



УДК 543.422.3:686.862.5

## ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК СОВРЕМЕННЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

**Е.И. Шапошник**  
**И.Г. Евтушенко**

*Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет*

*e-mail: shaposhnik@bsu.edu.ru*

В работе методом спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра исследованы 22 образца синих, 9 черных и 10 красных паст шариковых ручек разных производителей Германии, Индии, Китая, России, Италии, Чехии, Турции, Японии, представленных на белгородском рынке. Показано, что системы растворителей на основе ацетонитрила и диметилформамида позволяют извлечь основные окрашенные компоненты пасты, изучить спектральные характеристики красящих веществ пасты. Показана пригодность использованного метода для проведения идентификационных и неидентификационных исследований паст шариковых ручек синего, красного и черного цветов, для выявления их классификационных и идентификационных различий.

Ключевые слова: паста шариковой ручки, экспертиза материалов письма, идентификация, спектрофотометрия, УФ-спектрофотометрия.

В последние годы количество выявленных преступлений, связанных с подделкой документов в России колеблется от 12 до 15 тысяч в год, в Федеральной миграционной службе и только в Москве за 2010 год выявлено более полутора тысяч преступлений. Довольно часто возникает необходимость в отождествлении определенного вида чернил, пасты, в установлении предприятия-изготовителя материала письма и времени изготовления. В зависимости от поставленных на экспертизу вопросов возможно ограничиваться, например, установлением рода (вида, марки) использованной пасты шариковой ручки в сравниваемых документах, а возможно и установление стержня конкретной шариковой ручки при наличии соответствующих баз по составу паст шариковых ручек в зависимости от производителей.

Одним из наиболее эффективных направлений при идентификационном исследовании материалов письма, в частности паст шариковых ручек является именно исследование их состава, так как совокупность компонентов, входящих в состав паст, является носителем информации о технологии их изготовления и производителе.

Развитие рынка и расширение ассортимента канцелярских товаров, многообразии поставляемых в Россию орудий письма, конкуренция накладывает определенный отпечаток на работу экспертов-криминалистов [1]. Подобная динамика заставляет задуматься о перспективах идентификационных и диагностических исследований материалов письма.

Паста для шариковых ручек представляет собой «концентрированную смесь красителей, высокомолекулярных смол, пластификаторов, а также высококипящих органических растворителей» [2]. Пасты для шариковых ручек выпускаются различных цветов, но для выполнения рукописных записей и подписей в различного рода документах, используются только три официально признанных цвета: черный, синий и фиолетовый. Остальные цвета, например, красный, зеленый при заполнении документов не используются.

По цвету пасты шариковых ручек классифицируются на девять групп [3]: пасты шариковых ручек синего цвета и близких синему оттенков, фиолетового, черного, серого, красного (и близких оттенков), зеленого, желтого, оранжевого и коричневого цветов.

Компонентный состав паст шариковых ручек российского производства разнообразен, так как не регламентируется современным законодательством. Более то-



го, он во многих случаях является коммерческой тайной, и всеобщей огласке не подлежит. Отсюда возникают сложности в идентификационных исследованиях из-за отсутствия справочных данных.

На сегодняшний день актуально проведение исследования паст шариковых ручек разных цветов современных производителей, что позволяет установить возможность применения ограниченного круга методов для получения полной характеристики исследуемых паст. Использование спектрофотометрии [4], тонкослойной хроматографии [5] и высоко-эффективной жидкостной хроматографии дает возможность изучить не только качественный состав исследуемых паст, но и установить количество каждого компонента в составе пасты, что дает определенный задел для базы данных и идентификационных исследований.

По мнению ученых, спектральные методы анализа отличаются точностью, информативностью, наглядностью, возможностью оперативного получения однозначных и наиболее достоверных результатов анализа [6]. Спектр поглощения экстракта пасты в видимой области является характеристикой состава красителей чернил. По положению и интенсивности полос поглощения в спектре можно установить природу и цвет красителей.

Среди спектральных методов анализа выделяют исследование паст шариковых ручек в ультрафиолетовых лучах. Использование данного метода позволяет определить присутствие люминесцирующих компонентов в материалах письма, и идентифицировать марку и страну производителя материала письма по существующей базе УФ-спектров.

### **Материалы и методы исследования**

Для проведения исследования были использованы 22 образца синих паст шариковых ручек, 9 черных, 10 красных разных фирм и стран производителей (Германия, Индия, Китай, Россия, Италия, Чехия, Турция, Япония), представленных на белгородском рынке.

Для целей идентификации надписей, определения времени записи и других проблем судебной химии важно знать сорбционную способность бумаги (целлюлозы с наполнителями) по отношению к компонентам чернил и возможность десорбции чернил подходящими растворителями. При исследовании свойств, необходимых для разработки надежных методов исследования материалов письма, были изучены в качестве растворителей диметилформамид, этанол, смеси вода – ацетонитрил, а также различные буферные растворы.

Спектрофотометрические исследования проводились на приборе СФ-56 (производство Россия) при длинах волн от 400 до 750 нм. Нативные растворы пасты шариковой ручки готовили с использованием 65% (об.) раствора ацетонитрила в воде.

Изучение паст шариковых ручек синего, черного и красного цветов в невидимой области спектра проводили также на приборе СФ-56 при длинах волн от 210 до 240 нм.

### **Результаты исследования и их обсуждение**

Нами выбраны критерии для установления различия паст шариковых ручек в зависимости от фирмы и страны производителя. Впервые изучен широкий ассортимент паст шариковых ручек, находящийся в продаже г. Белгорода и Белгородской области.

При исследовании паст шариковых ручек важным аспектом является выбор вариантов исследования, например, установление возможности растворимости паст в различных растворителях. При выборе растворителей для экстракции красящих веществ паст использовались различные составы. В качестве растворителей при исследовании образцов паст использованы дистиллированная вода, буферные растворы (рН = 2, рН=3, рН=4, рН=5), этанол и другие растворители, указанные в различных источниках. Наиболее подходящими оказались системы растворителей на основе



ацетонитрила и диметилформамида, так как они наиболее полно растворяют все компоненты паст и дают возможность исследовать состав паст в полном объеме. Эти системы растворителей позволяют извлечь основные окрашенные компоненты пасты, изучить спектральные характеристики красящих веществ пасты, провести разделение на индивидуальные вещества для установления качественного состава пасты.

Установив оптимальный состав растворителей для объектов исследования, необходимо изучить спектры поглощения полученных растворов паст шариковых ручек, которые позволят охарактеризовать компонентный состав паст шариковых ручек (ПШР). Для этого использовался метод спектрофотометрии в видимой области спектра.

Выбраны растворители для проведения спектрофотометрического исследования экстрактов паст шариковых ручек разных изготовителей, получены спектры поглощения с помощью спектрофотометра СФ-56 (производство Россия) в диапазоне от 400 до 750 нм.

При анализе результатов спектрофотометрического исследования в видимой области спектра записаны все спектры паст синего, черного и красного цветов в диапазоне от 300 нм до 650 нм.

В спектрах растворов образцов паст шариковых ручек синего цвета в системе на основе ацетонитрила значительных различий не обнаружено (рис. 1).

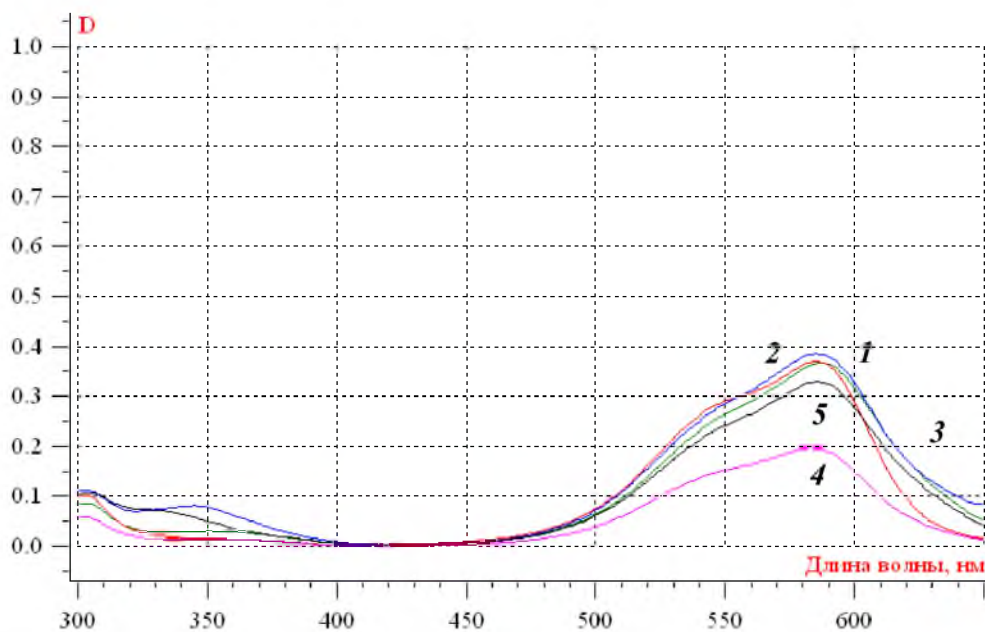


Рис. 1. Спектры паст шариковых ручек синего цвета  
1 - Cello Maxriter (Индия); 2 - Tukzar (Китай); 3 - Berkly (Россия); 4 - BIEFA (Китай);  
5 - Cello Pin Point (Германия)

Анализ спектральных кривых растворов образцов паст шариковых ручек красного цвета выявил значительные их различия, давая возможность использования спектров поглощения в качестве классификационного признака.

Установлено значительное различие образцов в видимой области спектра для экстрактов паст шариковых ручек красного цвета производства Индии (Cello Maxriter), Германии (STABILO o3o XF), Италии (Unix 2001 TC POINT) и Китая (BIEFA) при изучении на спектрофотометре СФ-56 в областях длин волн от 300 до 600 нм (рис. 2). Экстракт пасты производства Индии имеет 4 пика максимума, два из которых выражены слабо и один перегиб, значение длины волны в максимумах  $\lambda_{\max}=347$  нм, 458 нм и основной пик наблюдается при  $\lambda_{\max}=528$  нм. Сходную кар-



тину спектральной кривой имеет раствор образца STABILO озо XF производства Германии, в которой обнаруживаются аналогичные пики со смещением в коротковолновую область на 1 нм, но при этом перегиб более ярко выражен и отсутствует пик при 458 нм. Экстракт паст производства Италии значительно отличается по спектру, имеет всего лишь три пика максимума при  $\lambda_{max}=350$  нм, 520 нм и основной пик при  $\lambda_{max}=557$  нм. Наибольшие отличия выявлены у образца производства Китая (BIEFA), где обнаружен только один максимум поглощения. Значение длины волны ( $\lambda_{max}$ ) максимума для паст производства Китая составляет 541 нм.

Изучение паст шариковых ручек синего, черного и красного цветов в невидимой зоне спектра проводилось в нативном растворе на основе ацетонитрила (65% (об.) в воде) на приборе СФ-56 в УФ-лучах при длинах волн от 210 до 250 нм.

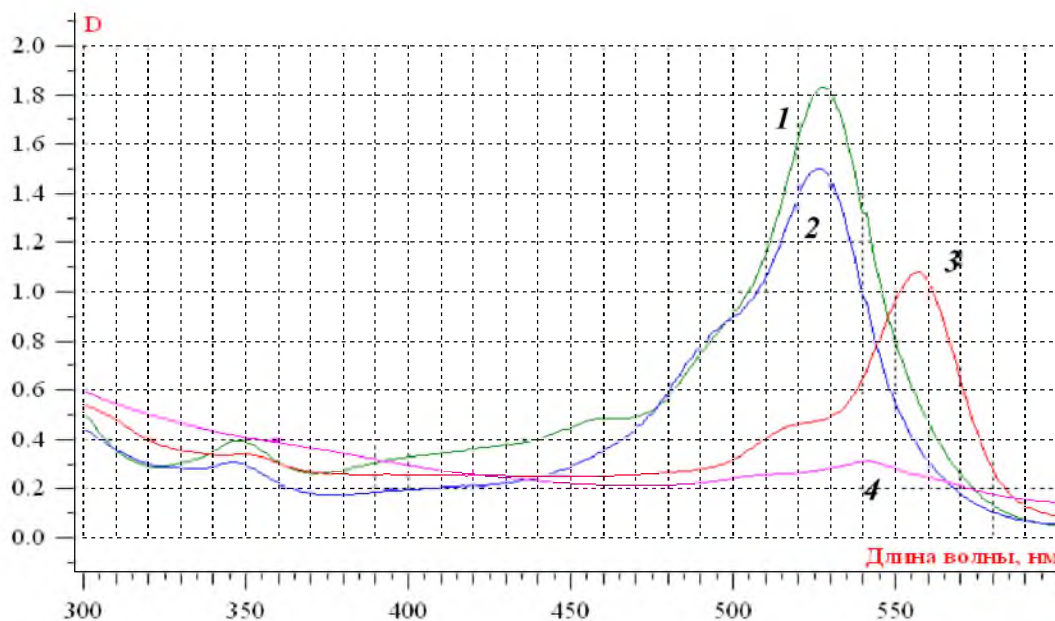


Рис. 2. Спектры паст шариковых ручек красного цвета:  
1 - Cello Maxriter (Индия); 2 - STABILO озо XF (Германия); 3 - Unix 2001 TC POINT;  
4 - BIEFA (Китай)

В результате исследования растворов паст шариковых ручек красного цвета девяти образцов в ультрафиолетовой зоне спектра (рис. 3, 4), их можно классифицировать на 3 группы в зависимости от значения длины волны в максимуме поглощения:

- 1 группа: Corvina (Италия) – 217 нм;
- 2 группа: Cello Maxriter (Индия), Erich Krause (Германия), Parm (США), Stabilo (Германия), Pensan (Турция) – 218 нм;
- 3 группа: Союз Беркли (Россия), Stabilo (Малазия), Китай (без фирмы).

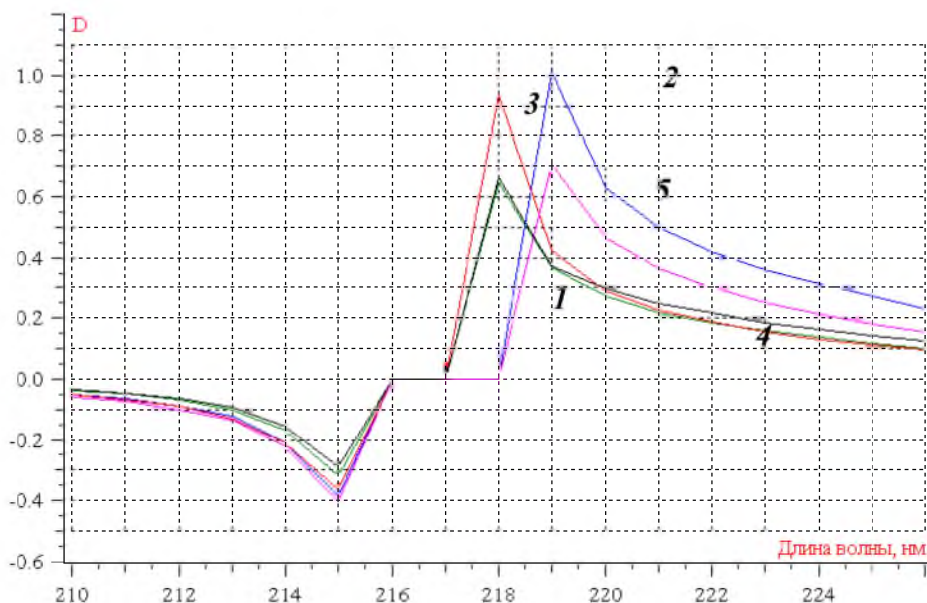


Рис. 3. Спектры растворов паст шариковых ручек красного цвета разных производителей в УФ области спектра:  
1 - Cello Maxriter (Индия); 2 - Союз Беркли (Россия); 3 - Erich Krause (Германия); 4 - Parm (США)

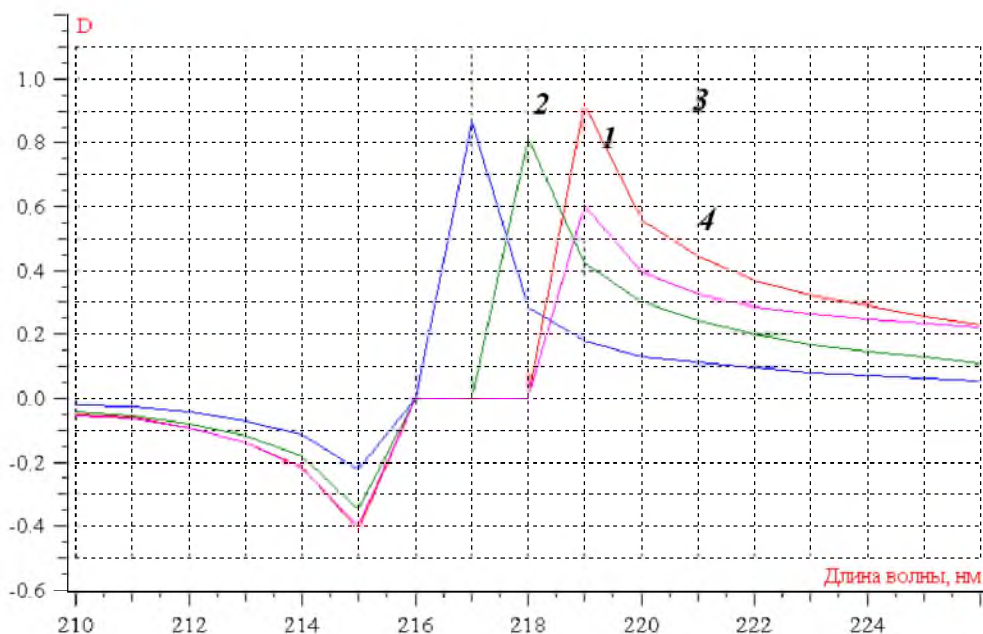


Рис. 4. Спектры растворов паст шариковых ручек красного цвета разных производителей в УФ области спектра:  
1 – Pensan (Турция); 2 - Corvina (Италия); 3 – Stabilo (Малазия); 4 - Китай (без фирмы)

Среди исследуемых образцов, отличающееся от всех значение длины волны при максимуме поглощения имеет только раствор пасты шариковой ручки фирмы Corvina (Италия), поэтому его можно идентифицировать среди представленных на исследование паст. Остальные пасты обладают только общими диагностическими признаками, которые позволяют классифицировать их на 2 группы. Определение конкретных веществ, которые люминесцируют при длинах волн 217, 218 и 219 нм, не представляется возможным из-за отсутствия стандартных образцов.

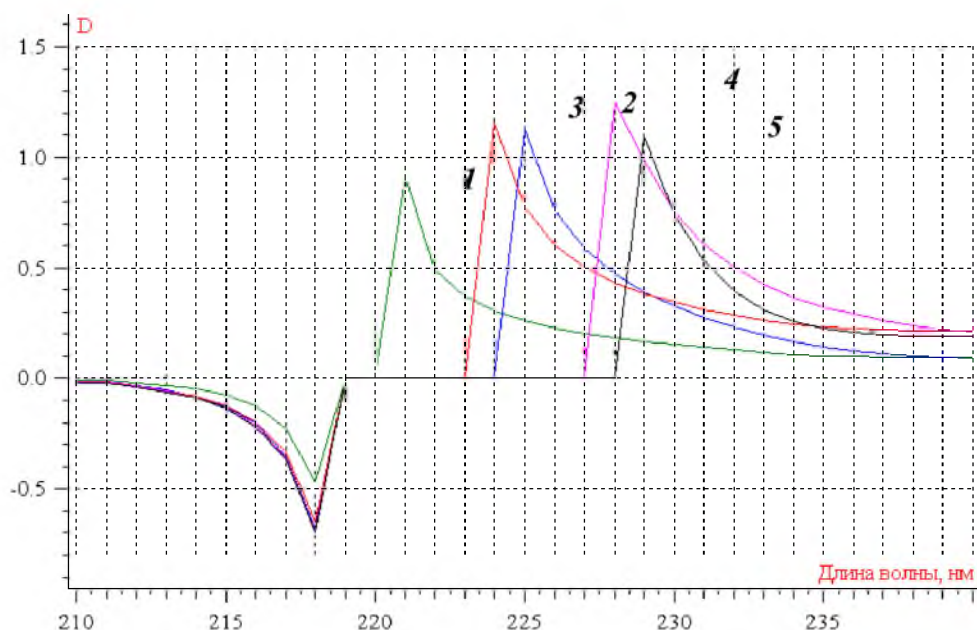


Рис. 5. Спектры растворов паст шариковых ручек черного цвета разных производителей в УФ области спектра:

1 - Pensan My Pen (Турция); 2 - Berkly Delta (Россия); 3 - Erich Krause Megapolis (Германия); 4 - Cello Maxriter (Индия); 5 - Corvina (Италия).

В результате исследования растворов паст шариковых ручек черного цвета девяти образцов в ультрафиолетовой (УФ) зоне спектра (рис.5,6), их можно классифицировать на 7 групп в зависимости от значения длины волны в максимуме поглощения:

- 1 группа: Pensan My Pen (Турция) – 221 нм;
- 2 группа: BOOM (Италия) – 222 нм;
- 3 группа: Stabilo (Германия) – 223 нм;
- 4 группа: Erich Krause Megapolis (Германия) – 224 нм;
- 5 группа: Berkly Delta (Россия) – 225 нм;
- 6 группа: Cello Maxriter (Индия), PILOT (Япония) – 228 нм;
- 7 группа: Corvina (Италия), KOON-I-NOOR (Чехия) – 229 нм.

Среди исследуемых образцов растворов паст черного цвета, пять образцов (Pensan My Pen (Турция), BOOM (Италия), Stabilo (Германия), Erich Krause Megapolis (Германия), Berkly Delta (Россия)) имеют отличное от остальных значение длины волны в максимуме поглощения, поэтому могут быть идентифицированы среди представленных на исследование паст. Пасты фирм Cello Maxriter (Индия), PILOT (Япония), Corvina (Италия), KOON-I-NOOR (Чехия) обладают только диагностическими признаками, поэтому возможность их идентификации среди представленного ряда образцов отсутствует. Определение конкретных веществ, которые люминесцируют при длинах волн 221-225, 228 и 229 нм, не представляется возможным из-за отсутствия стандартных образцов.

Исследование растворов паст шариковых ручек синего цвета в УФ-лучах не производилось, так как в их составе отсутствуют люминесцирующие вещества.

Таким образом, в результате исследования образцов паст шариковых ручек синего, черного и красного цветов в УФ зоне спектра, существует возможность идентификации 5 паст черного цвета из 9 образцов, 1 пасты красного цвета из 9 образцов при наличии стандартных образцов сравнения.

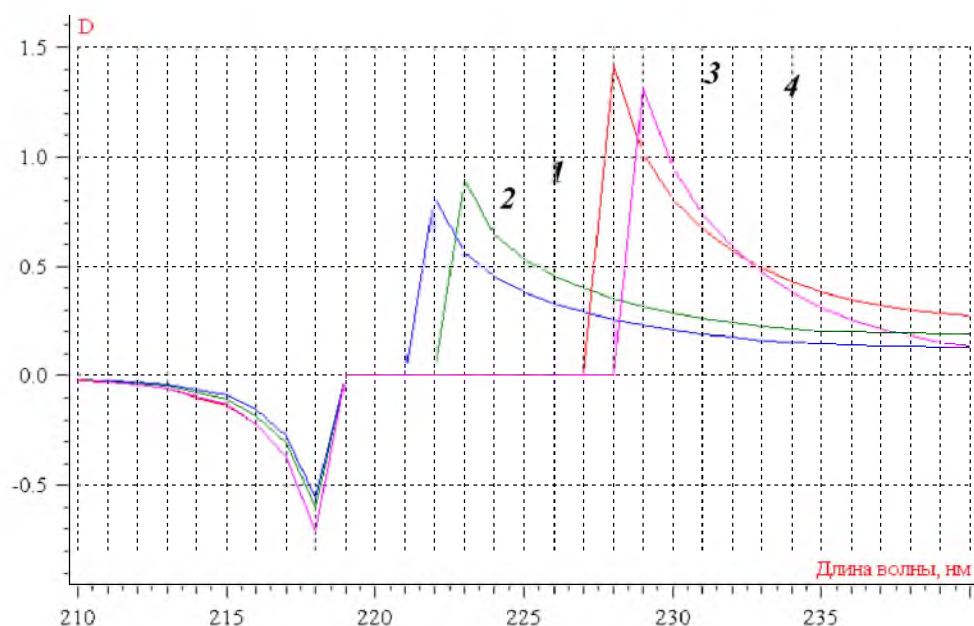


Рис. 6. Спектры растворов паст шариковых ручек черного цвета разных производителей в УФ области спектра:  
1 - Stabilo (Германия); 2 - BOOM (Италия); 3 - PILOT (Япония); 4 - KOOH-I-NOOR (Чехия).

Полученные в результате исследования спектры паст черного и красного цветов в УФ зоне спектра будут внесены в базу спектров паст шариковых ручек для дальнейшей диагностики и идентификации поступивших на исследование паст.

Исходя из вышесказанного, при проведении идентификационных и неидентификационных исследований паст шариковых ручек синего, красного и черного цветов возможно использование спектрофотометрического метода в видимой и ультрафиолетовой зоне спектра для выявления классификационных и идентификационных различий.

#### Список литературы

1. Агинский В.Н., Горшенин Ю.А., Корольков А.Г. и др. Справочные данные, используемые при криминалистических исследованиях материалов документов. - М.: ВНИИ МВД СССР, 1987. - 96 с.
2. Герасимов В.П. Отдельные вопросы исследования штрихов, выполненных шариковыми авторучками // Экспертная техника. - М.: ЦНИИСЭ, 1966. - № 16-17. - С.39-41.
3. Тросман Э.А., Онищенко А.А., Орехова М.В. и др. Криминалистическое исследование материалов письма в штрихах// Экспертная техника. -М.: ВНИИСЭ, 1993. - № 122. - С.12.
4. Круглов С.Н. Использование спектральных методов в криминалистическом исследовании материалов письма //Актуальные проблемы юридической науки и правоприменительной практики: сборник научных трудов. отв. ред. И.М. Машаров.- Киров: филиал НОУ ВПО «СПБивЭСЭП» в г. Кирове, 2006. - С.225-229.
5. Djavanshir Djozan, Tahmineh Baheri, Ghader Karimian, Masomeh Shahidi Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis// Forensic Science, 2008. - Int.179. - pp 199-205.
6. Лисиченко В.К. О совершенствовании криминалистических идентификационных исследований материалов письма // Проблемы правопедания. - М.: ВНИИСЭ, 1993. - № 38.- С.86-91.



## **POSSIBILITIES OF SPECTROPHOTOMETRY RESEARCH OF BALLPOINT PEN INKS OF MODERN MANUFACTURERS**

**E.I. Shaposhnik**  
**I.G. Evtushenko**

*Belgorod National Research  
University*

*e-mail: shaposhnik@bsu.edu.ru*

22 samples of blue, 9 of black, and 10 of red ballpoint pens inks of different manufacturers of Germany, India, China, Russia, Italy, Czechia, Turkey and Japan, presented on the Belgorod market, have been investigated by UV-VIS spectrophotometry. Solvent systems based upon acetonitrile and dimethylformamide were utilized for paint extraction to investigate their spectral properties. The method has been shown to be suitable for the inks classification and identification.

Keywords: inks of ballpoint pens, forensic methods, identification, spectrophotometry.