенно-фазовая колонка Сферисорб, 5мкм, подвижная фаза - ацетонитрил : вода (80:20 по объёму) с 0,005М гептансульфоокислотой, рН 4,7.

Детектирование проводилось в диапазоне 200 - 800 нм. Идентифицировали пики по УФ-спектрам и их первым и вторым производным. 108 из 113 образцов чернил успешно были поделены и идентифицированы в данных условиях.

Такая методика позволяет анализировать пикограммовые количества чернил.

Таблица 3. Элюенты для разделения чернил.

№ п/п	Элюенты
1	Ацетонитрил : вода (80:20 по объёму) с 0,005 М гептансульфокислотой и 0,02% уксусной кислотой
2	Дихлорэтан : этанол : формамид (89:10:1 по объёму)
3	Ацетонитрил : тетрагидрофуран : вода (924:432:644 по объёму) с лимонной кислотой (1,75 г/л) и гексансульфокислотой (0,75 г/л)
4	Метанол : вода (60:40 по объёму) с 0,0058 М фосфатом тетра-н-бутил-аммония с рН 7,2
5	Метанол : раствор ацетата аммония (рН 9,7) (9:1 по объёму)

В 1988 году Гриффин [22] разработал методику с использованием ВЭЖХ для разделения красителей основного характера. Стандартные образцы красителей были приобретены у Сайба Джейджи Кампани, колонка Фэйз Сэп Сферисорб, 5 мкм. Использовался детектор с фотодиодной матрицей. В качестве одного из элюентов был взят ацетат аммония (рН 9,76). Было показано, что сочетание метанола с этим элюентом обеспечивает приемлемое разделение 21-го основного красителя.

В 1989 году Уайт [23] предложил ВЭЖХ-систему для разделения 52-х кислотных красителей и их идентификации с использованием многоволнового детектирования и величин спектральных отношений. Были подобраны оптимальные условия разделения: колонка с полистирол-дивинилбензолным сорбентом, 5 мкм, элюент - ацетонитрил : вода (50:50 по объёму), рН 9,0, содержащий лимонную кислоту (0,7 г/л) и тетрабутиламмония гидросульфат (3,396 г/л; 0.01M).

Существует большая группа красителей, для которых различие во временах удерживания разных компонентов мало. Уайт показал, что с помощью многоволнового детектирования можно различать компоненты с близкими значениями времён удерживания. Опорные длины волн для расчёта спектральных отношений для красителей разных цветов были выбраны следующие: для жёлтого и зелёного – 400нм; оранжевого, розового и красного – 500нм; пурпурного – 590нм.

В 1993 году Лофгрэн [24] разработал методику анализа чернил для принтеров с помощью ВЭЖХ. Экстракция чернил была проведена при нагревании образца в течение нескольких минут в дихлорметане, и далее проводилась реэкстракция 2%-ым раствором HCl в метаноле. Было показано, что большинство образцов удовлетворительно перевелось в раствор. Остаток чернил удалялся с бумаги нагреванием образца до 80⁰С в пиридине в

течение 5 минут. Использование пиридина оказалось необходимым только для синих чернил.

Были опробованы 4 разных элюента для разделения образцов на компоненты. И только один оказался непригодным для данного анализа. Комбинация низкого pH и использования ион-парного реагента LiClO_4 в качестве элюента обеспечивает отличное разделение и приемлемые времена удерживания. Использование ацетонитрила вместо метанола улучшает эффективность разделения, а также базовую линию при градиентной элюции. Наилучшее разделение было достигнуто при использовании элюентов: А – ацетонитрил : вода (30: 70 по объему) с 10мМ LiClO_4 (pH 3,0) и Б – 100% ацетонитрил, градиентный режим. Детектирование проводили с помощью фотодиодного (254 – 350 нм) и флуоресцентного (550 нм) детекторов.

Эта методика была применена к анализу поддельных счетов оплаты страховых полисов. Анализ был сделан при помощи сравнения поддельных документов с настоящими. Состав чернил для принтеров в поддельных и подлинных документах отличался и качественно, и количественно.

В 2004 году Хофер [2] описал использование ВЭЖХ для датировки записей в кассовой книге. Относительно исследуемого документа были подозрения в том, что он был составлен в короткое время (в течение нескольких дней) «задним числом». Относительная датировка платежей была проведена путём количественного определения красителей и продуктов их разложения с помощью ВЭЖХ.

Образцы штрихов чернил шариковой ручки были приготовлены следующим образом: из документа были вырезаны "кусочки" 5*1 мм в хронологическом порядке. Каждый образец был помещён в маленькую полипропиленовую пробирку и проэкстрагирован 40 мкл метанола. После центрифугирования образец хроматографировался в следующих условиях: колонка - Нуклеосил 100-5-С18, 150*4,6 мм, подвижная фаза - буфер LiClO_4 в метаноле, pH 3.0.

Были дифференцированы 2 типа чернил: оба содержали краситель кристаллический фиолетовый (гексаметил-парарозаналин, ГП) и продукты его разложения (смесь пента-, тетра- и триметилпарарозаналинов, ПП, ТеП, ТрП, соответственно), но в различных соотношениях. Кроме того, чернила второго типа содержали краситель Виктория голубой.

Ранее [25] было показано, что соотношения компонентов чернил не меняются во времени, пока они находятся внутри стержня. "Старение" начинается с момента нанесения чернил на субстрат (например, бумагу) при контакте с кислородом, светом, озоном, влагой и т.д. Известно, что ГП разлагается с образованием ПП деметилированием, далее ПП разлагается до ТеП, а ТеП - до ТрП по тому же механизму. Тогда как концентрация

ГП уменьшается со временем, концентрация ПП может возрастать, пока ПП образуется больше, чем разлагается.

Хофер показал, что на начальном этапе разложения, зависимость концентрации ГП от "возраста" надписи имеет логарифмический характер, но со временем выходит на прямую. Этот факт позволяет различать старые и свежие надписи путём повторного их анализа после короткого периода (4-8 недель) дополнительного хранения. Для старых надписей наклон прямой после дополнительного хранения должен совпадать с наклоном до хранения, тогда, как для свежих он будет другим.

В данной работе Хофер определял возраст надписей по динамике изменения во времени соотношения красителей ГП/ПП. После дополнительного старения наклон зависимости ГП/ПП от времени не изменился, и авторы исследования сделали вывод об отсутствии преднамеренного искажения датировки документа.

Саманидоу и Пападоянис [26] описали применение метода обращённо-фазовой жидкостной хроматографии для определения следующих красителей в составе чернил для шариковых ручек: голубого фиолетового, фуксина, парарозанилина, кристаллического фиолетового и Виктории голубого. Условия анализа: колонка Инертсил ODS-3.5мкм, 250*4 мм; элюенты: А - 0.05 М ацетата аммония, Б - ацетонитрил, С -метанол; тройной градиент; детектирование: диодная матрица, $\lambda = 594$ нм для синих чернил и $\lambda = 596$ нм для красных чернил. Идентификация исследуемых компонентов проводилась путём сравнения времён удерживания и УФ-спектров в диапазоне 390-596 нм с коммерческими стандартами, хранящимися в базе данных. Правильность, сходимость и воспроизводимость результатов оказались удовлетворительными (4-8%).

Были проанализированы 6 различных образцов чернил: 3 синего и 3 чёрного цвета. Получены логарифмические зависимости концентрации кристаллического фиолетового от "возраста" штрихов (общее время составило 20 недель).

Подход, предложенный в последних двух работах, - анализ динамики изменения концентрации красителей в штрихах до и после дополнительного хранения - пригоден для относительной датировки записей в документах, где несколько записей сделаны одинаковыми чернилами.

1.2 Другие методы

Перспективными методами исследования неокрашенных компонентов являются ИК-Фурье-спектроскопия, ГЖХ с использованием термодесорбции летучих компонентов из штриха, хромато-масс-спектрометрия. Благодаря высокой чувствительности хромато-

масс-спектрометрического метода, он применяется при исследовании единичных штрихов протяжённостью около 10 мм. Однако стоимость такого анализа очень высока [3].

1.2.1 Капиллярный электрофорез (мицеллярный электрокинетический капиллярный электрофорез (МЭКЭ)).

Капиллярный электрофорез – один из важнейших методов анализа, который обеспечивает быстрое, высоко селективное разделение сложных смесей [27]. В методе капиллярного электрофореза разделение основано на двух, связанных между собой, кинетических эффектах: электрофорез и электроосмос [4].

Электроосмос – движение жидкости через капилляры, твёрдые пористые диафрагмы и мембраны, а также через слои очень мелких частиц под действием внешнего электрического поля. Электрофорез – движение под действием внешнего электрического поля твёрдых частиц, пузырьков газа, капель жидкости, а также коллоидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газообразной среде [28].

В 1984 году Терабэ предложил использовать мицеллы для улучшения разделения нейтральных молекул [29]. Когда на капилляр, наполненный раствором додецилсульфата натрия (ДСН), подаётся высокое напряжение, отрицательно заряженные мицеллы ДСН движутся к положительно заряженному электроду со скоростью $V_{эф}$ посредством электрофореза, а водный раствор движется к отрицательно заряженному электроду со скоростью $V_{эо}$ посредством электроосмоса. Если $|V_{эо}| > |V_{эф}|$, то мицеллы будут двигаться к отрицательно заряженному электроду очень медленно. Когда нейтральный аналит добавляется в мицеллярный раствор, некоторое количество растворителя может оказаться внутри мицеллы и двигаться с её объёмной скоростью. Происходит селективное разделение аналитов в мицеллярной фазе. Мицеллы в этом случае являются «неподвижной фазой», а свободный раствор «подвижной фазой». МЭКЭ может быть классифицирован как вид распределительной жидкостно-жидкостной хроматографии. Нейтральные вещества невозможно разделить с помощью обычного капиллярного электрофореза, а МЭКЭ позволяет разделять нейтральные вещества.

В 1991 году Фанали [30] предложил методику анализа чернил с помощью капиллярного электрофореза. Исследования чернил проводились на мощном оборудовании для электрофореза с ультрафиолетовым детектором с дейтериевой лампой (190 – 380 нм). Условия анализа: детекция на длине волны 206 нм; электролит – смесь 0,1М буфера ацетат аммония (рН 4,5) и метанола (3:1 по объёму). В качестве объектов анализа были взяты красные и чёрные чернила из фломастеров.

В дальнейших экспериментах исследователи осуществили предварительное разделение красителей для чернил с помощью обращённо-фазовой ТСХ [29] с последующей экстракцией компонентов с ТСХ-пластины и анализом экстракта методом капиллярного зонного электрофореза. Исследователи прогнозировали, что с помощью этой методики можно будет осуществлять датировку чернил.

Было показано, что капиллярный электрофорез может удачно применяться для разделения анионных и катионных красителей и заряженных образцов, а МЭКЭ - для разделения нейтральных красителей (Баркиншэу, 1993 год, [31]). Баркиншэу показал, что два кислотных красителя со сходными структурами и близкими молекулярными массами не разделяются при использовании «традиционного» буфера (10мМ KH_2PO_4 , pH 9), тогда как при использовании мицеллярной буферной системы (10мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 40мМ ДСН) разделение проходит успешно. Учёные полагают, что МЭКЭ может стать наиболее подходящим методом для анализа чернил.

1.2.2 ИК-Фурье спектроскопия.

При старении ряда паст для шариковых ручек в штрихах наблюдается уменьшение соотношения интенсивностей полос поглощения, соответствующих гидроксильной и метильной группам. При исследовании методом ИК-Фурье-спектроскопии получают суммарные характеристики структурно-группового состава основных компонентов паст, содержание которых не изменяется во времени (смола, красителей). По ИК-спектру можно дифференцировать пасты, имеющие одинаковый состав красителей, но различающиеся по виду смолы, а также пасты с одинаковым качественным составом, но с различным относительным содержанием смол и красителей. Методика анализа штрихов при этом включает экстракцию пасты из штриха, получение микроплёнки на солевом окне и регистрацию спектра с помощью ИК-Фурье-спектрофотометра, соединённого с ИК-микроскопом [3].

1.3 Методики установления давности выполнения штрихов рукописных текстов.

В ЭКЦ МВД [32] России в течение ряда лет проводились исследования в рамках данной проблемы. В результате установлено, что для определения возраста записей, выполненных пастами шариковых ручек, могут быть применимы следующие подходы:

- определение возрастных изменений бесцветных нелетучих компонентов паст методом ТСХ: изменение компонентного состава паст при их старении обнаруживается при осмотре результирующих тонкослойных хроматограмм в УФ-свете (при использовании хроматографических пластин с УФ-добавкой) и оценивается количественно с помощью специально разработанной методики, позволяющей корректно использовать метод для оценки относительного содержания разделённых компонентов;

- газохроматографическое определение степени экстракции летучих компонентов паст «слабым» растворителем: чем старше паста, тем меньше степень экстракции;

- при анализе часто используется комбинация ГХ и спектрофотометрии (или количественной ТСХ) для количественного определения соотношений концентраций любого летучего и любого окрашенного компонентов исследуемой пасты, по мере старения пасты величины этих соотношений уменьшаются;

- определение скорости изменения цвета пасты при взаимодействии с парами реагентов (используются методы микроспектрофотометрии и микроденситометрии): чем старше паста, тем меньше скорость реакции с реагентом;

- микроспектрофотометрическое определение изменений массового соотношения сравнительно нестабильного и стабильного компонентов красителей в поверхностном слое исследуемых штрихов паст путём сравнения соответствующих этим компонентам спектральных коэффициентов отражения, измеренных при нормальном (неполяризованном) освещении и в поляризованном свете: чем больше давность выполнения исследуемого штриха, тем меньше значение указанного массового соотношения.

1.3.1 Методика №1

Определение относительного содержания фенилгликоля (феноксиэтанола) в штрихах паст для шариковых ручек.

В состав паст для шариковых ручек, выпускаемых российскими и некоторыми зарубежными фирмами, в качестве растворителя вводится фенилгликоль. Испарение фенилгликоля из паст определенных рецептур происходит медленно (в течение 2 - 5 лет) с момента нанесения штрихов, поэтому относительное содержание фенилгликоля в пасте может служить объективной характеристикой возраста штрихов в документе. Для оценки содержания фенилгликоля в пасте внутренним стандартом выбран краситель (композиция красителей), содержание которого в пасте практически не меняется во времени и, следовательно, пропорционально количеству пасты.

Предлагаемая методика, разработанная во Всесоюзном Научно-исследовательском институте Судебных Экспертиз (ВНИИСЭ), подходит для определения относительного содержания фенилгликоля в штрихах паст, содержащих фталоцианиновые красители. Методика является результатом экспериментальных исследований паст отечественного производства синего и фиолетового цветов, содержащих красители жирорастворимый фиолетовый К и спирторастворимый голубой фталоцианиновый. Её основа - определение фенилгликоля в штрихе методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием термодесорбции летучих компонентов из штриха с последующим определением относительного содержания фталоцианинового красителя по спектру поглощения экстракта пасты из этого штриха в диметилформамиде (ДМФА).

Исследование пасты осуществляется по следующей схеме:

- определение композиции основных устойчивых во времени компонентов пасты - красителей и смолы. Цель исследования – установить соответствие состава анализируемой пасты стандартной отечественной рецептуре, образцам паст зарубежного производства (определённых фирм);

- определение фенилгликоля в штрихах паст проводится методом ГЖХ в следующих условиях: температура испарителя 200⁰С, колонки 120⁰С, газ-носитель – гелий, скорость потока газа-носителя 40 мл/мин, давление на входе колонки 0,8 атм.

Вырезки из штрихов длиной 10 – 15 мм помещают в дозатор твёрдых проб хроматографа. В выбранных условиях происходит практически полное испарение фенилгликоля из штриха. Летучие продукты термодесорбции детектируются пламенно-ионизационным детектором. Параллельно с анализом вырезок из штрихов проводят ГЖХ-анализ вырезок из свободных участков бумаги изучаемых объектов [33].

1.3.2 Методика №2

Результаты экспериментальной работы, проведённой в Экспертно-криминалистическом центре Министерства Внутренних Дел России (ЭКЦ МВД), показали, что уменьшение концентрации растворителя в материале штриха коррелирует с возрастом штриха, как правило, в течение не более 2-х месяцев (для некоторых более вязких паст – до 3-х месяцев) после нанесения штриха на бумагу.

Это противоречит данным предыдущей методики ВНИИСЭ, которая может корректно использоваться лишь для паст, принадлежащих к узкому кругу исследуемых рецептур. Однако, за редким исключением, установить тождество состава исследуемой пасты и образца пасты из коллекции, имеющейся в распоряжении эксперта, практически

не представляет возможным, ибо ни одна коллекция не может охватить всего многообразия имеющихся в настоящее время рецептов, а также вариаций внутри рецептуры, которые, как показали исследования ЭКЦ МВД, обуславливают кинетику старения, специфическую для данной пасты в штрихах.

В соответствии с методикой ЭКЦ МВД, определение возраста штрихов рукописных текстов, выполненных пастами шариковых ручек, проводится в три стадии:

-определение содержания феноксиэтанола (ФЭ) в пасте штрихов. Пробу величиной 1 см вырезают из штрихов и экстрагируют 10 мкл хлороформа, содержащего в качестве внутреннего стандарта м-крезол (8 мг/л); 1 мкл полученного экстракта вводят в испаритель. Если проба штриха размером 1 см содержит более 10 нг ФЭ, то выполняются последующие две стадии методики;

- извлечение ФЭ из пробы сначала слабым, затем сильным экстрагентом; определение степени экстракции ФЭ (СЭФ), которая уменьшается с возрастом пасты штриха; вырезают 2-3 пробы (по 1 см каждая) из штрихов исследуемой записи и экстрагируют каждую в 10 мкл раствора м-крезола (8 мг/л) в тетрахлориде углерода (слабый экстрагент) в течение 30 минут, а затем – в 10 мкл раствора м-крезола (8 мг/л) в хлороформе (сильный экстрагент). Для каждой анализируемой пробы по методу внутреннего стандарта рассчитывают концентрацию ФЭ в первом (С1) и втором (С2) экстрактах и определяют СЭФ:

$$СЭФ = С1*100/(С1 + С2);$$

- тестирование смолы пасты на способность к полимеризации; для этого проводится ускоренное (искусственное) старение пробы и определение степени экстракции ФЭ из этой пробы (СЭФ (t)): если после проведения искусственного старения разность величин СЭФ и СЭФ(t) составляет более 15%, то давность выполнения исследуемой записи не превышает восьми месяцев. Если после проведения искусственного старения СЭФ снижается менее, чем на 5%, то при условии хранения документа при нормальной температуре и влажности это свидетельствует о том, что "возраст" исследуемой записи может быть от полугода до нескольких лет [32].

Выводы:

1) Многие методы исследования чернил основаны на использовании ТСХ, отличающейся простотой и доступностью, позволяющей разделять и идентифицировать малые количества чернил. Различие методик состоит в варьировании экстрагента, хроматографических условий, используемого элюента. ТСХ является хорошо отработанной техникой для сравнения различных образцов чернил. Однако, обычная ТСХ не позволяет зарегистрировать бесцветные компоненты чернил, с ее помощью невозможно различить чернила с одинаковым основным составом, т.к. нельзя получить точные количественные оценки. Несмотря на ограничения, ТСХ до сих пор играет важную роль при рутинном анализе чернил, хотя большое количество современных исследований посвящено более сложным и чувствительным методам.

2) Капиллярный электрофорез - "преемник" традиционного электрофореза на бумаге и гель-электрофореза. Метод капиллярного электрофореза имеет большой потенциал для решения задачи идентификации и разделения красителей в чернилах. Описаны примеры успешного применения этого метода при анализе чернил. Область применения МЭКЭ для анализа чернил в данное время только изучается.

3) ГХ используется для анализа только летучих компонентов чернил. Однако, совмещение ГХ и масс-спектрометрии может быть полезным не только при определении датировки чернил, но и для идентификации их компонентов.

4) ВЭЖХ - идеальный метод для разделения чернил на компоненты. Он имеет следующие преимущества перед другими методами исследования чернил для шариковых ручек:

- ВЭЖХ позволяет получать как качественные, так и количественные данные о цветных и бесцветных компонентах чернил, имеет более высокую чувствительность по сравнению с ТСХ-анализом;

- ВЭЖХ - количественный метод, поэтому он дает возможность различать чернила с одинаковым основным составом;

- ВЭЖХ позволяет определять в чернилах одновременно и красители, и растворители;

- ВЭЖХ дает дополнительную возможность идентифицировать компоненты по спектральным данным при использовании многоволнового детектирования.

Глава II

Экспериментальная часть.

2.1. Оборудование и реактивы.

В работе были использованы следующие реактивы: метанол (ХЧ), натрий уксуснокислый 3-водный, ОСЧ, ТУ 6-09-1567-78, бидистиллированная вода.

В работе использовалось следующее оборудование: высокоэффективный микроколоночный жидкостный хроматограф "Милихром А-02" (ЗАО "ЭкоНова", г. Новосибирск), весы аналитические "Adventurer", центрифуга "Mini Spin" фирмы "Eppendorf", ультразвуковая ванна УЗВ-1/100 (Российская электротехническая компания "РЭЛТЕК"), водяная баня "Water bath type 356P" (Польша), пипетки переменного объёма «Ленпипет», полипропиленовые пробирки, колбы.

В качестве объектов анализа были взяты 12 образцов чернил и некоторые индикаторы:

- образец № 1 - фиолетовые чернила E 02/03;
- образец № 2 - сине-фиолетовые чернила Stabilo 0800 F 93;
- образец № 3 - фиолетовые чернила Universal INOX 02 03;
- образец № 4 - чёрные чернила PX-6;
- образец № 5 - чёрные чернила LD 12.01;
- образец № 6 - чёрные чернила*;
- образец № 7 - красные чернила*;
- образец № 8 - чёрные чернила Zebra H-077 02.06 Japan;
- образец № 9 - сине-фиолетовые чернила*;
- образец № 10 - фиолетовые чернила PX-11;
- образец № 11 - синие чернила*;
- образец № 12 - зелёные чернила*;

** - чернила неизвестного производства*

Индикаторы: кристаллический фиолетовый (чда), малахитовый зелёный (чда), тимоловый синий (чда), бромтимоловый синий (чда), Нильский синий Б (чда), бромфеноловый синий (чда).

2.2. Условия хроматографирования.

ХРОМАТОГРАФ: высокоэффективный микроколоночный жидкостный хроматограф «Миличром А-02»;

КОЛОНКА: ProntoSIL-120-5-C18 (Бишоф, Германия) 2x75мм, dp = 5 мкм;

ЭЛЮЭНТ А: 0,02 М раствор ацетата натрия в воде, рН 5.0;

ЭЛЮЭНТ Б: 0,02 М раствор ацетата натрия в метаноле;

ГРАДИЕНТ: 40 - 100% Б за 12 минут, 100% Б за 2,7 минуты;

ПОТОК: 150 мкл/мин;

ОБЪЁМ ОБРАЗЦА: 10 мкл;

ДЕТЕКЦИЯ: 250, 260, 270, 280, 300, 350 нм;

ТЕМПЕРАТУРА: 35⁰С;

ДАВЛЕНИЕ: 3,5 МПа.

2.3. Подготовка проб и элюентов.

Элюенты приготовлены следующим образом: элюент А - смешиванием 2 мл 1М буферного раствора ацетата натрия (рН 5.0) и 98 мл бидистиллированной воды; элюент Б - смешиванием 2 мл 1М буферного раствора ацетата натрия (рН 5.0) и 98 мл метанола.

Небольшое количество чернил всех образцов извлечено из стержней с помощью медицинской иглы. Все образцы растворены в 50 мкл метанола, отцентрифугированы (15 мин, 13400 об/мин), далее хроматографированы.

Пробоподготовка стандартных образцов красителей заключалась в растворении красителей в метаноле (концентрация 0,1 мг/мл), центрифугировании (15 мин, 13400 об/мин) и далее хроматографировании в условиях, приведённых ниже

Для построения градуировочных графиков приготовлены растворы различной концентрации образцов №3 и №5 методом последовательного разбавления: было взято ~10 мг пасты из стержней (0,0109 г для образца №3 и 0,0102 г для образца №5), растворено в 10 мл метанола (концентрация 1,09 мг/мл для образца №3 и 1,02 мг/мл для образца №5) – получены растворы №1. Далее взято 5 мл раствора №1, добавлено 5 мл метанола (концентрация 0,55 мг/мл для образца №3 и 0,51мг/мл для образца №5) – получены растворы №2. Потом взято 4 мл раствора №2, добавлено 6 мл метанола (концентрация 0,22 мг/мл для образца №3 и 0,20 мг/мл для образца №5) – получены растворы №3. Затем взято 5 мл раствора №3, добавлено 5 мл метанола (концентрация 0,11 мг/мл для образца №3 и 0,10 мг/мл для образца №5) – получены растворы №4. Далее взято

5 мл раствора №4, добавлено 5 мл метанола (концентрация 0,06 мг/мл для образца №3 и 0,05 мг/мл для образца №5) – получены растворы №5.

Подготовка проб для анализа чернил с бумаги заключалась в нанесении штрихов чернил разной длины и толщины на белую офисную бумагу, затем штрихи вырезались и помещались в полипропиленовую пробирку с метанолом (штрих длиной 1 см – 20 мкл метанола) и проводилась экстракция в различных условиях, описанных ниже в главе «Результаты и обсуждение», затем образцы центрифугировались (15 мин, 13400 об/мин).

Глава III

Результаты и обсуждение

3.1. Исследование образцов чернил

Как было отмечено во введении, основными задачами исследования штрихов паст для шариковых ручек являются:

- 1) определение давности выполнения записей;
- 2) идентификация пишущего прибора по штрихам.

Для решения этих задач методом ВЭЖХ необходимо было исследовать возможности количественного определения компонентов, в основном красителей и высококипящих растворителей, входящих в состав чернил; оценить характер изменения их количества во времени.

3.1.1. Хроматограммы и спектры основных пиков чернил различных цветов

На первом этапе для выявления сходства и различия чернил разных производителей получены хроматографические профили 12-и образцов чернил различных цветов: фиолетовых, чёрных, синих, зелёных, красных. Некоторые из них представлены на рисунке 1.

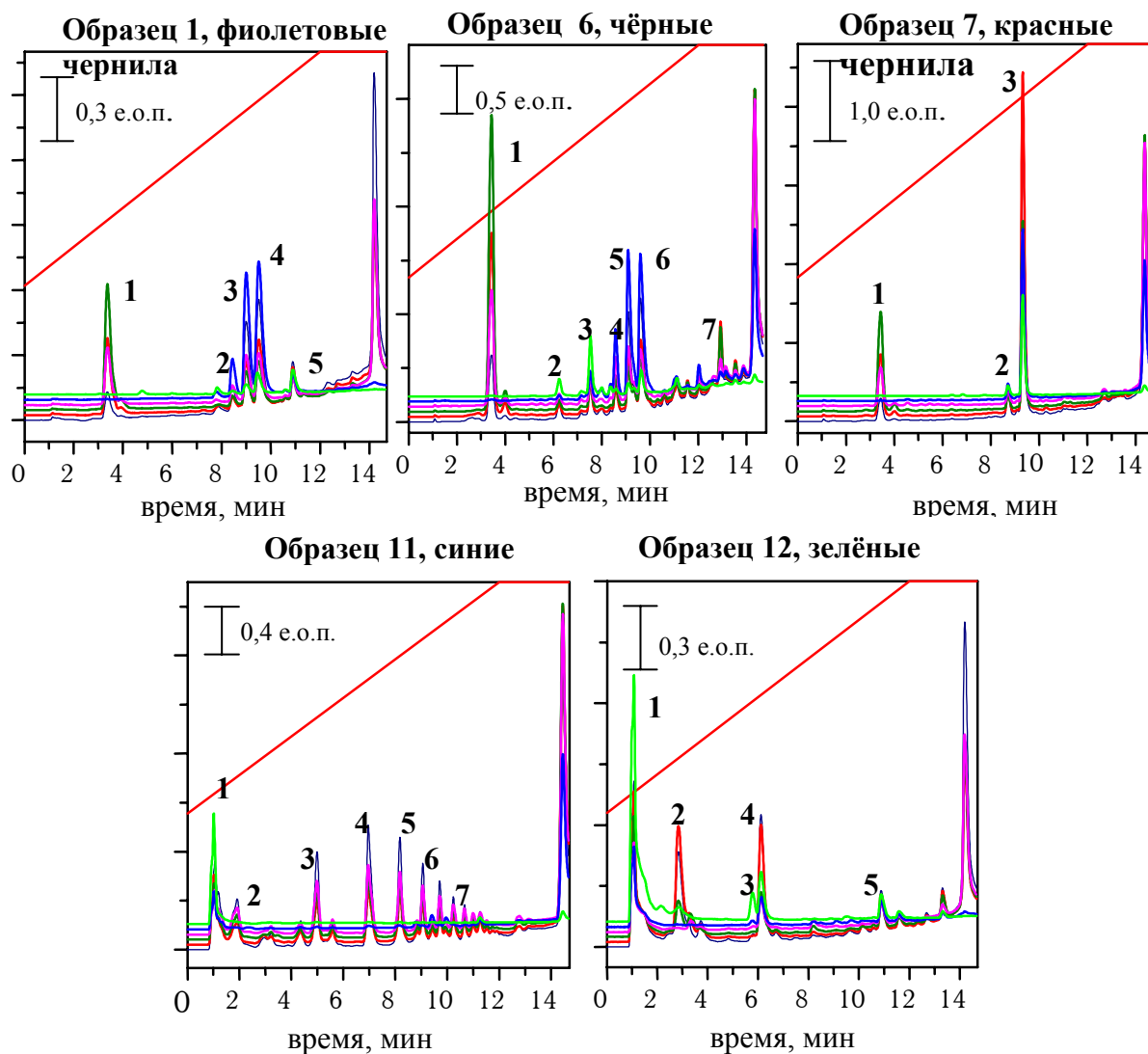


Рис. 1. Хроматограммы чернил разных цветов

Из рисунка видно, что:

- а) все образцы чернил имеют довольно много пиков с различными спектральными характеристиками. Спектры поглощения некоторых пиков показаны на рисунке 2.
- б) фиолетовые и чёрные чернила имеют похожие группы пиков с близкими спектральными характеристиками (образцы №1 и №6).

На рисунке 3 представлены хроматограммы фиолетовых и чёрных чернил, на которых одинаковыми цифрами отмечены пики с одинаковыми временами удерживания и близкими спектральными отношениями. В таблице 4 приведены спектральные отношения (отношение площади пика на одной длине волны к площади на другой) для этих пиков, нормированные на опорную длину волны $\lambda = 300$ нм.

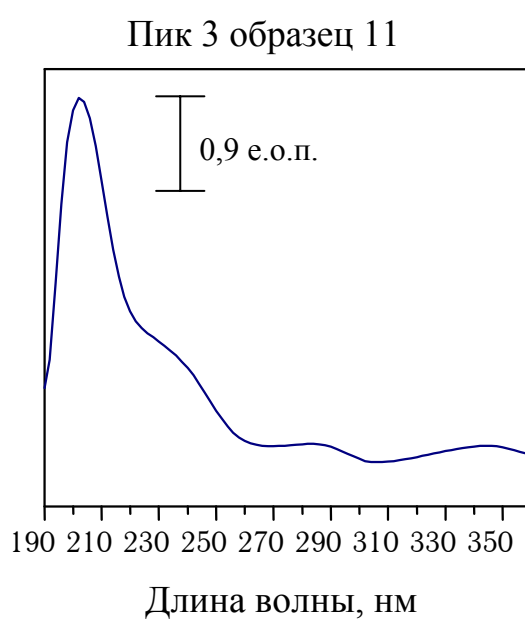
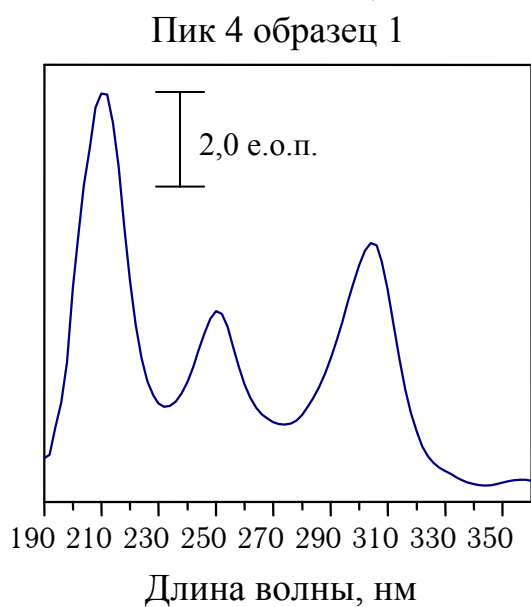
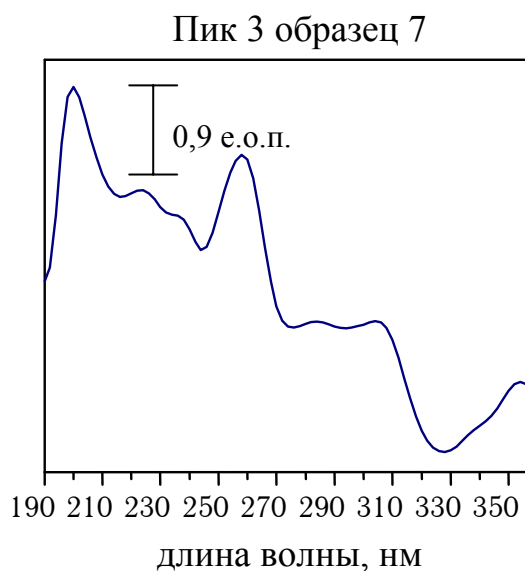
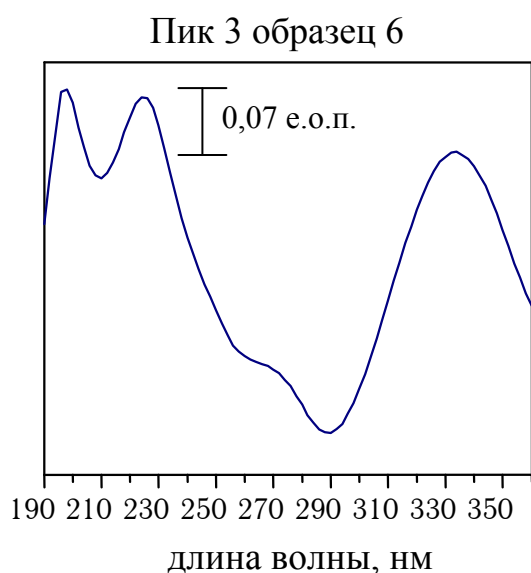
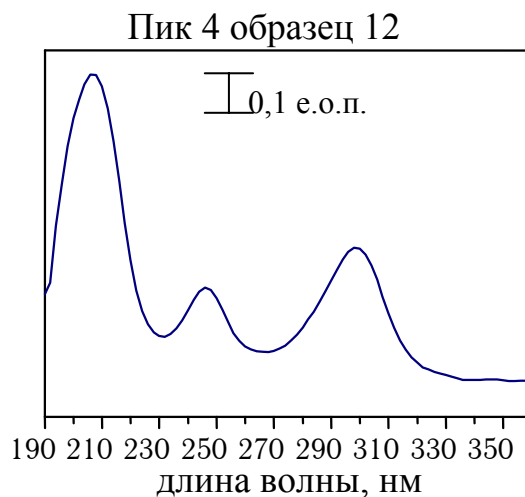
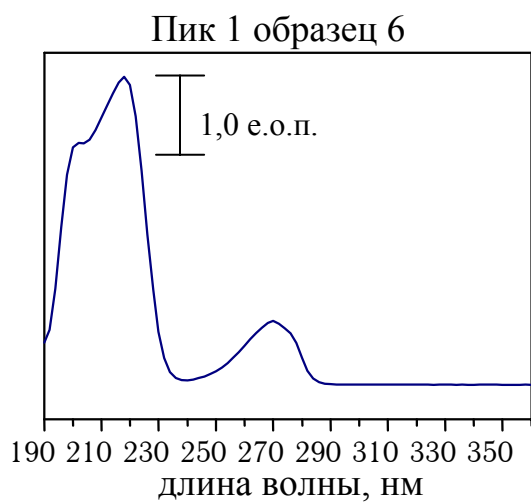


Рис. 2. Спектры поглощения основных хроматографических пиков в разных образцах чернил

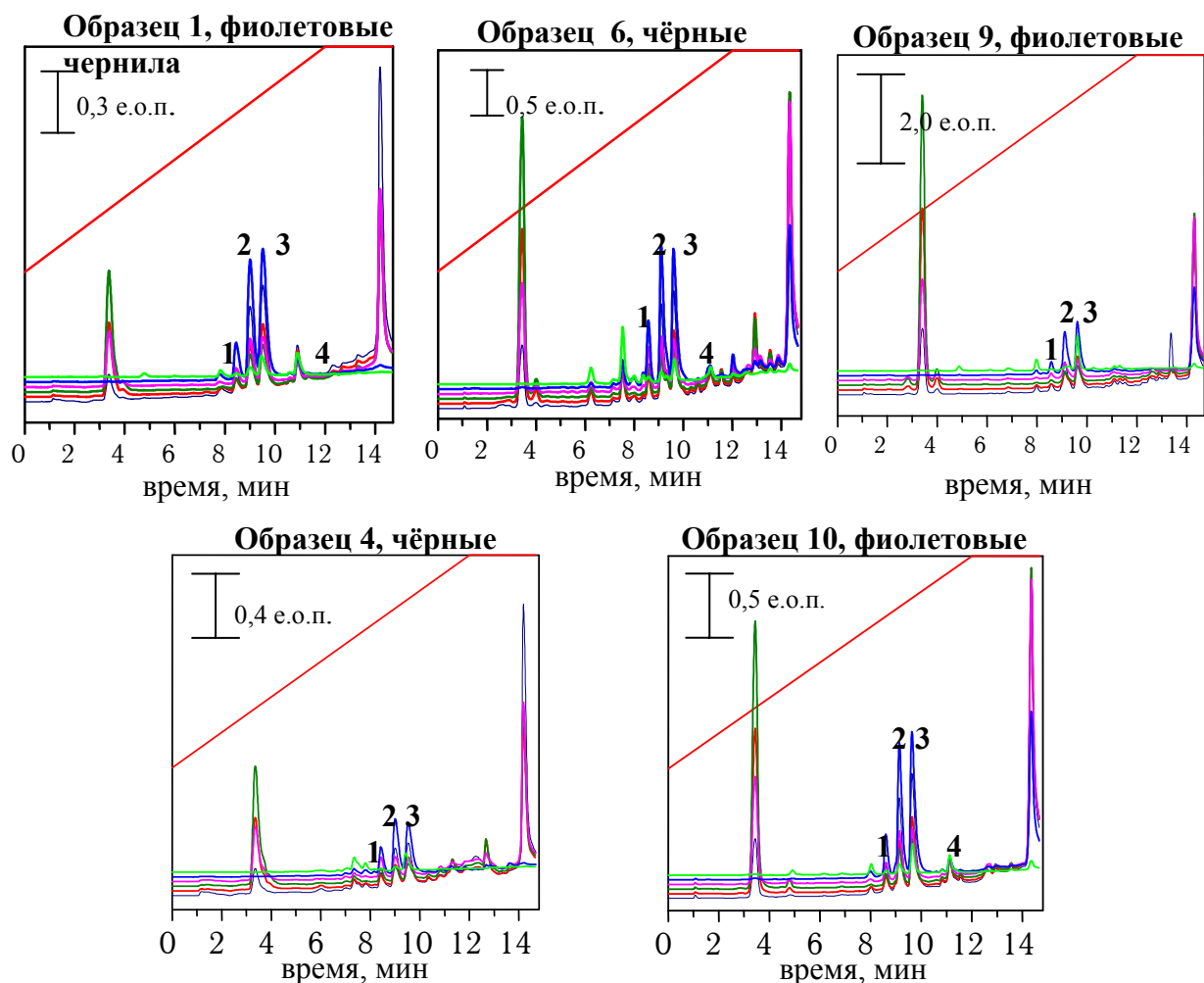


Рис.3. Хроматограммы образцов чернил с одинаковыми группами пиков

Таблица 4. Спектральные отношения ($S_{\lambda}/S_{300 \text{ нм}}$) для одинаковых пиков

λ , нм	Пик 1 из серии пиков			Пик 2 из серии пиков			Пик 3 из серии пиков		
	Обр 2	Обр 6	Обр 4	Обр 2	Обр 6	Обр 4	Обр 2	Обр 6	Обр 4
250	0,63	0,60	0,62	0,72	0,73	0,69	0,80	0,83	0,81
260	0,30	0,34	0,33	0,37	0,38	0,36	0,49	0,52	0,47
300	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
310	0,57	0,56	0,55	0,69	0,66	0,66	0,89	0,86	0,87
330	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10	0,11	0,12	0,14	0,11
340	0,08	0,08	0,08	0,06	0,05	0,05	0,06	0,09	0,06
350	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07	0,10	0,07

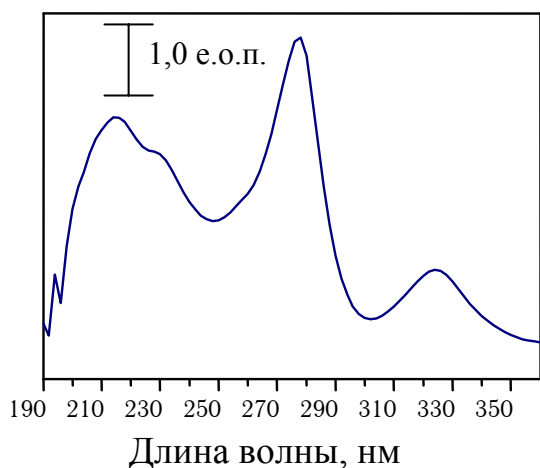
3.1.2. Идентификация некоторых компонентов

Для идентификации компонентов проанализировано 15 литературных спектров красителей из библиотеки спектров НИОХ СО РАН [34]. Также записаны спектры поглощения некоторых красителей, которые могут входить в состав чернил. В табл. 5 показаны структурные формулы красителей, спектры которых приведены на рис. 4.

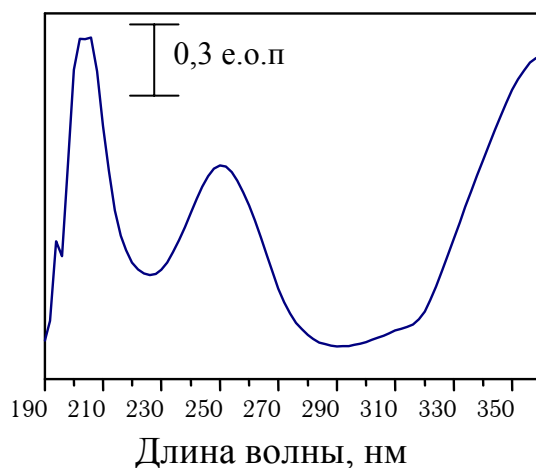
Таблица 5. Структурные формулы некоторых красителей с рисунка 4.

Название	Структурная формула	К какому классу относится
Кристаллический фиолетовый		Трифенилметановый краситель
Малахитовый зелёный		Трифенилметановый краситель
Тимоловый синий		Сульфопфталеиновый краситель
Нильский синий Б		Оксазиновый краситель
Бромтимоловый синий		Сульфопфталеиновый краситель
Бромфеноловый синий		Сульфопфталеиновый краситель

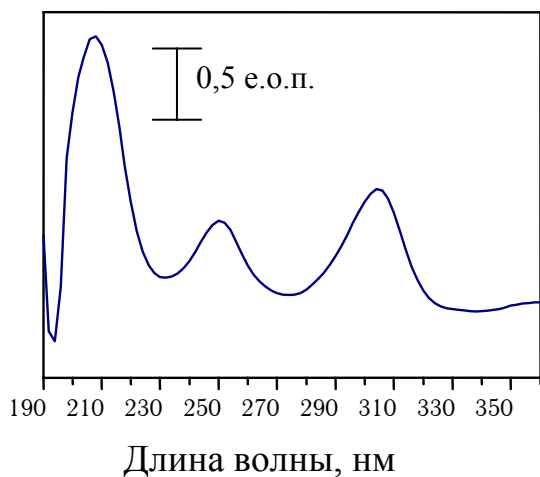
Нильский синий Б



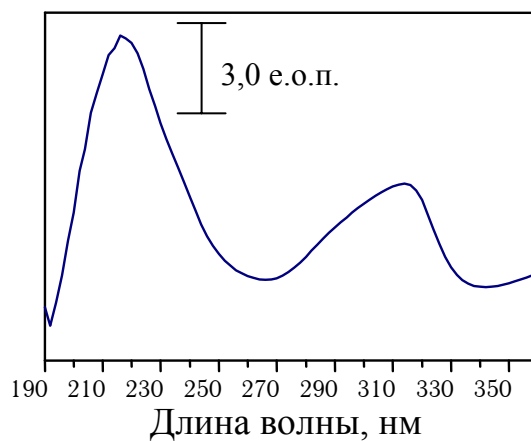
Малахитовый зелёный



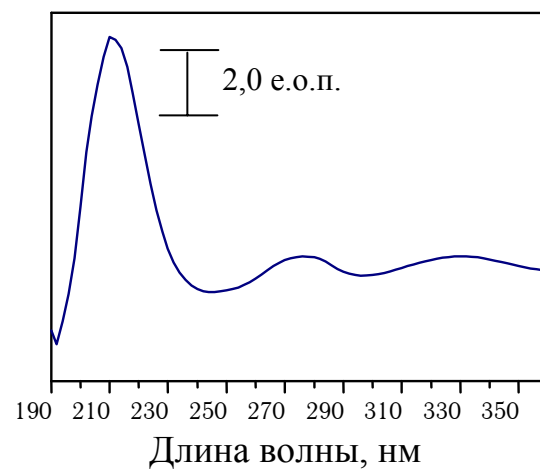
Кристаллический фиолетовый



Бромфеноловый синий



Тимоловый синий



Бромтимоловый синий

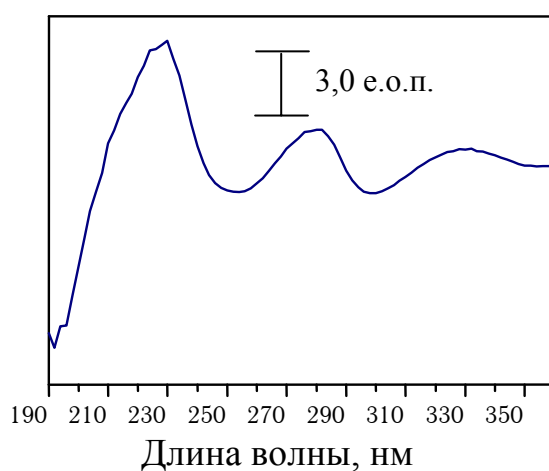


Рис. 4. Спектры поглощения красителей

3.1.2.1. Идентификация кристаллического фиолетового и его производных

Из литературных данных известно, что многие рецепты чернил содержат краситель кристаллический фиолетовый (гексаметил-парарозанилин), КФ, ГП, и продукты его разложения (смесь пента-, тетра- и триметил-парарозанилинов) и другие красители. Удалось идентифицировать пик №3 из группы пиков на рисунке 3 как кристаллический фиолетовый. Кристаллический фиолетовый был обнаружен в 9-ти образцах. В качестве примеров на рисунке 5 приведены нормированные на 300 нм спектры пика №3 в некоторых образцах чернил в сравнении со стандартными и литературными спектрами.

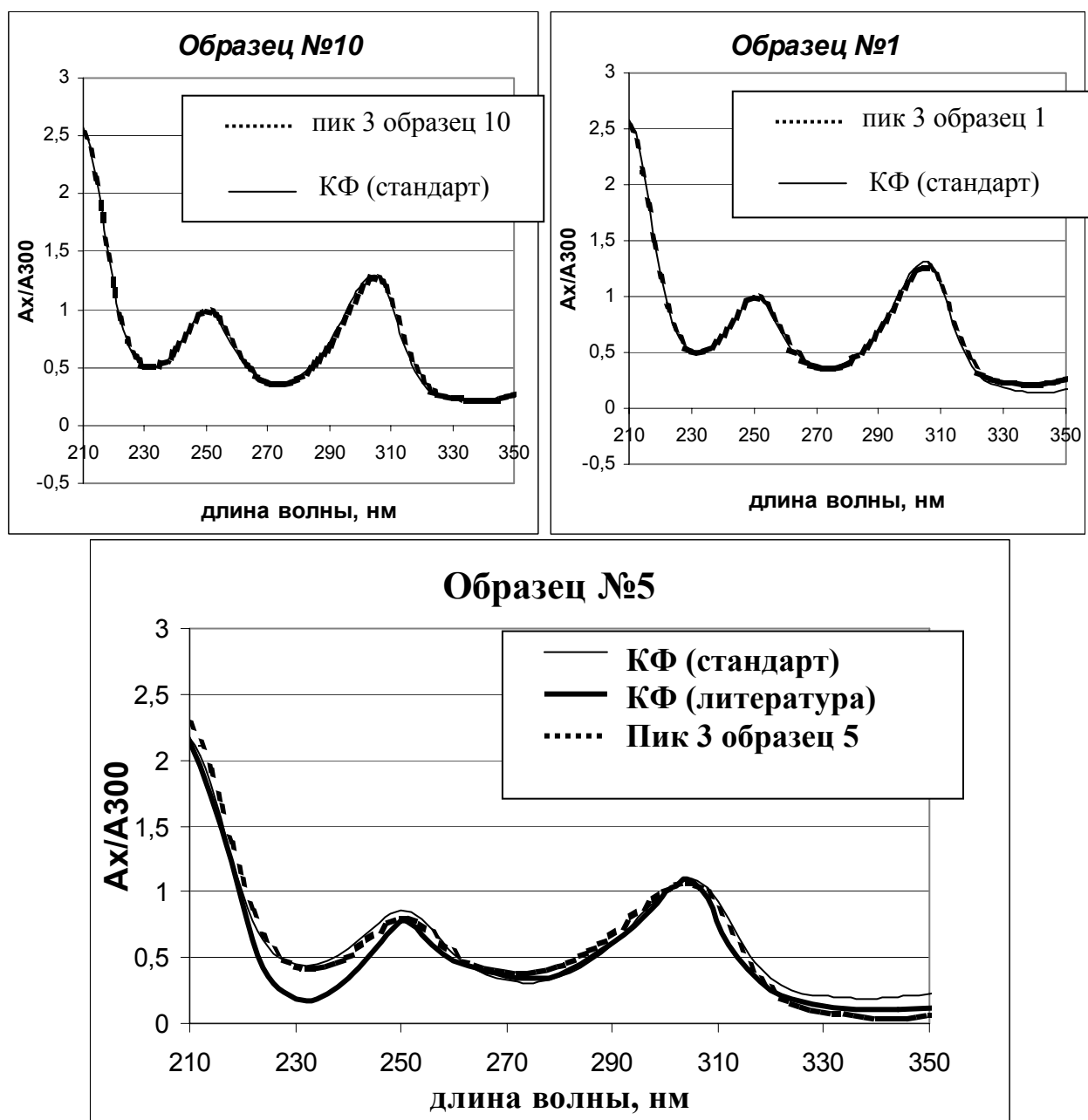


Рис.5. Нормированные спектры красителя кристаллического фиолетового и соответствующих пиков на хроматограммах образцов чернил

За неимением стандартного образца по литературным данным идентифицирован продукт однократного деметилирования КФ пентаметил-парарозанилин (ПП). Спектры представлены на рисунке 6.

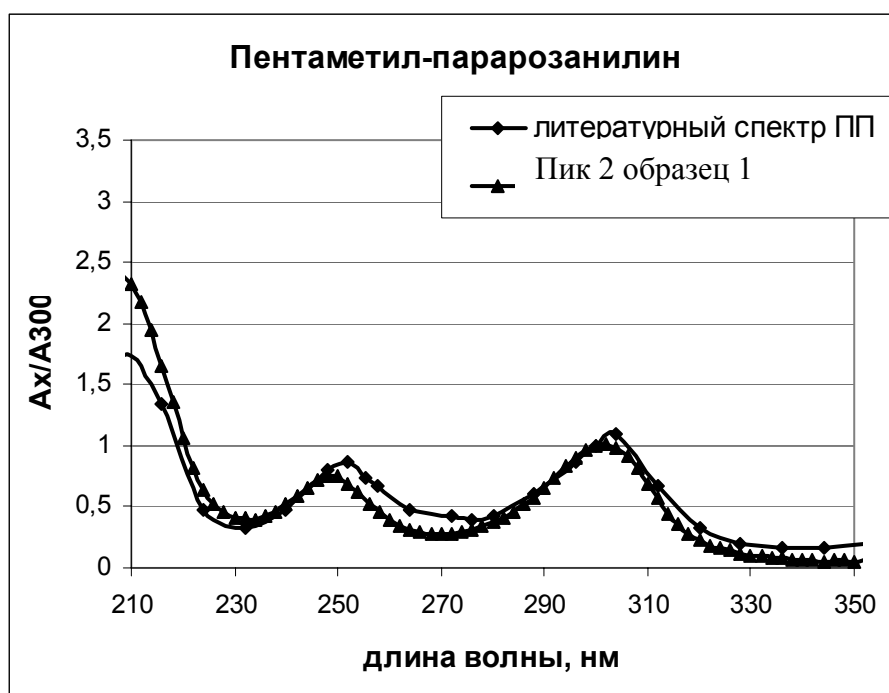


Рис.6. Нормированные спектры красителя пентаметил-парарозанилина

3.1.2.2. Идентификация красителя Виктории голубого.

В некоторых образцах пик с временем удерживания $\approx 11,8$ мин (на рис.3 пик №4) идентифицирован как краситель Виктория голубой (ВГ) по литературным данным [34] (рис. 7).

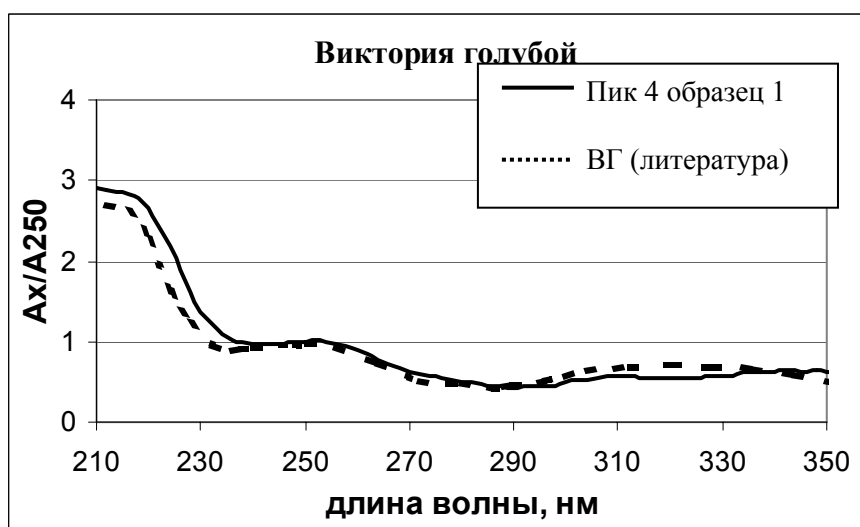


Рис. 7. Нормированные спектры красителя Виктории голубого

Различие литературных и экспериментальных спектров на рисунках 5, 6, 7 можно объяснить различием используемых растворителей. Подробнее этот факт будет обсуждаться ниже.

3.1.2.3. Идентификация растворителя феноксиэтанола.

Феноксиэтанол (фенилгликоль), ФЭ - высококипящий растворитель ($t_{\text{кип}} = 247^{\circ}\text{C}$). По литературным данным это основной компонент, отвечающий за датировку чернил.

На десяти хроматограммах нами обнаружен пик с максимумом поглощения на длине волны 270 нм и временем удерживания $t_{\text{средн.}} = 3,42$ минуты. Было сделано предположение, что это ФЭ, структурная формула которого приведена на рисунке 8.

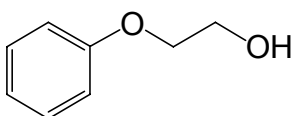


Рис.8. Структурная формула феноксиэтанола

Пик №1 у образцов №1 – 10 (см. рис. 1) идентифицирован как ФЭ по литературным данным библиотеки спектров НИОХ СО РАН [34] и по стандартному образцу. Спектральные отношения ФЭ для образцов и стандартов представлены в таблице 6. В качестве примера на рисунке 9 приведён спектр пика №1 образца №1 в сравнении со стандартом и литературным спектрами ФЭ.

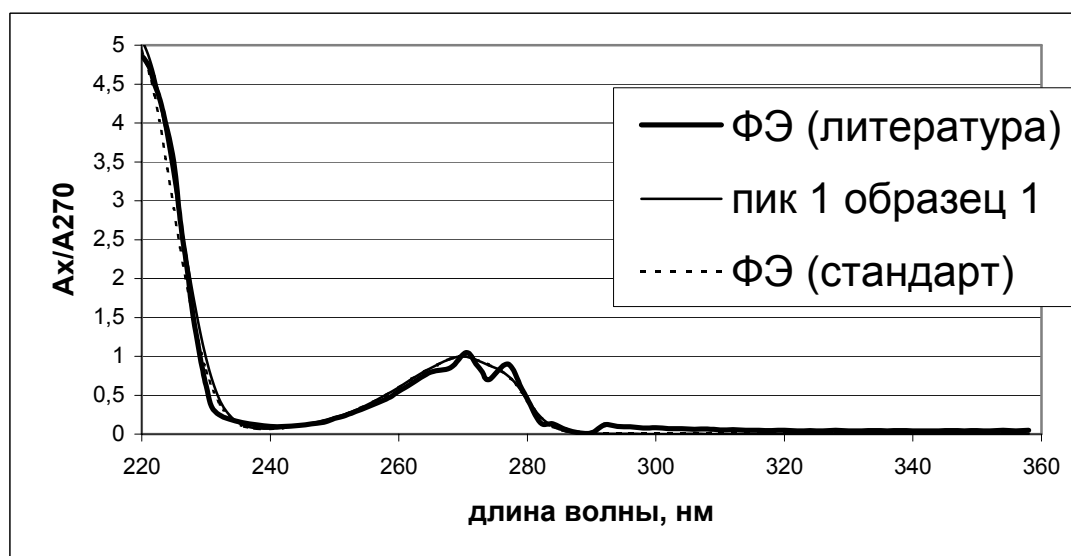


Рис.9. Сравнение спектров феноксиэтанола

Таблица 6. Спектральные отношения феноксиэтанола в различных образцах

λ , нм	A_{λ} / A_{270}					
	Феноксиэтанол (литературные данные)	Феноксиэтанол (стандарт)	Образец № 6, пик № 1	Образец № 3, пик № 1	Образец № 8, пик № 1	Образец № 5, пик № 1
230	0,73	0,81	0,85	0,81	0,83	0,79
240	0,09	0,07	0,08	0,07	0,18	0,07
250	0,21	0,21	0,21	0,22	0,26	0,21
270	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
272	0,90	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
274	0,70	0,89	0,88	0,88	0,88	0,88
300	0,08	0,05	0,08	0,08	0,07	0,07
320	0,04	0,03	0,05	0,02	0,06	0,05
330	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02

На рисунке 9 видно, что на литературном спектре есть два максимума (на 277 и 270,5 нм), а на полученных экспериментально спектрах только один. Это объясняется тем, что:

- а) ширина спектральной щели спектрофотометра, используемого для получения библиотечного спектра, составляет 0,1 нм, а в спектрофотометрическом детекторе хроматографа "Милюхром А-02" ширина спектральной щели 5 нм, вследствие чего происходит "сглаживание" спектра;
- б) при записи библиотечного спектра в качестве растворителя был использован чистый метанол, в нашем же случае – 40%-ый раствор ацетата натрия в метаноле (рН 5), что также может оказывать влияние на форму спектра.

Из таблицы 6 видно, что сходимость спектральных отношений ФЭ для образцов и стандарта достаточно хорошая.

3.2. Исследование штрихов

3.2.1. Количество чернил в штрихе

Поскольку количество чернил в разных штрихах может отличаться, было необходимо определить диапазон концентраций, в котором сохраняется постоянное соотношение между компонентами чернил (обозначить рабочий диапазон для штрихов).

Получены хроматографические профили растворов чернил разных концентраций для образцов №3 и №5. Хроматограммы приведены на рисунках 10 и 11 для одной из концентраций. Построены градуировочные графики для феноксиэтанола (пик 1) и красителей (пики 2, 3, 4 и пики 2, 3, 4, 5 в образцах №3 и №5, соответственно) (рис. 12,13).

Следующим этапом было определение количества чернил в штрихе длиной 1 см, типичном при проведении экспертиз. Приготовлены два "свежих" штриха (образец №3 и образец №5) длиной 1 см в 20 мкл метанола, далее хроматографированы, как описано выше. Полученные данные обработаны программой количественной обработки хроматографических данных "Мультихром". По градуировочным графикам определена концентрация чернил в штрихе (рис. 13, прерывистая линия). Концентрация чернил в штрихе составила: для образца №3 – 0,43 мг/мл, для образца №5 – 0,39 мг/мл.

Таким образом, концентрация феноксиэтанола и красителей в штрихах длиной 1 см, с которыми обычно работают криминалисты, находится далеко от пределов обнаружения, в середине линейного диапазона, поэтому вариация количества чернил в штрихе в 1,5-2 раза вполне допустима.

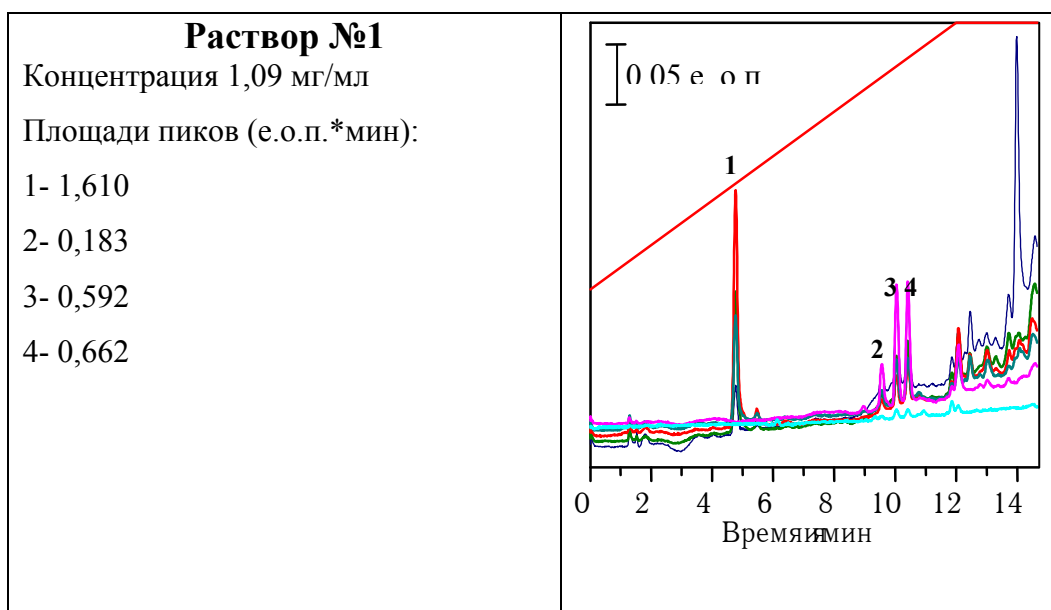


Рис.10. Хроматографический профиль раствора чернил, образец 3

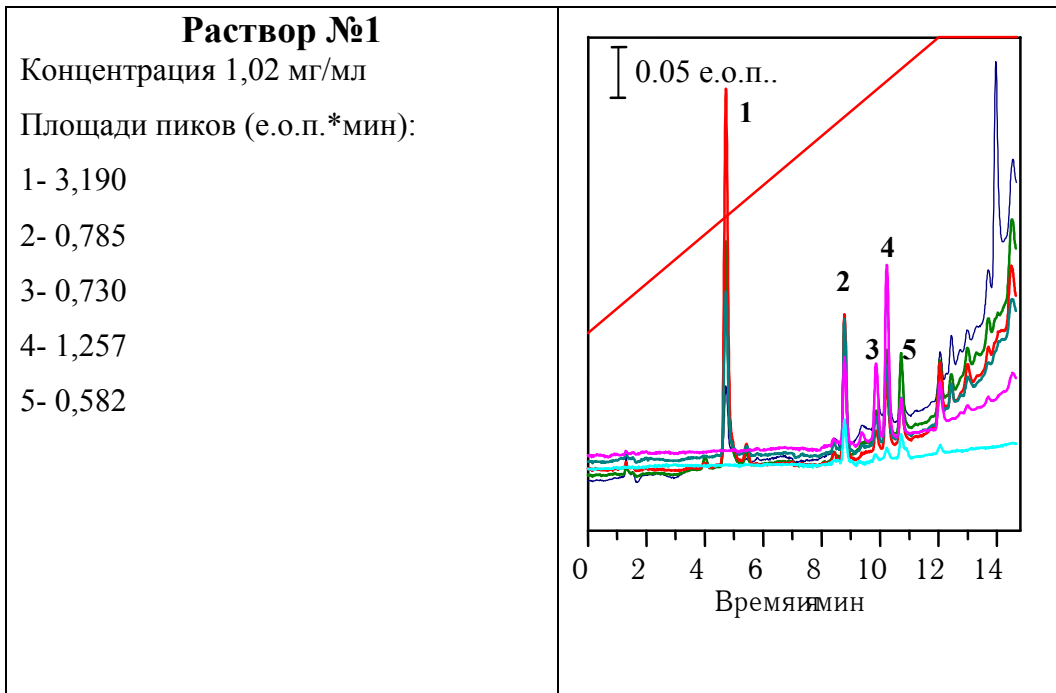


Рис.11. Хроматографический профиль раствора чернил, образец 5

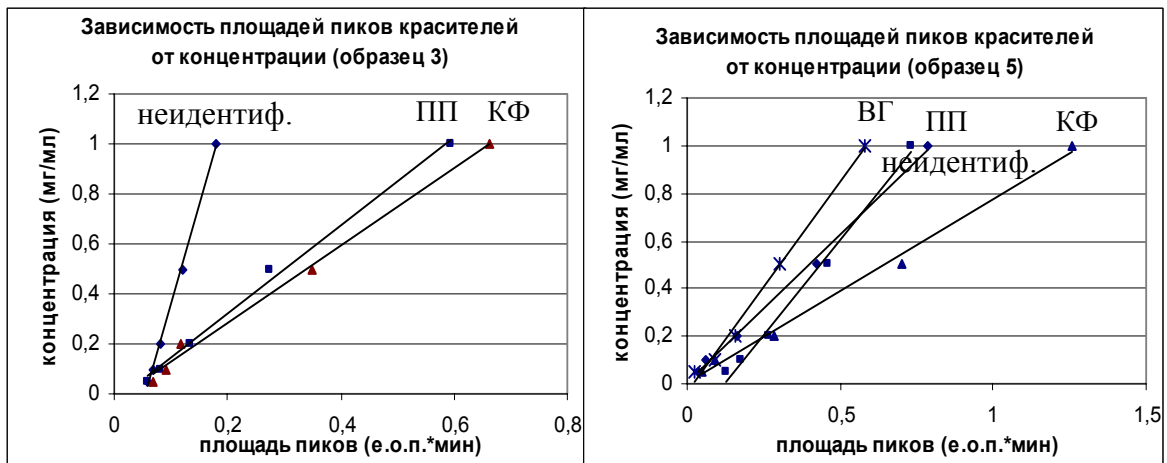


Рис.12. Зависимость площадей пиков красителей от концентрации чернил

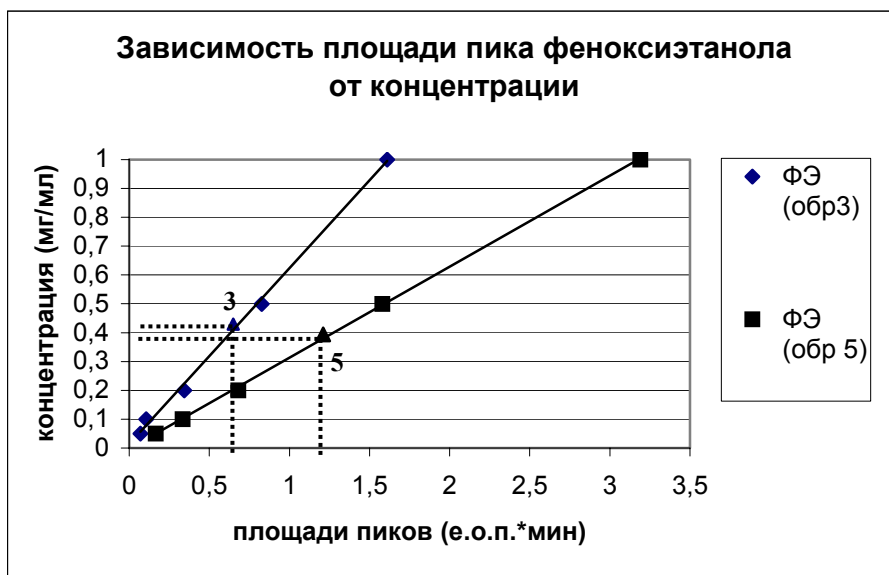


Рис. 13. Зависимость площади пика феноксиэтанола от концентрации чернил

3.2.2. Процедура подготовки пробы при анализе чернил в штрихе

Тщательная проработка процедуры подготовки пробы является необходимым этапом при исследовании штрихов.

По результатам анализа литературных и собственных экспериментальных данных экстракция штриха метанолом представляется наиболее подходящим способом. Поэтому мы остановились на оптимизации именно этого способа подготовки пробы.

На примере экстракции штриха метанолом при комнатной температуре опробованы два способа подготовки пробы для построения зависимости от времени экстракции:

- 1) отбор проб из одной и той же пробирки через разные интервалы времени для длинного штриха (рис. 14);
- 2) деление штриха на части и отбор проб из разных пробирок (рис. 15).

В обоих случаях были получены сопоставимые результаты. Хотя каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки, для дальнейшей работы был выбран первый способ (отбор из одной пробирки).

На одном образце чернил (образец 1) проверены следующие способы экстракции компонентов чернил метанолом:

- 1) экстракция при комнатной температуре в течение длительного времени (рис. 14, 15);
- 2) экстракция при нагревании на водяной бане (45⁰С и 60⁰С) в течение различного времени (рис. 16, 17);
- 3) экстракция в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение различного времени (рис. 18).

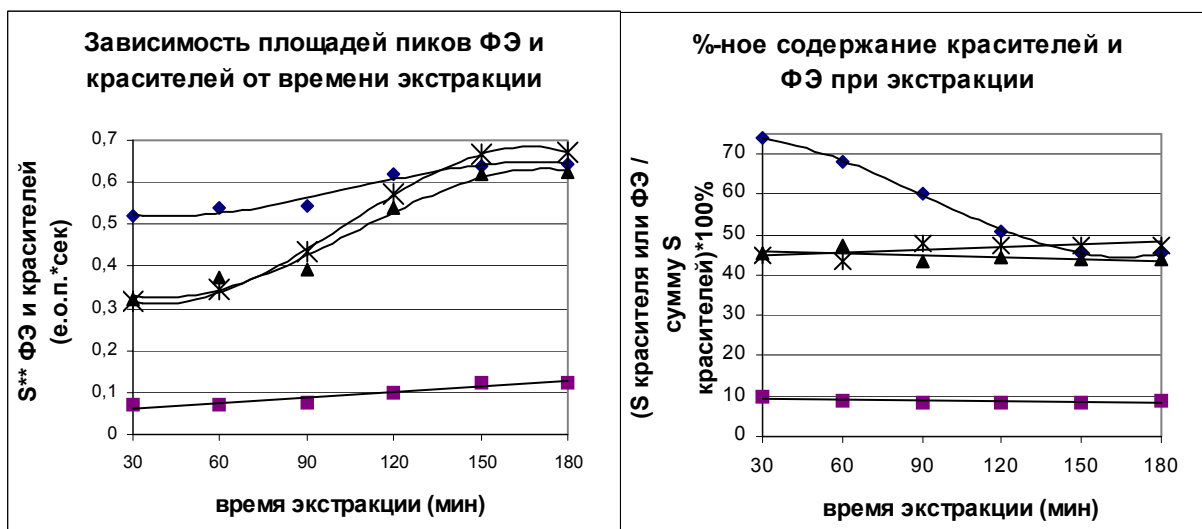


Рис. 14. Экстракция при комнатной температуре. Отбор проб из одной пробирки
 ** Здесь и далее S – площадь пика

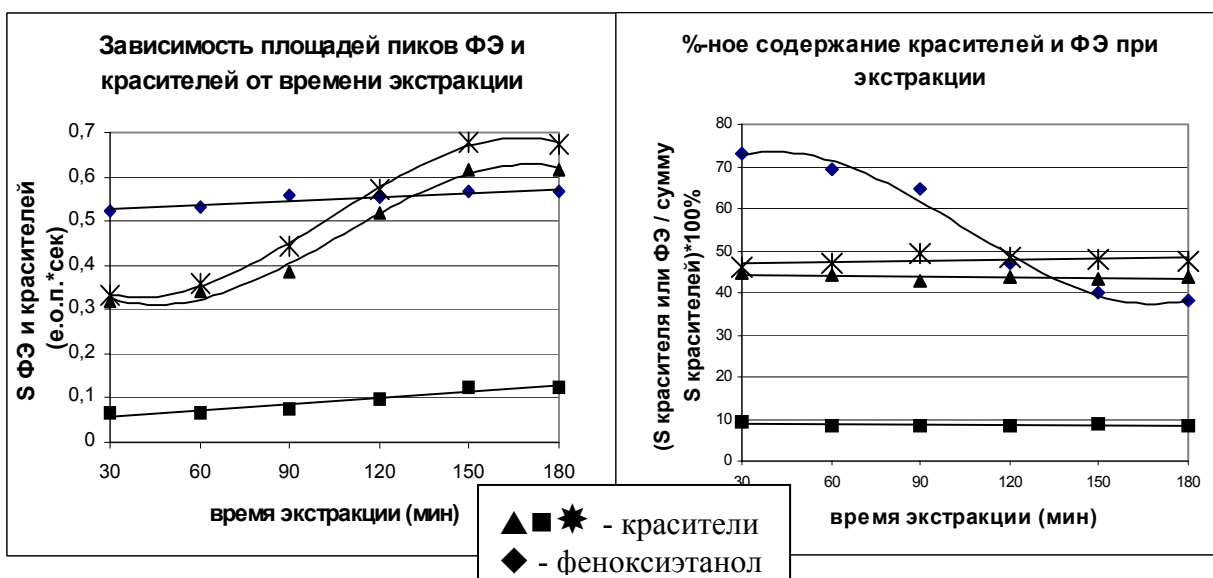


Рис. 15. Экстракция при комнатной температуре. Отбор проб из разных пробирок.

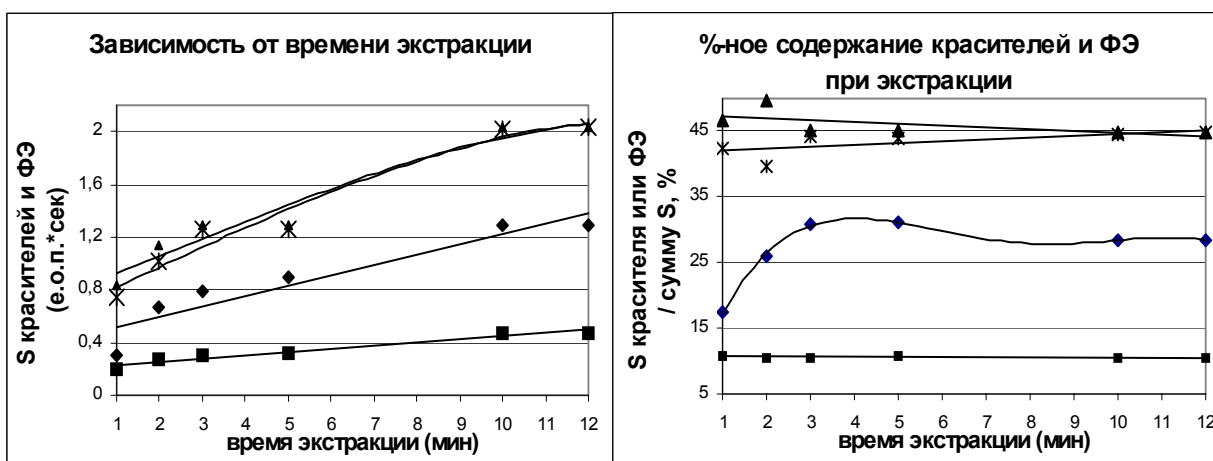


Рис. 16. Экстракция метанолом при 60°C

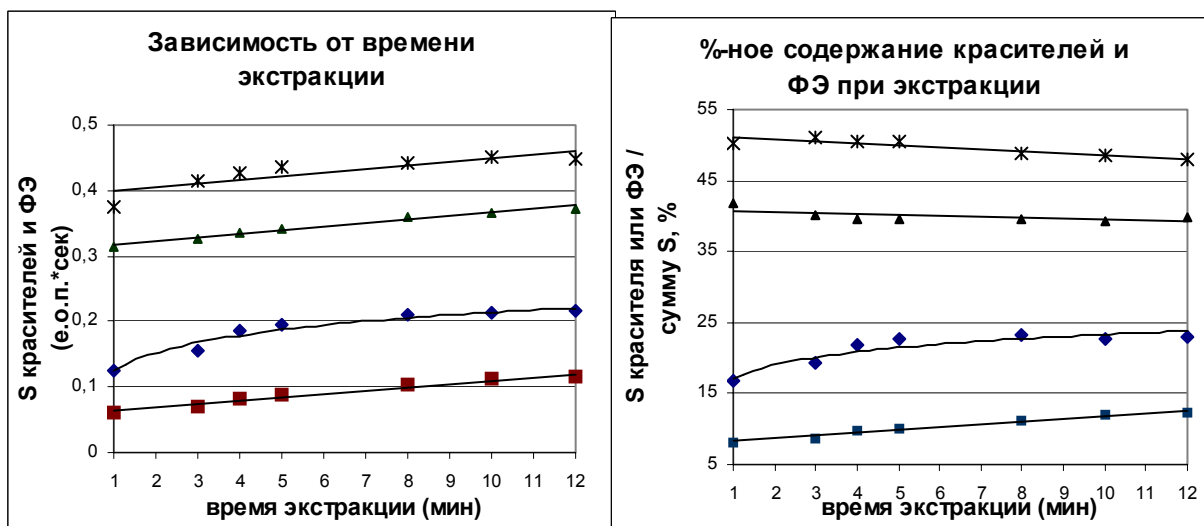


Рис.17. Экстракция метанолом при 45⁰С

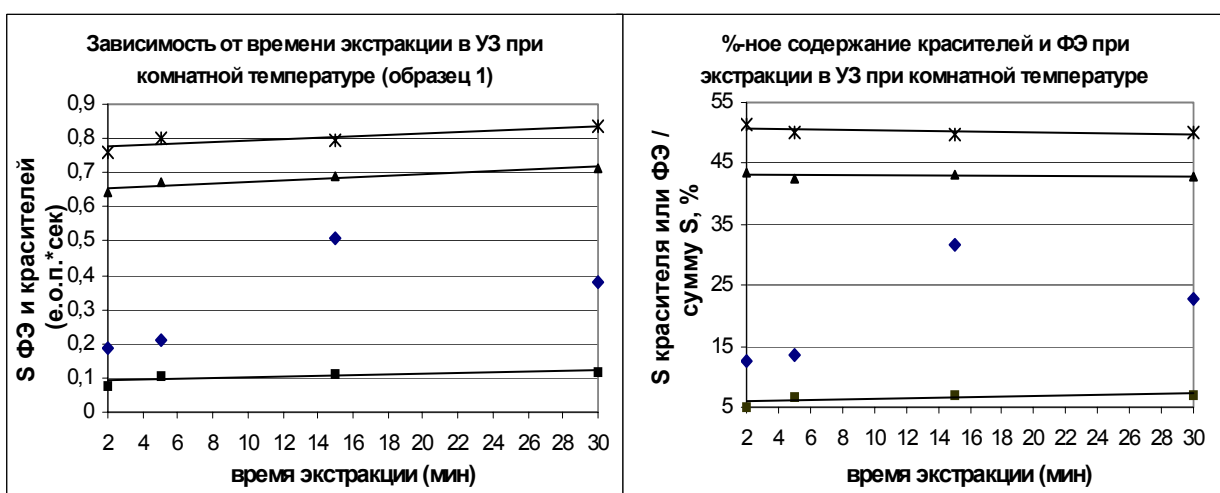


Рис. 18. Экстракция в УЗ-ванне

На правых рисунках 14-18 показано содержание красителей и ФЭ в % по отношению к сумме всех красителей.

По графикам на рисунках 14-18 видно, что процентное содержание ФЭ меняется, а красителей – практически не меняется при изменении условий и времени экстракции.

При различных способах экстракции штриха метанолом оптимальным временем считали такое, при котором наблюдается максимальное процентное содержание ФЭ при максимальном стационарном уровне концентраций красителей в растворе.

Оптимальное время экстракции на водяной бане при температуре 45⁰С – 12 минут, относительное содержание ФЭ – 22 %. Оптимальное время экстракции на водяной бане при температуре 60⁰С – 12 минут, относительное содержание ФЭ – 28 %. Оптимальное время экстракции в ультразвуковой ванне при комнатной температуре – 15 минут, относительное содержание ФЭ – 30 %.

Наилучшие условия подготовки штриха - экстракция метанолом при комнатной температуре в течение 180 минут. Стационарное %-ное содержание ФЭ составило ~ 45% от общего количества красителей. В этих условиях экстракции также достигается максимальная стационарная концентрация красителей.

Для выбранного способа экстракции (комнатная температура, 180 минут) проверена воспроизводимость подготовки пробы. Данные представлены в таблице 8 для образца №1 (краситель 2 - КФ, краситель 3 - ПП).

Таблица 8. Воспроизводимость экстракции при комнатной температуре в течение 180 минут

Номер пробы	S ФЭ (е.о.п.*сек) λ = 270 нм	S красителя 1 (е.о.п.*сек) λ = 300 нм	S красителя 2 (е.о.п.*сек) λ = 300 нм	S красителя 3 (е.о.п.*сек) λ = 300 нм
1	0,558	0,115	0,591	0,686
2	0,540	0,108	0,601	0,688
3	0,565	0,105	0,611	0,696
4	0,537	0,104	0,595	0,685
5	0,538	0,103	0,602	0,681
6	0,539	0,109	0,589	0,679
7	0,542	0,104	0,593	0,675
8	0,535	0,116	0,592	0,682
9	0,549	0,103	0,603	0,676
10	0,536	0,105	0,602	0,677
11	0,539	0,112	0,598	0,680
12	0,541	0,116	0,612	0,686
$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$	0,543	0,108	0,599	0,683
$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$	0,009	0,005	0,008	0,006
$s_r = \frac{s \cdot 100\%}{\bar{x}}$	1,6%	4,6%	1,3%	0,9%
$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	0,543 ± 0,006	0,108 ± 0,003	0,599 ± 0,005	0,683 ± 0,004

Из данных таблицы видно, что для ФЭ, КФ и ПП воспроизводимость подготовки пробы вполне удовлетворительна для целей идентификации чернил и датировки надписей по штрихам.

Поскольку обычно эксперты имеют дело со штрихами разной толщины, необходимо было установить зависимость концентрации ФЭ и красителей от толщины штриха. Данные приведены в таблице 9.

Таблица 9. Экстракция штрихов разной толщины (образец 1)

Толщина нанесенного штриха	S (ФЭ) (е.о.п.*сек) $\lambda = 270$ нм	N*** (ФЭ) (%)	S (красителя №1) (е.о.п.*сек) $\lambda = 300$ нм	N(красителя №1) (%)	S (красителя №2) (е.о.п.*сек) $\lambda = 300$ нм	N(красителя №2) (%)	S (красителя №3) (е.о.п.*сек) $\lambda = 300$ нм	N(красителя №3) (%)
1 /	0.694	22.5	0.307	10.0	1.327	43.1	1.446	46.9
2 /	0.431	22.6	0.188	9.8	0.794	41.6	0.924	48.4
3 /	0.173	18.3	0.102	10.8	0.399	42.3	0.442	46.8
4 /	0.109	12.7	0.083	9.6	0.353	41.2	0.421	49.1
X _{ср}		19.1		10.0		42.0		47.8
S		8.7		0.5		0.8		1.1
S _r		34.3%		5.2%		1.9%		2.3%
μ		20±10		10.0±0.7		42±1		48±2

*** N – площадь пика / сумма площадей пиков красителей.

Из таблицы видно, что с уменьшением толщины штриха наблюдается уменьшение относительного содержания ФЭ, что, скорее всего, обусловлено более быстрым испарением его с поверхности тонкого штриха. А процентное содержание красителей (в т.ч. КФ и ПП) сохраняется независимо от толщины штриха.

3.3. Определение давности выполнения надписей

Определение давности выполнения надписей по растворителям, содержащимся в чернилах, часто бывает неприемлемым для рецептур, содержащих менее 20% растворителей. Это было показано экспериментально на примере анализа штрихов двух образцов чернил. Анализ штриха чёрных чернил "возраста" 50 дней показал, что содержание ФЭ в нём составляет 1,7% от суммы площадей пиков красителей. При анализе синих чернил "возраста" всего 3 дня выяснилось, что содержание ФЭ в образце ниже предела обнаружения. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на установление возможности датировки штрихов по красителям.

Из литературы известно, что если чернила находятся в стержне шариковой ручки, соотношения их компонентов не меняются во времени, т.к. стержень предохраняет их от разложения [2]. Процесс "старения" начинается с момента нанесения чернил на субстрат (н-р, бумагу) при контакте с кислородом, светом, влагой и др. факторами окружающей среды.

Для изучения возможности датировки надписей по штрихам изучали скорость разложения КФ в штрихе в течение определённого временного интервала для двух образцов чернил (№1 и №5). Полученные кривые приведены на рисунках 19 и 20. Математическая обработка этих результатов даёт хорошую корреляцию с логарифмической зависимостью концентрации от времени ($y = -1,14 \ln x + 5,45$ для образца 1 и $y = -0,60 \ln x + 2,87$ для образца 5). Из рисунка видно, что свежие надписи имеют более крутую зависимость концентрации от времени, чем старые. Поэтому повторный анализ штрихов после дополнительного старения в течение нескольких недель в некоторых случаях позволит разрешить спорные вопросы о возрасте штрихов, принимая во внимание крутизну кривой повторного анализа.

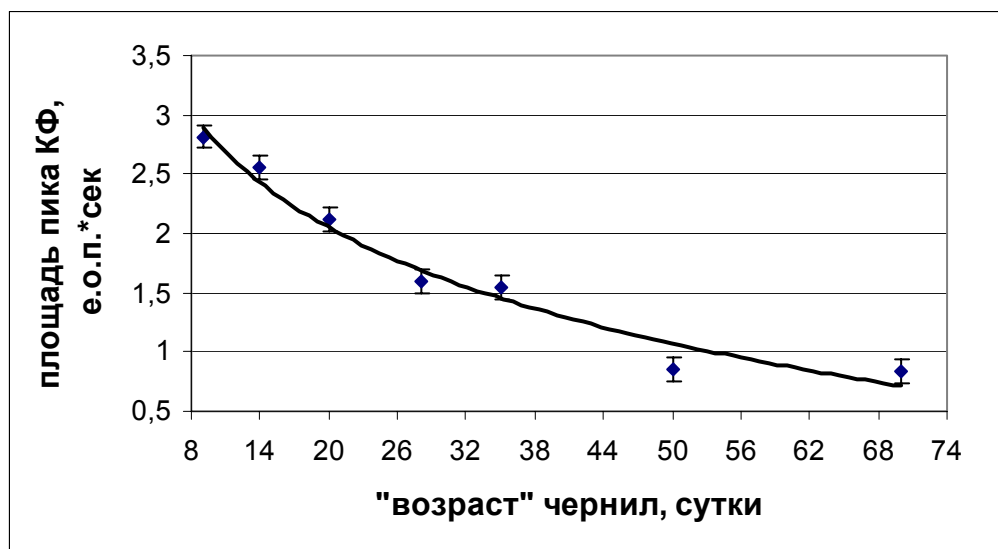


Рис. 19. Зависимость площади пика КФ от "возраста" чернил в образце 1

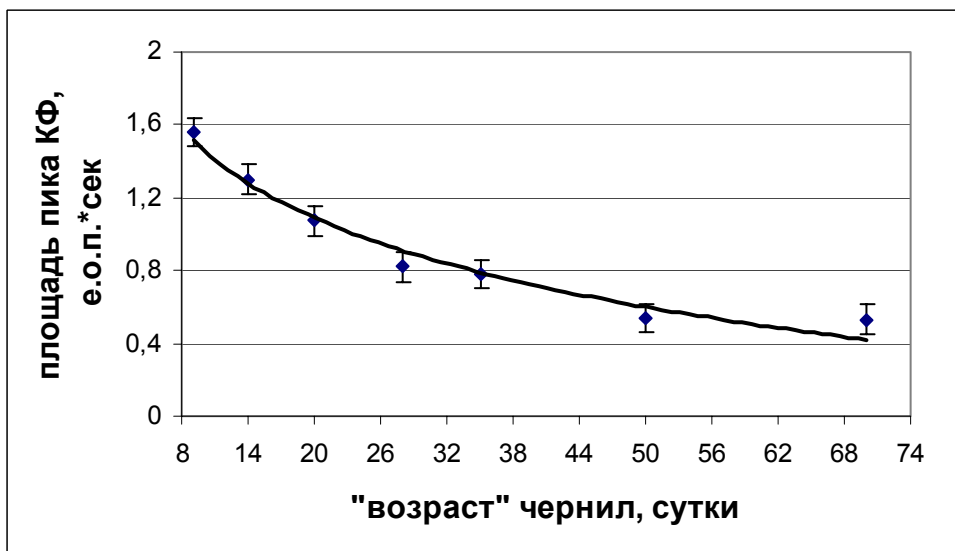


Рис. 20. Зависимость площади пика КФ от "возраста" чернил в образце 5

Известно, что КФ (ГП) разлагается с образованием ПП. Затем происходит дальнейшее разложение ПП. Тогда, как концентрация ГП уменьшается со временем, концентрация ПП возрастает, пока ПП образуется больше, чем разлагается. Расчёт отношений ГП/ПП имеет преимущество в том, что количество экстрагируемых чернил не влияет на результат, поэтому зависимость отношения ГП/ПП от времени также может оказаться полезной для датировки штрихов. Такие зависимости для образцов 1 и 5 приведены на рисунках 21 и 22.

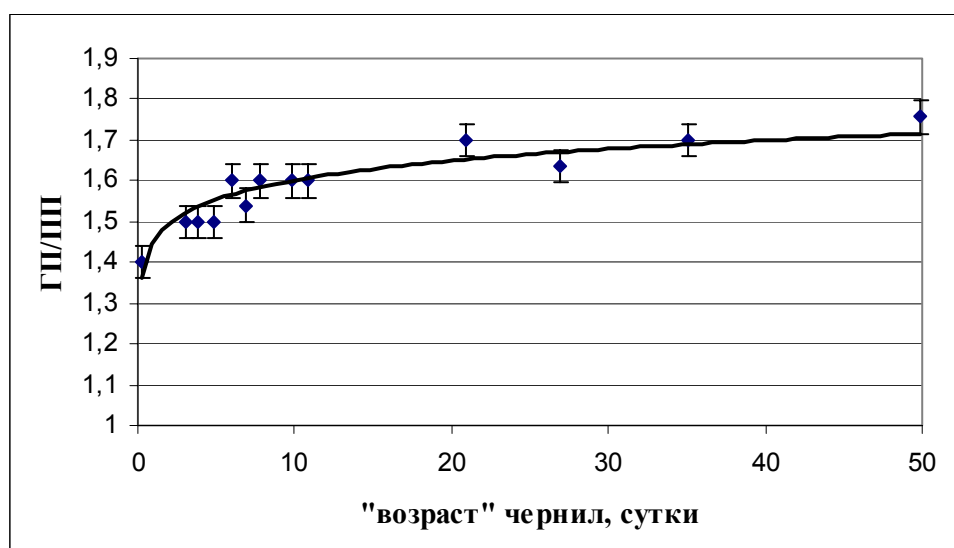


Рис.21. Зависимость ГП/ПП от времени в образце 1

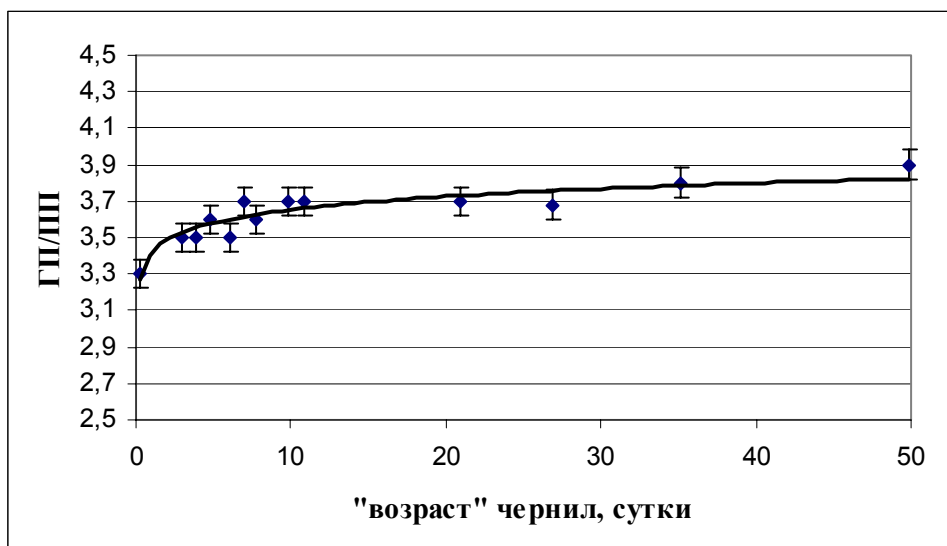


Рис.22. Зависимость ГП/ПП от времени в образце 5

Соотношение ГП/ПП для свежих и старых штрихов заметно отличаются, поэтому спорный вопрос о возрасте надписей, так же, как в случае с КФ, может быть разрешён после повторного анализа интересующих надписей после дополнительного старения.

В результате проведённых экспериментов предлагается следующая методика идентификации чернил и относительной датировки надписей, выполненных чернилами для шариковых ручек, содержащих краситель КФ. Методика может быть применена для серии последовательных записей, выполненных одними чернилами в течение нескольких месяцев.

1. Вырезаются штрихи длиной 1 см из серии последовательных записей, выполненных шариковой ручкой, помещаются в полипропиленовые пробирки с 20 мкл метанола, выдерживаются при комнатной температуре в течение 3 часов, центрифугируются.

2. Проводится хроматографический анализ метанольных растворов по методике, описанной в главе «Условия хроматографирования».

3. Проводится идентификация хроматографических пиков, по результатам которой решается вопрос о принадлежности чернил в штрихах к одной и той же или разным рецептурам.

4. В случае выполнения записей одними чернилами, строится зависимость от времени количества красителей или отношения двух красителей. Далее надписи подвергаются дополнительному старению в течение 4-8 недель в стандартных офисных условиях.

5. Затем проводится повторный хроматографический анализ тех же записей с вырезанием новых образцов штрихов.

6. Если повторная временная зависимость количества красителей (или отношений красителей) оказывается продолжением сдвинутой во времени первоначальной кривой, то фальсификация отсутствует. Если же повторная зависимость имеет другую крутизну и не совпадает с первой, то фальсификация записей может иметь место.

Выводы:

1. Показано, что ВЭЖХ является эффективным методом для идентификации и количественного анализа компонентов чернил - красителей и растворителей. В 12 образцах чернил были идентифицированы растворитель феноксиэтанол и три основных красителя.
2. На примере фиолетовых и чёрных чернил показано преимущество многоволнового детектирования для установления различий в чернилах с одинаковым основным составом.
3. Показано, что ВЭЖХ позволяет проводить определение давности выполнения надписей по изменению абсолютного и относительного содержания красителей в штрихах паст для шариковых ручек.
4. Разработана методика анализа красителей в штрихах паст для шариковых ручек, пригодная для относительной датировки надписей в документах, где несколько надписей сделаны одними чернилами, что может помочь в решении некоторых криминалистических задач.

Литература.

1. Zlotnick, J., Smith, F. Chromatographic and electrophoretic approaches in ink analysis // Journal of Chromatography. - 1999. - № 21. - P. 265-272.
2. Hofer, R. Dating of Ballpoint Pen Ink // Journal of Forensic Science. - 2004. - № 49, P. 1-5.
3. Тросман, Э.А., Бежанишвили, Г.С., Батыгина, Н.А. Современные возможности криминалистического исследования паст для шариковых авторучек // РФЦСЭ. - 1995. - № 2. - С. 12-17.
4. Hu-Sheng, C., Hsien-Hui, M., Kun-Chi, C. A survey of methods used for the identification and characterization of inks // Journal of Forensic Science. - 2002. - №1. - P. 1-14.
5. Brown, C., Kirk, P. Paper electrophoresis in the identification of inks // Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science. - 1954. - №45. - P. 473-480.
6. Crown, D., Conway, J., Kirk, P. Differentiation of blue ballpoint inks using chemical spot tests // Journal of Criminal Law. - 1961. - №52. - P. 338-343.
7. Kuranz, R. Technique for the separation of ink dyestuffs with similar Rf values // Journal of Forensic Science. - 1974. - №19. - P. 852 - 855.
8. Kelly, J., Cantu, A. Proposed standard methods for ink identification // Journal of the Association of Official Analytical Chemists. - 1976. - №21. - P. 917-922.
9. Crown, D., Brunelle, R., Cantu, A. The parameters of ballpoint ink examination // Journal of Forensic Science. - 1976. - №21. - P. 917-922.
10. Brunelle, R., Negri, J., Cantu, A. Comparison of type-writer ribbon inks by thin-layer chromatography // Journal of Forensic Science. - 1977. - №22. - P. 807-814.
11. Tappolet, G. Application of HPTLC to the examination of writing inks // Forensic Science International. - 1983. - №22. - P. 99-109.
12. Blackledge, R., Iwan, M. Differentiate between inks of the same brand by infrared luminescence photography of their thin layer chromatograms // Forensic Science International. - 1983. - №21. - P. 165-173.
13. Ordidge, M., Totty, R. The examination of ink writing on photographic paper // Journal of the Forensic Science Society. - 1984. - №24. - P. 43-47.
14. Lyter, A. TLC densitometry of ink: a comparison of instrumental technique // Journal of Forensic Science. - 1993. - №3. - P. 260-262.
15. Aginsky, V. Forensic examination of 'slightly soluble' ink pigments using thin layer chromatography // Journal of Forensic Science. - 1993. - №38. - P. 1131-1133.
16. Lederer, M., Schudel, M. // Journal of Chromatography. - 1989. - №47. - P. 451-456.

17. Colwell, L., Kager, B. Ballpoint pen examination by HPLC // Journal of the Association of Official Analytical Chemists. - 1977. - №60. - P. 613-618.
18. Lyter, A. Examination of ballpoint ink by HPLC // Journal of Forensic Science. - 1982. - №27. - P. 154-160.
19. Keto, R. Characterization of alkali blue pigment in counterfeit currency by HPLC // Journal of Forensic Sciences. - 1984. - №29. - P. 198-208.
20. White, P., Wheals, B. // Journal of Chromatography. - 1984. - №303. - P. 211-214.
21. Tebbet, I., Chen, C., Fitzgerald, M. The use of HPLC with multi-wavelength detection for the differentiate of non-ball pen inks // Journal of Forensic Sciences. - 1992. - №37. - №4. - P. 1149-1157.
22. Griffin, R., Kee, T., Adams, R. HPLC-system for the separation of basic dyes // Journal of Chromatography. - 1988. - №445. - P. 441-448.
23. White, P., Harbin, A. HPLC of acidic dyes on a dynamically modified polystyrene-divinylbenzene packing material with multi-wavelength detection and absorbance ratio characterization // Analyst. - 1989. - №114. - P. 877-881.
24. Lofgren, B., Andrasko, J. HPLC analysis of printing inks // Journal of Forensic Sciences. - 1993. - №38. - P. 1151-1154.
25. Grim, D., Siegel, J., Allison, J. Does ink age inside of a pen cartridge? // Journal of Forensic Sciences. - 2002. - №47. - P. 1294-1297.
26. Samanidou, V., Nikolaidou, K., Papadoyannis, I. Development and validation of Gradient-HPLC-PDAD Method for the Identification of Ballpoint pen Ink Components: Study of Their Decomposition on Aging for Forensic science Applications // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. - 2004. - №2. - P. 209-229.
27. Burgi, D., Chien, R. Optimization in sample stacking for high-performance capillary electrophoresis // Analytical Chemistry. - 1985. - №63. - P. 2024-2047.
28. Глестон, С. Электрокинетические явления // Краткая Химическая Энциклопедия. - 1-е изд. - М., 1967. - Т.5. - С. 935.
29. Terabe, S., Otsuka, K., Ichikawa, K. Electrokinetic separation with micellar solutions and open-tubular capillaries // Analytical Chemistry. - 1984. - №56. - P. 111-114.
30. Fanali, S., Schudel, M. Some separations of black and red water-soluble fibre-tip pen inks by capillary zone electrophoresis and TLC // Journal of Forensic Sciences. - 1991. - №36. - P. 1992-1997.
31. Burkinshaw, M., Hinks, D., Lewis, D. Capillary zone electrophoresis in the analysis of dyes and other compounds employed in the dye-manufacturing and dye-using industries // Journal of Chromatography. - 1993. - №640. - P. 413-417.

32. Агинский, В. Установление давности выполнения штрихов рукописных текстов. - М.: ЭКЦ РФ, 1997. - 26 с.

33. Тросман, Э.А., Бежанишвили, Г.С., Батыгина, Н.А. определение относительного содержания фенилгликоля в штрихах паст для шариковых ручек. - М.: ВНИИСЭ МЮ СССР, 1994. - 15 - 23 с.

34. The Sadtler standard ultraviolet spectra // Sadtler research lab. Phyladelphia. - 1966. - № 99 UV.