

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
ЭКСПЕРТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ВОРОНЕЖСКИЙ ЦЕНТР ЭКСПЕРТИЗЫ"

394036 г. Воронеж, ул. Орджоникидзе 10/12
www.vcek.ru

тел.(473) 290-31-46, 255-17-83(факс)
e-mail: www.VCE_VRN@mail.ru

Способы отбора проб красящего вещества в штрихах реквизитов для проведения исследований по установлению давности выполнения документов

Ситников Б.В., Веневцев А.Н.

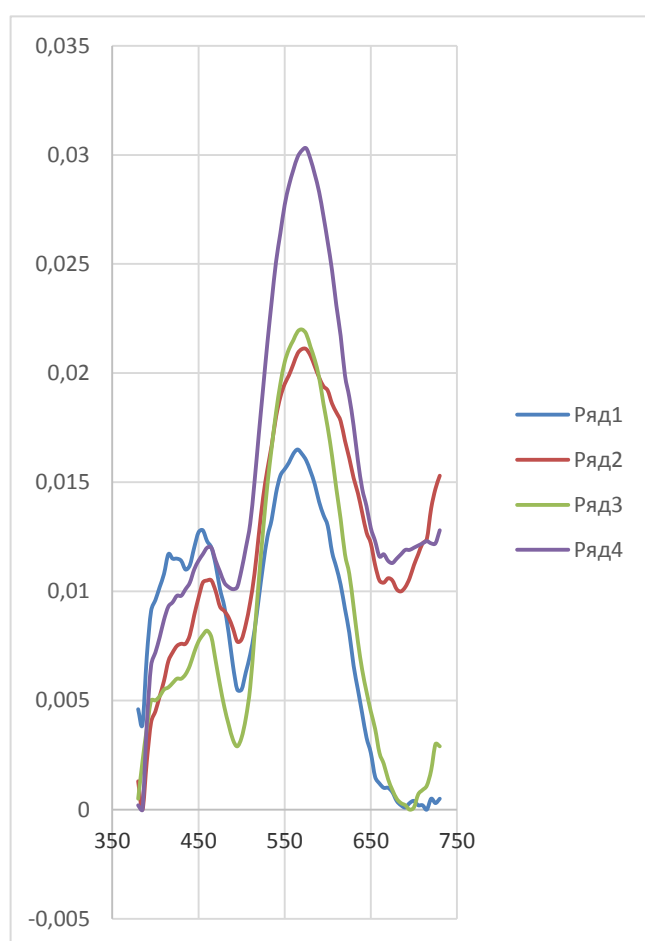
В рамках применения Методики возможны два способа пробоподготовки – путем производства вырезок из штрихов реквизитов и путем получения проб красящих веществ в штрихах методом «влажного копирования». Указанная в последнем случае техника получения экстрактов проб красящих веществ при условии достаточного экстрагирующего потенциала окрашенных штрихов, не влияет на точность и достоверность получения результатов (по сравнению с техникой производства вырезок из штрихов), поскольку способ получения экстракта с условием достаточной концентрации в данном случае не имеет принципиального значения, однако её применение позволяет обеспечить фактическую сохранность документа, близкую к его исходному виду.

Обоснование данному факту приводиться в научных публикациях, например, в статье: 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), а также в отчете по результатам научно-исследовательской работы «Исследование методики установления абсолютной давности выполнения реквизитов документов по динамике выцветания цветных штрихов» (от 30.09.2013г.), проведенной специалистами кафедры прикладной математики ФГБОУ ВПО «ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»: *«Кроме того, при достаточной степени экстракции красящих веществ реквизитов документов, пробы можно получить методом влажного копирования с использованием адсорбента, смоченного растворителем, подобранным для соответствующего типа красящего вещества экспериментально, с дальнейшей повторной экстракцией красящего вещества, имеющегося на адсорбенте, и последующим определением величин цветового различия с применением метода спектрофотометрии»* (С.12).

В целях более детального и наглядного подтверждения вышесказанного, был проведен эксперимент, в ходе которого из штрихов пасты шариковой ручки подготавливались пробы – в виде вырезок длиной по 10 мм в количестве двух штук, и в виде продуктов «влажного копирования» в количестве двух штук. При этом в качестве адсорбента использовались отрезки ацетата целлюлозы, смоченные метанолом, с применением подложки из нетканого материала; время контакта - 10 с. В результате получали оттиски фрагментов цветных штрихов длиной порядка по 10 мм. После чего производилось спектрофотометрирование метанольных экстрактов проб в диапазоне от 380 до 730 нм с использованием спектрофотометра СФ-2000 с шагом 5 нм с последующим получением спектров исследуемых проб красящих веществ (см. график 1).

График 1. Спектральные параметры экстрактов красящего вещества штрихов пасты шариковой ручки для вырезов и для продуктов влажного копирования

	λ , нм	D			
		вырезка штриха 10мм		влажное копирование	
	380	0,0046	0,0013	0,0005	0,0002
	385	0,0039	0	0,0022	0
	390	0,007	0,0022	0,0037	0,0039
	395	0,0091	0,004	0,005	0,0066
	400	0,0096	0,0045	0,005	0,0072
	405	0,0102	0,0052	0,0052	0,0079
	410	0,0108	0,0059	0,0055	0,0087
	415	0,0117	0,0068	0,0056	0,0093
	420	0,0115	0,0072	0,0058	0,0095
	425	0,0115	0,0075	0,006	0,0098
	430	0,0114	0,0076	0,006	0,0098
	435	0,011	0,0076	0,0062	0,0101
	440	0,0112	0,008	0,0066	0,0104
	445	0,012	0,0089	0,0072	0,011
	450	0,0127	0,0097	0,0077	0,0114
max	455	0,0128	0,0104	0,008	0,0117
	460	0,0123	0,0105	0,0082	0,012
	465	0,012	0,0105	0,0079	0,012
	470	0,0112	0,01	0,0068	0,0114
	475	0,0101	0,0093	0,0057	0,0109
	480	0,0093	0,0091	0,0047	0,0104
	485	0,0081	0,0088	0,0039	0,0102
min	490	0,0066	0,0083	0,0032	0,0101
	495	0,0055	0,0077	0,0029	0,0102
	500	0,0055	0,0078	0,0033	0,011
	505	0,0063	0,0085	0,0042	0,012
	510	0,0071	0,0095	0,0056	0,0131
	515	0,0082	0,0108	0,008	0,015
	520	0,0097	0,0126	0,0105	0,0172
	525	0,0112	0,0143	0,0128	0,0193
	530	0,0125	0,0156	0,0149	0,0214
	535	0,0133	0,0167	0,0166	0,0233
	540	0,0145	0,018	0,0182	0,0251
	545	0,0153	0,0189	0,0195	0,0264
	550	0,0156	0,0195	0,0205	0,0277
	555	0,0159	0,0199	0,0211	0,0286
	560	0,0163	0,0204	0,0215	0,0293
	565	0,0165	0,0209	0,0219	0,0299
max	570	0,0163	0,0211	0,022	0,0302
	575	0,016	0,0211	0,0218	0,0303
	580	0,0155	0,0208	0,0212	0,0298
	585	0,0149	0,0203	0,0206	0,0291
	590	0,0141	0,0198	0,0198	0,0283
	595	0,0135	0,0194	0,0186	0,0272
	600	0,013	0,0192	0,0175	0,026
	605	0,0118	0,0186	0,0162	0,0247
	610	0,0111	0,0182	0,0147	0,0231
	615	0,0103	0,0178	0,0133	0,0217
	620	0,0092	0,0169	0,0117	0,0199
	625	0,0081	0,0161	0,0108	0,0189
	630	0,0066	0,0152	0,0093	0,0176
	635	0,0055	0,0145	0,0077	0,016
	640	0,0044	0,0136	0,0064	0,0147
	645	0,0033	0,0127	0,0054	0,0139
	650	0,0026	0,0122	0,0045	0,0129
	655	0,0015	0,0112	0,0037	0,0123
	660	0,0012	0,0105	0,0026	0,0116
	665	0,001	0,0104	0,0021	0,0117
	670	0,001	0,0106	0,0014	0,0114
	675	0,0008	0,0105	0,0009	0,0113
	680	0,0004	0,0101	0,0005	0,0115
	685	0,0002	0,01	0,0003	0,0117
	690	1E-04	0,0102	0,0002	0,0119
	695	0,0003	0,0106	0	0,0119
	700	0,0004	0,0112	1E-04	0,012
	705	0,0002	0,0117	0,0007	0,0121
	710	0,0002	0,0122	0,0009	0,0122
	715	0	0,0124	0,0011	0,0123
	720	0,0005	0,0138	0,0018	0,0122
	725	0,0003	0,0147	0,003	0,0122
	730	0,0005	0,0153	0,0029	0,0128



Ряд №1,2 – вырезы штрихов; Ряд №3,4 – «влажное копирование»

Как видно из полученных спектрограмм, нормированных по спектральному минимуму, параметры экстрактов вырезов и экстрактов продуктов «влажного

копирования» штрихов сопоставимы между собой как по наличию спектральных максимумов и минимумов, так и по виду спектральной кривой. Различия в величинах оптической плотности в спектральных максимумах характерны как для проб, полученных в результате пробоподготовки путем вырезок, так и путем «влажного копирования», что объясняется невозможностью в результате пробоподготовки выделить одинаковую массу красящего вещества для исследования. Что, в свою очередь, не оказывает влияния на полученные данные о «возрасте» штрихов, поскольку при производстве расчетов оценивается цвет, который по хроматическим параметрам, никак не описывается массовыми характеристиками.

С целью доказательства того факта, что цветовые параметры используемой цветовой модели для штрихов красящих веществ реквизитов с целью проведения расчетов их возраста спектральными методами в целом не зависит как от длины вырезки, так и от способа отбора пробы красящего вещества (микровырезы или влажное копирование) при проведении экстракции, приводим экспериментальные данные на примере штрихов, нанесенных пастой шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета.

На этапе пробоподготовки производились вырезки из штрихов различной длины (0,5 см, 0,4 см, 0,3 см), а также проводилось влажное копирование штрихов красящего вещества при следующих условиях: в качестве адсорбента использовались отрезки ацетата целлюлозы, смоченные метанолом, с использованием подложки из нетканого материала; время контакта - 10 с. В результате получали оттиски красящего вещества штрихов длиной порядка по 10 мм; пробы отбирались в двух повторах).

Таблица №1. Данные величины значимого параметра, полученные с использованием в процессе пробоподготовки как вырезок, так и продуктов влажного копирования штрихов (на примере пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета).

<i>используемый алгоритм $Lg Ti (\Delta E^* \times L^*)$</i>					
<i>возраст</i>	<i>вырезки</i>			<i>влажное копирование</i>	
<i>штрихов, сут.</i>	<i>0,5 см</i>	<i>0,4 см</i>	<i>0,3 см</i>	<i>1,0 см</i>	<i>1,0 см</i>
<i>272,0</i>	<i>1,60635424</i>	<i>1,60786719</i>	<i>1,60551705</i>	<i>1,5985854</i>	<i>1,5987571</i>
<i>275,0</i>	<i>1,60051909</i>	<i>1,60252173</i>	<i>1,60135588</i>	<i>1,5960857</i>	<i>1,5951470</i>
<i>279,0</i>	<i>1,59918188</i>	<i>1,59911856</i>	<i>1,58996222</i>	<i>1,5880255</i>	<i>1,5947247</i>
<i>296,1</i>	<i>1,56889036</i>	<i>1,58042047</i>	<i>1,57977983</i>	<i>1,5741968</i>	<i>1,5720116</i>
<i>303,0</i>	<i>1,57066685</i>	<i>1,57463923</i>	<i>1,57354703</i>	<i>1,5697028</i>	<i>1,5666128</i>
<i>310,0</i>	<i>1,56557287</i>	<i>1,56899016</i>	<i>1,56503991</i>	<i>1,5514884</i>	<i>1,5619760</i>
<i>317,0</i>	<i>1,55950894</i>	<i>1,56256410</i>	<i>1,56015808</i>	<i>1,5572939</i>	<i>1,5580409</i>
<i>324,1</i>	<i>1,55809738</i>	<i>1,54808895</i>	<i>1,55398533</i>	<i>1,5527334</i>	<i>1,5486506</i>
<i>331,2</i>	<i>1,54775859</i>	<i>1,55112683</i>	<i>1,54900218</i>	<i>1,5440196</i>	<i>1,5418991</i>
<i>342,0</i>	<i>1,54332571</i>	<i>1,53959798</i>	<i>1,53992570</i>	<i>1,5362495</i>	<i>1,5333522</i>

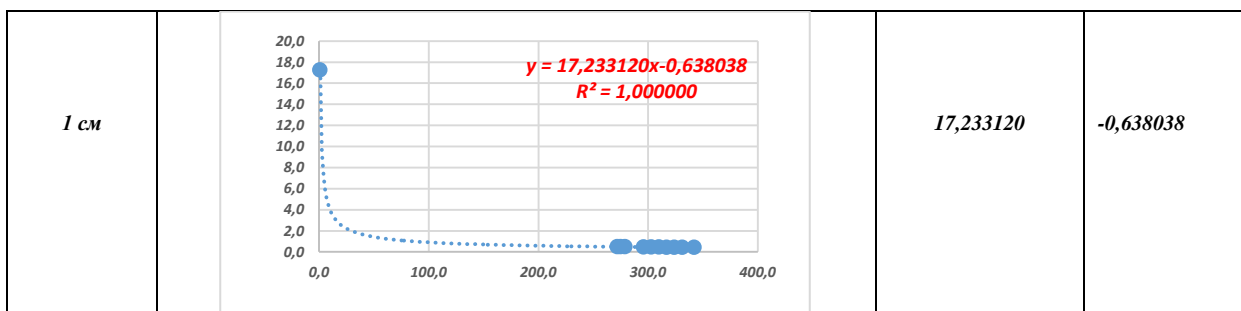
Далее на основании полученных данных строились зависимости изменения величины значимого параметра от времени для указанных проб.

Полученные данные подвергались математическому моделированию с использованием параметрического синтеза модели вида $y = Ax^{(1/b)} + C$ в MS Excel методом решения нелинейных задач ОПГ,

где: параметр /C/ - свободный член уравнения (т.е. параметр модели, который не умножают на переменную или ее производную). Справка по надстройке "Поиск решения" на сайте www.solver.com. Вследствие чего зависимости представлены с коэффициентом детерминации равном 1. Полученные данные представлены в таблице №2.

Таблица №2. Сравнение зависимостей изменения значимого параметра от времени по данным, полученным с использованием в пробоподготовке способов вырезок и влажного копирования штрихов пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета). Возраст исследуемых штрихов с 272 до 342 суток.

пробоподготовка с использованием вырезок штрихов различной длины (различная масса красящего вещества)			
Длина вырезки	Полученная графическая зависимость величины значимого параметра от времени	Коэффициенты уравнения полученной зависимости	
		A	b
0,5 см		17,722929	-0,655106
0,4 см		17,162779	-0,628747
0,3 см		16,734226	-0,641472
Пробоподготовка с использованием влажного копирования исследуемых объектов			
Длина аппликации		Коэффициенты уравнения полученной зависимости	
1 см		17,690693	-0,658612



Как видно из полученных графических зависимостей, длина вырезки или способ пробоподготовки, в целом не приводят к значимым изменениям коэффициентов А и В полученных уравнений зависимости изменения значимого параметра от времени, что доказывает возможность применения обоих способов отбора проб, а также возможность использования проб штрихов разной длины (массы красящего вещества).

Кроме того, следует отметить факт цветовой идентичности получаемых такими способами отбора проб. Для чего на цветовом локусе строились координаты цветности полученных проб и определялась доминирующая длина волны.

Как видно из полученных графиков, для вырезок штрихов длиной 0,5 см, 0,4 см, 0,3 см и полученных с использованием влажного копирования (в двух повторях), экстракты имеют одинаковую доминирующую длину волны – 460нм (т.е. инструментально они одного цвета).

При этом координаты цветности – это характеристика только экстрагируемой массы пробы, а не возраста. Поэтому они не отражают возрастную зависимость и не являются непосредственно значимыми факторами.

Данные о полученных величинах координат цветности в результате эксперимента представлены в таблице №2, а представленные на цветовом локусе на рисунках №1 и №2.

Таблица №3 Координаты цветности x'_{10} и y'_{10} проб, полученных способами вырезок штрихов и влажным копированием штрихов на примере штрихов пасты шариковой ручки EaStar ES 612 MC сине-фиолетового цвета; возраст штрихов с 272 до 342 суток.

длина вырезки						длина аппликации			
0,5 см		0,4 см		0,3 см		1,0 см		1,0 см	
x'_{10}	y'_{10}	x'_{10}	y'_{10}	x'_{10}	y'_{10}	x'_{10}	y'_{10}	x'_{10}	y'_{10}
0,24955	0,19899	0,24873	0,19757	0,25034	0,20050	0,25474	0,20879	0,25473	0,20890
0,25098	0,20006	0,25027	0,19908	0,25147	0,20215	0,25452	0,20702	0,25492	0,20797
0,25035	0,19977	0,24885	0,19905	0,25494	0,20604	0,25574	0,20678	0,25254	0,20501
0,25523	0,20577	0,25041	0,20129	0,25104	0,20238	0,25366	0,20739	0,25582	0,21131
0,25180	0,20212	0,25069	0,20083	0,25052	0,20202	0,25420	0,20732	0,25573	0,21011
0,25171	0,20086	0,24976	0,19935	0,25265	0,20311	0,25799	0,21095	0,25520	0,20799
0,25167	0,20130	0,25048	0,19928	0,25167	0,20265	0,25434	0,20690	0,25422	0,20686
0,24964	0,19929	0,25381	0,20370	0,25028	0,20178	0,25375	0,20633	0,25538	0,20831
0,25167	0,20103	0,25022	0,20052	0,25200	0,20281	0,25503	0,20788	0,25619	0,21078
0,24957	0,19943	0,25137	0,20204	0,25088	0,20263	0,25436	0,20785	0,25441	0,20888

Рисунок №1 Расположение координат цветности на цветовом локусе и определение доминирующей длины волны экстрактов проб, полученных способом вырезок из штрихов (по данным таблицы №3)

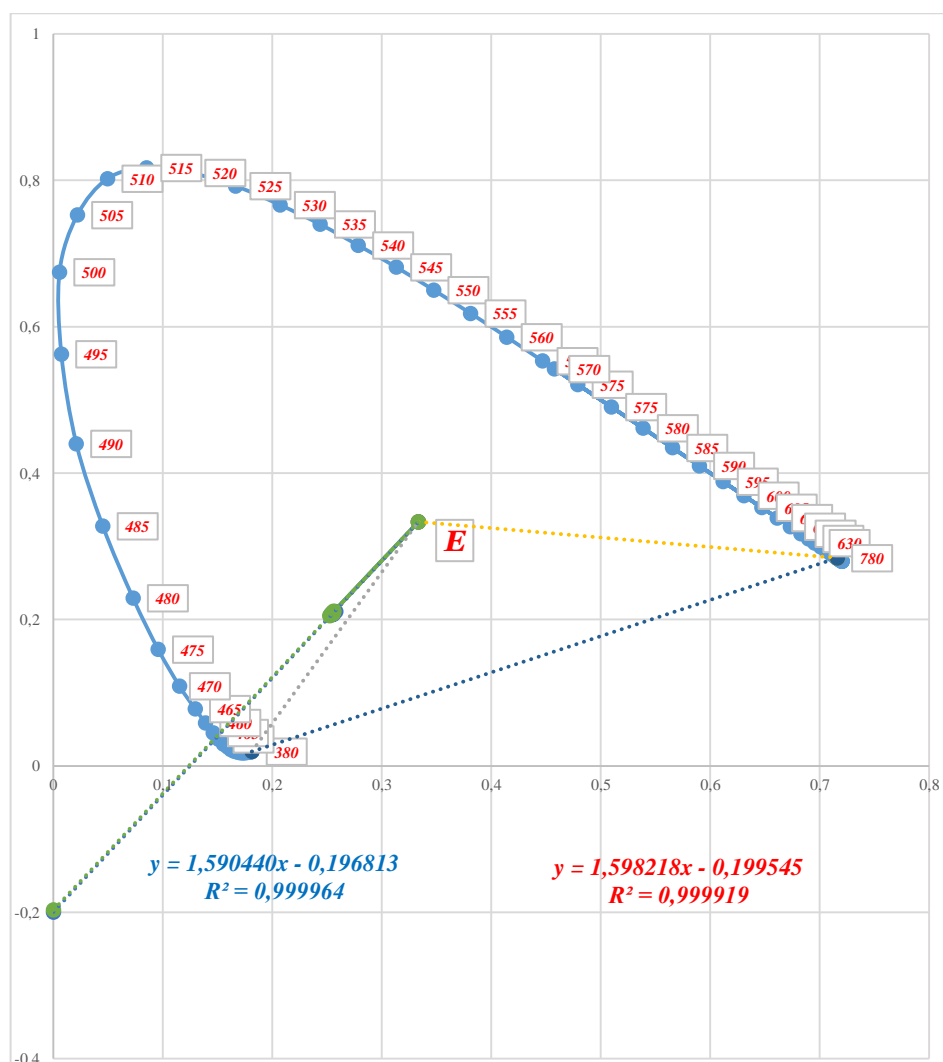


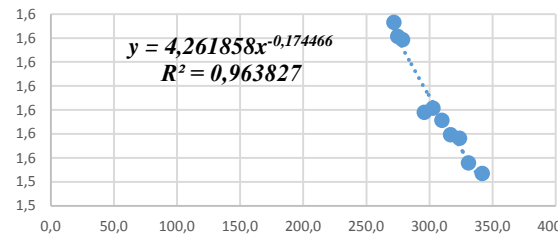
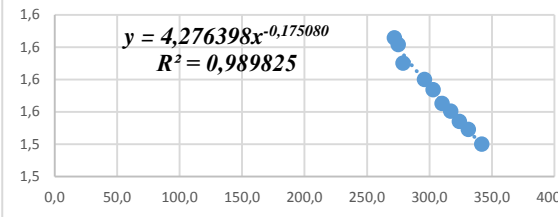
Рисунок №2 Расположение координат цветности на цветовом локусе и определение доминирующей длины волны экстрактов проб, полученных способом влажного копирования (по данным таблицы №3)

Аналогичные данные можно привести по исследованию таких материалов письма как чернила гелевой ручки, штемпельная краска, чернила ручки капиллярного типа, чернила ручки роллерного типа.

В частности, с учетом известного факта слабой растворимости гелевых чернил в органических растворителях, ниже приводим полученные данные для гелевой ручки Cello TOP gel синего цвета.

Таблица №4. Сравнение полученных зависимостей изменения значимого параметра от времени с использованием вырезок штрихов, и с использованием продуктов влажного копирования штрихов, на примере гелевой ручки Cello TOP gel синего цвета; возраст штрихов с 272 до 342 суток.

Пробоподготовка с использованием вырезок штрихов различной длины (различной массы красящего вещества)			
Длина вырезки	Полученная графическая зависимость величины значимого параметра от времени	Коэффициенты уравнения полученной зависимости	
		<i>A</i>	<i>b</i>

1 см		4,261858	-0,174466
Пробоподготовка с использованием влажного копирования исследуемых объектов			
Длина аппликации	Коэффициенты уравнения полученной зависимости		
1 см		4,193368	-0,172206

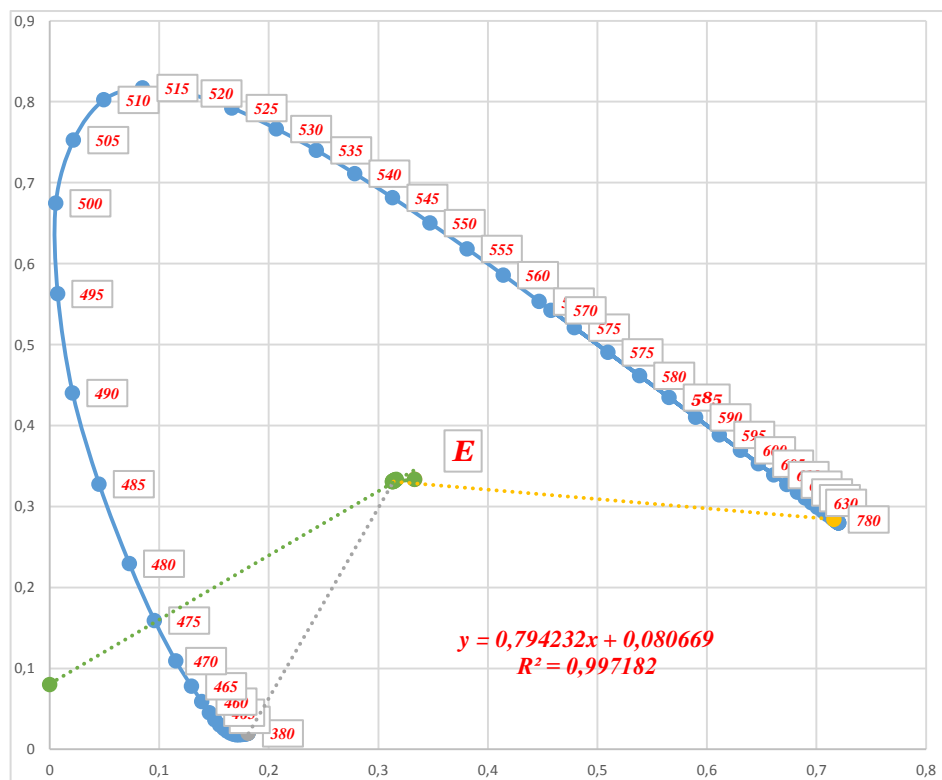


Рисунок №3 Расположение координат цветности на цветовом локусе и определение доминирующей длины волны экстрактов проб, полученных с использованием в пробоподготовке вырезок штригов гелевой ручки Cello TOP gel синего цвета.

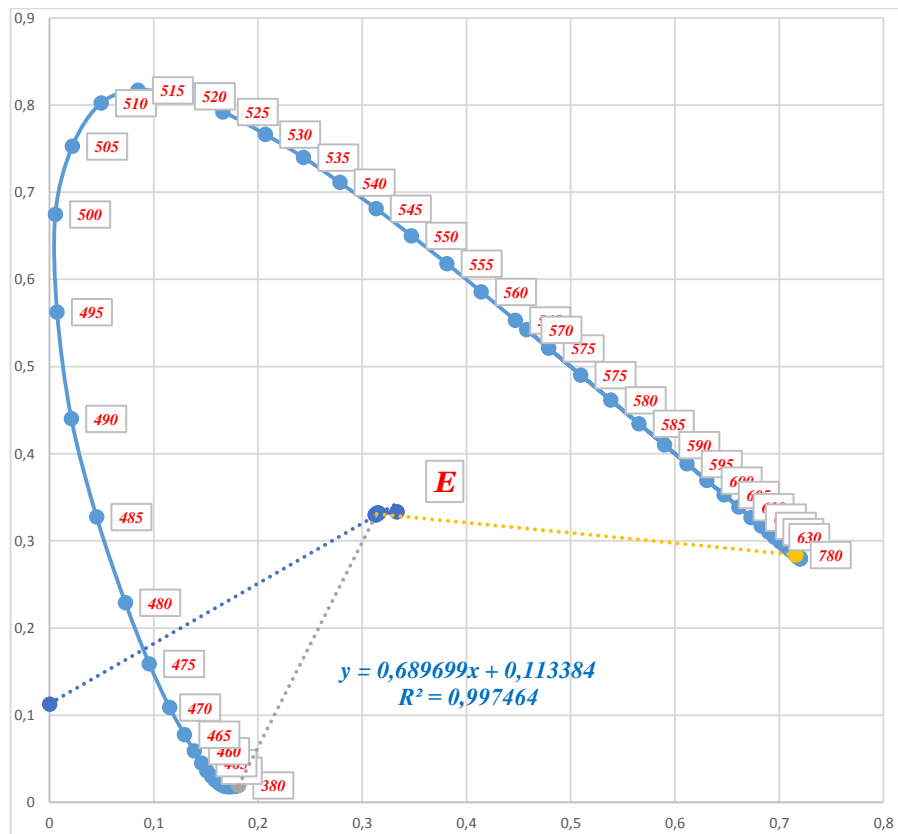


Рисунок №4 Расположение координат цветности на цветовом локусе и определение доминирующей длины волны экстрактов проб, полученных влажным копированием штрихов гелевой ручки Cello TOP gel синего цвета.

Представленные данные подтверждают цветовую идентичность исследуемых экстрактов красящего вещества штрихов, что выражается в совпадении в целом доминирующей длины волны, вне зависимости от способа отбора проб и параметрическое совпадение получаемых зависимостей (коэффициенты А и b) изменения значимого параметра от времени, отличающихся в пределах 1,5%. Факт незначительного смещения (до 1,5 нм) доминирующей длины волны при влажном копировании для штрихов гелевой ручки может быть объяснен батохромным эффектом в рамках теории оптической спектроскопии и электронной теории цветности органических соединений, что на полученные результаты по расчетам цветовых параметров экстрактов существенного влияния не оказывает.

Таким образом, цветовые характеристики цветовой модели $L^*a^*b^*$, получаемые путем спектрофотометрических измерений экстрактов проб, посредством которых строится зависимость изменения значимого параметра $Lg_{Ti}(\Delta EL)$ от времени, не зависят от длины вырезки или длины аппликации при влажном копировании. При пробоподготовке с применением влажного копирования существенным образом не изменяются цветовые характеристики исследуемых объектов по сравнению с пробами, полученными способом вырезок.