

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования**
**«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»**
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., науч.сотр. НОЦ

_____/ Р.С. Морозов /

« ____ » _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____/ О.К. Шарутина /

« ____ » _____ 20__ г.

Исследование красящих веществ, используемых при фальсификации денежных знаков, методом тонкослойной хроматографии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 04.04.01. 2020. 089. ПЗ ВКР

Руководитель, д.х.н., профессор

_____/ О.К. Шарутина /

« ____ » _____ 20__ г.

Руководитель: начальник отдела

ЭКЦ ГУ МВД России

по Челябинской области

_____/ А.А. Анучин /

« ____ » _____ 20__ г.

Автор: студент группы ЕТ – 241

_____/ Я.Р. Смагина /

« ____ » _____ 20__ г.

Нормоконтролер, к.х.н., доцент

_____/ О.Н. Груба /

« ____ » _____ 20__ г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Смагина Я.Р. Исследование красящих веществ, используемых при фальсификации денежных знаков, методом тонкослойной хроматографии
– Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ–241, 2020. – 77 с., 18 ил., 38 табл., библиогр. список – 44 наим., 1 прил.

Фотокопировальные тонеры, тонкослойная хроматография, ИК-спектроскопия, УФ-спектрометрия, криминалистика.

Объектами исследования являются красящие вещества, используемые при изготовлении фальшивых денежных купюр.

Цель работы – установление возможности определения общности красящих составов для фальшивых банкнот методом тонкослойной хроматографии и дополнительными методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрометрии.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- 1) подбор серии красителей различных производителей, используемых для изготовления банкнот;
- 2) определение условий экстракции красителей с поверхности банкнот;
- 3) установление составов растворителей, используемых в качестве элюентов для проведения тонкослойной хроматографии;
- 4) проведение эксперимента по исследованию красителей методом тонкослойной хроматографии, установление наиболее универсального элюента;
- 5) проведение эксперимента по исследованию красителей методом УФ-спектрометрии;
- 6) проведение эксперимента по исследованию красителей методом ИК-спектроскопии.

Область применения – полученные результаты могут служить основой для разработки методик исследования фальшивых банкнот, основанных на анализе красителей, использованных для их изготовления, с применением методов тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии, УФ-спектрометрии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Понятие о красителях.....	9
1.1.1. Химическая классификация красителей.....	9
1.2. Методы исследования синтетических красителей.....	12
1.2.1. Хроматографические методы.....	12
1.2.2. Другие методы исследования синтетических красителей.....	19
1.3. Лазерный способ печати и применяемые тонеры.....	21
1.4. Использование ТСХ для исследования тонеров, используемых в лазерной печати.....	22
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1 Выбор материалов для исследования.....	25
2.2 Исследование растворимости тонеров лазерных принтеров.....	25
2.3 Выбор и приготовление систем элюентов.....	26
2.4 Пробоподготовка и аппаратура.....	27
2.5 Исследуемые красители.....	31
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	33
3.1 Выбор растворителя для проведения экстракции.....	33
3.2 Выбор оптимальной системы для проведения хроматографии.....	34
3.3 Поиск уникальной системы растворителей для разделения красителей, входящих в состав тонеров для лазерных принтеров, методом ТСХ....	58
3.4 Результаты хроматографирования поддельных купюр.....	59
3.5 Исследование красителей методом УФ-спектрометрии.....	64
3.6 Исследование красителей методом ИК-спектроскопии.....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	70
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	71
ABSTRACT.....	74
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	78

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы защиты денежных знаков от подделки обладают первостепенной важностью для экономики любого государства, фальсификация денежных знаков подрывает доверие к деньгам и саму основу экономики.

В настоящее время основным платежным средством является бумажная банкнота. Несмотря на широкое распространение безналичных расчетов объем наличных денег в России равен 10 трлн. рублей. Подделка бумажных банкнот является основной целью фальшивомонетчиков.

Для защиты бумажных банкнот от подделки применяется многоступенчатая защита, благодаря которой может быть сделан вывод о подлинности банкнот. Определение подлинности банкнот осложняется тем фактом, что фальшивомонетчики стремятся воспроизвести технологию изготовления подлинных бумажных банкнот.

Проводится экспертное исследование сомнительных денежных знаков с целью установления их подлинности или поддельности, а в случае отнесения их к поддельным – определения способа изготовления, состава и структуры использовавшихся при этом материалов, источника происхождения исследуемых объектов.

С целью систематизации информации, данные об объектах исследования, полученные после проведения экспертизы, вносятся в систему «Учет поддельных денежных билетов, бланков ценных бумаг и бланков документов № 11». Учеты поддельных денежных билетов предназначены для установления единого источника происхождения поддельных денег по способу их изготовления.

Одним из эффективных способов защиты денежных знаков является применение красящих веществ со специальными свойствами. Такие красители мало изучены, поскольку по объективным причинам, никакой информации в открытых источниках не содержится.

В научной литературе нет сведений о достоверных и информативных физико-химических методах исследования красящих веществ для установления общности происхождения фальшивых купюр.

Подлинность состава краски может быть установлена рядом методов, в числе которых находятся тонкослойная хроматография, УФ - спектрометрия, ИК-спектроскопия. Наибольший интерес представляет метод ТСХ, который не требует сложного аппаратного оформления и, вместе с тем, позволяет по характеру хроматограммы произвести сопоставление красящего раствора, использованного для изготовления банкноты, с базой данных и установить не только факт фальсификации, но и в ряде случаев установить источник их эмиссии.

Целью данной работы является установление возможности определения общности красящих составов для фальшивых банкнот методом тонкослойной хроматографии, УФ-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Задачами данной работы являются:

– подбор серии красителей различных производителей, используемых для изготовления банкнот;

- определение условий экстракции красителей с поверхности банкнот;
- установление составов растворителей, используемых в качестве элюентов для проведения тонкослойной хроматографии;
- проведение эксперимента по исследованию красителей методом тонкослойной хроматографии, установление наиболее универсального элюента;
- проведение эксперимента по исследованию красителей методом УФ-спектрометрии;
- проведение эксперимента по исследованию красителей методом ИК-спектроскопии

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Объем работы составляет 83 страницы. Список литературы содержит 12 иностранных и 32 отечественных источников.

Во введении раскрыта актуальность выбранной темы, определены необходимые цели и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по рассматриваемой проблеме, в частности научной литературы, монографий, методических разработок, пособий и материалов периодических изданий.

Во второй главе дается обоснование выбора метода исследования, обозначены объекты исследования, детально описан ход эксперимента.

В третьей главе приводится анализ полученных результатов исследования.

В заключении подводятся итоги исследования, формируются окончательные выводы.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Понятие о красителях

Красителями называются органические соединения, которые обладают способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитного излучения (энергию света) в видимой и ближней ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и используются для придания этой способности другим органам. В зависимости от характера преобразования поглощенной энергии эти соединения имеют цвет (цвет), люминесценцию или способность влиять на фотохимические процессы [1, 2].

1.1.1 Химическая классификация красителей

В то время, когда число известных красящих веществ было небольшим, и не было достоверной информации о химической природе их, классификация основывалась на происхождении красителей. Они были разделены на красители минерального, растительного и животного происхождения [3].

Разделение органической химии на самостоятельную научную дисциплину, создание теории строения органических соединений и последующее развитие теории цвета хромофор-ауксохром привело к созданию первой системы химической классификации органических красителей, основанной на наличии типичных хромофоров.

На основании этого критерия были выделены нитрозооды, нитрозоиды, азо-красители, азометиновые красители, полициклокетонные красители. Однако невозможность уловить все цветовые явления с использованием концепции хромофоров также повлияла на классификацию красителей. Наряду с классами, комбинирующими красители по наличию идентичных хромофоров, часть красителей нужно было разделить на классы по сходству химической структуры.

Так появились классы триарилметана, индиго, аминоантрахинона и других красителей. Но этого дополнительного принципа оказалось недостаточно, и некоторые красители были объединены в соответствии со сходством способов приготовления и применения. На этой основе, например, был выделен класс серных красителей [4, 5].

Несмотря на то, что первая химическая классификация красителей была основана на нескольких принципах, она широко использовалась и в общих чертах сохранилась до недавнего времени. Классификация, созданная А. Э. Порай-Косицом на основе теории цвета хиноид, была более последовательной.

Рассматривая красители как производные хинонов, А. Е. Порай-Косиц разделил их на хиноны (которые включают антрахиноновые, индиго и оксикетонные красители в соответствии с предыдущей классификацией), оксим хинона (нитрозо и нитро красители), хинонгидразон (азокрасители) и хинонимин и серу и метиленхинон (арилметан и фталоцианин).

Разработка основных принципов теории цвета органических соединений, основанных на современных представлениях о природе химической связи и структуре молекул, позволяет нам создать новую систему классификации органических красителей. Согласно этой классификации, красители делятся на классы на основе общности хромофорных систем, а последовательность классов определяется последовательным усложнением хромофорных систем [6].

Простейшая хромофорная система представляет собой открытую или замкнутую цепь сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Поэтому целесообразно признать класс полиметиновых красителей, основанных на открытых углерод-углеродных сопряженных системах, первым классом сложности хромофорной системы.

Следующими наиболее сложными хромофорными системами являются полициклические хиноны - замкнутые углерод-углеродные сопряженные системы, содержащие, как правило, только электроноакцепторные заместители в виде карбонильных групп. Далее идут нитро- и нитрозо-красители, закрытая сопряженная система которых имеет как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители на концах.

Еще более сложная хромофорная система предназначена для арилметановых красителей, сопряженная система которых включает замкнутые сопряженные участки, связанные центральным атомом углерода.

Еще одним осложнением хромофорной системы является участие гетероатомов в построении сопряженной цепи. Первыми по сложности здесь являются ариламиновые красители, в которых один центральный атом азота включен в сопряженную цепь между замкнутыми областями.

Затем следуют азометин и азокрасители, в молекулах которых цепь сопряжения включает двойные связи азот-углерод или азот-азот, и, наконец, ряд классов красителей, хромофорные системы которых характеризуются наличием различных гетероциклов. Целесообразно рассмотреть сложную хромофорную систему антрахиноновых красителей перед классами красителей с гетероатомом в сопряженной цепи (между арилметановыми и ариламиновыми красителями).

Отклонение от принятого принципа классификации допускается только в отношении флуоресцентных (оптических) осветлителей, поскольку здесь подчеркивается способность к флуоресценции, которая не связана с какой-либо одной хромофорной системой.

Согласно этой классификации, которая используется при изучении химии красителей, все красители делятся на следующие классы:

1. Нитрокрасители являются производными о-нитрофенолов (также о-нитронафтолов) или о-нитроанилинов. Нитрокрасители представляют собой желтые или коричневато-желтые вещества.

2. Нитрокрасители - это производные нитрозофенолов или нитрозоафтолов. Их получают нитрозированием соответствующих фенолов и афтолов; нитрозо-красители также образуются при взаимодействии гидроксиламина с бензолом и афтохинонамином.

Цвет меняется в зависимости от металлического компонента красителя: зеле-

ные красители обычно образуются с солями железа, коричневые красители с солями хрома и т. Д.

3. Азокрасители характеризуются наличием в молекуле одной или нескольких азогрупп $-N = N-$, состоящих из двух атомов азота, связанных двойной связью. Вещества, содержащие азогруппу, только тогда приобретают интенсивную окраску и окрашивающие свойства, когда в дополнение к азогруппам их молекулы включают ауксохромные группы, такие как $-OH$, $-OAlk$, $-NH_2$, $-NHAlk$, $-N(Alk)_2$. В зависимости от какие заместители входят в состав ароматического ядра, оттенок цвета красителя может значительно варьироваться.

4. Ди- и триарилметановые красители – арилметановые красители являются производными диарилметана и триарилметана. Их отличает исключительная яркость, но низкая устойчивость к свету и щелочам. Среди арилметановых красителей наибольшее практическое применение имеет триарилметан.

5. Хинониминные красители являются производными п-хинонимина и п-хинондиимина. Эти соединения бесцветны и нестабильны. Окрашенные и сравнительно более стабильные соединения образуются, когда водород аминогруппы замещается ароматическими остатками. В этом случае образуются три группы красителей: индамины, индоанилины и индофенолы. Все эти соединения имеют глубокий красновато-синий или голубовато-зеленый цвет.

6. Серные красители называются органическими красителями, полученными взаимодействием различных органических соединений с серой или с полисульфидами натрия или с другими реагентами, которые отщепляют двухвалентную серу. Используя серные красители, вы можете получить желтый, оранжевый, коричневый, зеленый, синий, фиолетовый и черный. В этом классе нет красителей красного и алого цветов.

7. Полиметиновые красители характеризуются наличием в молекуле более или менее длинной цепи нечетного числа атомов углерода с сопряженными двойными связями, связанных на концах с атомами азота или кислорода (иногда серы). Атомы кислорода, а также некоторые атомы углерода полиметиновой цепи могут быть частью гетероциклических или карбоциклических остатков.

8. Азометиновые красители, которые в общих чертах можно представить формулой $R-N = CH-R'$, содержат группу $-N = CH-$ в виде хромофора.

9. Красители индиго относятся к классу дистилляционных красителей, окраска которых из-за их нерастворимости в воде осуществляется из «куба», то есть из щелочного раствора восстановленного красителя.

Красители этой группы относятся к категории сильных, но в некоторых случаях их стойкость к определенным воздействиям недостаточна.

10. Оксикетонные красители представляют собой соединения, в молекуле которых и кето, и оксигруппы находятся в таком взаимном положении, что обуславливает способность этих красителей лакироваться.

Внутренние комплексные соли (лаки) *o*-оксикетонов с алюминием, хромом, железом, оловом и бором имеют практическое значение. Оксикетоны, производные ацетофенона и бензофенона, дают только желтый цвет, менее глубокий, чем

оксикетоны, полученные из нафтохинона.

11. Аминоантрахиноновые красители характеризуются наличием в их молекуле в α -положении двух или более свободных или алкильных и арилзамещенных аминогрупп; иногда, помимо аминогрупп, также присутствуют гидроксигруппы. Большинство красителей в этой группе дают цвета глубоких тонов, от фиолетового до зеленого и сине-черного.

Если мы поместим заместители в ряд антрахинонов в соответствии со степенью их батохромного действия, то получим следующие ряды: H, Cl, Br, NO₂, OH, SH, NH₃, NHCH₃, NHC₆H₅.

12. Полициклические кубовые красители – полициклические соединения, преимущественно производные антрахинона и полициклических хинонов с большим количеством конденсированных изо- и гетероциклов.

13. Фталоцианиновые красители – производные сложной циклической системы так называемого тетразапорфина. В качестве пигментов фталоцианины отличаются яркими оттенками, высокой красящей способностью, превосходными показателями прочности цветов к свету, щелочам, кислотам, а также устойчивости к высоким температурам.

Хорошая стойкость к отдельным воздействиям характерна и для красителей, используемых для крашения текстильных изделий. Группа фталоцианиновых красителей является относительно новой, а число ее представителей все еще невелико.

Эта общепринятая классификация не является строго научной, поскольку она основана на нескольких разнородных, хотя и химических, принципах.

1.2 Методы исследования синтетических красителей

Для определения синтетических красителей, на сегодняшний день на практике наиболее широко применяются несколько методов исследования: различные методы хроматографии, инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), ультрафиолетовая спектроскопия видимого излучения (УФ-спектроскопия). Рассмотрим каждый из методов в отдельности [7].

1.2.1 Хроматографические методы

Разнообразие хроматографических методов очень велико, они отличаются своей простотой и экспрессностью [8,9].

Хроматография на бумаге

Основной причиной широкого использования бумажной хроматографии (БХ) является ее простота. Бумажная хроматограмма – это документ стабильного анализа, который можно хранить в картотеке.

Хроматографические вещества практически не изменяются и пригодны для

дальнейших исследований [10].

БХ используется для изучения некоторых свойств красителей (вещественность, эгализация, реакционная способность активных красителей) и их деградация или изменения в процессе производства (гидролиз, восстановительное расщепление, термическое разрушение, стереоизомеризация) или после нанесения на текстильный субстрат влияния света, дым, окончательная отделка текстильного материала). В сочетании со спектроскопическими и другими физико-химическими методами хроматография также используется для анализа структуры красителей. Хроматографическое поведение красителей коррелирует с их химической структурой.

Исследования систем растворителей для распределенной БХ водорастворимых красителей позволили сделать следующие выводы [11].

Система растворителей всегда должна содержать воду и другие компоненты, которые обеспечивают образование водородных связей, а также растворители с способностью снижать адсорбцию, например, пиридин, диметилформамид (ДМФА), формамид, доксан, некоторые кетоны и сложные эфиры. Красители должны быть нерастворимыми или слабо растворимыми в подвижной фазе.

Жидко-жидкостная хроматография (ЖЖХ)

ЖЖХ (или распределительная хроматография) использует в качестве фиксированной (стационарной) фазы жидкость, нанесенную на инертный носитель или химически связанную с ним («связанная фаза» или привитую), и другую жидкость, не смешивающуюся с ней в качестве подвижной фазы. Растворенные молекулы, проходящие через колонку, распределяются между этими фазами. Обычно подвижная фаза менее полярна, чем стационарная [12, 13].

Стационарная фаза в ЖХ может быть связана с носителем физически или химически. В первом случае растворитель и стационарная фаза должны сильно отличаться по полярности и не смешиваться друг с другом. Поскольку фазы не должны смешиваться, в ЖХ обычно используются растворители низкой полярности (например, гексан) или, в случае обращенной фазы, высокой полярности (смесь спирт–вода).

Твердо-жидкостная хроматография (ТЖХ)

ТЖХ (или адсорбция) по-прежнему является одним из наиболее важных доступных методов разделения. Основы метода и экспериментальной техники рассмотрены Снайдером. За последние несколько лет благодаря совместным усилиям многих исследователей [14, 15] ТЖХ стал быстрым, высокоэффективным методом.

Разделение происходит потому, что вещества адсорбируются на полярной твердой поверхности в различной степени, в зависимости от природы подвижной жидкой фазы. Чем более полярно соединение, тем сильнее оно адсорбируется и тем более полярной должна быть фаза для его элюирования.

Одним из основных преимуществ ТЖХ является возможность обрабатывать сложные смеси компонентов с очень разными временами удерживания. Для раз-

деления таких смесей можно использовать методы с несколькими колонками, несколькими растворителями, но градиентное элюирование обычно наиболее эффективно.

Метод ТЖХ не свободен от недостатков. Вода и другие очень полярные растворители сильно влияют на время удерживания и разрешение. Следовательно, концентрация высокополярных растворителей, особенно воды, должна строго контролироваться для получения воспроизводимых результатов. С другой стороны, концентрацию этих полярных модификаторов можно намеренно варьировать для достижения желаемого разделения.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ)

ГЖХ является важным аналитическим методом для многих классов органических соединений. Обычно, используя ГЖХ, можно быстро и удобно получить результаты качественного и количественного анализа для одного или нескольких компонентов смеси. Для того чтобы анализ ГЖХ был применен к органическим веществам, они должны быть достаточно летучими и термически и химически стабильными при температуре, необходимой для элюирования. Кроме того, они не должны взаимодействовать с соплом колонны и любыми конструкционными материалами установки ГЖХ [16, 17].

Тонкослойная хроматография (ТСХ)

ТСХ – это разновидность жидкостной хроматографии, в которой вещества разделяются на открытом слое адсорбента [18].

Основные особенности ТСХ определяются движением элюента по слою сорбента за счет капиллярных сил, что определяет простоту и легкость хроматографического эксперимента. Этот метод обеспечивает разделение в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-12} г, и отдельные компоненты в виде пятен на пластине можно выделить и идентифицировать другими микроаналитическими методами.

Общее описание тонкослойной хроматографии следующее. В ТСХ адсорбент наносят на пластину в виде тонкого слоя. Обычно связующий реагент используется для фиксации адсорбента на поверхности, однако некоторые авторы проводят разделение на адсорбенте, который не содержит связующего. В этих случаях используется очень тонкий порошок адсорбента, который прилипает к пластине и образует довольно мягкий слой. Мягкие слои также характерны для так называемой «хроматографии на незащищенном слое», когда адсорбент не закреплен на подложке; в этом случае элюирование должно осуществляться с горизонтальным или почти горизонтальным положением пластины.

Смесь адсорбента со связующим наносят на подложку в виде тонкой суспензии, а избыток растворителя удаляют. Условия удаления растворителя зависят от адсорбента, связующего и желаемой адсорбционной активности. Начальная точка на пластине наносится на расстоянии 1,5 см от ее нижнего края, а финишная линия находится на удобном расстоянии от начальной точки. Это делается очень мягким свинцовым карандашом, стараясь не повредить адсорбирующий слой в точке нанесения образца, так как это может привести к деформации пятна. При

нанесении финишной линии желательно прорезать слой адсорбента до подложки, чтобы в слое образовался хорошо видимый зазор. Когда растворитель достигает конечной линии, нарисованной таким образом, разработка автоматически останавливается.

Анализируемый раствор наносят на линию старта с помощью микропипетки, и планшет помещают в герметичный контейнер, на дно которого наливают слой растворителя толщиной около 0,5 см. Растворитель поднимается вдоль пластины под действием капиллярных сил, пока не достигнет финишной черты, после чего пластина извлекается из контейнера. Затем позволяют растворителю испариться и устанавливают местоположение пятен различных соединений любым методом, который позволяет сделать бесцветные пятна видимыми. Для этой цели используются различные реагенты. После этого, измеряя расстояние между линией старта и центром пятна, определяют значения R_f . В ТСХ значение R_f равно отношению длины свободного пробега вещества к длине свободного пробега растворителя. Последнее значение измеряется расстоянием между линией старта и фронтом растворителя. В некоторых случаях значение R_f связано с соответствующим значением, найденным для соединения, принятого в качестве стандарта:

$$R_{st} = \frac{R_{f\text{вещества}}}{R_{f\text{стандарта}}} \quad (1)$$

Далее рассмотрим сам хроматографический процесс [19].

Адсорбция вещества из раствора твердой поверхностью происходит на границе раздела между твердой и жидкой фазами. В равновесии, когда количество молекул, адсорбированных в единицу времени, равно количеству десорбированных молекул, ситуацию можно выразить уравнением:

$$\alpha = \frac{C_a}{C_s}, \quad (2)$$

где α – коэффициент распределения, а C_a и C_s – количества вещества, адсорбированного и находящегося в растворе, соответственно.

Равновесие зависит от температуры и концентрации раствора, но поскольку хроматографическое разделение осуществляется практически в адиабатических условиях, единственным фактором, который следует принимать во внимание, является концентрация.

После нанесения образца на хроматографическую пластину получают хроматограмму. Если два соединения адсорбируются на одном и том же сайте адсорбента, более сильно адсорбированный компонент вытесняет менее адсорбированный компонент, в результате чего последний образует зону или пятно дальше от начала хроматограммы.

Также важно обратить внимание на достоинства и недостатки метода [20]. Начнем с плюсов.

1. Универсальность хроматографической системы:

- простота замены растворителя для оптимизации селективности;
 - неограниченный выбор растворителей (кроме случаев использования обращенных фаз), поскольку на выбор растворителя не влияют особенности фонового отклика детектора;
 - легкость смены разделительной среды;
- качество слоев, используемых для элюирования в одном направлении, не может быть ухудшено остатками ранее нанесенных образцов;
- практически нет проблем, связанных с необратимо адсорбированными веществами;
 - нет зон, которые не «размыты».

2. Все компоненты образца остаются в слое сорбента; результирующее разделение образца легко оценивается визуально; упрощенная проверка чистоты образца.

3. Возможно одновременное элюирование различными растворителями (до шести растворителей при элюировании по соседним каналам) и контролируемое влияние газовой фазы на разделение; Изменение селективности может быть достигнуто за очень короткое время.

4. Благодаря выбору условий элюирования (хроматографическое разделение) разрешение можно оптимизировать, соответственно, только для интересующих веществ.

5. Возможность разделения многих образцов и многомерного элюирования в различных условиях.

6. Низкая стоимость анализа из-за возможности разделения множества образцов (до 60) на одной пластине; при благоприятных условиях продолжительность анализа может быть сокращена до 5 с.

7. Возможность хранить планшеты с разделенными образцами и позднее обнаруживать представляющие интерес вещества (полностью независимо от процедуры разделения).

В связи с тем, что большинство операций в системе для тонкослойной хроматографии выполняются независимо от продолжительности интервалов между операциями, можно универсально планировать сроки выполнения различных задач (таких как нанесение образца, подготовка слоя сорбента, элюирующий и детектирующий).

Относительно невысокая стоимость средств на приобретение оборудования и материалов. При хорошей организации количественная оценка результатов лучше и точнее, чем в случае жидкостной хроматографии на колонке. В качестве сорбента может использоваться целлюлоза.

К недостаткам данного способа разделения веществ относятся следующие:

- ограниченное разрешение из-за малой длины разделительной секции (3 – 10 см) (исключение составляет случай разделения в камере, работающей под давлением).

- до настоящего времени не было возможности в полной мере использовать преимущества сорбентов с обращенной фазой (существуют трудности, связанные с плохой смачиваемостью и разложением состава подвижной фазы). Возникающие трудности могут быть частично преодолены благодаря техническим усовер-

шенствованийм.

– во многих случаях чувствительность обнаружения ниже, чем при жидкостной колоночной хроматографии.

– поскольку для разделения используется «открытая» система, результаты зависят от окружающей среды (например, относительная влажность влияет на состояние гидрофильных слоев, что обуславливает необходимость контроля влажности среды; поверхность пластины способна задерживать загрязняющие вещества из воздуха, что может привести к искажению количественных результатов, особенно при высокопроизводительной тонкослойной хроматографии); работа с летучими образцами или с веществами, чувствительными к кислороду или свету, затруднена.

Чтобы в полной мере воспользоваться возможностями и универсальностью метода, требуется определенный минимальный уровень знаний, понимание основ и основных особенностей тонкослойной хроматографии. Отсутствие контроля над относительно большим количеством параметров приводит к невоспроизводимости результатов.

Согласно литературным данным, мы можем обобщить рекомендуемую последовательность операций при анализе методом ТСХ.

1) Пробоподготовка.

2) Подготовка тарелки. В качестве адсорбентов для приготовления пластин для ТСХ используются силикагель, модифицированные алкильные и другие группы, глинозем, целлюлоза и модифицированная целлюлоза, силикат магния, ионообменные смолы, полиамид, а также смеси этих и других сорбентов. В зависимости от поставленной задачи перед нанесением образцов планшеты модифицируют различными реагентами для улучшения разделения, последующего селективного обнаружения и т. д.

3) Подбор элюента. Для успешного разделения важен выбор подходящего элюента (растворителя). Он должен обладать сродством к растворенному красителю до такой степени, чтобы обеспечить достаточную подвижность адсорбента.

В большинстве случаев смеси растворителей обеспечивают лучшее разделение, чем отдельные растворители. Тем не менее, такие смеси должны быть сделаны как можно более простыми, чтобы не только обеспечить лучшую воспроизводимость, но также и потому, что многокомпонентные системы склонны образовывать «внутренний фронт» во время хроматографии.

4) Подготовка образца перед непосредственным нанесением на пластину ТСХ. Стартовая зона должна быть как можно меньше. Можно ограничить начальный диаметр пятна примерно до 1,0 мм. Слишком высокая концентрация вещества в начальной точке может замедлить растворение образца во время элюции.

5) Подготовка хроматографической камеры.

6) Хроматограмма элюции. В ТСХ благодаря открытому слою сорбента можно проводить три типа элюирования: линейный, круговой и антикруглый (рис. 1).

Кроме того, различные методы могут быть дополнительно реализованы в ТСХ, чтобы значительно увеличить пиковую емкость [21].

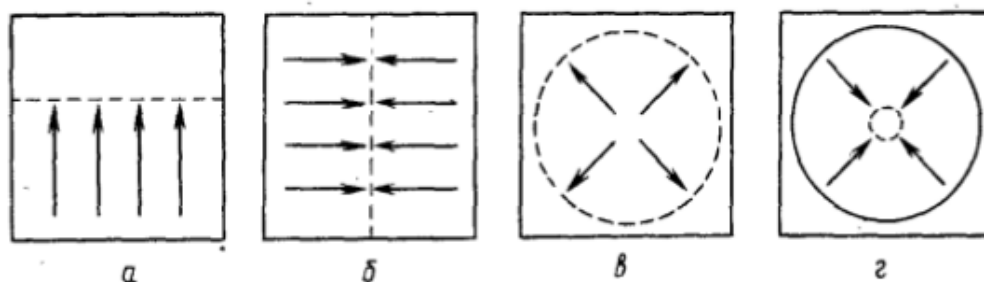


Рисунок 1 – Типы элюирования в ТСХ:

а – линейное; б – линейное (горизонтальное); в – круговое; г – антикруговое

а. Линейная разработка хроматограмм. Образцы наносятся на стартовую линию параллельно одной из сторон пластины. Планшет помещают вертикально в хроматографическую камеру, на дно которой наливают элюент, и проводят ТСХ вверх. В линейном ТСХ с увеличением R_f эрозия увеличивается.

б. Линейная разработка хроматограмм может также осуществляться при горизонтальном положении пластины с подачей к ней элюента с одной или обеих сторон (рис. 1, б).

в. В круглом ТСХ образцы наносятся на определенное расстояние от центра пластины по кругу, а элюент подается в центр (рис. 1, в). Оптимальное разрешение достигается с помощью круговой хроматографии при $K' = 100$ ($R_f = 0,009$), то есть вещества с низкими значениями R_f хорошо разделены. Более того, вначале пятна являются симметричными и компактными, а ближе к фронту они сжимаются в направлении элюирования и вытягиваются по всей окружности.

г. В анти-круговой ТСХ образцы наносятся по окружности вдоль периферии пластины, а элюент подается к центру пластины (рис. 1 г). В этом случае хроматографические зоны сжимаются по мере движения вдоль пластины. В антициркулярной ТСХ наибольшее количество образцов можно анализировать одновременно. Это самый быстрый метод TLC. Антициркулярная ТСХ дает хорошие результаты при разделении веществ с высокими значениями R_f .

1) Обнаружение. Одним из преимуществ ТСХ является возможность широкого выбора средств обнаружения для обнаружения бесцветных соединений на хроматограммах. Существует следующая общая классификация методов обнаружения в TLC:

- без использования химических веществ, регистрации поглощения веществ в УФ-области, регистрации собственной флуоресценции веществ;
- с использованием химических реагентов – универсальные, специальные. Первый метод основан на введении флуоресцентных индикаторов (люминофоров) в слой адсорбента, которые при облучении ультрафиолетовым светом возбуждаются на длине волны, на которой поглощаются обнаруженные вещества. Более того, они становятся отчетливо видны в виде темных зон на светящемся фоне (зеленоватый) сорбента. Тот же принцип обнаружения реализуется путем распыления на

планшеты с флуоресцентными реагентами. Одним из наиболее чувствительных методов обнаружения является метод, при котором наблюдается собственная флуоресценция, когда пластины облучают ультрафиолетовым светом с длиной волны, которая возбуждает флуоресценцию этого соединения.

2) Идентификация. Одним из способов идентификации веществ в ТСХ является определение R_f разделенных соединений и сравнение их с R_f эталонных образцов. Удобство ТСХ заключается в том, что всегда можно хроматографировать эталонные образцы одновременно с тестируемой смесью, сравнивая, таким образом, их подвижности на одной и той же пластине в одинаковых условиях.

3) Документация. Тонкослойная хроматограмма может быть перерисована, получена контактная печать или сфотографирована на пленке, получена денситограмма или сохранена, например, путем нанесения специального состава до полного смачивания слоя. Затем пластина сушится, нагревается при 100 °С, специальная клейкая лента прижимается к поверхности слоя, и пластина погружается в воду. Подложка отделяется, слой высушивается и хранится прилипанием к листам бумаги [22 – 24].

1.2.2 Другие методы исследования синтетических красителей

Масс-спектрометрия

Существует два основных подхода к его использованию для выявления неизвестного органического вещества. В первом подходе масс-спектр рассматривается как «отпечаток пальца», изображение, а идентификация осуществляется методами распознавания образов или путем сравнения с картотекой или атласом масс-спектров. В другом подходе они пытаются анализировать спектр масс таким образом, чтобы из отношения масс ионов к их зарядам вывести тип соединения, которое может дать такой спектр [25, 26].

ИК-спектроскопия

Инфракрасный спектр можно анализировать с точки зрения строгой теории. Это можно интерпретировать эмпирически, используя так называемые «характерные частоты функциональных групп». Сложность ИК-спектра делает его наиболее характерным физическим свойством соединения, которое служит «отпечатками пальцев» [27].

ИК-спектроскопия также имеет несколько преимуществ. Во-первых, можно обнаружить функциональные группы в боковых цепях, используя общеизвестные соотношения, принимая во внимание интенсивность полос и возможность их перекрытия. Во-вторых, часто можно определить группы, которые составляют хромофор, но следует учитывать возможные сдвиги частоты. В-третьих, наиболее ценным методом является распознавание образов, поскольку он позволяет либо непосредственно идентифицировать краситель, либо найти аналогичный спектр, что помогает хотя бы частично установить структуру.

Ультрафиолетовая спектрофотометрия

Ультрафиолетовая спектрофотометрия широко распространена в криминалистических исследованиях. Поскольку оценка цвета, представленная глазом, является в

значительной степени субъективной и неточной, спектрофотометрия используется для получения объективных и точных данных о составе цвета, отраженного от объекта, и дифференциации, казалось бы, монохромных объектов. Используя УФ-спектрофотометры, получают данные о количестве света, отраженного от объекта и поглощенного им в ряде спектральных зон. На основании этих данных строятся кривые отражения (а для прозрачных объектов - кривые пропускания) света в области синего, зеленого, желтого и других лучей. Полученные кривые сравниваются, что позволяет более точно судить об однородности или разности сравниваемых объектов [28].

Метод основан на исследовании и практическом применении явления диффузного отражения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях электромагнитного спектра. С точки зрения природы и механизма электронных переходов в молекуле, нет принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областями. В обоих случаях электроны внешних оболочек атомов участвуют в энергетических процессах, лежащих в основе метода.

Валентные электроны, однако, прочно удерживаются ядром, и их возбуждение требует высоких энергий и, следовательно, электромагнитного излучения коротких длин волн (120 – 750 нм). Выбор видимой части спектра в независимой области обусловлен субъективными причинами - границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом.

Ультрафиолетовый спектр органического вещества является характерным, поскольку поглощение определяется только его собственным хромофором и его непосредственным окружением. То есть одна и та же хромофорная группа проявляет себя почти одинаково как в чрезвычайно простых, так и в самых сложных молекулах. Наличие характерных полос поглощения в спектрах позволяет обнаружить определенные хромофорные группы в веществе, что дает отличную возможность для количественного анализа веществ, содержащих такие функциональные группы.

Содержание красителя в окрашенном волокне обычно определяют спектрофотометрически с использованием отраженного или проходящего света.

Спектры поглощения ультрафиолета обычно имеют две-три, иногда пять или более полос поглощения. Для однозначной идентификации испытуемого вещества регистрируют спектр его поглощения в различных растворителях и сравнивают полученные данные с соответствующими спектрами аналогичных веществ известного состава.

Если спектры поглощения испытуемого вещества в разных растворителях совпадают со спектром известного вещества, то весьма вероятно сделать вывод об идентичности химического состава этих соединений. Чтобы идентифицировать неизвестное вещество по его спектру поглощения, необходимо иметь достаточное количество спектров поглощения органических и неорганических веществ. Есть атласы, в которых приведены спектры поглощения.

1.3 Лазерный способ печати и применяемые тонеры

Одним из наиболее распространенных современных методов, используемых для изготовления документов различного типа, является использование лазерных принтеров, в которых реализована электрографическая технология печати знаков [29].

Лазерный принтер – это периферийное устройство для синтеза знаков, предназначенное для персонального компьютера, предназначенное для приема машинограмм непосредственно из документа на магнитном носителе.

По способу цветопередачи лазерные принтеры подразделяются на монохромные (черно-белые) и цветные. Разрешение лазерного принтера зависит от количества точек на дюйм (точек), которое он может воспроизвести при печати.

Большинство лазерных принтеров имеют разрешение 600 точек на дюйм и подходят для печати тоновых изображений с разрешением 150 точек на дюйм.

Работа лазерных принтеров основана на методе электрографической визуализации, который используется в одноименных копирах. Лазер используется для создания ультратонкого светового пучка, который рисует на поверхности предварительно заряженного светочувствительного барабана контуры невидимого точечного электронного изображения – электрический заряд течет из точек, освещаемых лазерным лучом, на поверхности барабан.

После формирования электронного изображения порошком красителя (тонера), прилипшего к разряженным областям, выполняется печать – тонер перемещается из барабана на бумагу, и изображение фиксируется на бумаге путем нагревания тонера до его расплавления.

В цветных устройствах формирование скрытого электростатического изображения выполняется последовательно, в соответствии с количеством цветов тонера (обычно четыре – желтый (желтый), голубой (голубой), пурпурный (пурпурный) и черный (черный) – цветовая система CMYK). В этом случае происходит многократное экспонирование фоторецептора, многократное проявление и перенос частиц тонера на бумагу.

Электростатически перенесенный слой тонера в принтере нагревается путем передачи тепла до температуры, при которой тонер становится вязким, а его частицы спекаются (рис. 2, пункты 1 и 2). Расплавленный тонер смачивает поверхность бумаги (рис. 2, поз. 3) и распространяется, проникая в поры и капилляры бумаги (рис. 2, поз. 4). По окончании нагрева тонер остывает и закрепляется на поверхности (рис. 2, поз. 5)

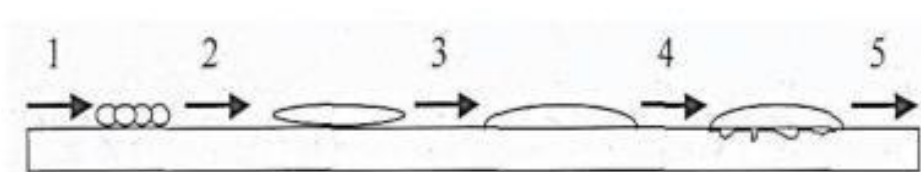


Рисунок 2 – Трансформация лазерного тонера на поверхности бумаги

С точки зрения криминалистики, представляет интерес сравнительное изучение красящего вещества штрихов текста и выявление признаков тонеров, с помощью которых их можно сравнивать [30].

Химический состав тонера классифицирован производителем и не имеет единой формулы.

Обобщенные данные о химическом составе тонеров электрографической печати приведены в таблице 1.3.1., в которой приведены типичные компоненты тонеров и их процентное содержание по массе [31].

Таблица 1.3.1 – Химический состав тонеров электрографической печати

Компонент	Монохромный		Цветной
	Двухкомпонентный или монокомпонентный немагнитный тонер	Монокомпонентный немагнитный тонер	Двухкомпонентный или монокомпонентный немагнитный тонер
Связующие полимеры	70 – 90 %	40 – 65 %	85 – 95 %
Магнетит	0 – 15 %	30 – 50 %	0 %
Краситель/пигмент	0 – 6 %	0 – 6 %	1 – 8 %
Модификатор	0 – 4 %	0 – 6 %	0 – 2 %
Зарядрегулирующие добавки	0 – 4 %	0 – 4 %	0 – 2 %
Поверхностно-активные вещества	0,1 – 3,0 %	0,1 – 3,0 %	0,1 – 4,0 %

1.4 Использование ТСХ для исследования тонеров, используемых в лазерной печати

Традиционная тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее распространенным методом хроматографического анализа, при котором разделение исследуемых компонентов проводят в тонком слое сорбента. Способ характеризуется простотой, выразительностью и эффективностью, а также низкой стоимостью и не требует использования сложного оборудования.

Разделение нескольких образцов происходит в абсолютно идентичных условиях, в результате чего метод обладает хорошей воспроизводимостью. К особенностям этого метода относится то, что процесс разделения исследуемых компонентов происходит в открытой системе и воспроизводимость результатов строго зависит от условий эксперимента.

В настоящее время существует ряд публикаций, демонстрирующих использование ТСХ для дифференциации и идентификации как цветных, так и черных тонеров. Основное внимание уделяется тонкослойной хроматографии красителей, составляющих тонеры, поскольку использование ТСХ устраняет необходимость в сложных процедурах обнаружения.

Также важно, что метод ТСХ традиционно используется при судебно-медицинской экспертизе документов при анализе чернильных красителей, что позволяет применять существующие методы исследования красителей, входящих в состав тонеров [32].

Отбор проб тонера для ТСХ может осуществляться двумя основными способами: извлечение непосредственно из самого документа или путем термического переноса тонера на инертную подложку. В качестве экстрагентов, как правило, используются хлороформ и диметилформамид.

В большинстве случаев алюминиевая фольга используется в качестве подложки для теплопередачи, а в некоторых случаях отмечается использование стеклянных пластин или тонких срезов слюды, после чего тонер смывают с используемой подложки с помощью хлороформа. Следует отметить, что метод термотрансфера более предпочтителен, поскольку повреждение исследуемого документа ограничено невидимым глазом.

Как правило, системы элюентов, используемые для тонеров TLC, имеют многокомпонентный состав. Так, некоторые авторы (Л. Пагано) [33] считают наиболее эффективными для анализа красителей систем I и II (таблица 1.4.1.). К. Saini et al. в [34] в качестве систем для красителей ТСХ использовали системы I, III и I и IV (таблица 1.4.1.), и V. Thakur et al. использовали систему V (таблица 1.4.1.) [35].

Однако зачастую разные производители используют одни и те же красители для производства тонеров, поэтому для улучшения дифференциации тонеров электрографической печати некоторые авторы предложили ТСХ полимерных компонентов: в системе VI и системе VII, последняя из которых обозначала разделение как красители, так и полимерные смолы (таблица 1.4.1.).

Таблица 1.4.1 – Элюентные системы для дифференциации красителей, входящих в состав тонеров электрографической печати

№	Компоненты системы	Соотношение компонентов
I	этилацетат : этанол : дистиллированная вода	70:35:30
II	этилацетат : этанол : хлорбензол	2:2:10
III	циклогексан : хлорбензол : этанол	10:2:1
IV	хлороформ : метанол : н-гексан : уксусная кислота	85:25:5:1
V	н-бутанол : этанол : дистиллированная вода	90:10:15
VI	тетрахлорметан : этилацетат	60:30
VII	1,2-дихлорэтан : ацетон	12:2,4

Стоит отметить, что, в первую очередь, ТСХ является физико-химическим методом разделения веществ, который не дает конкретной информации о химическом составе отдельных компонентов смеси. Поэтому для повышения степени

дифференциации тонеров наиболее целесообразно использовать ТСХ в сочетании с другими методами исследования.

Кроме того, как отмечено в исследовании (Л. Пагано), для более успешной дифференциации желательно иметь базу данных результатов ТСХ для различных тонеров. Таким образом, необходимо проверить возможность установления общности состава этих красителей с помощью методов УФ-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Исходя из изученной нами литературы, мы ставим перед собой следующие задачи:

- 1) выбор растворителя для экстракции при пробоподготовке;
- 2) выбор новой оптимальной системы элюента для хроматографического разделения красителей, используемых для изготовления тонеров для лазерной печати;
- 3) выбор условий хроматографии и разделения во время эксперимента;
- 4) выбор условий эксперимента методом тонкослойной хроматографии, УФ-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Выбор материалов для исследования

Для проведения настоящего эксперимента объектами исследования были выбраны штрихи красного, желтого, синего, зелёного, оранжевого и фиолетового цветов, напечатанные на лазерных принтерах различных торговых марок. Все они представлены в таблице 2.1.

Выбор штрихов, выполненных именно этим способом печати, обусловлен тем, что номера поддельных банкнот обычно печатают на лазерных принтерах. В этом можно убедиться, рассмотрев купюры под микроскопом: элементы рисунка, выполненные на лазерном принтере, имеют зернистую структуру.

Таблица 2.1 – Лазерные принтеры, тонеры которых были использованы как исследуемые образцы

№ п/п	Фирма производитель	Модель принтера	Страна производитель
1	KYOCERA	FS-C5350DN	Вьетнам
2	KONICA MINOLTA	bizhab C224e	Япония
3	Xerox	DocuColor 3535	США
4	OKI	C711	Япония
5	Hewlett-Packard	CM1312	США
6	Xerox	Phazer 7760	США
7	KONICA MINOLTA	Fiery X3eTY 35C-KM	Япония
8	Ricoh	Aficio MP C2051	Япония
9	Xerox	DocuColor 242	США

2.2 Исследование растворимости тонеров лазерных принтеров

Исследование растворимости штрихов тонеров лазерных принтеров проводили с целью выявления оптимального растворителя для проведения экстракции красителя из штрихов.

Тонеры исследовали в виде «выкрасок» на фильтровальной бумаге. На «выкраску» пасты наносили пипеткой каплю проверяемого растворителя, действие которого изучали визуально при искусственном освещении, свет падающий.

В качестве растворяемого вещества был выбран тонер фиолетового цвета. В качестве растворителей использовались: вода, диметилформамид (ДМФА), метанол, ацетон, пиридин, ледяная уксусная кислота, диэтиламин, толуол, гексан.

При полной растворимости выбранного тонера на фильтровальной бумаге видно однородное пятно, окрашенное в тот же цвет, что и исследуемый тонер, и вымывание красящего вещества из «выкраски».

При частичной растворимости тонера фиолетового цвета, на фильтровальной бумаге наблюдается бледное, неравномерно окрашенное пятно того же цвета, что

и исследуемый тонер, и частичное вымывание красителя из «выкраски». При нерастворимости данного тонера на фильтровальной бумаге четко видна неокрашенная капля растворителя и вымывание красящего вещества (расплывов) не наблюдается.

2.3 Выбор и приготовление систем элюентов

Для выбора систем элюентов были проанализированы труды нескольких авторов [36–39], занимающихся исследованием тонеров для лазерной печати. Из этих работ было выбрано несколько систем, исходя из наличия их компонентов. Выбранные системы представлены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1 – Экспериментальные системы элюентов

№ п/п	Компоненты систем	Количественный состав
1	н-бутанол – этанол – вода	9:1,5:1
2	1,2-дихлорэтан – ацетон	12:2,4
3	этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота	15:7,5:5:0,5
4	толуол – ацетон – аммиак – этанол этилацетат – этанол – диметилформамид	15:15:1:2,3 3:12:6
5	этилацетат – этанол – вода	14:7:6

Так же была использована система, которая не упоминается в литературных источниках, но не уступает по эффективности уже известным: диоксан – 2-пропанол – вода (7:4:2,5).

Для создания системы растворителей была использована схема Шталя (рисунок 3).

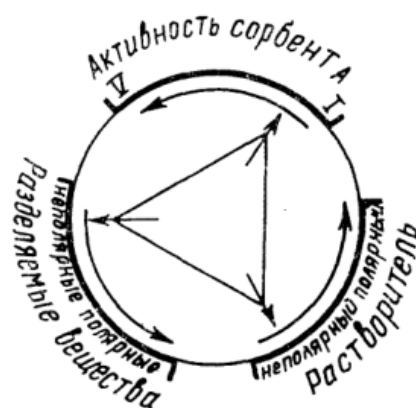


Рисунок 3 – Схема Шталя для выбора сорбента и растворителя

При вращении треугольника, расположенного в центре схемы, один из его углов указывает на полярность разделяемых веществ, второй – на необходимую полярность растворителя, третий – на активность сорбента.

При разделении веществ со сходными адсорбционными свойствами необходимо использовать смесь растворителей, расположенных в элюотропном ряду поблизости друг от друга. Содержание более полярного растворителя в этой смеси обычно составляет 1 – 10 %.

Окончательный выбор системы растворителей был произведен путем проведения экспериментальных анализов. Для этой цели использовался так называемый микроциркулярный способ. Сущность его сводится к следующему.

На выбранный слой сорбента, находящегося на стеклянной пластинке, наносили капли растворов анализируемой смеси веществ. После впитывания капель в центры получившихся пятен тонким капилляром наносили различные растворители. Через некоторое время пластинку высушивали и проявляли. Отдельные компоненты смеси при этом обнаруживались в виде колец. Наиболее удачное разделение вещества указывает на растворитель, который следует использовать для хроматографирования исследуемой смеси.

Предполагаемые смеси растворителей представлены в таблице 2.3.2.

Таблица 2.3.2 – Смеси растворителей, ранее не упоминавшихся в литературе

№ п/п	Компоненты систем	Количественный состав
1	2-пропанол – этанол - вода	9:1,5:1
2	диоксан – 2-пропанол – вода	7:3,5:3
3	диоксан – 2-пропанол – вода	7:4:2,5
4	этилацетат – ацетон – вода	7:4:2,5
5	2-пропанол – ацетон – вода	9:1,5:1

2.4 Пробоподготовка и аппаратура

Исследование красителей проводилось тремя методами, поэтому ниже рассмотрены три способа пробоподготовки и аппаратного оформления перед выполнением эксперимента. Заранее было установлено, что все девять фальшивых банкнот принадлежат одной партии.

1) Метод тонкослойной хроматографии

Подготовка пробы для анализа заключалась в выделении красителя из исследуемых фрагментов купюры способом экстракции. Экстракция для всех красителей проводилась с помощью ДМФА. Оптимальное время экстракции красителя из штриха при комнатной температуре составило 30 – 60 минут. Для этого брали вырезки из штрихов, которые помещали в герметически закрывающиеся пробирки. Полноту вымывания красящего вещества контролировали по изменению цвета вырезанного участка штриха и изменению цвета экстрагента.

Затем микрокапля исследуемого раствора при помощи капилляра наносилась на «стартовую» линию хроматографической пластины. Пластина с нанесенными пробами высушивалась в процессе нанесения пробы на воздухе.

Хроматографирование проводили на пластинах «Sorbfil» в стеклянной герметически закрытой камере, в которую заранее заливали систему растворителей для насыщения ее парами. В качестве дифференцирующих признаков использовали число разделенных зон, их цвет и значение коэффициента хроматографической подвижности R_f .

2) Метод УФ-спектрометрии

Проводилось исследование твердых красящих веществ, нанесенных на различные части банкноты. Перед началом эксперимента, был снят спектр эталона. Это необходимо для автоматического вычитания фоновых шумов и искажений спектра.

Для того чтобы снять спектр красящего вещества, находящегося на одном из элементов банкноты, необходимо, чтобы участок был однородным. В связи с этим выбирается необходимый участок, где краситель нанесен однородно, остальная часть купюры закрывается бумагой черного цвета, чтобы снимаемый спектр необходимого красителя не искажался [32].

После этого снимается спектр черного фона. Программа Thermo Insight позволяет производить математические операции с получившимися спектрами, в том числе и вычитание спектров. Последняя операция необходима для получения спектра красящего вещества. В программе Thermo Insight задаем настройки для снятия спектра (таблица 2.4.1).

Таблица 2.4.1 – Установки спектрофотометра Evolution 200

Параметры данных	% отражения
Сглаживание	нет
Производная	нет
Начальная длина волны	1100 нм
Конечная длина волны	190 нм
Ширина полосы	2 нм
Постоянная времени	0,02 сек
Выборка	1 нм
Nbg результата	Выключен
Тип коррекции базовой линии	100 % T

Положение максимума спектра отражения является важной оптической характеристикой вещества, а характер и вид спектра отражения характеризуют его качественную индивидуальность. Для каждого красящего вещества характерна своя кривая диффузного отражения, и с помощью идентичных кривых можно установить единство качественного состава.

Спектры диффузного отражения характеризуются наличием максимумов отражения с соответствующей длиной волны. Красители со сходным химическим строением имеют похожие электронные спектры.

Для поиска пиков использовалось встроенное программное обеспечение Thermo Insight, были установлены следующие параметры (таблица 2.4.2).

Таблица 2.4.2 – Параметры для поиска пиков

Максимальное число пиков	20
Чувствительность	50 %
Спектральный диапазон	190 – 800 нм
Сглаживание спектра	Нет
Пределы допускаемого значения абсолютной погрешности спектрофотометра при установке длин волн	не более $\pm 2,0$ нм

Исследование красителей проводилось на спектрофотометре Evolution 200 – двухлучевом спектрофотометре с долгоживущей ксеноновой лампой в качестве источника излучения. Данный прибор имеет самые высокие характеристики в своем классе по фотометрической точности и стабильности. Спектрофотометр работает в УФ- и видимой областях спектра. Основные характеристики прибора приведены в таблице 2.4.3.

Таблица 2.4.3 – Основные характеристики спектрофотометра Evolution 200

Оптическая схема	двухлучевая
Источник излучения	ксеноновая лампа
Детектор	фотодиод
Спектральный диапазон	190 – 1100 нм
Ширина щели	переменная, от 1 нм
Скорость сканирования	до 6000 нм/мин
Воспроизводимость по длинам волн	0,1 нм
Фотометрическая точность	0,006 А (при 1 А)
Программное обеспечение	встроенное и Thermo InSight

3) Метод ИК-спектроскопии

Пробоподготовка осуществлялась следующим образом. В качестве исследуемых образцов выступали пробы красителей, отобранных с 4 участков фальшивых банкнот. Всего было изучено 9 банкнот. Отбор проб осуществлялся путем экстракции красителей с помощью ДМСО с пластинок ТСХ, на которые тонер наносился с целью изучения методом ТСХ. Интересующий участок пластинки ТСХ,

удалялся механическим путем, помещался в стеклянный стакан, был залит 2 мл ДМСО.

Экстракция осуществлялась в течение 24 часов без нагревания. После чего ДМСО с растворенным красителем декантировался. Процесс экстракции повторялся для более полного извлечения красителя. Растворы ДМСО собирались и выпаривались, оставшийся после выпаривания краситель был высушен и подготовлен для исследования методом ИК-спектроскопии. Удаление растворителя производилось при температуре 50 °С в течение 24 часов.

После удаления растворителя оставался чистый тонер. Перед фиксацией ИК-спектра пропускания тонера регистрировался фоновый спектр пропускания KBr, используемого в качестве носителя для образца. Тонер в количестве 1 мг был помещен на носитель KBr, держатель располагался в приборе для регистрации спектра пропускания.

ИК-спектр регистрировался с помощью ИК-спектрометра Shimadzu IRAffinity 1S. Полученный краситель наносился на таблетку бромида калия, ИК-спектр зафиксирован с разрешением 4 см⁻¹, для каждого образца спектр регистрировался в количестве 40 повторений.

Регистрация спектра осуществлялась в диапазоне волновых чисел от 400 см⁻¹ до 4000 см⁻¹ [40]. Характеристики и внешний вид спектрометра приведены ниже (рисунок 4).



Рисунок 4 – ИК-спектрометр Shimadzu IRAffinity 1S

Основные характеристики прибора приведены в таблице 2.4.4.

Таблица 2.4.4 – Установки ИК-спектрометра Shimadzu IRAffinity 1S

Интерферометр	Типа Майкельсона с углом падения с электромагнитным приводом и динамической юстировкой, герметизированный с автоматическим осушением
Спектральный диапазон	7800 – 350 нм
Разрешение	0,5; 1; 2; 4; 8; 16 см ⁻¹
Соотношение сигнал/шум	> для KRS-5, 4 см ⁻¹ , 1 мин, 2100 см ⁻¹ , пик к пику

2.5 Исследуемые красители

В настоящем исследовании была изучена возможности установления общности происхождения фальшивых банкнот путем исследования красящих веществ образцов фальшивых банкнот номиналом 5000 рублей, изъятых на территории Челябинской области.

Исследовались красящие вещества на различных фрагментах купюры, в соответствии с описанной методикой [41]. Ниже приведены элементы купюры, которые были исследованы.

Серийный номер имеет в своей структуре семь уникальных цифр, перед которыми прописаны две буквы. Например: АК 1234567. Проводилось изучение серийных номеров денежных билетов (лицевая сторона): на узком купонном поле (слева), номер выполнен краской бордового цвета на широком купонном поле (справа) – краской зеленого цвета, номера выполнены способом высокой печати и характеризуются углубленным рельефом и наличием красочного бортика по краям знаков.

В качестве примера на рисунке 5 показан участок банкноты с цифрами серийного номера.



Рисунок 5 – Цифры серийного номера, выполненные краской бордового цвета

Исследование красителей проводилось тремя методами, рассмотренными ниже:

1) Тонкослойная хроматография

Отбор проб красящих веществ с образцов фальшивых купюр производился смыванием тонера с купюр ДМФА, после чего растворитель удалялся методом естественного испарения.

Отбор производился для каждого определенного исследуемого цвета тонера из определенной точки. Распределение мест отбора проб приведено на рисунке 6:

- А – Цифры красного серийного номера;
- Б – Буквы красного серийного номера;
- В – Цифры зеленого серийного номера;
- Г – Буквы зеленого серийного номера



Рисунок 6 – Распределение точек отбора проб красителей

2) УФ-спектрометрия

Объектами исследования служили поддельные пятитысячные купюры. Исследуемым участком является эмблема Банка России (рисунок 7): расположенная на лицевой стороне на узком купонном поле и отпечатанная способом плоской печати. Изображение покрыто краской, цвет которой изменяется при рассматривании банкноты под разными углами.



Рисунок 7 – Изображение эмблемы Банка России

3) ИК-Спектроскопия

Исследовались красящие вещества на различных фрагментах девяти поддельных пятитысячных купюр, приведенных ниже (таблица 2.5.1).

Таблица 2.5.1 – Обозначение фрагментов купюры

Фрагмент купюры	Обозначение
Цифры красного серийного номера	А
Буквы красного серийного номера	Б
Цифры зеленого серийного номера	В
Буквы зеленого серийного номера	Г

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Выбор растворителя для проведения экстракции

Растворимость девяти марок тонеров (таблица 2.1) была проверена с помощью девяти растворителей различной полярности: вода, диметилформамид, метанол, ацетон, пиридин, ледяная уксусная кислота, диэтиламин, толуол, гексан.

На рисунке 8 представлен результат эксперимента с использованием ДМФА.



Рисунок 8 – Растворимость красителей в ДМФА.

В таблице 3.1 представлены обобщенные результаты проверки растворимости исследуемых веществ.

Таблица 3.1 – Результаты исследования растворимости тонеров

№ марки тонера	Марка тонера	Растворители								
		Вода	ДМФА	Метанол	Ацетон	Пиридин	Укс. кислота	Диэтиламин	Толуол	Гексан
1	KYOCERA	НР	Р	НР	Р	Р	НР	ЧР	Р	НР
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	НР	Р	НР	Р	Р	НР	Р	Р	НР
3	Xerox DocuColor 3535	НР	Р	НР	Р	Р	НР	Р	Р	НР
4	ОКИ	НР	Р	НР	Р	Р	Р	Р	Р	НР
5	Hewlett-Packard	НР	Р	НР	Р	Р	НР	Р	Р	НР
6	Xerox Phazer 7760	НР	Р	НР	Р	Р	НР	Р	Р	НР
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	НР	Р	НР	ЧР	Р	НР	ЧР	НР	НР
8	Ricoh	НР	Р	НР	ЧР	ЧР	НР	НР	НР	НР
9	Xerox DocuColor 242	НР	Р	НР	Р	Р	НР	Р	Р	НР

«Р» – растворяется, «ЧР» – частично растворяется, «НР» – не растворяется

Таким образом:

1. Вода, метанол и гексан не растворили ни один из представленных красителей.
2. В уксусной кислоте растворился только краситель марки «ОКИ».
3. В ДМФА, ацетоне, пиридине, диэтиламине и толуоле растворилось большинство красителей.
4. Краситель марки «Ricoh» растворился только в ДМФА.

По результатам эксперимента оптимальным растворителем для проведения экстракции является ДМФА, так как в нем растворились абсолютно все исследуемые красители.

3.2 Выбор оптимальной системы для проведения хроматографии

Экстракция для всех красителей проводилась с помощью ДМФА. Оптимальное время экстракции красителя из штриха при комнатной температуре составило 30 – 60 минут. Длина пробега фронта растворителя на пластинах «Sorbfil» – 65 – 80 мм. Хроматографирование проводилось в следующих 6 системах растворителей:

- № 1. н-Бутанол – этанол – вода (9:1, 5:1),
- № 2. 1,2-Дихлорэтан – ацетон (12:2,4),
- № 3. Этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5),
- № 4. Этилацетат – этанол – вода (14:7:6),
- № 5. Двухфазная система: толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3),
- № 6. Двухфазная система: этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

Результаты исследования представлены в таблицах 3.2 – 3.19.

Таблица 3.2 – Результаты исследования состава красителя красного цвета в системах № 1 и № 2

№ п/п	Марка тонера	№ 1		№ 2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0 0,91 0,48	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,35 0,40	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0 0,71 0,82	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,98 0,83	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
4	OKI	1 0,95	желтый (ВИ) желтый (УФ)	0 1 0,58	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0 0,875 0,82 0,14	голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (УФ) голубой (УФ)	0 0,91 0,48	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
6	Xerox Phazer 7760	0 1 0,75 0,89 0,89 0,75	голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (УФ) оранжевый (УФ) желтый (ВИ) розовый(ВИ)	0 0,96 0,91 0,66	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
7	KONICA MI-NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0 0,97 0,68 0,11 0,11	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)	0 0,96 0,58 0,15	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) голубой (УФ)
8	Ricoh	0 0,81 0,97 0,15 0,82 0,98	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (ВИ) желтый (УФ) желтый (УФ) розово-голубой (УФ)	0 0,83 0,93 0,48	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0 1 0,78 0,11 1	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) желтый (УФ) розовый (УФ)	0 0,94 0,81	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ)

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что красители красного цвета марок Hewlett-Packard, Xerox Phazer 7760, KONICA MINOLTA

Fiery X3eTY 35C-KM, Ricoh, Xerox DocuColor 242 разделяются на большее число компонентов в смеси растворителей № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1). Для красных красителей марок KYOCERA и OKI разделение на большее число компонентов осуществляется в смеси растворителей № 2 1,2-дихлорэтан – ацетон (12:2,4).

Таблица 3.3 – Результаты исследования состава красителя красного цвета в системах № 3 и № 4

№ п/п	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0 0,91 0,48	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,35 0,40	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0 1 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,76 1 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
4	OKI	1 0,83 0 0,25	желтый (УФ) желтый (ВИ) голубой (УФ) голубой (УФ)	1 1 0,625 0,98	желтый (УФ) желтый (ВИ) розовый (УФ) голубой (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,16 0,45 0,5 0,6 0,68 1 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)	0,98 1 0,92	голубой (УФ) розовый (ВИ) голубой (УФ)
6	Xerox Phaser 7760	0 0,94 0,64 0,68	голубой (УФ) голубой (УФ) оранжевый (УФ) оранжевый (УФ)	0,06 0,136 0,23 0,48 0,55 0,62 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)
7	KONICA MI-NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,95 0,98 0,98 0,95	розовый (ВИ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) оранжевый (УФ)	0,12 0,74 0,98 0,46	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ) желтый (УФ)

	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
8	Ricoh	0	желтый (УФ)	0,95	розовый (УФ)
		1	желтый (ВИ)	1	розовый (ВИ)
		1	голубой (УФ)	1	желтый (ВИ)
				0	желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	1	желтый (УФ)	0	розовый (УФ)
		0,97	розовый (УФ)	0,91	
				1	желтый (ВИ)
				1	розовый (ВИ)
				1	желтый (УФ)
			0,89	голубой (УФ)	

Разделение красных красителей марок KYOCERA, Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 на большее число компонентов происходит в смеси растворителей № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6). Красный краситель Hewlett-Packard более полно разделяется в смеси № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5).

Таблица 3.4 – Результаты исследования состава красителя красного цвета в двухфазных системах № 5 и № 6

№ п/п	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,284	голубой (УФ)	0,91	розовый (ВИ)
				0,48	розовый (УФ)
2	KONICA MI- NOLTA bizhab C224e	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)
		0,74	желтый (ВИ)	0,40	желтый (ВИ)
3	Xerox DocuCol- or 3535	0,23	голубой (УФ)	0,17	голубой (УФ)
		0,75	розовый (ВИ)	0,88	
		0,87	желтый (ВИ)	0,75	розовый (ВИ)
				0,87	желтый (ВИ)
4	OKI	0,23	голубой (УФ)	0,73	розовый (УФ)
		1	розовый (ВИ)	0,63	
		1	желтый (ВИ)	1	розовый (ВИ)
				1	желтый (ВИ)
5	Hewlett-Packard	0,23	голубой (УФ)	0,7	голубой (УФ)
		0,81	розовый (ВИ)	0,67	
				0,64	
				0,81	розовый (ВИ)

	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
6	Xerox Phaser 7760	0,76 0,88 0,93	розовый (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,77 0,73 0,71 0,66 1 0,91 0,88 0,93	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый(УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
7	KONICA MI- NOLTA Fiery X3eTY 35C- KM	0,23 0,93 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,97 0,93 1 0,93	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ) оранжевый(УФ)
8	Ricoh	0 0,94 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,85 0,94 1 0,58	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0,95 1	розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,87 0,95 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)

Для красных красителей KYOCERA, Xerox DocuColor 3535, OKI, Hewlett-Packard, Xerox Phaser 7760, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM, Ricoh и Xerox DocuColor 242 более предпочтительным является двухфазная смесь растворителей № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

На основании полученных экспериментальных данных составлена таблица, в которой проведено суммирование компонентов красных тонеров, разделяемых в каждой смеси растворителей (таблица А.1). В целом можно отметить, что для хроматографического исследования красных тонеров для принтера предпочтительными являются следующие смеси растворителей, применяемых в качестве элюентов: № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1), № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6) и № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6). Двухфазная система № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3) является наименее предпочтительной из всех шести элюентов.

Таблица 3.5 – Результаты исследования состава красителя желтого цвета в системах № 1 и № 2

№ п/п	Марка тонера	№ 1		№ 2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,403 0,269	голубой (УФ) голубой (УФ)	0 0,91 0,48	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,35 0,40	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0 0,82	голубой (УФ) желтый (ВИ)
4	OKI	1 0,85 0,92	желтый (ВИ) розовый (УФ) розовый (УФ)	0 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)
5	Hewlett-Packard	0 0,875 0,82 0,14	голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (УФ) голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
6	Xerox Phaser 7760	0 1	голубой (УФ) голубой (УФ)	0 0,96	голубой (УФ) желтый (ВИ)
7	KONICA MI-NOLTA 35C KM	0,87	голубой (УФ)	0 0,15	голубой (УФ) голубой (УФ)
8	Ricoh	0 0,81 0,97 0,82 0,92	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (ВИ) желтый (УФ) желтый (УФ)	0 0,93 0,52	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0 1 0,11 1	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ) желтый (УФ)	0 0,94	голубой (УФ) желтый (ВИ)

Разделение компонентов желтого тонера марок KYOCERA, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM на большее число компонентов происходит в элюенте № 2 1,2-дихлорэтан – ацетон (12:2,4).

Для марок желтого тонера OKI, Hewlett-Packard, Ricoh, Xerox DocuColor 242 более подходящей является элюирующая смесь № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1).

Таблица 3.6 – Результаты исследования состава красителя желтого цвета в системах № 3 и № 4

№ п/п	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ)	0 0,91 0,48	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,35 0,40	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0,76 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)
4	OKI	1 0,83 0 0,25	желтый (УФ) желтый (ВИ) голубой (УФ) голубой (УФ)	1 1 0,98	желтый (УФ) желтый (ВИ) голубой (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,16 0,45 0,5 0,6 0,68 1	голубой (УФ) желтый (УФ)	0,98 0,92	голубой (УФ) голубой (УФ)
6	Xerox Phaser 7760	0 0,94 0,64 0,68	голубой (УФ) голубой (УФ) оранжевый (УФ) оранжевый (УФ)	0,045 0,12 0,21 0,44 0,5 0,58 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)
7	KONICA MI-NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,95 0,98 0,95	розовый (ВИ) желтый (ВИ) голубой (УФ)	0,12 0,92	голубой (УФ) желтый (ВИ)
8	Ricoh	0 1 1	желтый (УФ) желтый (ВИ) голубой (УФ)	0,95 1 0	розовый (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	1 0,97	желтый (УФ) розовый (УФ)	0 0,91 1 1 1 0,84	голубой (УФ) розовый (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) желтый (УФ) голубой (УФ)

Марки желтого тонера KYOCERA, Xerox Phaser 7760, Xerox DocuColor 242 разделяются на большее число компонентов в элюенте № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6). Для марок желтого тонера OKI, Hewlett-Packard более подходящим является элюирующая смесь № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5).

Таблица 3.7 – Результаты исследования состава красителя желтого цвета в двухфазных системах № 5 и № 6

№ п/п	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R_f	Цвет зоны	Значение R_f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0 1	голубой (УФ) желтый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,35 0,40	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0,23 0,87	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0,17 0,88 0,87	голубой (УФ) желтый (ВИ)
4	OKI	1	желтый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
5	Hewlett-Packard	0,23	голубой (УФ)	0,7 0,67 0,64	голубой (УФ)
6	Xerox Phaser 7760	0,76 0,93	розовый (УФ) желтый (ВИ)	0,77 0,73 0,71 0,66 1 0,91 0,88 0,93	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый(УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
7	KONICA MI-NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,23 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0,97 0,93 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
8	Ricoh	0 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0,85 1 0,58	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	1	желтый (ВИ)	0,87 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)

Из систем двухфазных элюентов для разделения желтых тонеров марок Xerox DocuColor 3535, Hewlett-Packard, Xerox Phaser 7760, KONICA MINOLTA Fiery

X3eTY 35C-KM, Ricoh, Xerox DocuColor 242 более предпочтительным является элюирующая смесь № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

На основании полученных экспериментальных данных составлена таблица, в которой проведено суммирование компонентов желтых тонеров, разделяемых каждой элюирующей смесью растворителей (таблица А.2).

В целом можно отметить, что для хроматографического исследования желтых тонеров для принтера предпочтительными являются следующие смеси растворителей, применяемых в качестве элюентов: № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5), № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6) и № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

Двухфазная система № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3) является наименее предпочтительной из всех шести элюентов.

Таблица 3.8 – Результаты исследования состава красителя синего цвета в системах № 1 и № 2

№ п/п	Марка тонера	№ 1		№ 2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,373	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,269	голубой (УФ)	1	розовый (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)
		0,74	желтый (ВИ)	0,40	желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,71	розовый (ВИ)	0,98	розовый (ВИ)
4	OKI	0,95	желтый (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,82	розовый (УФ)	1	желтый (ВИ)
		0,92	розовый (УФ)	0,63	розовый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,875	голубой (УФ)	0,91	розовый (ВИ)
		0,82	розовый (УФ)	0,52	розовый (УФ)
		0,14	голубой (УФ)	1	желтый (УФ)
		0,86	желтый (УФ)		
6	Xerox Phaser 7760	0	голубой (УФ)		
		1	голубой (УФ)		
		0,83	розовый (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,89	оранжевый (УФ)	0,91	розовый (ВИ)
		0,89	желтый (ВИ)	0,64	розовый (УФ)
		0,79	розовый (ВИ)		

	Марка тонера	№ 1		№ 2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,43 0,97 0,30	голубой (УФ) желтый (ВИ) голубой (УФ)	0 0,96 0,097 0,15 0,74	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый (ВИ) голубой (УФ) розовый (УФ)
8	Ricoh	0 0,15 0,98 0,82	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый (УФ) розовый (ВИ)	0 0,83 0,53	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0 0,78 0,11 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ) розовый (УФ)	0 0,81	голубой (УФ) розовый (ВИ)

Из серии синих тонеров различных производителей Hewlett-Packard, Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 разделяются на большее число компонентов в элюирующей смеси № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1), синий тонер марки KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM лучше разделяется в элюирующей смеси № 2 1,2-дихлорэтан – ацетон (12:2,4).

Таблица 3.9 – Результаты исследования состава красителя синего цвета в системах этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5) и этилацетат – этанол – вода (14:7:6)

№ п/п	Марка тонера	№3		№4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0,373 0,56 0,91	голубой (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,1	голубой (УФ)
3	Xerox DocuColor	0 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,76 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)

	Марка тонера	№3		№4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
4	ОКИ	1 0 0,25 0,84	желтый (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (ВИ)	1 0,625 0,98 0,797	желтый (УФ) розовый (УФ) голубой (УФ) розовый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,16 0,45 0,5 0,6 0,68 1 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)	0,98 1 0,92	голубой (УФ) розовый (ВИ) голубой (УФ)
6	Xerox Phaser 7760	0 0,94 0,64 0,68	голубой (УФ) голубой (УФ) оранжевый (УФ) оранжевый (УФ)	0,045 0,12 0,21 0,44 0,5 0,58 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)
7	KONICA MI- NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,95 0,98 0,98 0,95	розовый (ВИ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) оранжево- голубой (УФ)	0,12 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ)
8	Ricoh	0 1	желтый (УФ) голубой (УФ)	0,95 1 0 0,88	розовый (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ) голубой (УФ)
9	Xerox DocuCol- or 242	1 0,97	желтый (УФ) розовый (УФ)	0 0,91 1 1 0,83	розовый (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ) голубой (УФ)

Лучшее разделение синих тонеров марок KONICA MINOLTA bizhab C224e, Hewlett-Packard, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM достигается в смеси растворителей № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5). Для синий тонеров марок KYOCERA, Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 более подходящей является элюент №4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6)

Таблица 3.10 – Результаты исследования состава красителя синего цвета в двухфазных системах № 5 и № 6

№ п/п	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0 0,74 0,6	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab C224e	0 0,8	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0 0,35	голубой (УФ) розовый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0,23 0,75	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,17 0,88 0,75	голубой (УФ) розовый (ВИ)
4	OKI	0,23 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)	1 0,68	розовый (ВИ) желтый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,23 0,81 0,93	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)	0,7 0,67 0,64 0,81	голубой (УФ) розовый (ВИ)
6	Xerox Phaser 7760	0,76 0,88	розовый (УФ) розовый (ВИ)	0,77 0,73 0,71 0,66 1 0,91 0,88	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый (УФ) розовый (ВИ)
7	KONICA MI-NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,23 0,93	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,97 0,93 0,93	голубой (УФ) розовый (ВИ) оранжевый (УФ)
8	Ricoh	0 0,94	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,85 0,94 0,58	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0,95	розовый (ВИ)	0,87 0,95	голубой (УФ) розовый (ВИ)

Двухфазная смесь № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6) лучше подходит для разделения синих тонеров KYOCERA, Xerox DocuColor 3535, Hewlett-Packard, Xerox Phaser 7760, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM, Ricoh, Xerox DocuColor 242.

На основании полученных экспериментальных данных составлена таблица, в которой проведено суммирование компонентов синих тонеров, разделяемых каждой элюирующей смесью растворителей (таблица А.3).

В целом можно отметить, что для хроматографического исследования синих тонеров для принтера предпочтительными являются следующие смеси растворителей, применяемых в качестве элюентов: № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1), № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5) и № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6).

Двухфазная система № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3) является наименее предпочтительной из всех шести элюентов.

Таблица 3.11 – Результаты исследования состава красителя зеленого цвета в системах № 1 и № 2

№ п/п	Марка тонера	№1		№2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,418	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,269	голубой (УФ)	1	розовый (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)
		0,74	желтый (ВИ)		
3	Xerox DocuColor 3535	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		1	желтый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
4	OKI	0,95	желтый (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,82	розовый (УФ)	1	желтый (ВИ)
		0,92	розовый (УФ)	0,63	розовый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,875	голубой (УФ)	0,9	розовый (ВИ)
		0,82	розовый (УФ)		
		0,14	голубой (УФ)		
6	Xerox Phaser 7760	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		1	голубой (УФ)	0,91	розовый (ВИ)
		0,83	розовый (УФ)	0,68	розовый (УФ)
		0,89	оранжевый (УФ)	0,96	желтый (ВИ)
		0,89	желтый (ВИ)		
0,79	розовый (ВИ)				
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,43	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,97	желтый (ВИ)	0,96	желтый (УФ)
		0,09	голубой (УФ)	0,097	розовый (ВИ)
		0,53	желтый (УФ)	0,95	желтый (ВИ)
			0,74	розовый (УФ)	

	Марка тонера	№1		№2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
8	Ricoh	0 0,15 0,92 0,98 0,81 0,97	голубой (УФ) желтый (УФ) желтый (УФ) розовый(УФ) желтый (ВИ) желтый (ВИ)	0 0,93 0,59	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0 1 0,11 1	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ) желтый (УФ)	0 0,94	голубой (УФ) желтый (ВИ)

Можно видеть, что зеленые тонеры марок KONICA MINOLTA bizhab C224e, Hewlett-Packard, Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 разделяются на большее число компонентов элюирующей смесью № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1).

Таблица № 3.12 – Результаты исследования состава красителя зеленого цвета в системах № 3 и № 4

№ п/п	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0,373 0,56 0,91	голубой (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,1	голубой (УФ)
3	Xerox DocuColor	0 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)	0,76 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)
4	OKI	1 0 0,25 0,96	желтый (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (ВИ)	1 0,98	желтый (УФ) голубой (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,16 0,45 0,5 0,6 0,68 1	голубой (УФ) желтый (УФ)	0,98 0,92	голубой (УФ) голубой (УФ)

	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
6	Xerox Phazer 7760	0	голубой (УФ)	0,045	голубой (УФ)
		0,94	голубой (УФ)	0,12	
		0,64	оранжевый (УФ)	0,21	
		0,68	оранжевый (УФ)	0,44	
				0,5	
				0,58	
		1	желтый (ВИ)		
7	KONICA MI- NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,95	розовый (ВИ)	0,12	голубой (УФ)
		0,98	желтый (ВИ)	0,74	розовый (ВИ)
		0,98	розовый (ВИ)	0,92	желтый (ВИ)
		0,95	голубой (УФ)		
8	Ricoh	0	желтый (УФ)	0,95	розовый (УФ)
		1	голубой (УФ)	1	розовый (ВИ)
		1	желтый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
				0	желтый (УФ)
				0,86	голубой (УФ)
9	Xerox DocuCol- or 242	1	желтый (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,97	розовый (УФ)	0,81	
				1	желтый (ВИ)
				1	желтый (УФ)
			0,83	голубой (УФ)	

Марки зеленого тонера KYOCERA, OKI, Hewlett-Packard, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM лучше разделяются элюирующей смесью № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5), в то время как марки Xerox Phazer 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 элюирующей смесью № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6).

Таблица 3.13 – Результаты исследования состава красителя зеленого цвета в двухфазных системах № 5 и № 6

№ п/п	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,284	голубой (УФ)	1	желтый (УФ)
2	KONICA MI- NOLTA	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)

	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
3	Xerox DocuColor 3535	0,26	голубой (УФ)	0,17	голубой (УФ)
		0,87	желтый (ВИ)	0,88	
				0,75	желтый (ВИ)
4	OKI	0,23	голубой (УФ)	1	розовый (ВИ)
		1	желтый (ВИ)	0,68	желтый (УФ)
				1	желтый (УФ)
5	Hewlett- Packard	0,23	голубой (УФ)	0,7	голубой (УФ)
				0,67	
				0,64	
6	Xerox Phazer 7760	0,76	розовый (УФ)	0,77	голубой (УФ)
		0,88	розовый (ВИ)	0,73	
				0,71	
				0,66	
				1	желтый (УФ)
				0,91	розовый(УФ)
		0,88	розовый (ВИ)		
7	KONICA MI- NOLTA Fiery X3eTY 35C- KM	0,23	голубой (УФ)	0,97	голубой (УФ)
		1	желтый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
				0,93	оранжевый (УФ)
8	Ricoh	0	голубой (УФ)	0,85	голубой (УФ)
				0,58	желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	0,95	желтый (ВИ)	0,87	голубой (УФ)
				0,95	желтый (ВИ)

Лучшее разделение компонентов зеленых тонеров Xerox DocuColor 3535, OKI, Hewlett-Packard, Xerox Phazer 7760, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM, Ricoh, Xerox DocuColor 242 достигается в элюирующей смеси № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

На основании полученных экспериментальных данных составлена таблица, в которой проведено суммирование компонентов зеленых тонеров, разделяемых каждой элюирующей смесью растворителей (таблица А. 4).

В целом можно отметить, что для хроматографического исследования зеленых тонеров для принтера предпочтительными являются следующие смеси растворителей, применяемых в качестве элюентов: № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1) и № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6). Двухфазная система № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3) является наименее предпочтительной из всех шести элюентов.

Таблица 3.14 – Результаты исследования состава красителя оранжевого цвета в системах № 1 и № 2

№ п/п	Марка тонера	№ 1		№ 2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,418	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,269	голубой (УФ)	1	розовый (УФ)
2	KONICA MI-NOLTA bizhab	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)
		0,74	желтый (ВИ)		
3	Xerox DocuColor 3535	0	голубой (УФ)	0,72	голубой (УФ) розовый (ВИ)
		1	желтый (ВИ)		
		0,83	розовый (ВИ)		
4	OKI	0,95	желтый (УФ)	0,63	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (УФ)
		0,82	розовый (УФ)		
		0,92	розовый (УФ)		
5	Hewlett-Packard	0	голубой (УФ)	0,6	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
		0,875	голубой (УФ)		
		0,82	розовый (УФ)		
		0,14	голубой (УФ)		
6	Xerox Phazer 7760	0	голубой (УФ)	0,96	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ) желтый (ВИ)
		1	голубой (УФ)		
		0,83	розовый (УФ)		
		0,89	оранжевый (УФ)		
		0,89	желтый (ВИ)		
		0,82	розовый (ВИ)		
7	KONICA MI-NOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,43	голубой (УФ)	0,46	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ) розовый (УФ)
		0,97	желтый (ВИ)		
		0,13	голубой (УФ)		
		0,7	голубой (УФ)		
		0,53	розовый (УФ)		
8	Ricoh	0	голубой (УФ)	0,875	голубой (УФ) желтый (ВИ) желтый (УФ) желто-розовый (ВИ)
		0,15	желтый (УФ)		
		0,92	желтый (УФ)		
		0,98	розовый(УФ)		
		0,81	желтый (ВИ)		
		0,97	желтый (ВИ)		
9	Xerox DocuColor 242	0	голубой (УФ)	0,81	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ)
		1	желтый (ВИ)		
		0,78	розовый (ВИ)		
		0,11	желтый (УФ)		
		1	желтый (УФ)		

Оранжевые тонеры марок KONICA MINOLTA bizhab C224e, Xerox DocuColor 3535, Hewlett-Packard, Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 разделяются на большее число компонентов в элюирующей смеси № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1).

Таблица 3.15 – Результаты исследования состава красителя оранжевого цвета в системах № 3 и № 4

№ п/п	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0,373 0,56 0,91	голубой (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,1	голубой (УФ)
3	Xerox DocuColor 3535	1 1	желтый (ВИ) розовый (ВИ)	0,76 1 1	голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ)
4	OKI	1 0 0,25 0,83 0,96	желтый (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ) желтый (ВИ) розовый (ВИ)	1 0,98 0,625 0,8	желтый (УФ) голубой (УФ) розовый (УФ) розовый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,16 0,45 0,5 0,6 0,68 1 1	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый (ВИ)	0,98 0,92 1	голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (ВИ)
6	Xerox Phaser 7760	0 0,94 0,64 0,68	голубой (УФ) голубой (УФ) оранжевый (УФ) оранжевый (УФ)	0,045 0,12 0,21 0,44 0,5 0,58 1	голубой (УФ) желтый (ВИ)
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,95 0,98 0,98 0,95	розовый (ВИ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) оранжево-голубой (УФ)	0,12 0,74 0,92	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)

	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
8	Ricoh	0	желтый (УФ)	0,95	розовый (УФ)
		1	голубой (УФ)	1	розовый (ВИ)
		1	желтый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
				0	желтый (УФ)
				0,86	голубой (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	1	желтый (УФ)	0	розовый (УФ)
		0,97	розовый (УФ)	0,81	
				1	желтый (ВИ)
				1	желтый (УФ)
				0,82	голубой (УФ)

Более полное разделение оранжевых тонеров марок KONICA MINOLTA bizhab C224e , OKI, Hewlett-Packard, KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM. достигается в элюирующей смеси № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5), в то время как тонеры марок KYOCERA, Xerox DocuColor 3535, Xerox Phazer 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 лучше разделяются в смеси № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6).

Таблица 3.16 – Результаты исследования состава красителя оранжевого цвета в двухфазных системах № 5 и № 6

№ п/п	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,284	голубой (УФ)	1	желтый (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0,26	голубой (УФ)	0,17	голубой (УФ)
		0,87	желтый (ВИ)	0,88	
		0,75	розовый (ВИ)	0,87	желтый (ВИ)
				0,75	розовый (ВИ)
4	OKI	0,23	голубой (УФ)	1	розовый (ВИ)
		1	желтый (ВИ)	1	желтый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0,23	голубой (УФ)	0,7	голубой (УФ)
		0,81	розовый (ВИ)	0,67	
				0,64	
				0,7	розовый (ВИ)

	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
6	Херох Phazer 7760	0,76	розовый (УФ)	0,77	голубой (УФ)
		0,88	розовый (ВИ)	0,73	
		0,93	желтый (ВИ)	0,71	
				0,66	
				1	желтый (УФ)
				0,91	розовый(УФ)
7	KONICA MI- NOLTA Fiery X3eTY 35C- KM	0,23	голубой (УФ)	0,97	голубой (УФ)
		1	желтый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
				0,93	оранжевый(УФ)
				0,93	розовый (УФ)
8	Ricoh	0	голубой (УФ)	0,85	голубой (УФ)
		1	желтый (ВИ)	0,58	желтый (УФ)
		0,94	розовый (ВИ)	1	желтый (ВИ)
				0,94	розовый (ВИ)
9	Херох DocuColor 242	0,95	желтый (ВИ)	0,87	голубой (УФ)
		1	розовый (ВИ)	0,95	желтый (ВИ)
				1	розовый (ВИ)

Мы можем наблюдать, что двухфазная элюирующая система № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6) лучше подходит для разделения большинства компонентов.

На основании полученных экспериментальных данных составлена таблица, в которой проведено суммирование компонентов оранжевых тонеров, разделяемых каждой элюирующей смесью растворителей (таблица А.5). В целом можно отметить, что для хроматографического исследования оранжевых тонеров для принтера предпочтительными являются следующие смеси растворителей, применяемых в качестве элюентов: № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1), № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5), № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6) и № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6). Двухфазная система № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3) является наименее предпочтительной из всех шести элюентов.

Таблица 3.17 – Результаты исследования состава красителя фиолетового цвета в системах № 1 и № 2

№ п/п	Марка тонера	№ 1		№ 2	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,373	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,269	голубой (УФ)	1	розовый (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,8	розовый (ВИ)	0,35	розовый (ВИ)
		0,74	желтый (ВИ)	0,40	желтый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,71	розовый (ВИ)	0,98	розовый (ВИ)
4	OKI	0,95	желтый (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,82	розовый (УФ)	1	желтый (ВИ)
		0,92	розовый (УФ)	0,62	розовый (УФ)
5	Hewlett-Packard	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,875	голубой (УФ)	0,91	розовый (ВИ)
		0,82	розовый (УФ)	0,68	розовый (УФ)
		0,21	голубой (УФ)	1	желтый (УФ)
6	Xerox Phaser 7760	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		1	голубой (УФ)	0,91	розовый (ВИ)
		0,83	розовый (УФ)	0,82	розовый (УФ)
		0,89	оранжевый (УФ)	0,95	желтый (ВИ)
		0,89	желтый (ВИ)		
		0,79	розовый (ВИ)		
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,83	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,79	желтый (ВИ)	0,96	желтый (УФ)
		0,28	голубой (УФ)	0,44	розовый (ВИ)
		0,45	розовый (ВИ)	0,15	голубой (УФ)
8	Ricoh	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,9	желтый (УФ)	0,83	розовый (ВИ)
		0,98	розовый (УФ)	0,77	желтый (УФ)
		0,82	розовый (ВИ)		
9	Xerox DocuColor 242	0	голубой (УФ)	0	голубой (УФ)
		0,78	розовый (ВИ)	0,81	розовый (ВИ)
		0,11	желтый (УФ)		
		1	розовый (УФ)		

Результаты исследования демонстрируют, что фиолетовые тонеры марок Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 лучше делятся элюирующей смесью № 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1), а тонер марки KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM – напротив смесью № 2 1,2-дихлорэтан – ацетон (12:2,4).

Таблица 3.18 – Результаты исследования состава красителя фиолетового цвета в системах № 3 и № 4

№ п/п	Марка тонера	№ 3		№ 4	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0,373 0,56	голубой (УФ) голубой (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0 0,8 0,74	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,1	голубой (УФ)
3	Xerox DocuColor 3535	0 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,76 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)
4	OKI	1 0 0,25 0,84	желтый (УФ) голубой (УФ) голубой (УФ) розовый (ВИ)	1 0,625 0,98 0,797	желтый (УФ) розовый (УФ) голубой (УФ) розовый (УФ)
5	Hewlett- Packard	0,16 0,45 0,5 0,6 0,68 1 1	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)	0,98 1 0,92	голубой (УФ) розовый (ВИ) голубой (УФ)
6	Xerox Phazer 7760	0 0,94 0,64 0,68	голубой (УФ) голубой (УФ) оранжевый (УФ) оранжевый (УФ)	0,045 0,12 0,21 0,44 0,5 0,58 1 1 0,83 0,7	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ) желтый (УФ) желтый (УФ)
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,95 0,98 0,98 0,95	розовый (ВИ) желтый (ВИ) розовый (ВИ) оранжево- голубой (УФ)	0,12 0,74 0,51 0,83	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ) желтый (УФ)
8	Ricoh	0 1	желтый (УФ) голубой (УФ)	0,95 1 0 0,88	розовый (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ) голубой (УФ)
9	Xerox DocuColor 242	1 0,97	желтый (УФ) розовый (УФ)	0 0,91 1	розовый (УФ) розовый (ВИ)

Можно отметить, что фиолетовые тонеры марок KONICA MINOLTA bizhab C224e, Hewlett-Packard лучше разделяются элюирующей смесью № 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5), в то время как фиолетовые тонеры марок KYOCERA, Xerox Phaser 7760, Ricoh, Xerox DocuColor 242 – элюирующей смесью № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6).

Таблица 3.19 – Результаты исследования состава красителя фиолетового цвета в двухфазных системах № 5 и № 6

№ п/п	Марка тонера	№ 5		№ 6	
		Значение R _f	Цвет зоны	Значение R _f	Цвет зоны
1	KYOCERA	0,43 0,284	голубой (УФ) голубой (УФ)	0 0,74 0,6	голубой (УФ) розовый (ВИ) розовый (УФ)
2	KONICA MINOLTA bizhab C224e	0 0,8	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0 0,35	голубой (УФ) розовый (ВИ)
3	Xerox DocuColor 3535	0,23 0,75	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,17 0,88 0,75	голубой (УФ) розовый (ВИ)
4	OKI	0,23 1	голубой (УФ) розовый (ВИ)	1 1 0,73 0,63	розовый (ВИ) желтый (УФ) розовый (УФ) розовый (УФ)
5	Hewlett- Packard	0,23 0,81 0,93	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)	0,7 0,67 0,64 0,81	голубой (УФ) розовый (ВИ)
6	Xerox Phaser 7760	0,76 0,88 0,93	розовый (УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)	0,77 0,73 0,71 0,66 1 0,91 0,88 0,93	голубой (УФ) желтый (УФ) розовый(УФ) розовый (ВИ) желтый (ВИ)
7	KONICA MINOLTA Fiery X3eTY 35C-KM	0,23 0,93	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,97 0,93 0,93 0,71	голубой (УФ) розовый (ВИ) оранжевый(УФ) оранжевый(УФ)
8	Ricoh	0 0,94	голубой (УФ) розовый (ВИ)	0,85 0,94 0,58	голубой (УФ) розовый (ВИ) желтый (УФ)
9	Xerox DocuColor	0,95	розовый (ВИ)	0,87 0,95	голубой (УФ) розовый (ВИ)

На основании экспериментальных данным видим, что двухфазная элюирующая смесь № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6) позволяет делить фиолетовые тонеры всех исследованных марок на большее число компонентов и, таким образом, лучше подходит для их исследования.

На основании полученных экспериментальных данных составлена таблица, в которой проведено суммирование компонентов фиолетовых тонеров, разделяемых каждой элюирующей смесью растворителей (таблица А. 6). В целом можно отметить, что для хроматографического исследования фиолетовых тонеров для принтера предпочтительными являются следующие смеси растворителей, применяемых в качестве элюентов: №1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1), № 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6) и № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6). Двухфазная система № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3) является наименее предпочтительной из всех шести элюентов.

На основании анализа полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что наиболее универсальными для определения набора тонеров методом тонкослойной хроматографии являются элюирующие смеси растворителей:

№ 1 н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1)

№ 4 этилацетат – этанол – вода (14:7:6)

№ 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

Меньшей универсальностью обладают элюирующие смеси:

№ 2 1,2-дихлорэтан – ацетон (12:2,4)

№ 3 этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (15:7,5:5:0,5)

И значительно меньшую универсальность имеет элюирующая двухфазная смесь № 5 толуол – ацетон – аммиак – этанол, которая не рекомендуется к применению в большинстве случаев.

Тем не менее, следует отметить, что в некоторых частных случаях следует выбирать те или иные смеси вне зависимости от их универсальности, в случае системы этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

Таким образом, для анализа большинства тонеров для лазерных принтеров подходят три системы растворителей:

1) н-бутанол – этанол – вода (9:1,5:1),

2) этилацетат – этанол – вода (14:7:6),

3) двухфазная система: толуол – ацетон – аммиак – этанол (15:15:1:2,3), этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6).

Систем, в которых ни один из красителей не разделился на компоненты, из выбранных для проведения эксперимента не обнаружено. По-разному делятся красители желтого и синего спектра за счет значительных различий в строении молекул красителей. Для данных красителей двухфазная элюирующая смесь № 6 этилацетат – этанол – диметилформамид (3:12:6) является наименее предпочтительной, что составляет исключение среди остальных красителей. Это позволяет предположить, что в их состав входят разные компоненты.

3.3 Поиск уникальной системы растворителей для разделения красителей, входящих в состав тонеров для лазерных принтеров, методом ТСХ

Для проведения эксперимента были составлены пять уникальных систем растворителей на основании схемы Шталя (см. таблицу 2.2). Для экспериментального анализа были выбраны красители синего и желтого цветов, исходя из их принципиально разного разделения в предыдущей части исследования. Марки принтеров были выбраны случайным образом (№ 4 и № 8).

В системах 2-пропанол – этанол – вода (9:1,5:1) и 2-пропанол – ацетон – вода (9:1,5:1) не разделился на зоны ни один из красителей из взятых для проведения предварительного анализа.

В системе этилацетат – ацетон – вода (7:4:2,5) разделение произошло только для принтера под маркой Ricoh. В видимом свете на финише желтый краситель имеет желтый штрих, а синий краситель – розовый.

Система диоксан – 2-пропанол – вода (7:3,5:3) делит красители двух случайных марок принтеров только в видимом свете. Желтый имеет на финише желтый штрих, а синий – розовый.

Полное разделение произошло только в системе диоксан – 2-пропанол – вода (7:4:2,5). Зоны разделения видны только под ультрафиолетовым светом. Наиболее характерной является хроматограмма для марки принтера под номером 2 (рисунок 9).

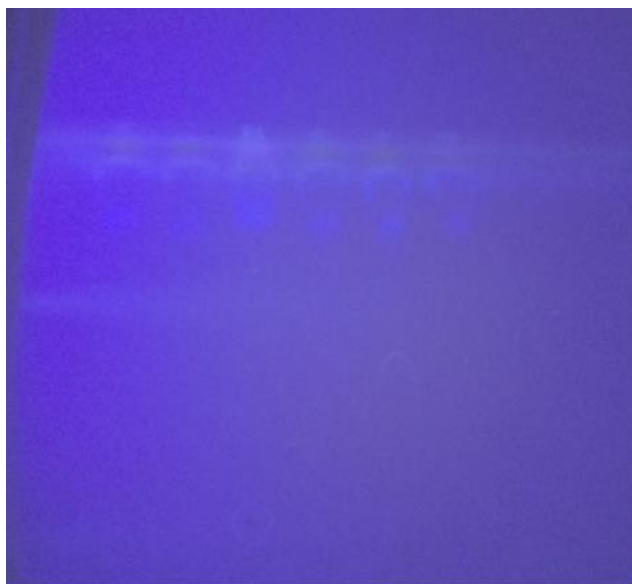


Рисунок 9 – Хроматограмма для красителей марки KONICA MINOLTA (№ 2) в системе диоксан – 2-пропанол – вода (7:4:2,5).

1 – красный, 2 – желтый, 3 – синий, 4 – зеленый, 5 – оранжевый, 6 – фиолетовый.

На хроматограмме мы видим (снизу вверх):

- 1) Оранжевая зона в УФ для красителя №5 ($R_f = 0,38$)
- 2) Голубая зона в УФ для всех красителей ($R_f = 0,73 - 0,77$)
- 3) Желтая зона в УФ для всех красителей ($R_f = 0,81 - 0,83$)

4) Розовая зона в ВИ для красителей № 3 и 6, желтая – для № 1, 2, 4 и 5 ($R_f = 0,84 - 0,89$)

5) Оранжевая зона в УФ для красителей № 3, 4, 5 и 6 ($R_f = 0,96 - 0,97$).

Таким образом, в качестве уникальной системы, ранее не упоминавшейся в литературе, выбираем систему под номером 3 состава диоксан – 2-пропанол – вода (7:4:2,5).

3.4 Результаты хроматографирования поддельных купюр

Исследовались красящие вещества на различных фрагментах девяти поддельных пятидесятирублевых купюр, приведенных ниже (таблица 3.20):

Таблица 3.20 – Обозначение фрагментов купюры

Фрагмент купюры	Обозначение
Цифры красного серийного номера	А
Буквы красного серийного номера	Б
Цифры зеленого серийного номера	В
Буквы зеленого серийного номера	Г

Заранее было установлено, что все девять фальшивых банкнот принадлежат одной партии. Проверялась возможность установления общности происхождения фальшивых банкнот путем исследования красящих веществ на купюрах методом ТСХ.

Экстракция для всех красителей проводилась с помощью ДМФА. Оптимальное время экстракции красителя из штриха при комнатной температуре составило 30 – 60 минут. Длина пробега фронта растворителя на пластинах «Sorbfil» – 65 – 80 мм. Хроматографирование для фрагментов Б и Г проводилось в системе растворителей: н-бутанол – этанол – вода (9:1, 5:1).

Элюат данного состава использовался для проведения хроматографических исследований всего массива из 5 проб штрихов, извлеченных с 9 банкнот (суммарно было исследовано 45 проб штрихов). На предыдущем этапе исследования он продемонстрировал максимальную разделяющую способность по отношению к красителям 9 различных производителей 6 цветов среди 6 различных элюирующих смесей растворителей.

Для фрагментов А и В использовалась универсальная система растворителей: диоксан – 2-пропанол – вода (7:4:2,5). Выбор данной системы связан с тем, что цифры серийного номера наносятся на банкноту с помощью лазерной печати.

На рисунке 10 показана хроматограмма, полученная для красителя на фрагменте купюры А.



Рисунок 10 – Хроматограмма фрагмента купюры А для образцов 1 – 9

На рисунке 10 можно видеть, что для 9 образцов штрихов участка А происходит разделение пробы штриха на 2 зоны, значения факторов удерживания приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Результаты определения времен удерживания для проб штрихов участка А – Цифры красного серийного номера

№ купюры	№ пробы	Значение R_f	Цвет зоны
1	1	0,42	зеленый (УФ)
		0,82	желтый (УФ)
2	2	0,40	зеленый (УФ)
		0,80	желтый (УФ)
3	3	0,39	зеленый (УФ)
		0,81	желтый (УФ)
4	4	0,38	зеленый (УФ)
		0,80	желтый (УФ)
5	5	0,37	зеленый (УФ)
		0,82	желтый (УФ)
6	6	0,39	зеленый (УФ)
		0,81	желтый (УФ)
7	7	0,40	зеленый (УФ)
		0,82	желтый (УФ)
8	8	0,43	зеленый (УФ)
		0,83	желтый (УФ)
9	9	0,43	зеленый (УФ)
		0,85	желтый (УФ)

Видно, что все девять пятен имеют близкое значение R_f и разделяются на равное количество компонентов. Поэтому можно предполагать, что использованные для печати фальшивых банкнот красители с фрагмента купюры А скорее всего произведены одним производителем.

Полученные хроматограммы для остальных фрагментов купюры показаны на рисунках 11 – 13.



Рисунок 11 – Тонкослойная хроматография участка Б – Буквы красного серийного номера

Таблица 3.22 – Результаты определения времен удерживания для проб штрихов участка Б – Буквы красного серийного номера

№ купюры	№ пробы	Значение R_f	Цвет зоны
1	10	0,32	синий (УФ)
		0,57	красный (Вид)
		0,77	желтый (Вид)
2	11	0,33	синий (УФ)
		0,59	красный (Вид)
		0,79	желтый (Вид)
3	12	0,30	синий (УФ)
		0,60	красный (Вид)
		0,79	желтый (Вид)
4	13	0,30	синий (УФ)
		0,53	красный (Вид)
		0,78	желтый (Вид)
5	14	0,32	синий (УФ)
		0,60	красный (Вид)
		0,79	желтый (Вид)
6	15	0,33	синий (УФ)
		0,59	красный (Вид)
		0,74	желтый (Вид)

№ купюры	№ пробы	Значение R_f	Цвет зоны
7	16	0,31	синий (УФ)
		0,58	красный (Вид)
		0,75	желтый (Вид)
8	17	0,30	синий (УФ)
		0,59	красный (Вид)
		0,75	желтый (Вид)
9	18	0,30	синий (УФ)
		0,55	красный (Вид)
		0,75	желтый (Вид)

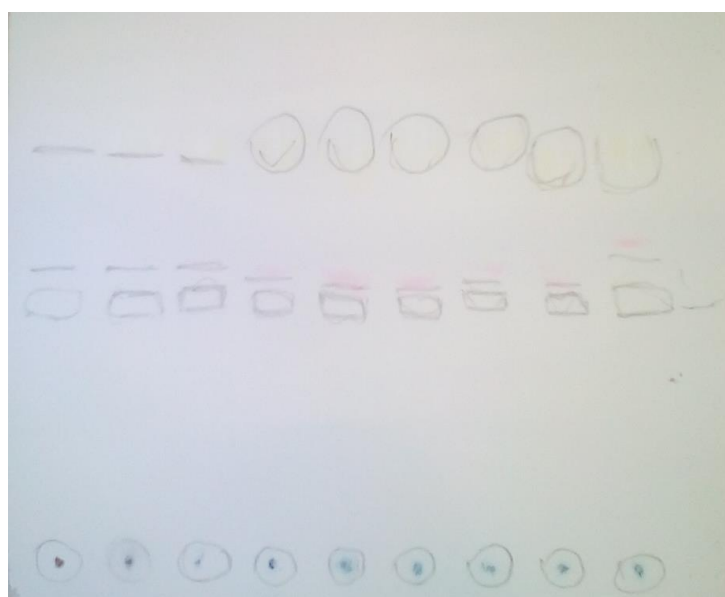


Рисунок 12 – Тонкослойная хроматография участка В – Цифры зеленого серийного номера

Таблица 3.23 – Результаты определения времен удерживания для проб штрихов участка В – Цифры зеленого серийного номера

№ банкноты	№ пробы	Значение R_f	Цвет зоны
1	19	0,48	желтый (УФ)
		0,54	красный (Вид)
		0,75	желтый (Вид)
2	20	0,46	желтый (УФ)
		0,55	красный (Вид)
		0,79	желтый (Вид)
3	21	0,50	желтый (УФ)
		0,56	красный (Вид)
		0,78	желтый (Вид)

№ банкноты	№ пробы	Значение R_f	Цвет зоны
4	22	0,46	желтый (УФ)
		0,53	красный (Вид)
		0,79	желтый (Вид)
5	23	0,45	желтый (УФ)
		0,55	красный (Вид)
		0,77	желтый (Вид)
6	24	0,44	желтый (УФ)
		0,59	красный (Вид)
		0,74	желтый (Вид)
7	25	0,46	желтый (УФ)
		0,55	красный (Вид)
		0,75	желтый (Вид)
8	26	0,45	желтый (УФ)
		0,57	красный (Вид)
		0,79	желтый (Вид)
9	27	0,47	желтый (УФ)
		0,58	красный (Вид)
		0,78	желтый (Вид)

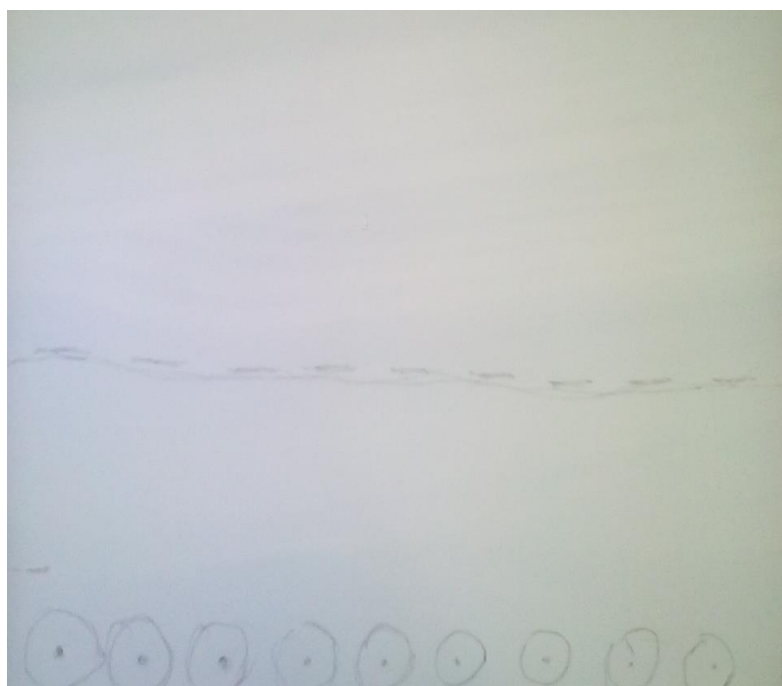


Рисунок 13 – Тонкослойная хроматография участка Г – Буквы зеленого серийного номера

Таблица 3.24 – Результаты определения времен удерживания для проб штрихов участка Г – Буквы зеленого серийного номера

№ банкноты	№ пробы	Значение R_f	Цвет зоны
1	28	0,40	желтый (УФ)
2	29	0,41	желтый (УФ)
3	30	0,43	желтый (УФ)
4	31	0,42	желтый (УФ)
5	32	0,43	желтый (УФ)
6	33	0,42	желтый (УФ)
7	34	0,41	желтый (УФ)
8	35	0,44	желтый (УФ)
9	36	0,40	желтый (УФ)

Для каждого фрагмента купюры на девяти образцах сравнивались R_f факторы и количество пятен на полученных хроматограммах. Анализ данных о форме и расположении пятен для образцов 1 – 9 показал, что хроматограммы показывают идентичный состав красителей на рассматриваемых фрагментах купюры.

По результатам сравнения видно, что красители имеют одинаковый состав для всех рассматриваемых фрагментов. Это может означать, что фальсификация защитных знаков проводилась с использованием одинаковых красящих веществ, что допускает возможность их принадлежности к одной партии выпуска.

Суммируя вышесказанное, можно утверждать, что метод тонкослойной хроматографии является эффективным методом исследования твердых красителей. Красящие вещества одинакового состава фальшивых банкнот дают идентичные хроматограммы, учитывая погрешность определения. Эта особенность позволяет экспрессно характеризовать хроматограммы, с целью исследования качественного состава красящих веществ, находящихся на купюрах.

3.5 Результаты исследования красителей УФ-спектрометрией

Метод УФ-спектрометрии хорошо зарекомендовал себя в деле определения подлинности банкнот. Ранее он был успешно использован для определения подлинности банкнот и для установления идентичности красителей, использованных для их изготовления. Он был использован для подтверждения результатов, полученных методом тонкослойной хроматографии ранее.

Выборка из 5 банкнот под номерами № 1, 3, 5, 7, 9, исследованных методом ТСХ в пункте 3.4 была использована для изучения на УФ-спектрометре. Был исследован участок банкноты А. Графики диффузного отражения, построенные в диапазоне длин волн 200 – 1100 нм приведены на рисунке 14.

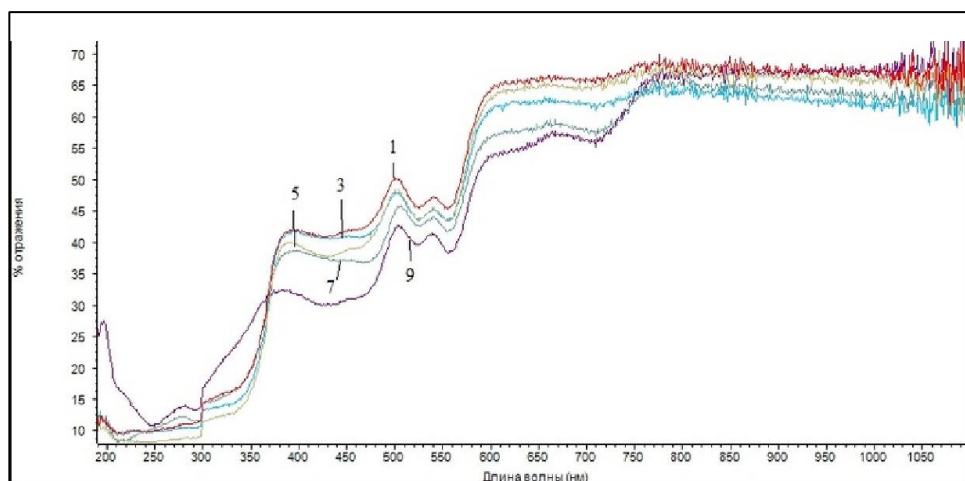


Рисунок 14 – Графики отражения для участка А банкнот №№ 1, 3, 5, 7, 9 в УФ - видимой и ближней ИК-области спектра

Визуально можно отметить сходство графиков отражения. Для более детального исследования был проведен анализ положения минимумов отражения на спектрах, результаты приведены в таблице 3.25.

Все банкноты имеют ярко выраженные полосы поглощения на длинах волн: 429 – 435 нм; 534 – 527 нм; 554 – 555 нм. Для исследованных банкнот минимумы отражения находятся на близких длинах волн

Значительного смещения полос поглощения не наблюдается. Это позволяет говорить о сходстве красителей, использованных для их создания.

Таблица 3.25 – Минимумы отражения фрагмента купюры А образцов 1, 3, 5, 7, 9.

Номер образца	λ , нм	F
I	435	40,8
	526	45,3
	555	45,4
III	433	40,5
	526	43,4
	554	43,4
V	432	37,6
	524	43,3
	554	43,5
VII	433	42,1
	527	42,5
	555	41,6
IX	429	29,8
	525	39,5
	555	38,2

Метод УФ-спектрометрического определения подлинности купюр имеет высокую степень корреляции с методом ТСХ. Обоими способами исследования удалось установить сходство красителей, использованных для изготовления различных фальшивых банкнот, изъятых в разное время.

3.6 Исследование красителей методом ИК-спектроскопии

Полученные ИК-спектры пропускания были объединены в 4 группы, относящиеся к конкретному участку банкноты, в каждой группе присутствует 9 спектров по числу исследуемых фальшивых банкнот. Ниже приведены избранные участки спектров, относящиеся к так называемой области «отпечатков пальцев».

На рисунках 15 – 18 приведены определенные участки общего спектра с разрешением 4 см^{-1} , при количестве сканов равным 40 [42].

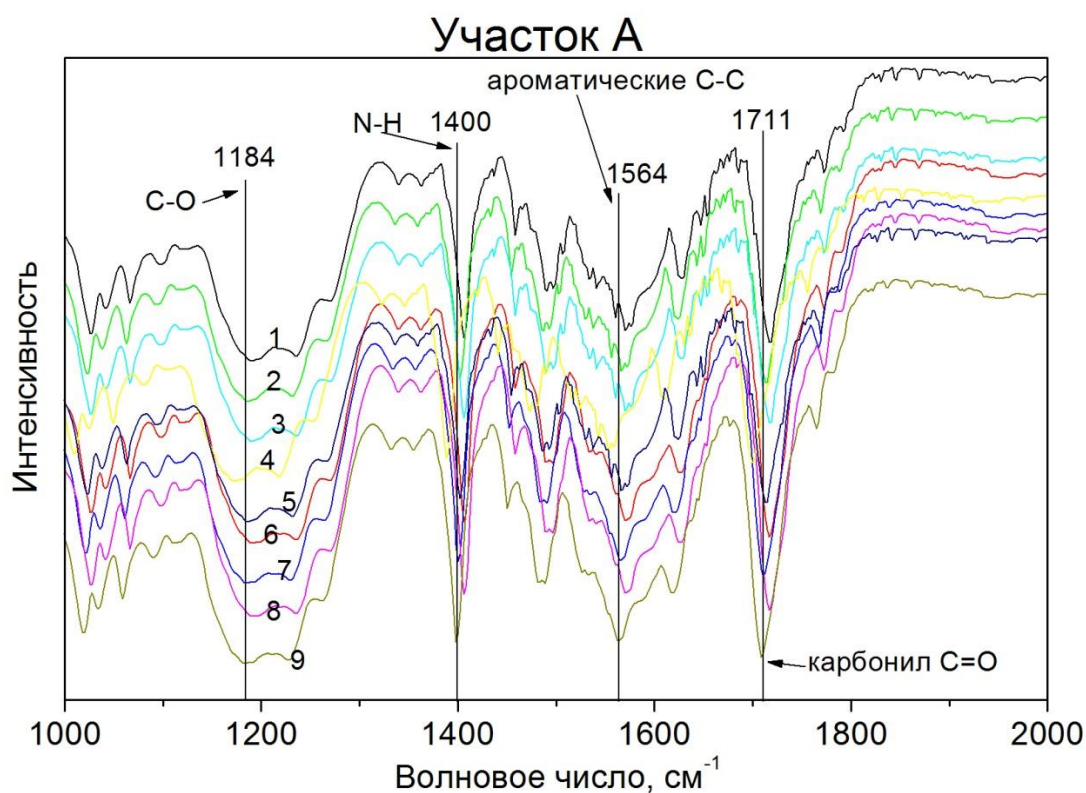


Рисунок 15 – Сравнение ИК-спектров тонеров участка А

В спектре участка А наиболее выраженными являются полосы поглощения, присущие связям C–O (1184 см^{-1}), N–H (1400 см^{-1}), широкая полоса поглощения $1500 - 1650 \text{ см}^{-1}$ характерна для связей C–C ароматического кольца, полоса поглощения 1711 см^{-1} характерна для карбонильной группы [43].

В спектре участка Б присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей R–O–N (1299 см^{-1}), $\text{N}=\text{N}$ (1479 см^{-1}), широкая полоса поглощения $1500 - 1650 \text{ см}^{-1}$ характерна для связей C–C ароматического кольца [43].

Спектры участка В демонстрируют полосы поглощения, присущие связям С–О–С в сложных эфирах (1200 см^{-1}), С–Н в ароматическом кольце (1036 см^{-1}), 1415 см^{-1} характерна для связей --N=N-- [43].

На спектре участка Г наиболее выраженными являются полосы поглощения, присущие связям С–Н в ароматическом кольце ($1126, 1224\text{ см}^{-1}$), С–О–С (1202 см^{-1}), R–O–H (1249 см^{-1}), --N=N-- (1479 см^{-1}) [43, 44].

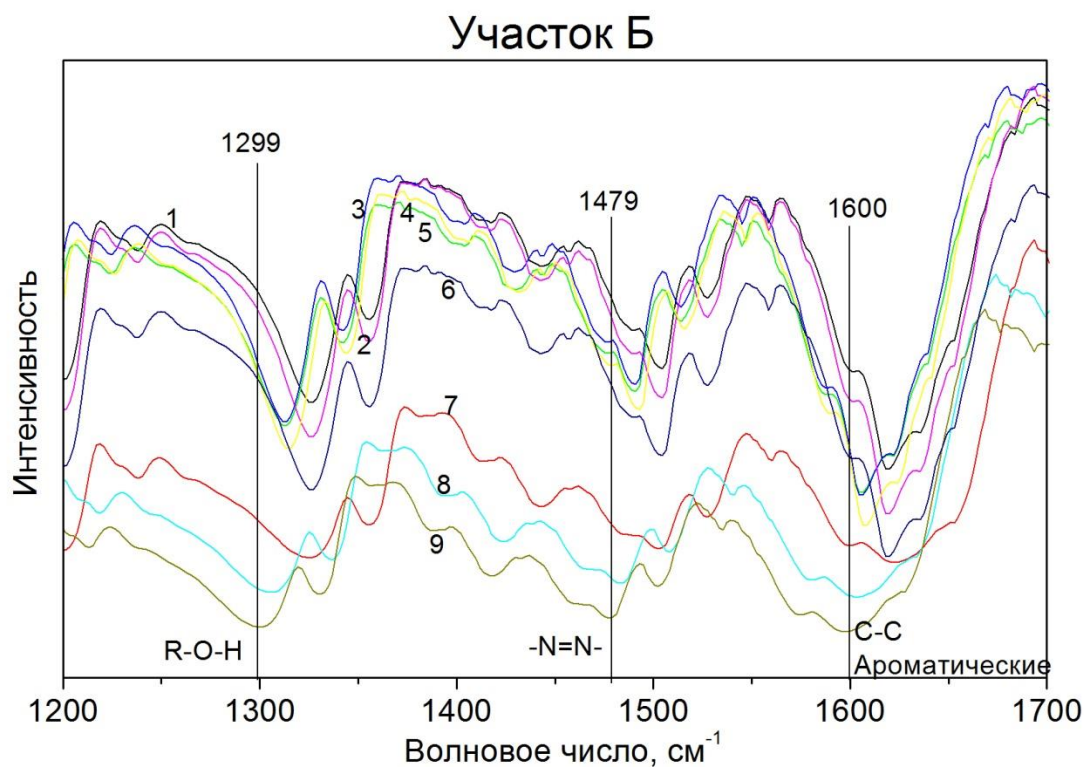


Рисунок 16 – Сравнение ИК-спектров тонеров участка Б

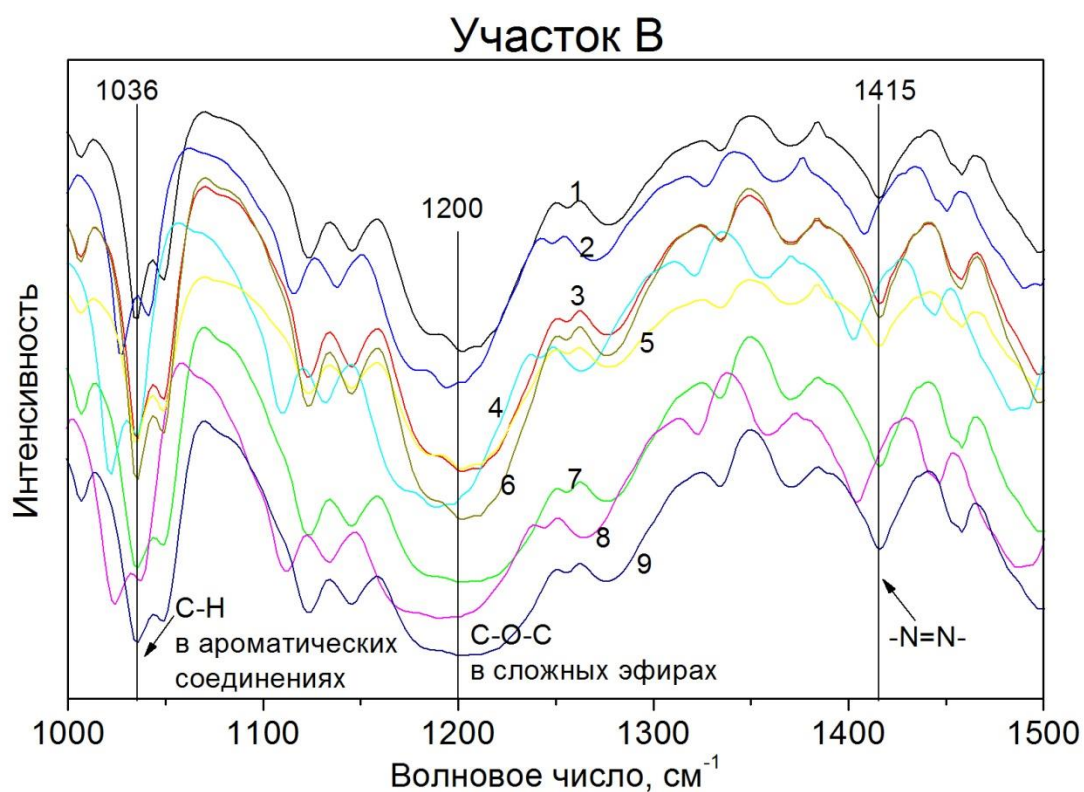


Рисунок 17 – Сравнение ИК-спектров тонеров участка В

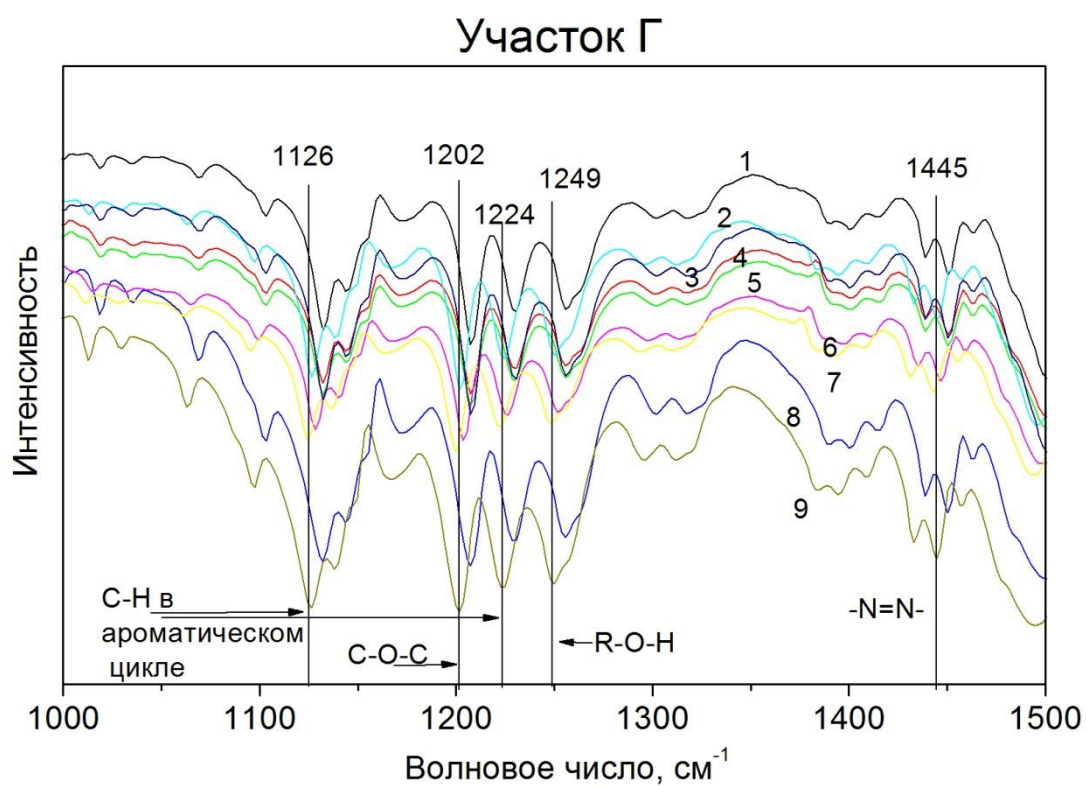


Рисунок 18 – Сравнение ИК-спектров тонеров участка Г

Спектры тонеров, извлеченных со всех 9 банкнот, демонстрируют высокую степень сходства для всех четырех участков А – Г. Можно отметить смещение некоторых спектров относительно друг друга на значение волнового числа порядка $10 - 20 \text{ см}^{-1}$, что находится в пределах погрешности. Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения по фотометрической шкале составляет $\pm 0,5 \%$.

Краситель с каждого участка банкноты характеризуется своими максимумами поглощения в ИК-спектрах, описанными выше. Данные максимумы поглощения присутствуют в спектре пропускания каждого из тонеров – это говорит о единстве происхождения тонеров, использованных для печати участков А – Г каждой из поддельных банкнот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. В результате экспериментальных исследований были определены условия экстракции красителей с поверхности банкнот, установлены наиболее эффективные составы растворителей, используемых в качестве элюентов для проведения экспериментов: н-бутанол – этанол – вода (9:1, 5:1), диоксан – 2-пропанол – вода (7:4:2,5), экстрагент – диметилформамид.

2. На основании исследования девяти поддельных купюр по четырем выделенным фрагментам методом тонкослойной хроматографии была установлена их принадлежность к одной партии, поскольку анализ формы и расположения пятен на хроматограммах для девяти образцов подтвердил идентичный состав красителей на рассматриваемых фрагментах купюр.

3. Метод УФ-спектрометрии диффузного отражения может с успехом использоваться для выявления фальшивых банкнот и установления их принадлежности к определенным партиям. Анализ положения минимумов отражения на спектрах показал, что для исследованных банкнот минимумы отражения находятся на близких длинах волн. Все банкноты имеют ярко выраженные полосы поглощения на длинах волн: 429 – 435 нм; 534 – 527 нм; 554 – 555 нм. Это позволяет говорить о сходстве красителей, использованных для их создания.

4. Метод ИК-спектроскопии позволяет судить о единстве происхождения тонеров, использованных для всех 9 образцов поддельных банкнот. Спектры тонеров, извлеченных со всех 9 банкнот, демонстрируют высокую степень сходства для всех четырех участков А – Г.

5. Метод тонкослойной хроматографии наряду с ИК- и УФ-спектрометрией могут с успехом использоваться для выявления фальшивых банкнот и установления их принадлежности к определенным партиям. Данные методы дополняют друг друга, позволяя обеспечить более надежное определение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Михеев, В.В. Химия красителей и крашения: учебное пособие / В.В. Михеев, М.М. Миронов, В.Х. Абдуллина. – Казань: КНИТУ, 2009. – 89 с.
- 2 Сафонов, В.В. Фотохимия полимеров и красителей: учебное пособие / В.В. Сафонов. – Санкт-Петербург: НОТ, 2014. – 296 с.
- 3 Хайбуллина, Г.Р. Природные пищевые красители, их синтетические аналоги и влияние на организм / Г.Р. Хайбуллина, Е.С. Лиманский // Молодой ученый. – 2015. – Т. 2, № 9. – С. 99–102.
- 4 Кузнецов, Д.Н. Биологически активные синтетические органические красители. / Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60, № 1. – С. 433–434.
- 5 Реутов, О.А. Органическая химия: учебник: в 4 т. / О.А. Реутов, К.П. Бутин. – Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2017. Т. 3 – 547 с.
- 6 Кузнецов, Д.Г. Органическая химия: учебное пособие / Д.Г. Кузнецов. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 556 с.
- 7 Практикум по химическим методам анализа / А.П. Нечипоренко, Н.Е. Кондратьева, С.М. Орехова, М.В. Успенская. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 79 с.
- 8 Nordisk, H. Colours, Synthetic, Watersoluble. Semi-quantitative Determination By Chromatography and Spectrophotometry // Metodikkomitee For Livsmede. – 1990. – V. 1, № 134. – С. 44–52.
- 9 Чибисова, М.В. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК- спектроскопии / М.В. Чибисова, В.Г. Березкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011.– Т. 11, № 2.– С. 219–227.
- 10 Бобырев, В.Г. Применение хроматографии в судопроизводстве: учебное пособие / В. Г. Бобырев. – Волгоград: ВолГУ, 2005. – 68 с.
- 11 Агинский, В.Н. Установление давности выполнения штрихов рукописных текстов: Методические рекомендации / В.Н. Агинский. – М.: ЭКЦ МВД России, 1997. – 9 с.
- 12 Яшин, Я.И. Основные тенденции развития хроматографии после 110-летия со дня её открытия М. С. Цветом / Я.И. Яшин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 2. – С. 203–213.
- 13 Wang, P.G. Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) and advanced applications / P.G. Wang. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 610 p.
- 14 Березкин, В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография / В.Г. Березкин. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
- 15 Москвин, Л.Н. Непрерывное разделение многокомпонентных смесей веществ в ионообменной хроматографии / Л.Н. Москвин, А. В. Мозжухин, Л. Г. Царицына // Журнал аналитической химии. – 1975. – Т. 30, № 1. – С. 39–43.
- 16 Striegel, A. Modern chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography / A. Striegel. – New Jersey: J. Wiley & Sons, 2009. – 494 p.

- 17 Москвин, Л.Н. Жидкостно-газовая адсорбционная хроматография / Л.Н. Москвин, О. В. Родинков // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 4. – С. 1289–1294.
- 18 Хроматография на бумаге: учебник / под ред. И.М. Хайса. – М.: Изд-во ИЛ, 1962. – 851 с.
- 19 Хроматография в тонких слоях: учебник / под ред. Э. Шталя, пер. с нем. – Москва: Мир, 1965. – 558 с.
- 20 Хроматография. Практическое приложение метода. В 3 ч. Ч. 2. / под ред. Э. Хефтмана. – М.: Мир, 1986. – 422 с.
- 21 Sherma, J. Handbook of Thin-Layer Chromatography / J. Sherma, B. Fried. – New York: Dekker, 2003. – 1048 p.
- 22 Modern Thin-Layer Chromatography / ed. by N. Grinsberg. – Chromatographic Science Series, New York: Dekker, 1990. – 490 с.
- 23 Митричев, В.С. Основы криминалистического исследования материалов, веществ: учебное пособие / В.С. Митричев, В.Н. Хрусталева – Санкт-Петербург: Питер, 2003. – 198 с.
- 24 Takacs, E. Azo dye degradation by high-energy irradiation: kinetics and mechanism of destruction/ E. Takacs, L. Wojnarovits, T. Palfi // Nukleonika. – 2007. – V. 52. № 2. – P. 69–75.
- 25 Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – Москва: Бином, 2003. – 334 с.
- 26 Самсонова, Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул: учебное пособие / Л.Г. Самсонова. – Томск: ТГУ, 2016. – 60 с.
- 27 Куликов, М.А. Исследование строения пиразолонового красителя Аминон методом ИК-Фурье-спектрометрии / М.А. Куликов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – Т. 1, № 5. – С. 77–81.
- 28 Jirman, J. Two-dimensional ¹H-, ¹³C- and ¹⁵N-NMR Spectra of Azo Dyes Derived from J-Acid, H-Acid and Gamma Acid / J. Jirman. – Dyes and Pigments. – 1987. – С. 315–325.
- 29 Аверьянова, Е.Р. Криминалистика. Учебник / Е.Р. Аверьянова, Р.С. Белкин, Ю.Г. Корухов, Е.Р. Россинская. – 3-е изд. – М.: Норма. – 2008. – 944 с.
- 30 Барденштейн С.Б. Хроматографический метод анализа чернил и чернильных штрихов / С.Б. Барденштейн // Практика криминалистической экспертизы. М.: Госюриздат. – 1961. – Т. 1, № 1. С. 48–49.
- 31 Соклакова, Н.А. Криминалистическое исследование состава паст гелевых ручек методами тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии: учебное пособие / Н.А. Соклакова, Н.В. Тюрина, Е.А. Христофорова. – Саратов: Саратовский юридический институт. – 2008. – 42 с.
- 32 Brunelle, R. Comparison of type-writer inks by thin-layer chromatography / R. Brunelle, J. Negri, A. Cantu // Journal of Forensic Science. – 1977. – V. 2, № 22. – P. 807–814.
- 33 Pagano, L. Colour Photocopy Analysis by Thin Layer Chromatography / L. Pagano // Mid-Atlantic Association of Forensic Science. – 1991. – 36 с.

- 34 Saini, V.K. Removal of dyes from wastewater using bottom ash / V.K. Saini // *Ind. Engg. Chem. Res. India: Indian Institute.* – 2005. – V. 44, № 7. – P. 3655–3664.
- 35 Mittal, A. Evaluation of adsorption characteristics of an anionic azo dye Brilliant Yellow onto hen feathers in aqueous solutions / A. Mittal, V. Thakur, V. Gajbe // *Sci. Pollut. Res. Maulana: Maul.Univ.* – 2012. – V. 19, № 3. – P 2438–2447.
- 36 Черткова, Т.Б. Современные возможности судебно-технической экспертизы документов / Т.Б. Черткова, Э.А. Тросман // *Теория и практика судебной экспертизы.* – 2006. – Т. 2, № 2. – С. 14-34.
- 37 Харин, О. Современная электрофотография: учебное пособие / О. Харин, Э. Сувейдис. – Москва: Московский государственный университет печати. – 2002. – 316 с.
- 38 Ляпичев, В.Е. Техничко-криминалистическая экспертиза документов / В.Е. Ляпичев, Н.Н. Шведова. – Волгоград: ВА МВД России. – 2005. – 268 с.
- 39 Ефименко, А.В. Идентификационные исследования документов, изготовленных на современных электрографических устройствах / А.В. Ефименко // *Судебная экспертиза.* – Саратов. – 2006. – Т. 2. – С. 54-67.
- 40 Основы проведения экспертизы денежных знаков: методическое пособие / под ред. В.В. Финогенова и А.В. Юрова – М.: ЗАО ИИЦ "Европеум-пресс", 1999. – 52 с.
- 41 Itric, K. FT-IR Spectroscopy as a discrimination method for establishing authenticity of euro banknotes / K. Itric // *Acta Graphica.* – 2018. – V. 29, № 2. – P. 16–23.
- 42 Nordisk, H. Colours, Synthetic, Wotersoluble. Semi-quantitative Determination By Chromatography and Spectrophotometry / H. Nordisk // *Metodikkommitte For Livsmede.* – 1990. – V.1, № 134. – P. 44–52.
- 43 Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
- 44 Чибисова, М.В. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК- спектроскопии / М.В. Чибисова, В.Г. Березкин // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2011.– Т. 11, № 2.– С. 219–227.

ABSTRACT

Smagina Ya. R. Investigation of coloring substances of counterfeit banknotes using thin-layer method chromatography – Chelyabinsk: SUSU, ET-241, 2020. – 77 p., 18 ill., 38 tables, biblyogr. list – 44 items., 4 ADJ.

Key words: photocopying toners, thin layer chromatography, IR-spectroscopy, UV-spectrometry, forensic science.

The objects of the research are dyeing substances used in the manufacture of counterfeit banknotes.

The objective of the work is to establish the possibility of determining the commonness of dyeing compositions for counterfeit banknotes using the thin layer chromatography method and additional methods of IR-spectroscopy and UV-spectrometry.

The main method of investigation in the performance of the work was thin-layer chromatography.

To achieve the research goal, the following tasks have been accomplished:

- 1) to select a series colorants various manufacturers, used for manufacturing Bank note;
- 2) to define extraction conditions colorants from the surface Bank note;
- 3) to establish structures solvents, used in the quality of eluents for carrying out experiments with the use of thin-layer chromatography;
- 4) to identify a solvent compositions using as eluents for thin layer chromatography
- 5) to conduct an experiment by research colorants using the UV-method – spectrometry;
- 6) To conduct of an experiment to study dyes using the IR-spectroscopy method.

Scope of application: the obtained results could be applied as a basis for the development of methods for studying counterfeit banknotes based on the analysis of dyes used for their manufacture.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Сравнение элюатов для разделения компонентов красных тонеров

№ марки тонера	Количество компонентов, определяемых при использовании смеси растворителей					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	2	3	2	3	2	3
2	3	3	3	3	3	3
3	3	3	3	3	3	4
4	2	3	4	4	3	4
5	4	3	7	3	2	4
6	6	4	4	7	3	8
7	5	4	4	4	3	4
8	6	4	3	4	3	4
9	5	3	2	6	2	3
Сумма компонентов	36	30	32	37	24	37

Таблица А.2 – Сравнение элюатов для разделения компонентов желтых тонеров

№ марки тонера	Количество компонентов, определяемых при использовании смеси растворителей:					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	2	3	1	3	2	2
2	3	3	3	3	3	3
3	2	2	2	2	2	3
4	3	2	4	3	1	1
5	4	1	6	2	1	3
6	2	2	4	7	2	8
7	1	2	3	2	2	3
8	5	3	3	3	2	3
9	4	2	2	6	1	2
Сумма компонентов	26	20	28	31	16	28

Таблица А.3 – Сравнение элюатов для разделения компонентов синих тонеров

№ марки тонера	Количество компонентов, определяемых при использовании смеси растворителей:					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	2	2	2	3	2	3
2	3	3	3	1	2	2
3	2	2	2	2	2	3
4	3	3	4	4	2	2
5	5	4	7	3	3	4
6	6	3	4	7	2	7
7	3	5	4	2	2	3
8	4	3	2	4	2	3
9	4	2	2	5	1	2
Сумма компонентов	32	27	30	31	18	29

Таблица А.4 – Сравнение элюатов для разделения компонентов зеленых тонеров

№ марки тонера	Количество компонентов, определяемых при использовании смеси растворителей:					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	2	2	2	3	2	2
2	3	2	3	1	2	2
3	2	2	2	2	2	3
4	3	3	4	2	2	3
5	4	2	6	2	1	3
6	6	4	4	7	2	7
7	4	5	3	4	2	3
8	6	3	3	5	1	2
9	4	2	2	5	1	2
Сумма компонентов	34	25	29	31	15	27

Таблица А.5 – Сравнение элюатов для разделения компонентов оранжевых тонеров

№ марки тонера	Количество компонентов, определяемых при использовании смеси растворителей:					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	2	2	2	3	2	2
2	3	2	3	1	2	2
3	3	2	2	3	3	4
4	3	3	5	4	2	2
5	4	3	7	3	2	4
6	6	4	4	7	3	8
7	5	5	4	3	2	4
8	6	4	3	5	3	4
9	5	3	2	5	2	3
Сумма компонентов	37	26	32	34	21	33

Таблица А.6 – Сравнение элюатов для разделения компонентов фиолетовых тонеров

№ марки тонера	Количество компонентов, определяемых при использовании смеси растворителей:					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	2	2	2	3	2	3
2	3	3	3	1	2	2
3	2	2	2	2	2	3
4	3	3	4	4	2	4
5	4	4	7	3	3	4
6	6	4	4	10	3	8
7	4	5	4	4	2	4
8	4	3	2	4	2	3
9	4	2	2	5	1	2
Сумма компонентов	32	28	30	36	19	32