РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ЭКСПЕРТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

**"ВОРОНЕЖСКИЙ ЦЕНТР ЭКСПЕРТИЗЫ"**

394036 г. Воронеж, ул. Орджоникидзе 10/12 тел.(473) 290-31-46, 255-17-83(факс)

[www.vcek.ru](http://www.vcek.ru/) e-mail: www.VCE\_VRN@mail.ru

**Динамический и статистический анализ параметров цвета в штрихах реквизитов документов в принятой цветовой модели**

Ситников Б.В., Веневцев А.Н.

В основе используемой методики определения «возраста» штрихов реквизитов документов по динамике выцветания лежит факт существования закономерности[1]изменения соотношений цветовых параметров красящих веществ штрихов реквизитов во времени, описывающей процесс выцветания цветовых штрихов реквизита документа, которую математически можно описать в виде уравнения степенной функции. Указанный факт позволяет на основании двух и более серий цветовых измерений (в данном случае спектрофотометрических) через определенные интервалы времени построить математическую модель процесса изменения отношений получаемых величин параметров от времени и, далее, с использованием модельных расчетов, определить «возраст» штрихов исследуемого объекта.

В 2017 и 2018 годах с привлечением специалистов Липецкого государственного технического университета и Воронежского государственного университета с целью подтверждения наличия устойчивой зависимости изменения цветовых характеристик штриха во времени, а также прецизионности спектрофотометрических измерений и расчетов (степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях), проводился широкий спектр экспериментальных исследований в отношении штрихов различных типов материалов письма при следующих условиях. Производились вырезки из штрихов фиксированных размеров с известным временем нанесения, которые экстрагировались в растворителе (метанол); с целью определения координат цвета, полного цветового различия, различия в светлоте указанных штрихов, проводились спектрофотометрические измерения оптической плотности проб в диапазоне от 380 до 730 нм с использованием спектрофотометра СФ-2000 с шагом 10 нм; после чего вычислялись цветовые координаты L\*a\*b\*, полное цветовое различие ∆E и различие в светлоте ∆L, соотношение ∆E, L и ∆L. Вычисление величин цветовых координат и цветового различия производилось в соответствии с ГОСТ Р 52489-2005 (ISO 7724-1:1984) и ГОСТ 32278-2013 [2,3].

В данной работе оценивалась зависимость произведений получаемых величин цветовых параметров вырезок штрихов рукописных объектов различных материалов письма ∆E×L от времени их нанесения с учетом различных вариантов «объемов вырезки» и проведения в определенный момент времени «агрессивного воздействия» (УФ, высокая температура) на объект. При этом ультрафиолетовое воздействие на штрихи оказывалось в течение 2 часов непрерывно с использованием УФ-излучателя модели ОББ лампа Light Tech LTC15T8, высота под уровнем излучателя 15 см; высокотемпературное воздействие оказывалось в течение 2 часов непрерывно в сухожаровом шкафу при температуре 120оС.

Для обеспечения устойчивости и надежности оценки полученных результатов, исследования по каждой группе объектов проводились по двадцати одному исследуемому дню, причем в дни 1-20 измерения производились пятикратно, а в промежуток между 10 и 11 днями так же пятикратно исследовались два штриха, один из которых подвергался агрессивному термическому воздействию, а другой – агрессивному световому воздействию; при этом для каждой группы объектов использовались три штриха фиксированных размеров – 3 мм; 4 мм; 5 мм. При этом после штрихов, подвергшихся внешним агрессивным воздействиям, исследования приостанавливались на срок более 7 месяцев, после чего, начиная с 11-го дня, они возобновлялись с использованием штрихов, не подвергавшимся внешним агрессивным воздействиям.

Расчет координат цвета и координат цветности производился по формулам в соответствии с требованиями [2,3]. Для определения прецизионности проводимых измерений, данные измерения и расчеты проводились в пяти повторах, степень прецизионности измерений по каждой группе объектов определялась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений; ГОСТ Р50779.10-2000. Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения [4]. Полученные значения заносились в таблицы 1-7.

Результаты проведенных исследований можно проиллюстрировать на примере штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета длиной 5 мм (см. табл. 1,2; рис. 1,2)

Таблица №1

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| День исследования | Время со дня нанесения штриха (сут) | Цветовые характеристики | Лаборатория №1 (длина вырезки штриха 5 мм) | | | | |
| № повтора измерения | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | | | | | | | |
| 1 | 1,9 | L\* | 94,864 | 94,862 | 94,851 | 94,874 | 94,846 |
| ΔE\* | 9,845 | 9,904 | 9,876 | 9,922 | 9,976 |
| 2 | 5,9 | L\* | 95,242 | 95,281 | 95,290 | 95,251 | 95,151 |
| ΔE\* | 9,133 | 9,174 | 9,166 | 9,251 | 9,275 |
| 3 | 8,9 | L\* | 94,259 | 94,244 | 94,196 | 94,199 | 94,292 |
| ΔE\* | 10,133 | 10,214 | 10,167 | 10,198 | 10,042 |
| 4 | 13,0 | L\* | 94,092 | 94,147 | 94,179 | 94,156 | 94,153 |
| ΔE\* | 11,438 | 11,415 | 11,384 | 11,402 | 11,431 |
| 5 | 15,9 | L\* | 93,126 | 93,226 | 93,077 | 93,467 | 93,264 |
| ΔE\* | 10,897 | 10,950 | 10,973 | 10,854 | 10,858 |
| 6 | 19,9 | L\* | 93,607 | 93,534 | 93,586 | 93,446 | 93,558 |
| ΔE\* | 11,472 | 11,541 | 11,493 | 11,654 | 11,597 |
| 7 | 22,9 | L\* | 95,606 | 95,650 | 95,667 | 95,673 | 95,605 |
| ΔE\* | 8,225 | 8,129 | 8,117 | 8,064 | 8,171 |
| 8 | 27,0 | L\* | 94,607 | 94,627 | 94,532 | 94,516 | 94,505 |
| ΔE\* | 9,855 | 9,743 | 9,891 | 9,873 | 9,827 |
| 9 | 30,0 | L\* | 94,555 | 94,511 | 94,559 | 94,563 | 94,508 |
| ΔE\* | 10,571 | 10,654 | 10,572 | 10,495 | 10,634 |
| 10 | 33,9 | L\* | 94,867 | 94,845 | 94,867 | 94,878 | 94,901 |
| ΔE\* | 9,673 | 9,723 | 9,532 | 9,626 | 9,531 |
| 11 | 272,0 | L\* | 93,722 | 93,752 | 93,78 | 93,653 | 93,707 |
| ΔE\* | 12,026 | 11,975 | 11,918 | 11,994 | 12,028 |
| 12 | 275,0 | L\* | 93,338 | 93,312 | 93,394 | 93,321 | 93,393 |
| ΔE\* | 11,733 | 11,728 | 11,725 | 11,751 | 11,644 |
| 13 | 279,0 | L\* | 94,177 | 94,230 | 94,209 | 94,205 | 94,122 |
| ΔE\* | 11,320 | 11,229 | 11,271 | 11,236 | 11,395 |
| 14 | 296,1 | L\* | 93,370 | 93,372 | 93,151 | 93,399 | 93,399 |
| ΔE\* | 8,957 | 8,888 | 9,082 | 8,996 | 8,842 |
| 15 | 303,0 | L\* | 93,884 | 93,915 | 93,904 | 93,924 | 93,766 |
| ΔE\* | 10,183 | 10,251 | 10,315 | 10,229 | 10,250 |
| 16 | 310,0 | L\* | 93,229 | 93,288 | 93,280 | 93,424 | 93,354 |
| ΔE\* | 11,342 | 11,241 | 11,239 | 11,343 | 11,326 |
| 17 | 317,0 | L\* | 93,660 | 93,704 | 93,646 | 93,747 | 93,671 |
| ΔE\* | 11,342 | 11,241 | 11,239 | 11,343 | 11,326 |
| 18 | 324,1 | L\* | 94,081 | 94,062 | 94,034 | 94,087 | 94,087 |
| ΔE\* | 11,590 | 11,636 | 11,684 | 11,602 | 11,566 |
| 19 | 331,2 | L\* | 93,368 | 93,420 | 93,543 | 93,536 | 93,456 |
| ΔE\* | 11,590 | 11,636 | 11,684 | 11602 | 11,566 |
| 20 | 342,0 | L\* | 94,076 | 94,024 | 94,065 | 94,006 | 94,075 |
| ΔE\* | 11,124 | 11,167 | 11,028 | 11,103 | 11,149 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| To | 35,1 | L\* | 95,230 | 95,263 | 95,289 | 95,250 | 95,310 |
| ΔE\* | 8,602 | 8,567 | 8,633 | 8,631 | 8,574 |
| УФ | 35,1 | L\* | 94,415 | 94,139 | 94,127 | 94,481 | 94,453 |
| ΔE\* | 9,144 | 9,166 | 9,164 | 9,084 | 9,095 |

*Табл.1. Данные величины полного цветового различия* ΔE\* *и цветового параметра L\** *цветовой модели L\*a\*b\*, полученные в результате спектральных измерений проб вырезок штрихов пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета длиной 5 мм в зависимости от времени исследования (измерения проводились в пяти повторах).*

*Таблица №2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № опыта | Давность нанесения штриха (сут) | LgTi (ΔE\*×L) | | | | | |
| № повтора измерения | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | среднее |
|  | | | | | | | |
| 1 | 1,9 | 10,81667 | 10,82605 | 10,82140 | 10,82904 | 10,83726 | 10,82608 |
| 2 | 5,9 | 3,81729 | 3,82006 | 3,81961 | 3,82456 | 3,82545 | 3,82139 |
| 3 | 8,9 | 3,14182 | 3,14541 | 3,14305 | 3,14448 | 3,13785 | 3,14252 |
| 4 | 13,0 | 2,72489 | 2,72435 | 2,72340 | 2,72394 | 2,72492 | 2,72430 |
| 5 | 15,9 | 2,50144 | 2,50361 | 2,50379 | 2,50133 | 2,50070 | 2,50217 |
| 6 | 19,9 | 2,33222 | 2,33397 | 2,33277 | 2,33690 | 2,33567 | 2,33430 |
| 7 | 22,9 | 2,12818 | 2,12459 | 2,12415 | 2,12209 | 2,12607 | 2,12502 |
| 8 | 27,0 | 2,07458 | 2,07118 | 2,07542 | 2,07483 | 2,07339 | 2,07388 |
| 9 | 30,0 | 2,03112 | 2,03328 | 2,03116 | 2,02903 | 2,03271 | 2,03146 |
| 10 | 33,9 | 1,93580 | 1,93721 | 1,93163 | 1,93445 | 1,93173 | 1,93416 |
| 11 | 272,0 | 1,25358 | 1,25289 | 1,25208 | 1,25298 | 1,25359 | 1,25302 |
| 12 | 275,0 | 1,24604 | 1,24592 | 1,24602 | 1,24629 | 1,24479 | 1,24581 |
| 13 | 279,0 | 1,23807 | 1,23674 | 1,23736 | 1,23681 | 1,23914 | 1,23763 |
| 14 | 296,1 | 1,18248 | 1,18114 | 1,18450 | 1,18330 | 1,18027 | 1,18234 |
| 15 | 303,0 | 1,20108 | 1,20231 | 1,20338 | 1,20195 | 1,20201 | 1,20215 |
| 16 | 310,0 | 1,21386 | 1,21236 | 1,21236 | 1,21424 | 1,21385 | 1,21338 |
| 17 | 317,0 | 1,20090 | 1,20041 | 1,20180 | 1,20225 | 1,20278 | 1,20163 |
| 18 | 324,1 | 1,20990 | 1,21054 | 1,21121 | 1,21008 | 1,20954 | 1,21025 |
| 19 | 331,2 | 1,19699 | 1,19775 | 1,19582 | 1,19697 | 1,19754 | 1,19701 |
| 20 | 342,0 | 1,19650 | 1,19873 | 1,19771 | 1,19881 | 1,9760 | 1,19787 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| Т | 35,1 | 1,88478 | 1,88373 | 1,88595 | 1,88577 | 1,88410 | 1,88487 |
| УФ | 35,1 | 1,89953 | 1,89937 | 1,89928 | 1,89786 | 1,89813 | 1,89883 |

*Табл. 2. Данные о величинах зависимости LgTI (ΔЕ\*×L\*) штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета длиной 5 мм от времени исследования (измерения проводились в пяти повторах).*

|  |
| --- |
|  |

*Рис.1. Графическое выражение алгоритма зависимости параметров цвета вида LgTI (ΔЕ\*×L\*) штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета длиной 5 мм от времени исследования без учета проб, подвергшихся агрессивному воздействию; где по оси абсцисс отложено время исследования, по оси ординат – величина логарифма по основанию времени исследования отношения полного цветового различия к светлоте цветовых характеристик экстрактов вырезок штриха ΔЕ\*×L\*.*

|  |
| --- |
|  |

*Рис. 2. Графическое выражение алгоритма зависимости параметров цвета вида LgTI (ΔЕ\*×L\*) штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета длиной 5 мм от времени исследования с учетом проб, подвергшихся агрессивному воздействию (УФ и высокотемпературному); где по оси абсцисс отложено время исследования (TI), а по оси ординат – величина логарифма по основанию времени исследования отношения полного цветового различия к светлоте цветовых характеристик экстрактов вырезок штриха ΔЕ\*×L\*.*

Для изучения прецизионности и воспроизводимости проводимых измерений, согласно ГОСТ 5725-2-2002, использовались следующие статистические межлабораторные критерии Граббса и Манделя, которые предназначены для обработки межлабораторных расхождений результатов измерений при соответствующем уровне значимости 1-5%. Данные по результатам проведенных исследований сведены в таблицы 3-5.

Для каждого конкретного исследуемого уровня выборочные средние, полученные для всех лабораторий, используют для вычисления единственного общего выборочного среднего. Это значение затем используют для вычисления h-статистики Манделя. Используемая статистика определена в ИСО 5725-2 [4] и представляет собой отношение разности среднего для конкретного набора данных и среднего всех наборов данных и стандартного отклонения средних по всем наборам данных. Полученное значение затем наносят на график и сравнивают с вычисленными табулированными значениями отношения для 95% и 99 % уровней значимости.

Таблица №3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| День исследования | ΔE\* | | | | | | L\* | | | | | |
| №№ лаборатории / (длина вырезки) | | | | | | №№ лаборатории / (длина вырезки) | | | | | |
| 1 (5 мм) | выброс | 2 (4 мм) | выброс | 3 (3 мм) | выброс | 1 (5 мм) | выброс | 2 (4 мм) | выброс | 3 (3 мм) | выброс |
|  | | | | | | | | | | | | |
| 1 | -1,14352 | — | 0,71058 | — | 0,43294 | — | -1,14457 | — | -0,70444 | — | -0,44013 | — |
| 2 | -0.04375 | — | -0.97740 | — | 1.02116 | — | -0.00884 | — | 1.00439 | — | -0.99555 | — |
| 3 | -0.87947 | — | -0.20826 | — | 1.08773 | — | 0.74651 | — | 0.38966 | — | -1.12617 | — |
| 4 | -0.59028 | — | -0.56433 | — | 1.15460 | — | 0.67214 | — | 0.47706 | — | -1.14919 | — |
| 5 | 0.55913 | — | -0.59538 | — | 1.15451 | — | -0.46340 | — | 1.14764 | — | -0.68424 | — |
| 6 | -0.52946 | — | -0.62395 | — | 1.15341 | — | 0.90851 | — | 0.16296 | — | -1.07147 | — |
| 7 | 0.14612 | — | -1.06502 | — | 0.91890 | — | 0.23997 | — | 0.85818 | — | -1.09815 | — |
| 8 | -0.90275 | — | -0.17216 | — | 1.07490 | — | 0.62705 | — | 0.52619 | — | -1.15323 | + |
| 9 | -0.83308 | — | -0.27590 | — | 1.10899 | — | 0.78770 | — | 0.33735 | — | -1.12505 | — |
| 10 | -0.73145 | — | -0.40805 | — | 1.13950 | — | 0.50242 | — | 0.64927 | — | -1.15159 | + |
| 11 | -0.18414 | — | -0.89513 | — | 1.07927 | — | 0.07046 | — | 0.96291 | — | -1.03336 | — |
| 12 | -0.59847 | — | -0.55597 | — | 1.15444 | — | 0.40449 | — | 0.73439 | — | -1.13888 | — |
| 13 | -0.40018 | — | -0.73793 | — | 1.13812 | — | 0.49663 | — | 0.65447 | — | -1.15110 | + |
| 14 | -1.11978 | — | 0.31582 | — | 0.80396 | — | -0.80061 | — | 1.12091 | — | -0.32029 | — |
| 15 | -0.97228 | — | -0.05331 | — | 1.02559 | — | 0.28865 | — | 0.82392 | — | -1.11258 | — |
| 16 | -0.82121 | — | -0.29240 | — | 1.11361 | — | 0.37945 | — | 0.75474 | — | -1.13419 | — |
| 17 | -0.39490 | — | -0.74225 | — | 1.13715 | — | 0.29396 | — | 0.82007 | — | -1.11403 | — |
| 18 | 0.17321 | — | -1.07529 | — | -0.90208 | — | 1.14660 | — | -0.45506 | — | -0.69154 | — |
| 19 | -1.05749 | — | 0.12692 | — | 0.93048 | — | 0.88915 | — | 0.19344 | — | -1.08259 | — |
| 20 | -0.85182 | — | -0.24922 | — | 1.10104 | — | 1.03117 | — | -0.06557 | — | -0.96560 | — |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| To | -0.52324 | — | -0.62982 | — | 1.15306 | — | 0.39025 | — | 0.74604 | — | -1.13628 | — |
| УФ | -0.65048 | — | -0.50099 | — | 1.15147 | — | -0.11383 | — | 1.05205 | — | -0.93821 | — |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Критическое значение для критерия Манделя (h) | 99% | 95% |
| 1.150 | |

*Приечание: Отсутствие выброса обозначается "—"; наличие выброса обозначается "+";*

*Табл. 3. Данные оценки воспроизводимости цветового параметра L\* и величины цветового различия ΔЕ\* с использованием межлабораторного критерия Манделя (h) штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета полученных от трех лабораторий 1-3 (длины вырезок штрихов 5, 4, 3 мм, соответственно) от времени исследования (измерения проводились в пяти повторах).*

Обработка выбросов описана в ИСО 5725-2 [4], пункты 7.1-7.3. В качестве выброса рассматривают результат, который достаточно сильно отличается от всех других результатов, используемых для дальнейших исследований. В зависимости от типа распределения, которому принадлежат результаты наблюдений, результат, который кажется выбросом, в действительности может им не быть (ИСО 5725-2 [4], пункты 7.3.2.1 и 7.3.3.2, рекомендует уровни доверия 95% для выбросов, которые называют ≪квазивыбросом≫, и 99 % для выбросов, которые называют ≪статистическими выбросами≫). Для конкретных обстоятельств выбор 95 %-ных и 99 %-ных уровней доверия означает, что один результат из 20 и один результат из 100, соответственно, могут быть ошибочны.

Наличие трех выбросов у данных, полученных в третьей лаборатории (длина вырезки 3 мм; опыты №№8, 10, 13), следует объяснить слишком маленькой длиной вырезки штриха. Таким образом, использование недостаточного количества красящего вещества в штрихе может приводить к искажению дальнейших расчетов.

Таблица №4

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| День исследования | ΔE\* | | ΔL\* | | ΔE\* | | ΔL\* | |
| Статистика Граббса | | | | Тестовая статистика | | | |
| Gp | выброс | Gp | выброс | G1 | выброс | G1 | выброс |
| (одиночный верхний) | | | | (одиночный нижний) | | | |
| 1 | 0.71058 | — | 1.14457 | — | 1.14352 | — | 0.70444 | — |
| 2 | 1.02116 | — | 1.00439 | — | 0.97740 | — | 0.99555 | — |
| 3 | 1.08773 | — | 0.74651 | — | 0.87947 | — | 1.13617 | — |
| 4 | 1.15460 | — | 0.67214 | — | 0.59028 | — | 1.14919 | — |
| 5 | 1.15451 | — | 1.14764 | — | 0.59538 | — | 0.68424 | — |
| 6 | 1.15341 | — | 0.90851 | — | 0.62395 | — | 1.07147 | — |
| 7 | 0.91890 | — | 0.85818 | — | 1.06502 | — | 1.09815 | — |
| 8 | 1.07490 | — | 0.62705 | — | 0.90275 | — | 1.15323 | — |
| 9 | 1.10899 | — | 0.78770 | — | 0.83309 | — | 1.12505 | — |
| 10 | 1.13950 | — | 0.64917 | — | 0.73145 | — | 1.15159 | — |
| 11 | 1.07927 | — | 0.96291 | — | 0.89513 | — | 1.03336 | — |
| 12 | 1.15444 | — | 0.73439 | — | 0.59846 | — | 1.13888 | — |
| 13 | 1.13812 | — | 0.65447 | — | 0.73793 | — | 1.15110 | — |
| 14 | 0.80396 | — | 1.12091 | — | 1.11978 | — | 0.80061 | — |
| 15 | 1.02559 | — | 0.82392 | — | 0.97228 | — | 1.11258 | — |
| 16 | 1.11361 | — | 0.75474 | — | 0.82121 | — | 1.13419 | — |
| 17 | 1.13715 | — | 0.82007 | — | 0.74225 | — | 1.11403 | — |
| 18 | 0.90208 | — | 1.14660 | — | 1.07529 | — | 0.69154 | — |
| 19 | 0.93048 | — | 0.88915 | — | 1.05740 | — | 1.08259 | — |
| 20 | 1.10104 | — | 1.03117 | — | 0.85118 | — | 0.96560 | — |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| To | 1.15306 | — | 0.74604 | — | 0.62982 | — | 1.13628 | — |
| УФ | 1.15147 | — | 1.05205 | — | 0.65048 | — | 0.93821 | — |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Критическое значение для критерия Граббса | GP | G1 |
| 99% | 95% |
| 1,155 | |

*Приечание: Отсутствие выброса обозначается "—"; наличие выброса обозначается "+";*

*Табл. 4. Данные оценки воспроизводимости цветового параметра L\* и величины цветового различия ΔЕ\* с использованием межлабораторного критерия Граббса (статистика Граббса (Gр); тестовая статистика-G1) штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета полученных от трех лабораторий (длины вырезок штрихов 5, 4, 3 мм соответственно) от времени исследования (измерения проводились в пяти повторах).*

Критерий Граббса используют для проверки наличия базовых элементов, которые являются слишком большими или слишком маленькими и могут дать завышенную или заниженную величину стандартного отклонения воспроизводимости. Статистика, используемая в критерии Граббса, тесно связана с h-статистикой Манделя. В данном случае обнаруживается отсутствие выбросов, что говорит об удовлетворительном результате полученных средних значений оцениваемых величин ΔE\* и L\*, что свидетельствует об их высокой степени воспроизводимости*.*

*Таблица 5*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № опыта | Давность нанесения штриха (сут) | Цветовые характеристики | | | | | | | | | | алгоритм | |
| L\* | выброс | a\* | выброс | b\* | выброс | ΔL\* | выброс | ΔE\* | выброс | LgTi(ΔE\* L\*) | выброс |
|  | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1,9 | 1,14352 | — | 0,67535 | — | 1,14120 | — | 0,71058 | — | 0,70444 | — | 0,75242 | *—* |
| 2 | 5,9 | 0,97740 | — | 1,11479 | — | 1,05704 | — | 1,02116 | — | 0,99555 | — | 1,00765 | *—* |
| 3 | 8,9 | 0,87947 | — | 0,99915 | — | 0,62448 | — | 1,08773 | — | 1,13617 | — | 1,14111 | *—* |
| 4 | 13,0 | 0,59028 | — | 1,04085 | — | 0,67648 | — | 1,15460 | — | 1,14919 | — | 1,14987 | *—* |
| 5 | 15,9 | 0,59538 | — | 0,63793 | — | 1,15156 | — | 1,15451 | — | 0,68424 | — | 0,68378 | *—* |
| 6 | 19,9 | 0,62395 | — | 1,09062 | — | 1,06840 | — | 1,15341 | — | 1,07147 | — | 1,07201 | *—* |
| 7 | 22,9 | 1,06502 | — | 1,14942 | — | 0,64540 | — | 0,91890 | — | 1,09815 | — | 1,11655 | *—* |
| 8 | 27,0 | 0,90275 | — | 1,15306 | — | 0,58613 | — | 1,07490 | — | 1,15323 | — | 1,15395 | *—* |
| 9 | 30,0 | 0,83308 | — | 1,12024 | — | 0,76895 | — | 1,10899 | — | 1,12505 | — | 1,13175 | *—* |
| 10 | 33,9 | 0,73145 | — | 1,12221 | — | 0,71625 | — | 1,13950 | — | 1,15159 | — | 1,15153 | *—* |
| 11 | 272,0 | 0,89513 | — | 0,95675 | — | 0,97999 | — | 1,07927 | — | 1,03336 | — | 1,04511 | *—* |
| 12 | 275,0 | 0,59847 | — | 1,14498 | — | 0,84062 | — | 1,15444 | — | 1,13888 | — | 1,13961 | *—* |
| 13 | 279,0 | 0,73793 | — | 0,93460 | — | 0,66066 | — | 1,13812 | — | 1,15110 | — | 1,15251 | *—* |
| 14 | 296,1 | 1,11978 | — | 1,00255 | — | 0,79074 | — | 0,80396 | — | 0,80061 | — | 0,91084 | *—* |
| 15 | 303,0 | 0,97228 | — | 1,13077 | — | 1,14899 | — | 1,02559 | — | 1,11258 | — | 1,09054 | *—* |
| 16 | 310,0 | 0,82121 | — | 0,96475 | — | 0,92152 | — | 1,11361 | — | 1,13419 | — | 1,13293 | *—* |
| 17 | 317,0 | 0,74225 | — | 1,07304 | — | 1,05094 | — | 1,13715 | — | 1,03450 | — | 1,04492 | *—* |
| 18 | 324,1 | 1,07529 | — | 1,14596 | — | 1,07864 | — | 0,90208 | — | 0,69154 | — | 0,62938 | *—* |
| 19 | 331,2 | 1,05740 | — | 0,75756 | — | 0,76283 | — | 0,93048 | — | 1,13462 | — | 1,14485 | *—* |
| 20 | 342,0 | 0,85182 | — | 1,03041 | — | 1,11919 | — | 1,10104 | — | 0,90809 | — | 0,92077 | *—* |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| To | 35,1 | 0,62982 | — | 0,67712 | — | 0,83190 | — | 1,15306 | — | 1,13628 | — | 1,13855 | *—* |
| УФ | 35,1 | 0,65048 | — | 1,14218 | — | 1,14989 | — | 1,15147 | — | 0,93821 | — | 0,93915 | *—* |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Критическое значение для критерия Граббса | GP | G1 |
| 99% | 95% |
| 1,155 | |

*Приечание: Отсутствие выброса обозначается "—"; наличие выброса обозначается "+";*

*Табл. 5. Данные оценки воспроизводимости цветовых параметров, величин цветового различия и алгоритма зависимости LgTI (ΔЕ\*×L\*) с использованием межлабораторного критерия Граббса штриха пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета длиной 5 мм от времени исследования (измерения проводились в пяти повторах).*

Статистический анализ полученных данных наглядно доказывает наличие межлабораторной претенциозности как спектрофотометрических измерений, так и расчетов параметров цветовой модели L\*a\*b\* и параметров цветового различия ΔЕ\* и L\*, что свидетельствует о высокой степени повторяемости (воспроизводимости) и достоверности данных измерений и расчетов. При этом показатели воспроизводимости не зависят от массы штриха (длина вырезки) при условии достаточной концентрации окрашенного раствора в результате экстракции (экстрагирующий потенциал красящего вещества в штрихе).

Для дополнительного подтверждения последнего высказывания использовали метод установления взаимосвязи между «величинами значимого параметра» от времени исследования с определением, в качестве оценки, коэффициента корреляции между полученными массивами данных при различных длинах вырезок, определенного по формуле Пирсона.

При этом значения r могут принимать значения из интервала [-1…1]. Значение r = 1 говорит о строго прямой линейной зависимости между величинами y = kx + b, r = -1 – отрицательной линейной зависимости y = - kx + b (для наглядности k > 0). Значение же r = 0 обозначает отсутствие связи между величинами.

Для оценки полученных значений корреляций можно воспользоваться шкалой Чeлдoкa, в которой выделяются градации силы корреляционной связи:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Показания тесноты связи* | *0,1 - 0,3* | *0,3 - 0,5* | *0,5 - 0,7* | *0,7 - 0,9* | *0,9 - 0,99* |
| *Характеристика силы связи* | *слабая* | *умеренная* | *заметная* | *высокая* | *весьма высокая* |

При анализе экспериментальных значений величин значимого параметра /ΔЕ\*×L\*/ штрихов пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета в зависимости от времени исследования и описываемой зависимостью вида LgTI (ΔЕ\*×L\*), (где Ti - время проведения исследования) вычисленные в ходе измерений с одной или другой длинной вырезки, получены значения коэффициента корреляции не менее 0,99, что говорит о наличие весьма высокой функциональной связи между полученными значениями (см. таблицу №6)

*Таблица №6*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| День исследования | Время со дня нанесения штриха (сутки) | Среднее значение алгоритма зависимости | | |
| вырезка штриха 5 мм | вырезка штриха 4 мм | вырезка штриха 3 мм |
|  | | | | |
| 1 | 1,9 | 10,826082 | 10,394512 | 10,479143 |
| 2 | 5,9 | 3,821394 | 3,861807 | 3,779061 |
| 3 | 8,9 | 3,142523 | 3,127835 | 3,052994 |
| 4 | 13,0 | 2,724299 | 2,715494 | 2,636765 |
| 5 | 15,9 | 2,502173 | 2,543738 | 2,496503 |
| 6 | 19,9 | 2,334304 | 2,306266 | 2,259623 |
| 7 | 22,9 | 2,125016 | 2,147814 | 2,061521 |
| 8 | 27,0 | 2,073882 | 2,070552 | 1,992311 |
| 9 | 30,0 | 2,031460 | 2,015928 | 1,957238 |
| 10 | 33,9 | 1,934164 | 1,938858 | 1,881736 |
| 11 | 272,0 | 1,253023 | 1,267197 | 1,233982 |
| 12 | 275,0 | 1,245813 | 1,253221 | 1,210228 |
| 13 | 279,0 | 1,237625 | 1,242915 | 1,166030 |
| 14 | 296,1 | 1,182338 | 1,205162 | 1,190999 |
| 15 | 303,0 | 1,202148 | 1,208580 | 1,189359 |
| 16 | 310,0 | 1,213381 | 1,221920 | 1,180110 |
| 17 | 317,0 | 1,201630 | 1,221920 | 1,176531 |
| 18 | 324,1 | 1,210254 | 1,220339 | 1,180907 |
| 19 | 331,2 | 1,197013 | 1,182647 | 1,164434 |
| 20 | 342,0 | 1,197871 | 1,173130 | 1,157187 |
|  |  |  |  |  |
| То | 35,1 | 1,884866 | 1,896001 | 1,833382 |
| УФ | 35,1 | 1,898833 | 1,940890 | 1,868945 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Коэффициенты корреляции между зависимостями вида полученные при различных длинах вырезки штриха | вырезка / вырезка | | |
| 5 мм / 4 мм | 4 мм / 3 мм | 5 мм / 3 мм |
| 0,999785 | 0,999883 | 0,999914 |

*Табл. 6. Данные полученных значений величин алгоритма зависимости LgTI (ΔЕ\*×L\*) от времени со дня нанесения при использовании вырезок штрихов 5 мм, 4 мм, 3 мм и соответствующие коэффициенты корреляции между этими зависимостями.*

Аналогичные результаты были получены и по остальным типам материалам письма: чернила капиллярной ручки Berlingo Liner синего цвета; штемпельной краски COLOP E/R 40 синего цвета; чернила ручки роллерного типа ZEBRA Zeb-Roller Dx5 синего цвета; чернила универсальные Inформат синего цвета (для перьевых ручек); чернила гелевой ручки Cello TOP gel синего цвета (см. таблица №7).

Кроме того, с учетом особенностей и свойств чернил гелевых ручек, дополнительно проводились исследования штрихов длиной 5 мм, 10 мм, 20 мм чернил гелевой ручки STABILO color синего цвета, чернил гелевой ручки SWING pentek синего цвета по описанным выше условиям; полученные параметры приведены в таблице 7.

Таблица №7

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Бренд | длина вырезки  штриха (мм) | Полученное уравнение математической модели | Коэффициент  детерминации | Полученное уравнение математической модели | Коэффициент  детерминации |
| Без агрессивного воздействия | | Агрессивное воздействие | |
| паста шариковой ручки EaStar ES 612 MC  сине-фиолетового цвета | 0,5 |  | 0,880274 |  | 0,871637 |
| 0,4 |  | 0,884569 |  | 0,876966 |
| 0,3 |  | 0,879058 |  | 0,870778 |
| чернилами для ручки капиллярного типа Berlingo Liner синего цвета | 0,5 |  | 0,880740 |  | 0,877291 |
| 0,4 |  | 0,883464 |  | 0,881641 |
| 0,3 |  | 0,885235 |  | 0,882160 |
| штемпельная краска COLOP E/R 40 синего цвета | 0,5 |  | 0,835468 |  | 0,826348 |
| 0,4 |  | 0,854808 |  | 0,838687 |
| 0,3 |  | 0,797145 |  | 0,757186 |
| чернилами для ручки роллерного типа ZEBRA Zeb-Roller Dx5 сине-фиолетового цвета | 0,5 |  | 0,889047 |  | 0,875589 |
| 0,4 |  | 0,890714 |  | 0,879059 |
| 0,3 |  | 0,891162 |  | 0,877082 |
| чернила для гелевой ручки  Cello TOP gel синего цвета | 0,5 |  | 0,914244 |  | 0,908908 |
| 0,4 |  | 0,912696 |  | 0,877668 |
| 0,3 |  | 0,869354 |  | 0,864037 |
| чернила универсальные inформат синего цвета | 0,5 |  | 0,882542 |  | 0,876927 |
| 0,4 |  | 0,893208 |  | 0,883421 |
| 0,3 |  | 0,903759 |  | 0,899022 |
| чернила для гелевой ручки SWING pentek синего цвета | 0,5 |  | 0,891530 |  |  |
| 1 |  | 0,877322 |  |  |
| 2 |  | 0,885419 |  |  |
| чернила для гелевой ручки Cello TOP gel синего цвета | 0,5 |  | 0,828736 |  |  |
| 1 |  | 0,938240 |  |  |
| 2 |  | 0,821626 |  |  |
| чернила для гелевой ручки STABILO color gel синего цвета | 0,5 |  | 0,848010 |  |  |
| 1 |  | 0,856221 |  |  |
| 2 |  | 0,869057 |  |  |

По результатам исследований установлено наличие устойчивой степенной зависимости оцениваемых параметров с относительно высокой величиной коэффициента детерминации 0,91-0,75, причем, здесь речь идет и об измерениях после агрессивных внешних воздействий (световое, высокотемпературное) на штрихи. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии каких-либо значимых искажений спектральных параметров в зависимости от внешних агрессивных воздействий различных видов.

При этом анализ полученных результатов позволяет сделать выводы о том, что относительное снижение коэффициента детерминации до 0,79 и 0,75 наблюдается в отношении штрихов штемпельной краски малых размеров (3 мм), что так же следует объяснить недостаточной степенью насыщенности окрашенного раствора в каждой из указанных проб. Таким образом, вне зависимости от массы красящего вещества в штрихе, но при обеспечении достаточной концентрации окрашенного раствора, полученного в результате проведенной пробоподготовки, результаты спектральных измерений и расчетов в полной мере удовлетворяют критериям воспроизводимости и достоверности.

Параметры предложенного критерия соотношения цветовых различий модели L\*a\*b\* показывают высокую близость друг к другу независимых результатов измерений и величин критериев статистической оценки, полученных при исследовании штрихов различных длин вырезок (соответственно, 5, 4, 3 мм), при условии различных факторов агрессивного воздействия (температурного, ультрафиолетового) на исследуемые штрихи. Данный факт свидетельствует о высокой степени воспроизводимости и прецизионности получаемых данных, описывающих процесс изменения значимого параметра от времени исследования.

Литература:

1. «Исследование методики установления абсолютной давности выполнения реквизитов документов по динамике выцветания цветовых штрихов», Отчет по научно-исследовательской работе НИИ ФГБОУ ВПО «ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» С.11;  [http://www.stu.lipetsk.ru/files/materials/7909/Otchet\_bse.pdf](http://www.stu.lipetsk.ru/education/chair/kaf-pm/news/7909/)
2. ГОСТ Р 52489-2005 (ИСО 7724-1:1984) Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Основные положения.
3. ГОСТ 32278-2013 Стекло и изделия из него. Методы определения оптических характеристик. Определение цветовых координат.
4. ГОСТ Р ИСО 5725-2:2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения измерения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

# ГОСТ 8.654-2016 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Фотометрия. Термины и определения.

1. Ложкин Л.Д., Ситников Б.В., Веневцев А.Н. «К ВОПРОСУ О МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ ШТИХОВ РЕКВИЗИТОВ ДОКУМЕНТОВ С ЦЕЛЬЮ УСТАНОВЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ ДАВНОСТИ ИХ ВЫПОЛНЕНИЯ» // «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований». – М.: «Академия Естествознания» №8 (2) 2015, С.13-26 <http://www.rae.ru/upfs/pdf/2015/8-2/7071.pdf>.
2. Б.В. Ситников, А.Н. Веневцев, Н.Ю. Жбанова, С.А. Жбанов. ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ШТРИХОВ РЕКВИЗИТОВ ДОКУМЕНТОВ. Журнал «Вестник Липецкого государственного технического университета», N2(28), 2016. ISSN 2304 – 9235, С.35-41.