

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК

**О. В. Крупин, И. А. Харичкина, Н. В. Крупина**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск*

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) является важным инструментом судебно-медицинской экспертизы. СКР является неразрушающим методом, не требующим специальной подготовки образца. В настоящей статье показано использование методики определения паст шариковой ручки зеленого цвета в качестве возможности применения спектроскопии комбинационного рассеяния для анализа паст шариковых ручек. Метод СКР обеспечивает дополнительную информацию о молекулярном и элементном составе чернил. С этой целью были подготовлены образцы для исследования, на которые нанесена паста зеленой шариковой ручки, которые были проанализированы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Было выявлено, что применение метода спектроскопии комбинационного рассеяния возможно для исследования чернил и является абсолютно не повреждающим методом.

**Ключевые слова:** спектроскопия комбинационного рассеяния паст шариковых ручек, спектры шариковых ручек, романовская спектроскопия, исследование паст шариковых ручек, давность документов.

При исследовании документов в первую очередь применяют не разрушающие методы исследования, такие как микроскопические и оптические методы [1, 7]. Однако в большинстве случаев этих методов не достаточно для исследования документа. Поэтому применяют химические методы, которые относятся к разрушающим методам исследования [2]. К сожалению, в этом случае часть документа оказывается безвозвратно утраченной. И приходится искать новые методы исследования подлинности документов.

В случае мошенничества с документами наиболее важной целью является определение происхождения чернил [3, 4, 5]. На сегодняшний день существует отработанная и зарекомендовавшая себя методика определения относительной убыли по времени растворителя паст шариковых ручек. Для определения остаточного растворителя фенилгликоля в нанесенной на бумагу пасте шариковой ручки используются газовые и жидкостные хроматографы [6], которые позволяют достаточно быстро определить состав вещества и дать количественную оценку компонентам. Однако чем дольше запись находится на бумаге, тем больше она теряет из своей пасты растворителей, и растворитель испаряется с поверхно-

сти. Вследствие этого через 6–12 месяцев, в зависимости от условий хранения (температура, свет и т.д.), убыль растворителя из записей, выполненных большинством паст шариковых ручек, практически перестает регистрировать хроматограф.

Сама методика извлечения растворителя из пасты шариковой ручки, нанесенной на бумагу, происходит при температуре 200 С. Таким образом, в хроматографическую колонку попадают не только пары фенилгликоля, но и вещества, которые находятся на поверхности и в толще бумаги. Также надо учитывать тот факт, что масса бумаги как минимум в шесть раз превышает массу пасты, и бумага является пористым материалом, вследствие чего хорошо впитывает все, что находилось рядом с ней за то время, как она вышла из бумагоделательной машины до момента проведения исследования, погрешность определения получается достаточно большая. Помимо этого нужно учитывать один немаловажный компонент состава пасты – смолу, которая полимеризуется и не дает растворителю выходить из толщи штриха. Поэтому, наиболее выгодно, применять хроматограф в сочетании с ИК-спектрометром. Проблема заключается в том, что необходимо извлекать

смолу из нанесенной на бумагу пасты. Таким образом, значения содержания растворителя через полгода, год, два и больше будут очень близкими. По прошествии 6–7 месяцев после нанесения пасты на бумагу не возможно с достаточной точностью определить количество растворителя. Если документ хранился несколько лет, данный метод не даст точного результата в определении временных рамок изготовления самого документа. Помимо всего этого данный метод является разрушающим, что само по себе достаточно большая преграда для проведения дальнейших экспертиз.

Комбинационное рассеяние света – неупругое рассеяние, при котором частица и световая волна обмениваются энергиями. В отличие от рэлеевского рассеяния, в результате обмена энергиями в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре возбуждающего света. Число и расположение появившихся линий определяется только молекулярным строением вещества.

Согласно квантовой теории волна может рассматриваться как поток фотонов с частотой  $\omega$ , а энергия фотона описывается формулой  $E = h\omega$ , где  $h$  – постоянная Планка. При попадании фотона на частицу фотон чаще всего поглощается, а атом переходит в возбужденное состояние, то есть электрон переходит на более высокий энергетический уровень. При возвращении электрона обратно испускается квант света той же частоты, что и поглощенный. Этот вид рассеяния называется рэлеевским. При переходе по энергетическим уровням при различных видах рассеяния молекула может как приобрести, так и потерять часть своей энергии в соответствии с правилами квантования – ее энергия может измениться на величину  $\Delta E$ , соответствующую разности энергий двух разрешенных ее состояний. Иначе говоря, величина  $\Delta E$  должна быть равна изменению колебательной и/или вращательной энергий молекулы. Если молекула изначально находилась в невозбужденном состоянии, то она испустит квант с частотой  $\omega - \omega_0$ . Этот процесс называется стоксовым комбинационным рассеянием. Выражение 1 описывает изменение частоты при стоксовом рассеянии:  $h\omega = h\omega_0 - \Delta E$ , где  $\Delta E$  – изменение энергии,  $h$  – постоянная Планка,  $\omega$  – частота измененная,  $\omega_0$  – частота падающего излучения.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния является абсолютно безопасным для документа методом и при этом не требующим специальной подготовки образца [8]. В настоящей работе исследовались образцы с нанесенными на поверхность штрихами пасты зеленой шариковой ручки. Образцы диаметром 10 см помещались на приборный столик спектрометра. В качестве возбуждающего излучения использовался лазер с длиной волны 632 нм.

После обработки полученных данных, были выделены шесть основных пиков:  $1538\text{ см}^{-1}$ ,  $1436\text{ см}^{-1}$ ,  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $1200\text{ см}^{-1}$ ,  $956\text{ см}^{-1}$  и  $741\text{ см}^{-1}$ . Пики, соответствующие частотам  $1538\text{ см}^{-1}$ ,  $1340\text{ см}^{-1}$  и  $741\text{ см}^{-1}$ , относятся к фталоцианинам, которые используют в качестве красителей [8].

Данная статья посвящена возможности исследования паст шариковых ручек методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Очевидно, что данный метод пригоден для использования в определении пигмента пасты, а также этот метод можно применять для исследования паст шариковых ручек на старение, что в свою очередь представляет большой интерес для проверки подлинности документов и их временных характеристик. Основной проблемой этого метода является люминесценция, которая идет от бумаги. Однако существуют методы, которые позволяют обойти этот фактор. В заключение можно сказать, что метод спектроскопии комбинационного рассеяния является абсолютно не повреждающим методом для документа, что дает возможность дальнейшего исследования документа.

### Литература

1. Zięba-Palus J., Kunicki M. Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. *Forensic Science International*. 2006, V. 158, Is. 2–3, pp. 164–172.
2. Yjthse V., Hful F., Gornushkin I., Panne U. Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. February 2012, Volume 402, Issue 4, pp 1443–1450.
3. Mazzellaa W. D., Buzzini P. Raman spectroscopy of blue gel pen inks. *Forensic Science International*. Volume 152, Issues 2–3, 10 September 2005, pp. 241–247.

**Материалы круглого стола «Теория и практика судебной экспертизы: современное состояние и дальнейшее развитие»**

4. Claybourn M., Ansel M. Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud. *Science & Justice* Volume 40, Issue 4, October 2000, pp. 261–271.
5. Raza A., Saha B. Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks. *Science & Justice*. Volume 53, Issue 3, September 2013, pp. 332–338.
6. Темердашев, З. А. ВЭЖХ исследования состава паст шариковых ручек / З. А. Темердашев, И. А. Колычев, Т. Н. Шевченко, Н. В. Киселева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – № 5. – Т. 77. – С. 17–25.
7. Дмитриев, Е. Н. Судебно-техническое исследование морфологии штрихов современных пишущих приборов / Е. Н. Дмитриев, М. Л. Подкатилина // Законы России: опыт, анализ, практика. – 2011. – № 12. – С. 80–84.
8. Mariana R. de Almeida, Deleon N. Correa, Werickson F. C. Rocha, Francisco J. O. Scafi, Ronei J. Poppi. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. *Microchemical Journal* 109, 2013, pp. 170–177.

**Крупин Олег Владимирович** – доцент кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебной экспертизы, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск. E-mail: experttrans74@mail.ru.

**Харичкина Ирина Алексеевна** – доцент кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебной экспертизы, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск. E-mail: carizma815@gmail.com.

**Крупина Наталья Владимировна** – преподаватель кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебной экспертизы, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

*Статья поступила в редакцию 8 апреля 2019 г.*

DOI: 10.14529/law190218

## **POSSIBILITY OF USING RAMAN SPECTROSCOPY FOR STUDIES OF PASTES OF BALLPOINT PENS**

**O. V. Krupin, I. A. Kharichkina, N. V. Krupina**

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Raman spectroscopy (RS) is an important forensic tool. RS is a non-destructive method that does not require special preparation of the sample. This article shows the use of the method of determining the green ballpoint pen paste as a possibility of using Raman spectroscopy for the analysis of ballpoint pen pastes. The RS method provides additional information about the molecular and elemental composition of the ink. To this end, the samples for the study were prepared, which were coated with green ballpoint pen paste, which were analyzed by Raman spectroscopy. It was found that the use of Raman spectroscopy is possible to study the ink and that it is absolutely not a damaging method.

**Keywords:** *Raman spectroscopy of ballpoint pen pastes, spectra of ballpoint pens, Raman spectroscopy, research of ballpoint pen pastes, document prescription.*

## References

1. Zięba-Palus J., Kunicki M. Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. *Forensic Science International*. 2006, V. 158, Is. 2–3, pp. 164–172.
2. Yjthse V., Hful F., Gornushkin I., Panne U. Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. February 2012, Volume 402, Issue 4, pp 1443–1450.
3. Mazzellaa W. D., Buzzini P. Raman spectroscopy of blue gel pen inks. *Forensic Science International*. Volume 152, Issues 2–3, 10 September 2005, pp. 241–247.
4. Claybourn M., Ansel M. Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud. *Science & Justice* Volume 40, Issue 4, October 2000, pp. 261–271.
5. Raza A., Saha B. Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks. *Science & Justice*. Volume 53, Issue 3, September 2013, pp. 332–338.
6. Temerdashev Z. A., Kolychev I. A., Shevchenko T. N., Kiseleva N. V. [HPLC studies of the composition of ballpoint pens pastes]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Plant laboratory. Diagnostics of materials]*, 2011, no. 5, Vol. 77, pp. 17–25. (in Russ.)
7. Dmitriyev E. N., Podkatilina M. L. [Forensic-technical study of the morphology of strokes of modern writing instruments]. *Zakony Rossii: opyt, analiz, praktika [Russian laws: experience, analysis, practice]*, 2011, no. 12, pp. 80–84. (in Russ.)
8. Mariana R. de Almeida, Deleon N. Correa, Werickson F. C. Rocha, Francisco J. O. Scaf, Ronei J. Poppi. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. *Microchemical Journal* 109, 2013, pp. 170–177.

**Oleg Vladimirovich Krupin** – Associate Professor of the Department of Criminal Procedure, Criminalistics and Forensic Examination, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation. E-mail: experttrans74@mail.ru.

**Irina Alekseevna Kharichkina** – Associate Professor of the Department of Criminal Procedure, Criminalistics and Forensic Examination, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation. E-mail: carizma815@gmail.com.

**Natalia Vladimirovna Krupina** – Teacher of the Department of Criminal Procedure, Criminalistics and Forensic Examination, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

*Received 8 April 2019.*

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Крупин, О. В. Возможность применения спектроскопии комбинационного рассеивания для исследований паст шариковых ручек / О. В. Крупин, И. А. Харичкина, Н. В. Крупина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Право». – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 108–111. DOI: 10.14529/law190218.

## FOR CITATION

Krupin O. V., Kharichkina I. A., Krupina N. V. Possibility of using Raman spectroscopy for studies of pastes of ballpoint pens. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Law*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 108–111. (in Russ.) DOI: 10.14529/law190218.