



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009124748/28, 30.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.06.2009

(45) Опубликовано: 10.09.2010 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2091767 C1, 27.09.1997. RU 2261433 C9,
07.09.2004. WO 2008053070 A2, 08.05.2008. US
2005178841 A1, 18.08.2005.

Адрес для переписки:

109028, Москва, Хохловский пер., 13, стр.2,
ГУ Российский Федеральный центр судебной
экспертизы (РФЦСЭ) при Министерстве
юстиции Российской Федерации, директору
РФЦСЭ Н.Н. Лобанову

(72) Автор(ы):

Тросман Элеонора Александровна (RU),
Бежанишвили Георгий Соломонович (RU),
Батыгина Наталья Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное учреждение Российский
Федеральный центр судебной экспертизы
при Министерстве юстиции Российской
Федерации (RU)

**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВНОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ РЕКВИЗИТОВ В ДОКУМЕНТАХ
ПО ОТНОСИТЕЛЬНОМУ СОДЕРЖАНИЮ В ИХ ШТРИХАХ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технической экспертизе документов и может быть использовано при определении подлинности и возраста различного вида документов, реквизиты в которых выполнены пастами для шариковых ручек, чернилами для гелиевых ручек, струйным способом печати, штемпельными красками. Методом микроскопии определяют род материала письма в штрихах и пригодность реквизитов в документе для дальнейшего исследования. Получают, по крайней мере, два объекта исследования в виде проб для анализа, один из которых содержит штрихи реквизитов документа, а другой - свободный от штрихов участок бумаги документа.

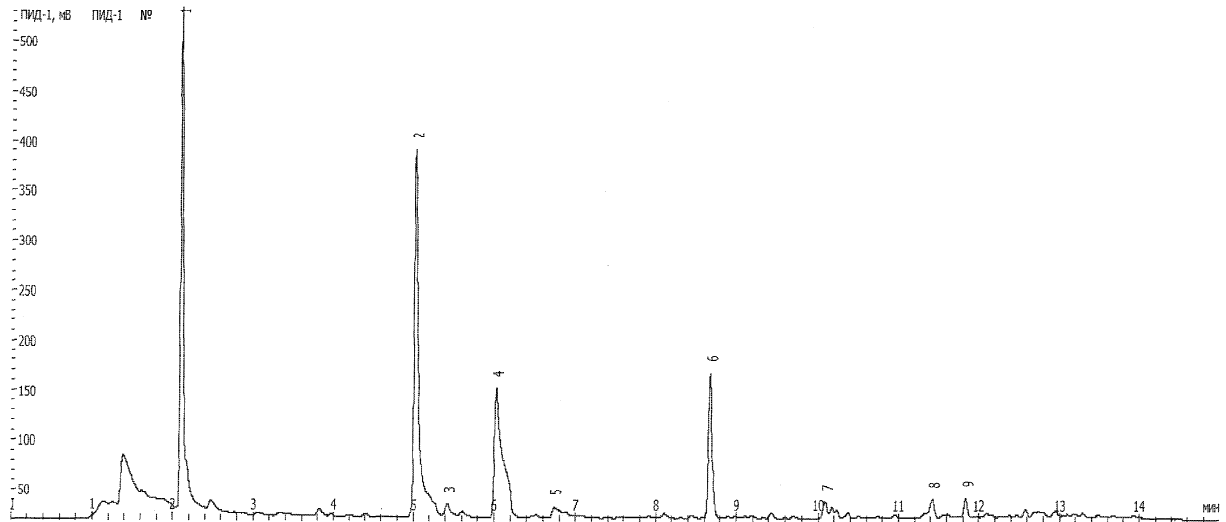
Каждую из проб для анализа подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа в течение определенного времени и при заданной температуре с образованием смеси газа - носителя и продуктов термодесорбции. Разделяют продукты термодесорбции на

отдельные вещества. Получают результаты анализа проб штриха и/или бумаги в виде графической зависимости. Определяют наличие и количество конкретных растворителей в штрихе по времени удерживания и высоте пиков на графической зависимости. Определяют наличие в штрихах продуктов термодесорбции бумаги с тем же временем удерживания, что и время удерживания растворителей в исследуемых штрихах, по графической зависимости. За характеристику содержания растворителя в штрихе принимают высоту соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженную в условных единицах (h_p) с учетом вклада продуктов термодесорбции из бумаги (Δh), которую рассчитывают. Далее, экстрагируют красящее вещество из штрихов проб и подвергают полученные экстракты спектрофотометрированию в видимой области для определения содержания красителя в пробе с получением в виде графической зависимости

спектра поглощения полученного экстракта на спектрофотометре.

Техническим результатом изобретения является расширение функциональных возможностей способа, повышение его эффективности, повышение достоверности

определения давности выполнения реквизитов документа, а также повышение надежности определения их возраста, увеличение временного интервала определения давности выполнения реквизитов в документах. 3 з.п. ф-лы, 8 ил.



Фиг. 1

RU 2399042 C1

RU 2399042 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2009124748/28, 30.06.2009**(24) Effective date for property rights:
30.06.2009(45) Date of publication: **10.09.2010 Bull. 25**

Mail address:

**109028, Moskva, Khokhlovskij per., 13, str.2, GU
Rossijskij Federal'nyj tsentr sudebnoj
ehkspertizy (RFTsSEh) pri Ministerstve justitsii
Rossijskoj Federatsii, direktoru RFTsSEh N.N.
Lobanovu**

(72) Inventor(s):

**Trosman Ehleonora Aleksandrovna (RU),
Bezhanishvili Georgij Solomonovich (RU),
Batygina Natal'ja Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe uchrezhdenie Rossijskij
Federal'nyj tsentr sudebnoj ehkspertizy pri
Ministerstve justitsii Rossijskoj Federatsii (RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING PERIOD OF MAKING REQUISITES IN DOCUMENTS FROM RELATIVE CONTENT IN VOLATILE SOLVENT MARKS THEREOF**

(57) Abstract:

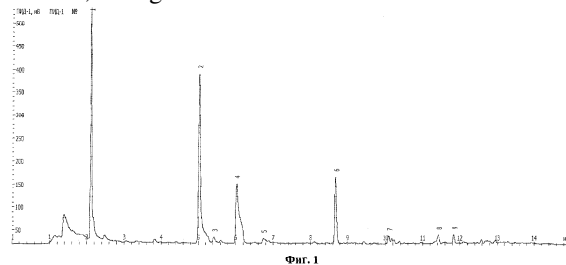
FIELD: information technology.

SUBSTANCE: type of material in of a letter in marks and suitability of requisites in a document for further analysis is determined using a microscopy method. At least two analysis objects are obtained in form of an analysis sample, one of which contains document requisite marks and the other is free from marks of a piece of paper of the document. Each analysis sample undergoes thermodesorption in a continuous stream of gas for a defined period of time at given temperature to form a mixture of carrier gas and thermodesorption products. Thermodesorption products are separated from separate substances. Analysis results of samples of the mark and/or paper are obtained in form of a graph. Presence and amount of specific solvents in the mark is determined from the retention time and height of peaks on the graph. Presence of thermodesorption products of the paper in the marks with the same retention time as retention time of solvents in the analysed marks is determined from the graph. The characteristic of content of solvent in the mark is the height of the corresponding peak on the graph - chromatogram of

the mark, expressed in arbitrary units (h_p) taking into account contribution of thermodesorption products from the paper (Δh) which is calculated. Further, colouring material is extracted from the marks of the samples and the obtained extracts undergo spectrophotometry in the visible region in order to determine content of dye in the sample to obtain absorption spectrum of the obtained extract on the spectrophotometre in form of a graph.

EFFECT: broader functional capabilities of the method, increased efficiency of the method, more reliable determination of the period of making document requisites, more reliable determination of their age, longer time interval for determining period of making requisites in documents.

4 cl, 8 dwg



Изобретение относится к технической экспертизе документов и может быть использовано при определении подлинности и возраста различного вида документов, реквизиты в которых выполнены пастами для шариковых ручек, чернилами для гелиевых ручек, струйным способом печати, штемпельными красками.

Известен способ определения возраста рукописных реквизитов, текстов, выполненных струйным способом печати, оттисков печатей и штампов, выполненных штемпельными красками, путем использования метода газовой (газо-жидкостной хроматографии) - масс-спектрометрии.

В основе способа лежит зависимость между возрастом штрихов и содержанием в штрихах высококипящих органических растворителей. Исследование включает извлечение растворителя из пробы исследуемого штриха сначала «слабым» экстрагентом, а затем «сильным» экстрагентом и определение степени экстракции растворителя из штриха, которое уменьшается с возрастом. Затем проводится ускоренное (искусственное) старение исследуемых штрихов (нагревание при 70°C в течение 4-х часов) и определение степени экстракции растворителя, как указано выше. Основным критерием при оценке возраста штрихов по этому способу является разность характеристик степени экстракции растворителя, полученных до и после искусственного старения. В основе определения разности степени экстракции растворителя лежит количественный анализ растворителя, извлеченного из исследуемых штрихов методом газо-жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии с использованием внутреннего стандарта (см. Aginsky V.N. «Dating and Characterizing Writing, Stamp Pad and Jet Printer Inks by Gas Chromatography/Mass Spectrometry», International Journal of Forensic Document Examiners, Vol.2, No.3, July/Sept. 1996, p.103-116; В.Н.Агинский, «Установление давности выполнения штрихов рукописных текстов». Методические рекомендации ЭКЦ МВД России, 1997 г.).

К недостаткам данного способа относится то, что он не учитывает влияние следующих факторов: композиции основных компонентов красящего вещества в исследуемых штрихах, характер его распределения в сравниваемых штрихах, полноту обработки поверхности штриха экстрагентами в процессе экстракции, природу «сильного экстрагента», ошибку метода внутреннего стандарта при определении количества растворителя в исследуемых штрихах, причем в штрихах с незначительным содержанием красящего вещества, оно в существенной мере может определяться «фоновым» содержанием растворителя за счет его миграции из штрихов других реквизитов.

Известен способ определения возраста штрихов паст для шариковых ручек синего, фиолетового и черного цвета, содержащих триарилметановый краситель Жирорастворимый фиолетовый К (ЖФК). Возраст штрихов определяют путем их обработки (по меньшей мере дважды) потоком воздуха, содержащим пары пиперидина, (концентрация пиперидина в потоке воздуха $5 \cdot 10^{-7}$ г/л). При этом в процессе каждой обработки снимают зависимость интенсивности отраженного от образца света от времени обработки, а установление давности выполнения штрихов осуществляют по установленной зависимости. Скорость обесцвечивания штриха обратно пропорциональна давности его исполнения, (см. И.И.Короленко и др. «Установление давности исполнения рукописных текстов методом химико-спектрального анализа». Экспертная практика и новые методы исследования. Информационный сборник, Выпуск 8, Москва, 1993 г.; / Россия, Патент №2091767, МПК⁶ G01N 21/75, G01N 17/00, 1995 г.).

К недостаткам данного способа следует отнести его ограниченную применимость

(для паст отечественного производства определенных рецептур). Способ применим для реквизитов, одинаковых по толщине слоя пасты, в которых отсутствуют пробельные участки, что при исследовании реквизитов, выполненных пастами для шариковых ручек, практически невозможно.

Известен также способ определения давности выполнения штрихов паст для шариковых ручек синего и фиолетового цвета, содержащих красители Жирорастворимый фиолетовый К (ЖФК) и Спирторастворимый голубой фталоцианиновый (СГФ). Способ основан на изучении изменения оптических свойств триарилметанового красителя ЖФК в процессе естественного старения пасты в штрихах.

Для описания процесса старения пасты в штрихах было выбрано отношение интенсивностей полос триарилметанового и фталоцианинового красителей в спектре диффузного отражения пасты в штрихе. В качестве стандарта сравнения была выбрана интенсивность полосы фталоцианинового красителя. Спектры диффузного отражения пасты в штрихах регистрировали с помощью микроспектрофотометра МСФП - 2 в интервале 400-800 нм. Оценку времени выполнения штрихов исследуемых реквизитов проводили путем сравнения полученных характеристик относительной интенсивности полосы ЖФК с аналогичными характеристиками штрихов-моделей с известной давностью выполнения. Штрихи-модели должны иметь тот же состав красителей (качественный и количественный), что и исследуемые штрихи. Для выбора штрихов-моделей определяли состав красителей в исследуемых штрихах методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и по спектрам поглощения в видимой области (Н.Н.Старцева, Б.П.Тарасов, Н.Н.Анопова, «Определение возраста записей, выполненных пастами сине-фиолетового цвета». Экспертная практика и новые методы исследования. - М.: ВНИИСЭ, 1988, №11, стр.1-12).

Недостатком данного способа является то, что он применим только для исследования паст сине-фиолетового цвета, содержащих сочетание красителей ЖФК и СГФ. Обязательным условием является хранение исследуемых документов без доступа света. По этой причине по результатам исследования штрихов указанным способом может быть дан только условно-категорический вывод о времени выполнения штрихов.

Известен способ определения возраста штрихов паст для шариковых ручек, основанный на изучении степени экстракции пасты из штрихов специально подобранными растворителями.

Характеристиками эффективности экстракции пасты из штриха растворителем являются скорость экстракции и степень экстракции. Установлена зависимость между эффективностью экстракции пасты из штриха специально подобранным растворителем и возрастом штриха: чем больше возраст штриха, тем менее эффективна экстракция пасты из штриха. Предложен вариант способа определения возраста штрихов паст, основанный на последовательной экстракции из штриха пасты сначала слабым растворителем в течение определенного времени, а затем сильным растворителем; характеристикой возраста штриха является процент экстракции пасты слабым растворителем (Р), который определяют как отношение: $P = C1 / (C1 + C2) * 100\%$, где C1 и C2 - характеристики степени экстракции пасты слабым и сильным растворителями; эти характеристики могут быть определены на спектрофотометре или с помощью флуориметра, если в составе пасты имеется краситель - люминофор (см. Cantu A.A. and Prough R.S. On the Relative Aging of Ink - The Solvent Extraction of Ink Technique // Journal of Forensic Sciences. - Vol.32. - №5 - 1987).

Другой вариант способа определения возраста штрихов по степени экстракции основан на изучении степени экстракции пасты специально подобранным слабым растворителем. Степень экстракции красителей из штриха определяют методами ТСХ и денситометрии. Для определения степени экстракции пасты предложена следующая
5 процедура. Пасту из исследуемого штриха экстрагируют в течение конкретного времени специально подобранным слабым растворителем. Определенный объем полученного экстракта наносят на хроматографическую пластинку. После испарения растворителя оценивают количество экстрагированной пасты методом
10 денситометрии (см. Brunelle R.L., Breedlove C.H. and Midkiff C.R. // Determining the Relative Age of Ballpoint Ink Using the Single-Solvent Extraction Technique // Journal of Forensic Sciences. - Vol.32. - №6. - 1987).

Характеристику степени экстракции пасты из исследуемых штрихов следует
15 сравнивать с аналогичными характеристиками, полученными для штрихов пасты того же состава, выполненных в известное время на бумаге того же вида, что и исследуемые штрихи; исследуемые штрихи должны храниться в тех же условиях, в каких хранились штрихи, выбранные в качестве сравнительного материала.

Использование рассмотренных способов оценки возраста штрихов паст имеет ряд
20 ограничений.

Прежде всего это относится к выбору растворителей для проведения экстракции пасты из штрихов. Например, «слабый» растворитель должен экстрагировать не менее 30% и не более 70% пасты из штрихов. Следует отметить, что в имеющихся
25 публикациях отсутствуют сведения об использовании способов оценки возраста штрихов паст, основанных на изучении экстракции пасты из штрихов, при производстве экспертиз.

Существует прямая зависимость между степенью экстракции красителя из штриха и содержанием растворителей (растворителя) в штрихе. По мере старения штриха
30 уменьшается содержание растворителей (растворителя) в пасте в штрихе, следовательно, чем больше возраст штриха, тем меньше степень экстракции красителя из штриха. Степень экстракции красителей из штриха определяют методами ТСХ и денситометрии. Характеристику степени экстракции красителя из исследуемых
35 штрихов пасты для шариковых ручек сравнивают с аналогичными характеристиками, полученными для штрихов-моделей, выполненных пастой того же состава в известное время.

Способ неприемлем для исследования материалов письма, содержащих красители, нерастворимые в органических растворителях.

Наиболее близким техническим решением является способ определения возраста
40 штрихов паст для шариковых ручек по уменьшению относительного содержания растворителей в штрихах. Способ применим только для исследования штрихов паст, содержащих в своем составе не менее двух растворителей, присутствующих в пасте в соизмеримых количествах. Растворители экстрагировали из штрихов метанолом и
45 анализировали методом газовой хроматографии. Относительное содержание растворителей определяли по отношению высот (или площадей) пиков растворителей на хроматограмме штриха (см. Stewart L.F. Ballpoint Ink Age Determination by Volatile Component Comparison - A Preliminary Study // Journal of Forensic Sciences. - Vol.30. - №2. -
50 1985).

Задачей, на решение которой направлено заявленное изобретение, является создание способа определения давности выполнения реквизитов в документах по
относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей, позволяющего

проводить исследования в отношении реквизитов, выполненных пастами шариковых ручек, чернилами для гелиевых ручек, чернилами для струйного способа печати, штемпельной краской.

5 К техническим результатам, получаемым от решения поставленной задачи, можно отнести расширение функциональных возможностей способа, повышение его эффективности, повышение достоверности определения давности выполнения
реквизитов документа, а также повышение надежности определения их возраста, увеличение временного интервала определения давности выполнения реквизитов в
10 документах.

Поставленная задача решается, а технический результат достигается тем, что в способе определения давности выполнения реквизитов в документах по
относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей, заключающемся в том, что методом микроскопии определяют род материала письма в штрихах и
15 пригодность реквизитов в документе для дальнейшего исследования получают, по крайней мере, два объекта исследования в виде проб для анализа, один из которых содержит штрихи реквизитов документа, а другой - свободный от штрихов участок
бумаги документа, каждую из проб для анализа подвергают термодесорбции в
20 непрерывном потоке газа в течение определенного времени и при заданной температуре с образованием смеси газа - носителя и продуктов термодесорбции, разделяют продукты термодесорбции на отдельные вещества - составляющие, содержащиеся в исходных пробах для анализа,

получают результаты анализа проб штриха и/или бумаги в виде графической
25 зависимости - хроматограммы, характеризующейся пиками, соответствующими каждому продукту термодесорбции по каждой выделенной фракции, определяют наличие и количество конкретных растворителей в штрихе по времени удерживания и высоте пиков на графической зависимости - хроматограмме штриха, соответствующих
30 определенным растворителям ($h_{iш}$), определяют наличие в штрихах продуктов термодесорбции бумаги с тем же временем удерживания, что и время удерживания растворителей в исследуемых штрихах, по графической зависимости - хроматограмме, полученной для свободного от штрихов участка бумаги документа ($h_{iб}$), а за
35 характеристику содержания растворителя в штрихе принимают высоту соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженную в условных единицах (h_p) с учетом вклада продуктов термодесорбции из бумаги (Δh), которую рассчитывают по формуле:

$$h_p = h_{iш} - \Delta h, \text{ где}$$

$$40 \Delta h = h_{iб} * h_{бш} / h_б,$$

$h_{iш}$ - высота пика растворителя на графической зависимости - хроматограмме штриха,

$h_{iб}$ - высота пика с тем же временем удерживания, что и $h_{iш}$, на графической зависимости - хроматограмме бумаги,

45 $h_{бш}$ - высота пика продукта термодесорбции бумаги на хроматограмме штриха,

$h_б$ - высота пика с тем же временем удерживания, что и $h_{бш}$ продукта

термодесорбции бумаги на хроматограмме вырезки из свободного участка бумаги,

50 далее, экстрагируют красящее вещество из штрихов проб и подвергают полученные экстракты спектрофотометрированию в видимой области для определения содержания красителя в пробе с получением в виде графической зависимости спектра поглощения полученного экстракта на спектрофотометре, а характеристику относительного содержания растворителя в штрихе S рассчитывают по формуле: $S =$

h_p/D , где

D - интенсивность полосы поглощения красителя в спектре поглощения - величина, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе,

при этом, в случае установления непригодности штриха в пробе для исследования методом спектрофотометрии, измеряют площадь штриха S , и характеристику относительного содержания растворителя в штрихе C рассчитывают по формуле:

$$C = h_p/S, \text{ где:}$$

h_p - высота соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженная в условных единицах,

S - площадь штриха,

а в случае, если при термодесорбции красящего вещества в штрихе образуются продукты, содержание которых в штрихе не изменяется во времени с учетом точности измерения, то высота соответствующего пика на хроматограмме штриха (h_{CT}) также пропорциональна массе красящего вещества в штрихе, и относительное содержание растворителя в штрихе

$$C = h_p/h_{CT},$$

где h_{CT} - высота пика на хроматограмме штриха, соответствующего продукта термодесорбции красящего вещества, содержание которого не изменяется со временем - величина, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе, причем давность выполнения реквизитов в документах по относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей определяют по формуле:

$$x = t / ({}^b\sqrt{R} - 1), \text{ где}$$

$$R = C_0/C_t,$$

C_0 - относительное содержание растворителя в штрихе на момент начала исследования,

C_t - относительное содержание растворителя в том же штрихе спустя время t ,

t - время старения штрихов с момента начала исследования,

b - показатель степенной функции, определяемый эмпирически,

и/или оценивают путем сравнения характеристик относительного содержания растворителя в них с аналогичными характеристиками штрихов-моделей, давность выполнения которых совпадает с проверяемой датой в пределах допустимой погрешности, представленных в графическом или табличном виде, и протяженность временного интервала фактического времени выполнения исследуемых штрихов определяют по минимальному и максимальному значениям возраста штрихов-моделей, представленных в графическом или табличном виде и характеризующихся такими же значениями относительного содержания растворителя, что и исследуемые штрихи с учетом точности определения этих характеристик.

Объекты исследования в виде проб для анализа в соответствии с заявленным способом получают в виде вырезок протяженностью от 10 мм до 20 мм.

Каждую из проб для анализа в соответствии с заявленным способом подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа, в качестве которого используют или гелий, или водород, или азот.

Каждую из проб для анализа в соответствии с заявленным способом подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа в течение 1 мин при температуре 200°C.

Сущность способа поясняется чертежами - графиками, где

на Фиг.1. изображена графическая зависимость - хроматограмма пасты фиолетового цвета, полученная методом термодесорбции - ГЖХ для штрихов пасты; пик с временем удерживания 2,1 мин (1) соответствует растворителю

гексиленгликолю, пик с временем удерживания 5,0 мин (2) соответствует растворителю 2-феноксиэтанола, пик с временем удерживания 6,0 мин (4) соответствует фталевому ангидриду (присутствует в смоле пасты), пик с временем удерживания 8,7 мин (6) соответствует растворителю 2-феноксиэтоксидэтанолу.

На Фиг.2. изображена графическая зависимость - спектр поглощения пасты фиолетового цвета в видимой области, растворитель диметилформамид.

На Фиг.3. изображена зависимость относительного содержания 2-феноксиэтанола в штрихах пасты для шариковых ручек фиолетового цвета (С) от возраста штрихов (х).

Кривая соответствует уравнению: $C=44722x^{-5815}$; коэффициент корреляции 0,95.

На Фиг.4. изображена зависимость относительного содержания глицерина в штрихах штемпельной краски синего цвета (С) от возраста штрихов (х). Кривая соответствует уравнению: $C=336363x^{-0,8777}$; коэффициент корреляции 0,96.

На Фиг.5. изображена зависимость относительного содержания триэтиленгликоля в штрихах штемпельной краски синего цвета (С) от возраста штрихов (х). Кривая соответствует уравнению: $C=198484x^{-0,6331}$; коэффициент корреляции 0,96.

На Фиг.6. изображена зависимость относительного содержания триэтиленгликоля в штрихах чернил для гелиевых ручек синего цвета (С) от возраста штрихов (х). Кривая соответствует уравнению: $C=341424x^{-1,1498}$; коэффициент корреляции 0,95.

На Фиг.7. изображена зависимость относительного содержания глицерина в штрихах чернил для гелиевых ручек синего цвета (С) от возраста штрихов (х). Кривая соответствует уравнению: $C=635x^{-1,1198}$ ($C=h/S$); коэффициент корреляции 0,93.

На Фиг.8. изображена зависимость относительного содержания растворителя с временем удерживания 3,15 мин в штрихах чернил для струйного способа печати черного цвета (С) от возраста штрихов (х). Кривая соответствует уравнению: $C=9207x^{-1,1001}$ ($C=h/S$); коэффициент корреляции 0,94.

Способ определения давности выполнения реквизитов в документах по относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей основан на изучении процесса естественного старения штрихов материалов письма, содержащих высококипящие органические растворители (паст для шариковых ручек, чернил для гелиевых ручек, чернил для струйного способа печати, штемпельной краски) по уменьшению со временем содержания растворителей в штрихах.

Основным критерием при оценке возраста штриха на момент анализа является относительное содержание растворителя в штрихе, т.е. количество растворителя, приходящееся на массу красящего вещества в штрихе.

Количество растворителя (растворителей) в штрихе определяют методом термодесорбция - газовая хроматография; за характеристику массы красящего вещества в штрихе может быть принята любая характеристика штриха, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе, не изменяющаяся (практически не изменяющаяся) со временем.

Оценку времени выполнения штрихов исследуемых реквизитов проводят путем сравнения характеристик относительного содержания растворителя в них с аналогичными характеристиками штрихов-моделей, давность выполнения которых совпадает (с точностью до дня, месяца, года) с проверяемой датой.

В результате исследования устанавливают протяженность (границы) временного интервала, к которому относится фактическое время выполнения исследуемых штрихов.

Способ позволяет устанавливать факты выполнения реквизитов в документах в

более позднее время по сравнению с датами, указанными в документах.

Объектами исследования являются штрихи материалов письма, содержащих высококипящие органические растворители: 2-феноксиэтанол, бензиловый спирт, глицерин, гексиленгликоль, алифатические эфиры гликолей и т.п. Указанные
5 растворители вводятся в состав таких материалов письма, как пасты для шариковых ручек, чернила для гелевых ручек, чернила для струйного способа печати, штемпельные краски.

С течением времени с момента нанесения штрихов (в процессе старения штрихов) в
10 составе и свойствах материалов письма в штрихах происходят изменения. Основным процессом, протекающим в штрихах указанных выше материалов письма (в условиях естественного старения), является испарение растворителей из штриха. Кроме того, происходит диффузия растворителя (растворителей) по штриху, диффузия
15 растворителя по бумаге документа, с дальнейшим испарением с поверхности бумаги.

Установлено, что процесс естественного старения штрихов - изменение относительного содержания растворителя (растворителей) в штрихе может быть описан уравнением степенной функции: $C=Ax^{-b}$, где C - относительное содержание
20 растворителя в штрихе на момент исследования, x - возраст штриха на момент исследования, параметры A и b находят эмпирическим путем, параметр b может принимать значения от 0,3 до 2,0, в зависимости от природы растворителя, условий хранения штрихов (температуры, влажности и т.п.).

На фиг.3-8 приведены графики зависимости относительного содержания растворителей от возраста штрихов, выполненных пастами для шариковых ручек,
25 штемпельными красками, чернилами для струйного способа печати, чернилами для гелиевых ручек.

Заявленный способ может быть проиллюстрирован следующим образом.

Объекты исследования - штрихи и бумага документа.

30 Методом микроскопии определяют род материала письма в штрихах и пригодность реквизитов в документе для дальнейшего исследования.

Получают, по крайней мере, два объекта исследования в виде проб для анализа, один из которых содержит штрихи реквизитов документа, а другой - свободный от штрихов участок бумаги документа.

35 Пробы для анализа - вырезки (протяженностью от 10 до 20 мм) из штрихов реквизитов и из свободных от штрихов участков бумаги документа.

Каждую из проб для анализа подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа в течение определенного времени и при заданной температуре с образованием
40 смеси газа - носителя и продуктов термодесорбции; в качестве газа - носителя при термодесорбции используют или гелий, или водород, или азот.

Пробу, например, вводят в испаритель газового хроматографа с помощью дозатора твердых проб (колонка кварцевая капиллярная ZB-1 (30 м × 0,53 мм × 1,5 мкм); неподвижная жидкая фаза - 100% Methylpolysiloxane; детектор - ПИД; газ-
45 носитель - гелий); температура испарителя - 200°C; нахождение пробы в испарителе хроматографа - 1 мин.

Поток газа - носителя через колонку - 10 мл/мин. Деление потока (сброс) - 1:1 (с задержкой потока 1 мин). Переключение крана обратной продувки - 1 мин. Время
50 анализа - 15 мин.

Разделяют продукты термодесорбции проб для анализа на отдельные вещества - составляющие, содержащиеся в исходных пробах для анализа (ГЖХ - анализ).

При анализе штриха продукты термодесорбции из штриха и бумаги с газом -

носителем поступают в колонку хроматографа, где происходит их деление на отдельные вещества, включая растворители, специальные добавки, примеси (полупродукты) в исходных компонентах материала письма в исследуемых штрихах.

При анализе вырезки из свободного участка бумаги документа в колонку поступают продукты термодесорбции бумаги.

В результате термодесорбции получают результаты анализа проб штриха и/или бумаги в виде графической зависимости - хроматограммы, характеризующейся пиками, соответствующими каждому продукту термодесорбции по каждой выделенной фракции (вырезки из штриха или вырезки из свободного участка бумаги).

Каждому продукту термодесорбции на графической зависимости - хроматограмме штриха соответствует пик с определенным временем удерживания (в мин) и высотой, выраженной в условных единицах (мВ).

Наличие и количество конкретных растворителей в штрихе по времени удерживания и высоте пиков на графической зависимости - хроматограмме штриха, соответствующих определенным растворителям ($h_{iш}$).

Наличие в штрихах продуктов термодесорбции бумаги с тем же временем удерживания, что и время удерживания растворителей в исследуемых штрихах, оценивают по графическим зависимостям - хроматограммам, полученным для свободных от штрихов участков бумаги документа ($h_{iб}$).

За характеристику содержания растворителя в штрихе принимают высоту соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженную в условных единицах (h_p) с учетом вклада продуктов термодесорбции из бумаги (Δh), которую рассчитывают по формуле:

$$h_p = h_{iш} - \Delta h, \text{ где}$$

$$\Delta h = h_{iб} * h_{бш} / h_б,$$

$h_{iш}$ - высота пика растворителя на графической зависимости - хроматограмме штриха,

$h_{iб}$ - высота пика с тем же временем удерживания, что и $h_{iш}$, на графической зависимости - хроматограмме бумаги,

$h_{бш}$ - высота пика продукта термодесорбции бумаги на хроматограмме штриха,

$h_б$ - высота пика с тем же временем удерживания, что и $h_{бш}$, продукта термодесорбции бумаги на хроматограмме вырезки из свободного участка бумаги.

За характеристику содержания красящего вещества в штрихе может быть принята любая характеристика штриха, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе, не изменяющаяся со временем.

Например, такой характеристикой может служить содержание красителя в материале письма в исследуемом штрихе, которое оценивают по спектрам поглощения красящего вещества в видимой области спектра, а именно по интенсивности полосы поглощения красителя (D).

Далее, экстрагируют красящее вещество из штрихов проб и подвергают полученные экстракты спектрофотометрированию в видимой области для определения содержания красителя в пробе с получением в виде графической зависимости спектра поглощения полученного экстракта на спектрофотометре.

Характеристику относительного содержания растворителя в штрихе C рассчитывают по формуле: $C = h_p / D$, где

D - интенсивность полосы поглощения красителя в спектре поглощения - величина, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе.

Параметр D определяют по спектру поглощения в диапазоне 400-700 нм экстракта

красящего вещества из штриха; растворитель диметилформамид (ДМФА).

Для этого вырезку со штрихом после ГЖХ - анализа помещают, например, в кварцевую кювету толщиной слоя 1 см, добавляют 2 мл ДМФА, экстракцию ведут в течение 1 часа при комнатной температуре.

Регистрируют спектр поглощения полученного экстракта на спектрофотометре и рассчитывают характеристику относительного содержания растворителя в штрихе C по формуле $C=h_p/D$, приведенной выше.

В случае установления непригодности штриха в пробе для исследования методом спектрофотометрии измеряют площадь штриха S и характеристику относительного содержания растворителя в штрихе C рассчитывают по формуле:

$$C=h_p/S, \text{ где:}$$

h_p - высота соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженная в условных единицах,

S - площадь штриха.

В случае, если при термодесорбции красящего вещества в штрихе образуются продукты, содержание которых в штрихе не изменяется во времени, с учетом точности измерения, то высота соответствующего пика на хроматограмме штриха (h_{CT}) также пропорциональна массе красящего вещества в штрихе и относительное содержание растворителя в штрихе рассчитывают по формуле:

$$C=h_p/h_{CT}$$

где h_{CT} - высота пика на хроматограмме штриха, соответствующего продукта термодесорбции красящего вещества, содержание которого не изменяется со временем - величина, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе.

И определяют давность выполнения реквизитов в документах по относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей или по формуле:

$$x = t / ({}^b\sqrt{R} - 1) \quad , \text{ где}$$

$$R=C_0/C_t,$$

C_0 - относительное содержание растворителя в штрихе на момент начала исследования,

C_t - относительное содержание растворителя в том же штрихе спустя время t ,

t - время старения штрихов с момента начала исследования, b - показатель степенной функции, определяемый эмпирически,

и/или оценивают путем сравнения характеристик относительного содержания растворителя в них с аналогичными характеристиками штрихов-моделей, давность выполнения которых совпадает с проверяемой датой в пределах допустимой погрешности, представленных в графическом или табличном виде.

Протяженность временного интервала фактического времени выполнения исследуемых штрихов определяют по минимальному и максимальному значениям возраста штрихов-моделей, представленных в графическом или табличном виде и характеризующихся такими же значениями относительного содержания растворителя, что и исследуемые штрихи с учетом точности определения этих характеристик.

Процесс темного (без доступа света) старения исследуемых штрихов изучают с определенного момента - с момента начала исследования летучих растворителей - в течение нескольких месяцев: через определенные промежутки времени, в зависимости от проверяемого интервала, определяют характеристики относительного содержания растворителя в исследуемых штрихах.

Моделирование процесса старения исследуемых штрихов в проверяемый период времени проводят следующим образом.

За основу принимают модель темнового (без доступа света) старения при комнатной температуре штрихов красящего вещества того же рода (вида), что и в исследуемых штрихах, имеющего тот же (или близкий) состав основных компонентов (растворителей и нелетучих компонентов).

Временную зависимость относительного содержания растворителя (растворителей) в штрихах-моделях для проверяемого интервала определяют по экспериментальным значениям относительного содержания растворителя, полученным для штрихов с известным временем выполнения.

Наиболее точные результаты получены, когда экспериментальные штрихи были выполнены на бумаге того же вида, что и бумага исследуемого документа.

Для выбора модели красящего вещества в исследуемых штрихах определяют состав основных компонентов: красителей и неокрашенных компонентов, в том числе смол и растворителей.

Анализ красителей проводят методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) в тонком слое силикагеля и методом спектрофотометрии в видимой области. На основе полученных результатов определяют тип (марку) красителя, количество и относительное содержание красителей.

Определение состава смолы в красящем веществе (проводится при исследовании пасты для шариковых ручек); анализ смолы проводят методом ИК-Фурье-спектроскопии по стандартной методике. Спектр регистрируют на ИК - Фурье спектрофотометре, соединенном с ИК-микроскопом, помещая пробу в фокус ИК-микроскопа.

Спектральный диапазон регистрации $4000-700\text{ см}^{-1}$, режим пропускания, разрешение 4 см^{-1} . Вид смолы определяют по ИК-спектру красящего вещества из штрихов.

Для анализа состава растворителей в красящем веществе может быть применен метод хромато-масс-спектрометрии.

Если проверяется факт выполнения реквизитов в документе в интервале от года и более на момент представления документа на экспертизу, то время выполнения штрихов исследуемых реквизитов оценивают путем сравнения характеристик относительного содержания растворителя в них с аналогичными характеристиками штрихов - моделей, давность выполнения которых совпадает (с точностью до дня, месяца, года) с проверяемой датой.

Значимость сходства или различия характеристик относительного содержания растворителя в исследуемых штрихах и в штрихах-моделях оценивается с учетом степени подобия сравниваемых штрихов (исследуемых и моделей) по конфигурации, характеру распределения и количеству красящего вещества в штрихах, типу бумаги, на которой выполнены штрихи, а также на основе статистического анализа экспериментальных данных для проверяемого временного интервала.

Границами проверяемого временного интервала являются:

- 1) дата, указанная в документе (проверяемая дата),
- 2) время представления документа, подлежащего исследованию, или его копии.

По минимальному и максимальному значениям возраста штрихов-моделей, характеризующихся такими же значениями относительного содержания растворителя, что и исследуемые штрихи (с учетом точности определения этих характеристик), устанавливают протяженность (границы) временного интервала, к которому относится фактическое время выполнения исследуемых штрихов.

Начало отсчета времени - проведение ГЖХ-анализа.

Максимальное значение возраста штрихов-моделей принимают за временную границу, ранее которой исследуемые штрихи не могли быть выполнены.

Протяженность временного интервала в каждом конкретном случае зависит от следующих факторов: композиции красящего вещества в исследуемых штрихах, объема штрихов, количества красящего вещества в штрихах, наличия и качества сравнительных материалов (реквизитов - свободных образцов), экспериментальных штрихов, свойств бумаги исследуемого документа.

Заявленный способ может быть реализован в лабораторных условиях с использованием известных химических веществ и известного физико-химического оборудования.

Формула изобретения

1. Способ определения давности выполнения реквизитов в документах по относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей, заключающийся в том, что методом микроскопии определяют род материала письма в штрихах и пригодность реквизитов в документе для дальнейшего исследования, получают, по крайней мере, два объекта исследования в виде проб для анализа, один из которых содержит штрихи реквизитов документа, а другой - свободный от штрихов участок бумаги документа, каждую из проб для анализа подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа в течение определенного времени и при заданной температуре с образованием смеси газа - носителя и продуктов термодесорбции, разделяют продукты термодесорбции на отдельные вещества - составляющие, содержащиеся в исходных пробах для анализа, получают результаты анализа проб штриха и/или бумаги в виде графической зависимости - хроматограммы, характеризующейся пиками, соответствующими каждому продукту термодесорбции по каждой выделенной фракции, определяют наличие и количество конкретных растворителей в штрихе по времени удерживания и высоте пиков на графической зависимости - хроматограмме штриха, соответствующих определенным растворителям, определяют наличие в штрихах продуктов термодесорбции бумаги с тем же временем удерживания, что и время удерживания растворителей в исследуемых штрихах, по графической зависимости - хроматограмме, полученной для свободного от штрихов участка бумаги документа, а за характеристику содержания растворителя в штрихе принимают высоту соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженную в условных единицах h_p с учетом вклада продуктов термодесорбции из бумаги Δh , которую рассчитывают по формуле

$$h_p = h_{iш} - \Delta h, \text{ где } \Delta h = h_{iб} \cdot h_{бш} / h_б,$$

$h_{iш}$ - высота пика растворителя на графической зависимости - хроматограмме штриха,

$h_{iб}$ - высота пика с тем же временем удерживания, что и $h_{iш}$, на графической зависимости - хроматограмме бумаги,

$h_{бш}$ - высота пика продукта термодесорбции бумаги на хроматограмме штриха,

$h_б$ - высота пика с тем же временем удерживания, что и $h_{бш}$, продукта термодесорбции бумаги на хроматограмме вырезки из свободного участка бумаги,

экстрагируют красящее вещество из штрихов проб, подвергают полученные

экстракты спектрофотометрированию в видимой области для определения содержания красителя в пробе с получением в виде графической зависимости спектра поглощения полученного экстракта на спектрофотометре, а характеристику относительного содержания растворителя в штрихе S рассчитывают по формуле $S =$

h_p/D , где

D - интенсивность полосы поглощения красителя в спектре поглощения - величина, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе,

при этом в случае установления непригодности штриха в пробе для исследования методом спектрофотометрии, измеряют площадь штриха S и характеристику относительного содержания растворителя в штрихе C рассчитывают по формуле $C = h_p/S$, где

h_p - высота соответствующего пика на графической зависимости - хроматограмме штриха, выраженную в условных единицах,

S - площадь штриха,

а в случае, если при термодесорбции красящего вещества в штрихе образуются продукты, содержание которых в штрихе не изменяется во времени с учетом точности измерения, то высота соответствующего пика на хроматограмме штриха (h_{CT}) также пропорциональна массе красящего вещества в штрихе, и относительное содержание растворителя в штрихе рассчитывают по формуле $C = h_p/h_{CT}$,

где h_{CT} - высота пика на хроматограмме штриха, соответствующего продукта термодесорбции красящего вещества, содержание которого не изменяется со временем - величина, пропорциональная массе красящего вещества в штрихе, причем давность выполнения реквизитов в документах по относительному содержанию в их штрихах летучих растворителей определяют по формуле

$$x = t / (\sqrt[b]{R} - 1),$$

где $R = C_0/C_t$,

C_0 - относительное содержание растворителя в штрихе на момент начала исследования,

C_t - относительное содержание растворителя в том же штрихе спустя время t ,

t - время старения штрихов с момента начала исследования,

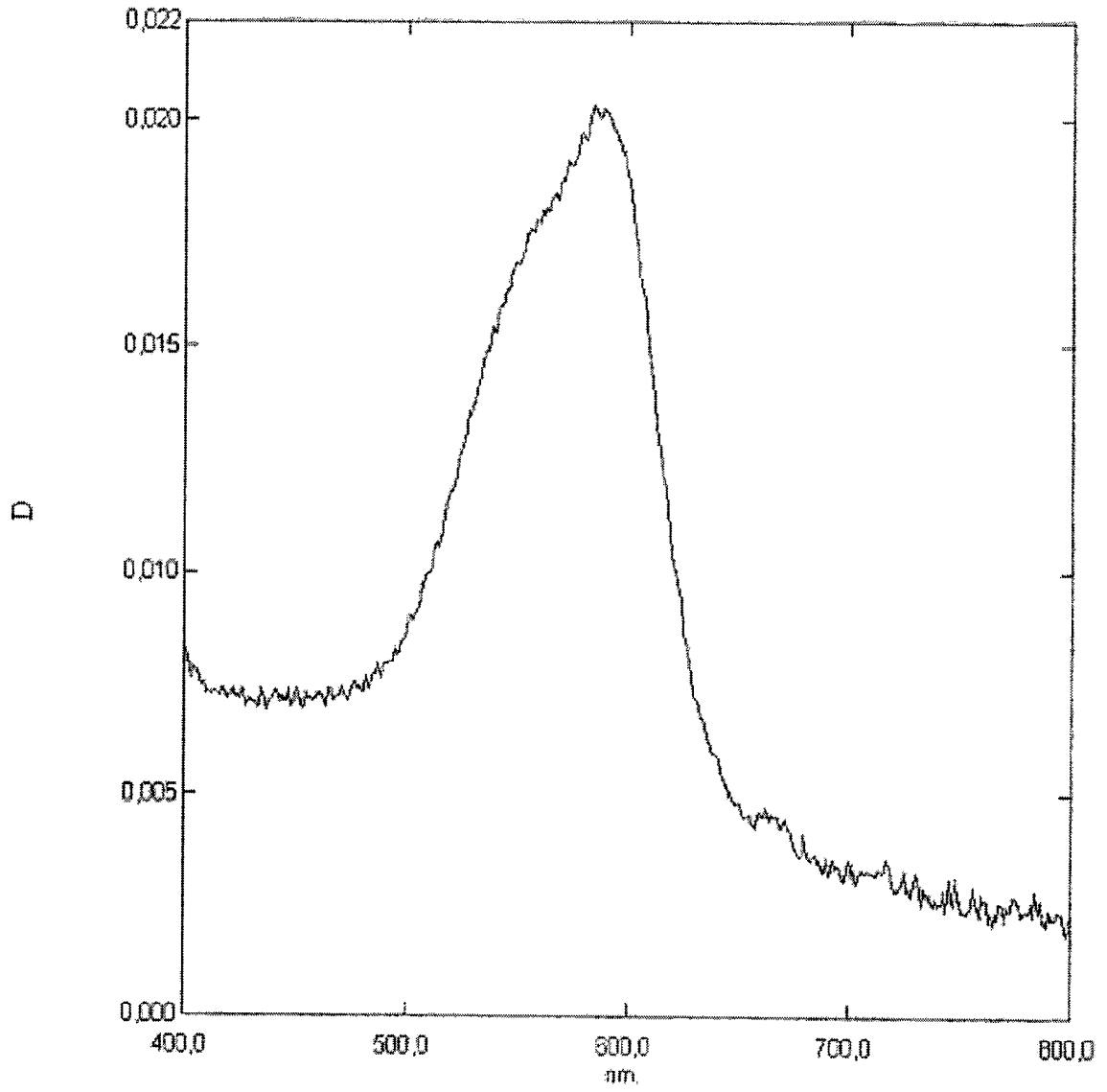
b - показатель степенной функции, определяемый эмпирически,

и/или оценивают путем сравнения характеристик относительного содержания растворителя в них с аналогичными характеристиками штрихов - моделей, давность выполнения которых совпадает с проверяемой датой в пределах допустимой погрешности, представленных в графическом или табличном виде, и протяженность временного интервала фактического времени выполнения исследуемых штрихов определяют по минимальному и максимальному значениям возраста штрихов - моделей, представленных в графическом или табличном виде и характеризующихся такими же значениями относительного содержания растворителя, что и исследуемые штрихи с учетом точности определения этих характеристик.

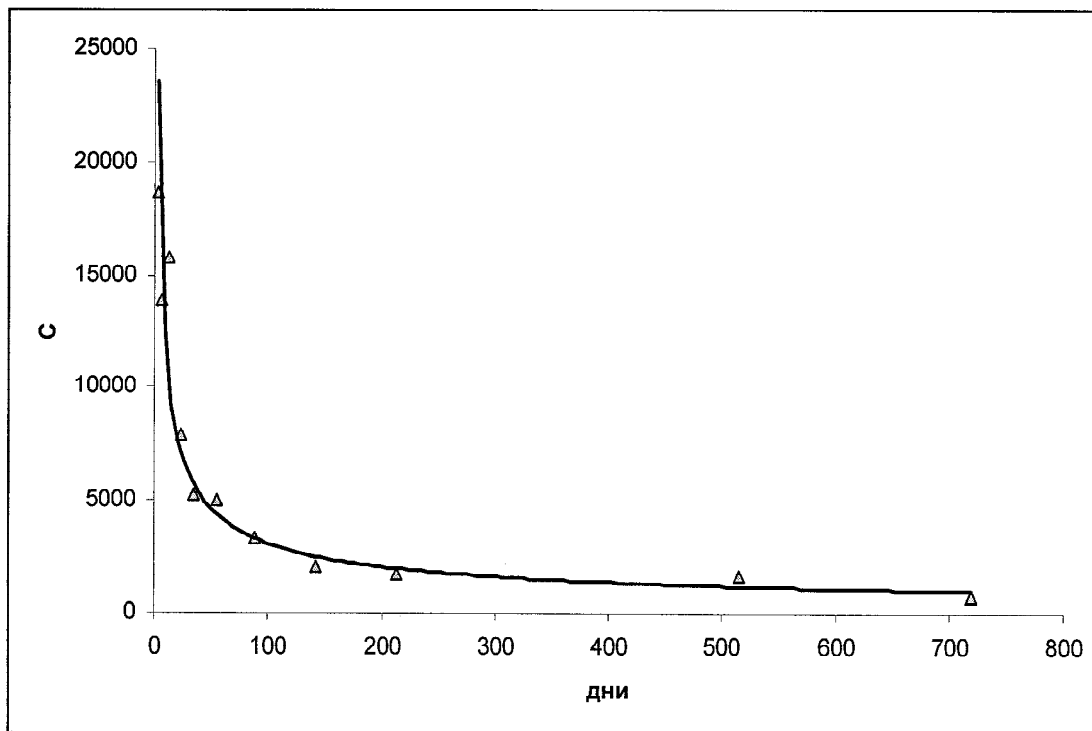
2. Способ определения давности выполнения реквизитов в документах по п.1, отличающийся тем, что объекты исследования в виде проб для анализа получают в виде вырезок протяженностью от 10 до 20 мм.

3. Способ определения давности выполнения реквизитов в документах по п.1, отличающийся тем, что каждую из проб для анализа подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа, в качестве которого используют или гелий, или водород, или азот.

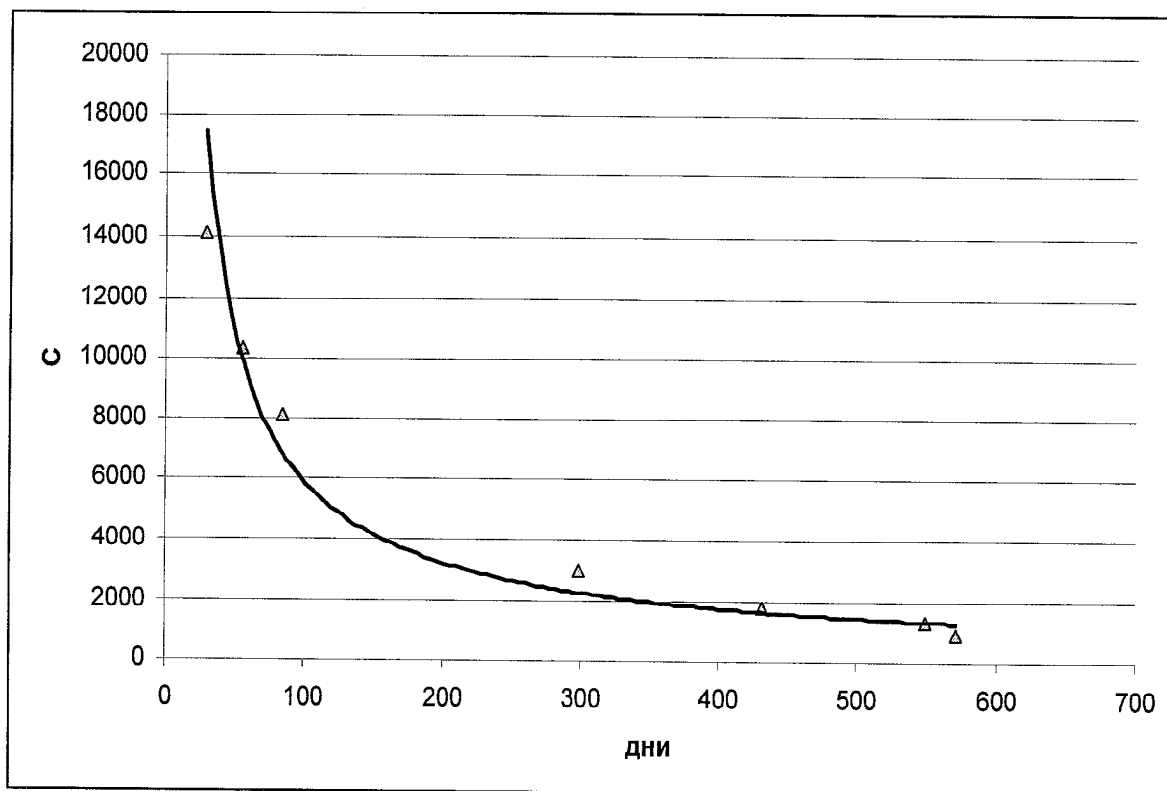
4. Способ определения давности выполнения реквизитов в документах по п.1, отличающийся тем, что каждую из проб для анализа подвергают термодесорбции в непрерывном потоке газа в течение 1 мин при температуре 200°C.



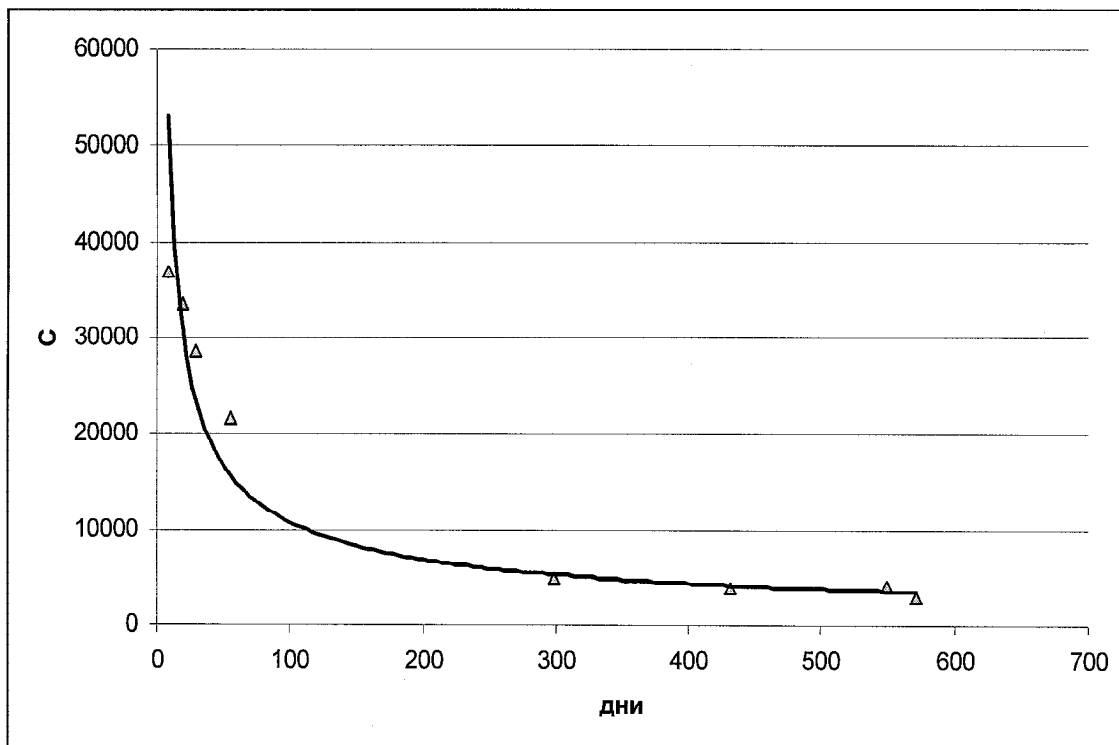
Фиг. 2



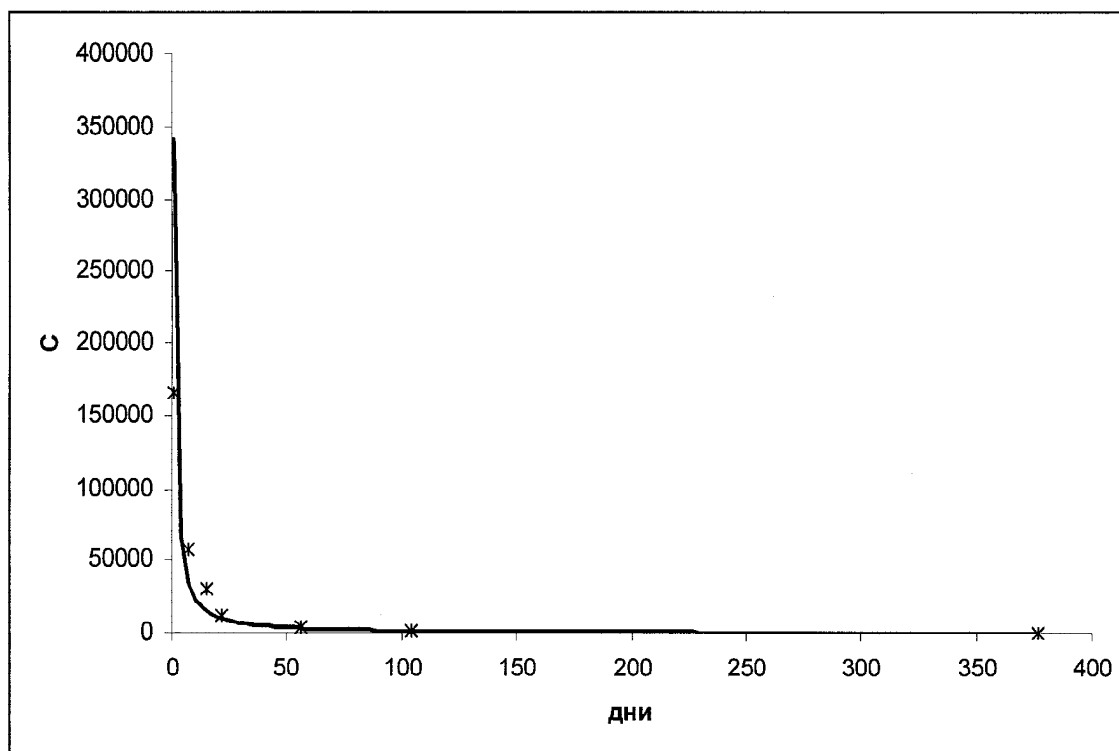
Фиг. 3



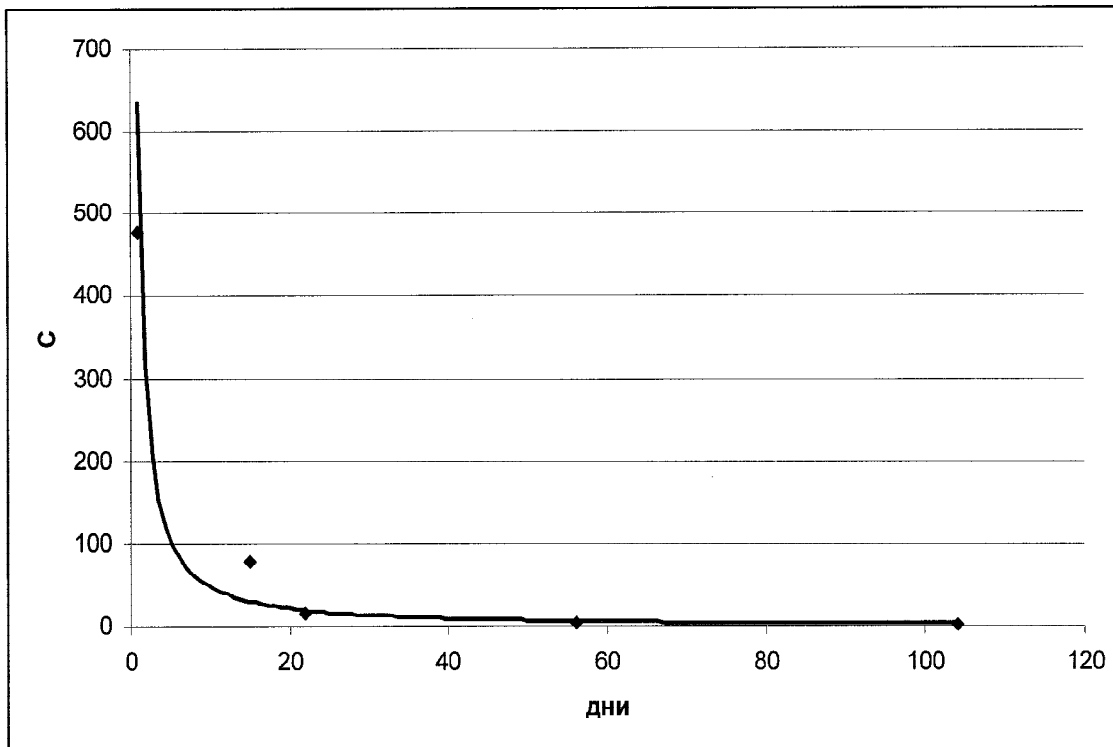
Фиг. 4



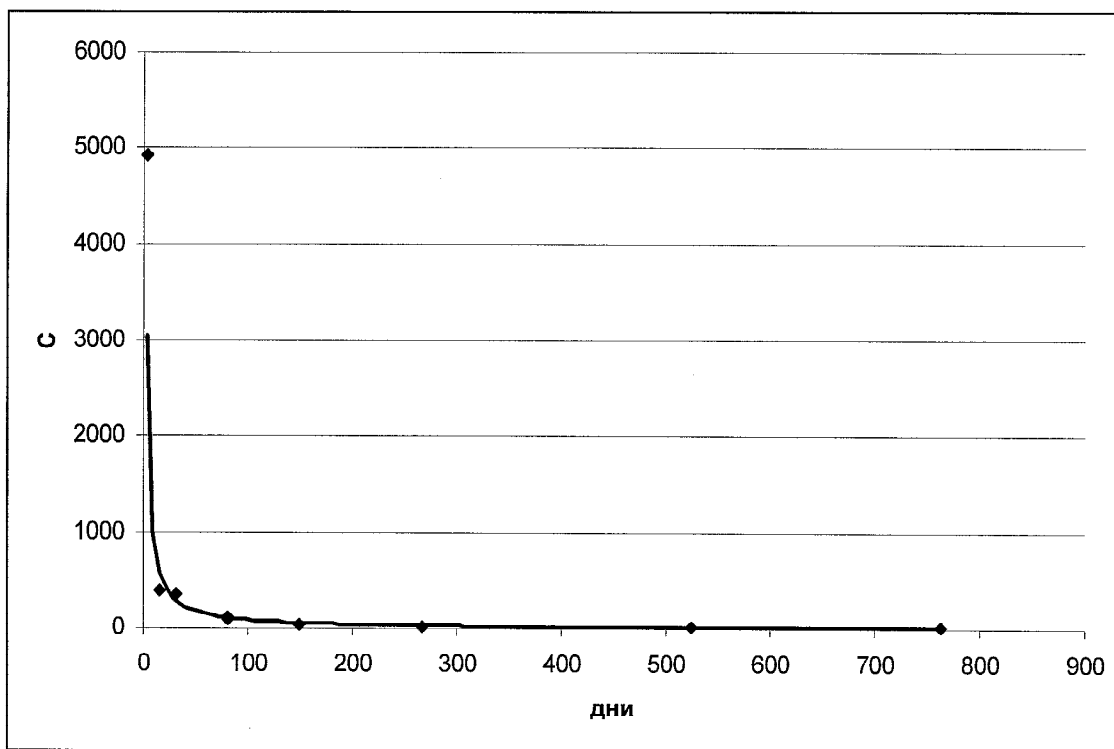
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8