

DOI: 10.33994/kndise.2024.69.35  
УДК 343.982.327+543.424.2+547.97

### **Олег Олексійович Посільський**

*Кандидат хімічних наук, завідувач відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України*  
ORCID: 0009-0005-0293-4442, e-mail: vmr-lkd@ukr.net

### **Ганна Василівна Артамонова**

*Кандидатка хімічних наук, старша судова експертка відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України*  
ORCID: 0009-0009-7536-1154, e-mail: hanna1artamonova@gmail.com

### **Олена Сергіївна Малєй**

*Провідна судова експертка відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України*  
ORCID: 0009-0000-6149-7434, e-mail: olenomaliei@gmail.com

### **Анатолій Володимирович Клименко**

*Кандидат технічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України*  
ORCID: 0000-0001-9148-8221, e-mail: aklimenko@meta.ua

## **Використання методу раманівської спектроскопії для дослідження барвників та встановлення абсолютної давності реквізитів документів**

Стаття присвячена дослідженню неруйнівним методом раманівської спектроскопії барвників у штрихах реквізитів документів, їх диференціації та ідентифікації, а також встановленню абсолютної давності документів. Показано можливість використання методу раманівської спектроскопії для дослідження деградації барвників реквізитів у часі та встановлення на її основі давності виготовлення документів,

*виконаних пастами кулькових ручок, що містять у своєму складі триарилметанові барвники.*

**Ключові слова:** *раманівська спектроскопія; технічна експертиза документів; барвники; деградація барвників; паста кулькової ручки; абсолютна давність документів.*

---

---

**Постановка проблеми.** Незважаючи на зростаючу тенденцію переходу до цифрового спілкування у фінансових, правових відносинах та в особистому спілкуванні, все ще широко використовуються документи, виконані рукописно. При криміналістичному дослідженні матеріалів письма (особливо при встановленні підробки документів) поширеним завданням є визначення їх родової (групової) належності та встановлення давності виготовлення реквізитів документів.

Відомі в літературі методи дослідження компонентного складу та встановлення абсолютного віку реквізитів документів (в тому числі методи, впроваджені у судово-експертну практику України) традиційно ґрунтуються на дослідженні летких компонентів вирізаних штрихів реквізитів (або їх екстрактів) та екстракції барвників, тобто є руйнівними методами дослідження [1–3]. В той же час, в експертній практиці часто зустрічаються документи, в яких ініціатори проведення експертизи не надають дозволу на вирізання штрихів реквізитів документів, що унеможливує проведення досліджень щодо визначення їх родової (групової) належності та встановлення абсолютного віку документів. Тому, на сьогодні актуальним є проведення досліджень барвників реквізитів документів неруйнівними спектроскопічними методами.

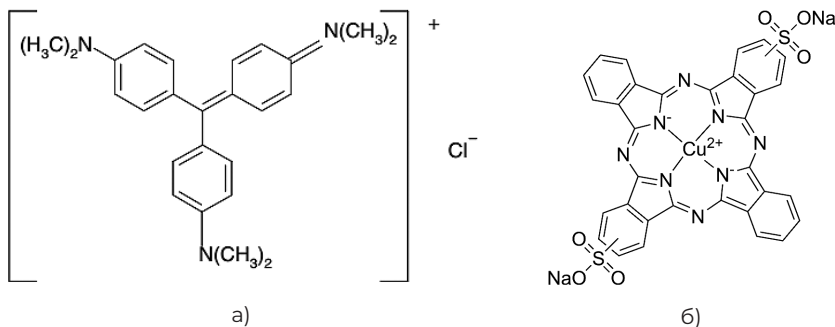
Технологічний розвиток та досягнення раманівської спектроскопії (спектроскопії комбінаційного розсіювання) обумовили широкий спектр практичного використання цього швидкого та неруйнівного методу, який може успішно використовуватись у судовій експертизі. Універсальність цього методу обумовлена високою роздільною здатністю, специфічністю, мінімальною пробопідготовкою, швидкістю дослідження та широким діапазоном застосування (барвники, фарби, чорнила, ліки, вибухові речовини, дорогоцінне каміння, ювелірні вироби, харчові продукти тощо) [4-7].

Використання методу раманівської спектроскопії при проведенні експертизи матеріалів документів дозволяє без пошкодження об'єктів дослідження одержати інформацію про склад барвників реквізитів документів (включаючи пігменти, які нерозчинні в органічних розчинниках і непридатні для проведення хроматографічних досліджень), а також дослідити деградацію барвників реквізитів у часі, на основі якої встановити давність виготовлення документів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Ринок кулькових ручок в Україні досить широкий і різноманітний. Сучасні пасти для ручок являють собою складні багатокомпонентні суміші, що складаються з різних інгредієнтів, більшість з яких є органічними сполуками — барвники (або

пігменти), розчинники, полімерні смоли, жирні кислоти, біоциди, поверхнево-активні речовини, інгібітори корозії, розріджувачі, емульгатори, буфери та багато інших добавок, які призначені для покращення характеристик (консистенції, в'язкості, полімеризації, висихання тощо) [2]. У складі паст кулькових ручок барвники складають до 50% від загального їх складу. Хімічний аналіз компонентів паст кулькових ручок може виявити необхідну для проведення експертизи інформацію, що, в свою чергу, дозволяє провести їх родову (групову) класифікацію, диференціацію, а також є одним з етапів дослідження для встановлення давності створення документів.

В експертній практиці останніх десятиріч більшість досліджень присвячені штрихам паст кулькових ручок синьо-фіолетового кольору, до складу яких входять два основні класи барвників: триарилметанові та фталоціанінові, або суміші на їх основі. На рис. 1 наведено формули представників катіонних триарилметанових барвників на прикладі кристалічного фіолетового (*CrystalViolet*) (1a) та аніонних фталоціанінових барвників на прикладі фталоціаніну міді (*SolventBlue 38* (*SB 38*)) (1б).



**Рис. 1.** Представники барвників триарилметанового ряду (*CrystalViolet*) та фталоціанінового ряду (*SB 38*)

Відомо, що більшість синіх, чорних і фіолетових паст кулькових ручок містять у своєму складі барвник кристалічний фіолетовий (до 80%) [2, 3, 6]. Триарилметанові барвники, наприклад, *CrystalViolet* (*CV*), широко використовуються у пастах кулькових ручок через їх низьку вартість і яскравий колір. Однак, слід відзначити, що цей клас барвників характеризується відносно низькою фотостабільністю (особливо з часом та під впливом світла). На швидкість розкладання та його шляхи також впливає кисень, вологість, температура, забруднення атмосфери (діоксид сірки та оксиди азоту), довжина хвилі падаючого світла, концентрація барвників, домішки тощо. Деградація зазвичай призводить до вицвітання кольору та впливає на структуру барвника.

Після нанесення на папір, кристалічний фіолетовий піддається деградації під дією УФ-випромінювання та кисню повітря, в результаті

чого відбувається процес *N*-диметилювання — заміна метильних груп, що приєднані до периферичних аміногруп, атомами водню [7—11].

При цьому можуть відбуватися кілька різних реакцій розкладання, основні з яких:

- *N*-деметилювання (послідовне заміщення метильних груп барвника атомами водню);
- фотоокислювальне розщеплення центрального *C*-фенільного зв'язку через синглетний кисень з утворенням бензофенонів і фенолів;
- фотовідновлення катіона барвника у збудженому стані до лейкобарвника шляхом додавання електрона до фотозбудженого виду або фотохімічне гідрування барвника.

Відомо, що під дією денного світла або штучного опромінення відбувається послідовне деметилювання метилового фіолетового, перетворюючи його на нижчі гомологи. Механізми деструкції триарилметанових барвників описано в багатьох роботах [8—11, 16]. Деградацію барвника можна зафіксувати за змінами у спектрах комбінаційного розсіювання: зміщення максимумів відповідних характеристичних піків (більше 10  $\text{cm}^{-1}$ ) та їх відносної інтенсивності (більше 5 %).

Оскільки чорнила та пасти кулькових ручок є складними сумішами, ідентифікація всіх компонентів реквізитів документів за допомогою раманівської спектроскопії досить складне завдання, однак дозволяє визначити за характеристичними смугами поглинання клас барвників чи пігментів, що входять до складу реквізитів документів. Проблема флуоресценції, що часто виникає при дослідженні деяких видів чорнил та паст кулькових ручок (особливо при дослідженні арилметанових барвників) гаситься при використанні поверхнево-посиленої раманівської спектроскопії (ППРС, англ. *SERS*). Слід також відзначити, що при інтерпретації характеристичних смуг речовин у спектрах рамановської спектроскопії слід враховувати умови експерименту (довжина хвилі збудження лазера, його потужність, використання *SERS* тощо).

У дослідженнях [11—16] на прикладі триарилметанових та фталоціанінових барвників показано, що при низькій довжині хвилі збудження лазера (514 нм) спостерігається низька абсорбція двох класів барвників і зафіксовано лише полоси триарилметанових барвників, при подальшому збільшенні довжині хвилі збудження лазера (685 нм) проявляються смуги обох класів барвників, а близько 700 нм — коливання фталоціанінових барвників. Наприклад, у роботі [14] при 633 нм інтенсивні смуги при 1617, 1377 та 1178  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до коливань *CV* (обумовлені коливаннями у циклах та  $\text{C}-\text{C}_{\text{центр}}-\text{C}$ ), а смуги при 1540, 1449 та 1338  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до коливань *SB 38* (переважно *C-N* коливання).

Спроби використання методу Раман-спектроскопії при встановленні часової залежності деградації барвників та давності виготовлення документів, висвітлено в роботах [8, 10, 16—18]. У роботі [10] при дослідженні синьо-фіолетових паст кулькових ручок методом Раман-спектроскопії барвники розділено на 3 типи: барвники триарилметанової

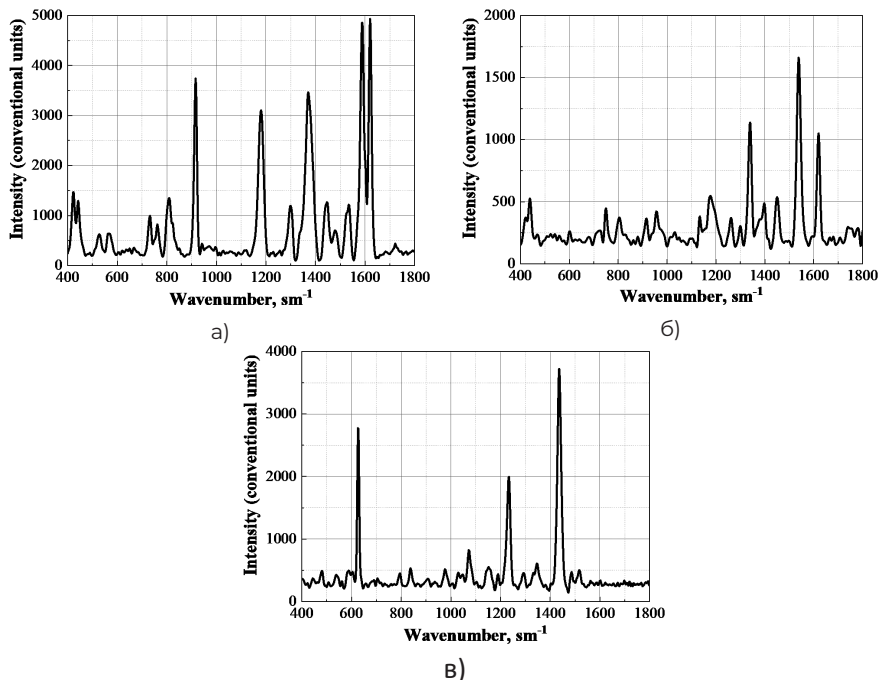
групи, фталоціанінові сині пігменти і спирторозчинні фталоціанінові сині барвники, змішані з триарилметановими барвниками. В цьому дослідженні показана можливість встановлення давності паст до 15 років, на основі коефіцієнту інтенсивності піків при заданих хвильових числах.

**Мета дослідження.** Висвітлити у статті дослідження барвників у штрихах реквізитів документів методом раманівської спектроскопії, підбір оптимальних умов, аналіз спектрів для виявлення часової залежності деградації барвників реквізитів документів за період 2019—2023 років для встановлення абсолютного віку документів.

**Викладення основного матеріалу.** В даній роботі раманівські спектри отримані на модульній системі дослідження слідчих доказів *ffTA (Foster&Freeman Ltd.)* на базі мікроскопу *Leica DM2700M* (об'єтивів 20×, 50×) та багато хвильового раманівського спектрометра *Foram X3*. Раманівські спектри записані на довжинах хвилі збудження лазера 532 нм, 638 нм, 785 нм. Дослідження часової залежності барвників у штрихах проводили на довжині хвилі збудження лазера 532 нм при малій потужності лазера (10 %) для уникнення відбілювання зразків та зниження інтенсивності спектрів. Спектри зразків знімали без попередньої прободготовки. Проведені дослідження показали відсутність помітного впливу паперового носія на типовий вигляд раманівського сигналу барвників.

В якості об'єктів дослідження використовували штрихи кулькових, гелевих та перових ручок синьо-фіолетового кольору, нанесені на білий офісний папір. Дослідження часової залежності проводили на колекції паст штрихів синьо-фіолетового кольору, виконаних за період 2019—2023 років. Попередньо штрихи паст кулькових ручок досліджено методом *UV-Vis*-спектроскопії для встановлення типу барвника [19]. Наявність флуоресценції триарилметанових барвників впливала на інтенсивність смуг у раманівських спектрах порівняно з фталоціаніновими барвниками.

Характеристичні смуги реквізитів у раманівських спектрах відрізняються при різних довжинах збудження лазера. Як приклад, на рисунку 2 наведено раманівські спектри кулькової ручки синьо-фіолетового кольору, яка містить у своєму складі суміш арилметанових та фталоціанінових барвників при різних довжинах збудження лазера: 532 нм, 638 нм, 785 нм. Так, при лазері 532 нм зафіксовані характеристичні смуги при 1620, 1588, 1534  $\text{cm}^{-1}$ , які пов'язані з коливанням бензеневих циклів, а смуги при 442, 422  $\text{cm}^{-1}$  — з коливаннями C–N–C зв'язків у триарилметанових сполуках [8, 10, 14, 16, 20]. При збільшенні довжини хвилі збудження лазера 638 нм в раманівських спектрах з'являються інтенсивні смуги, які характерні для фталоціанінових барвників (1538, 1450, 1340  $\text{cm}^{-1}$ ), що пов'язані переважно з коливанням зв'язку C–N фталоціаніну [13, 14, 16]. При лазері 785 нм спостерігається спектр, характерний для суміші барвників спирторозчинних фталоціанінів та триарилметанових сполук (фіксуються переважно смуги фталоціанінового барвника: 626, 1234, 1346, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ) [10].

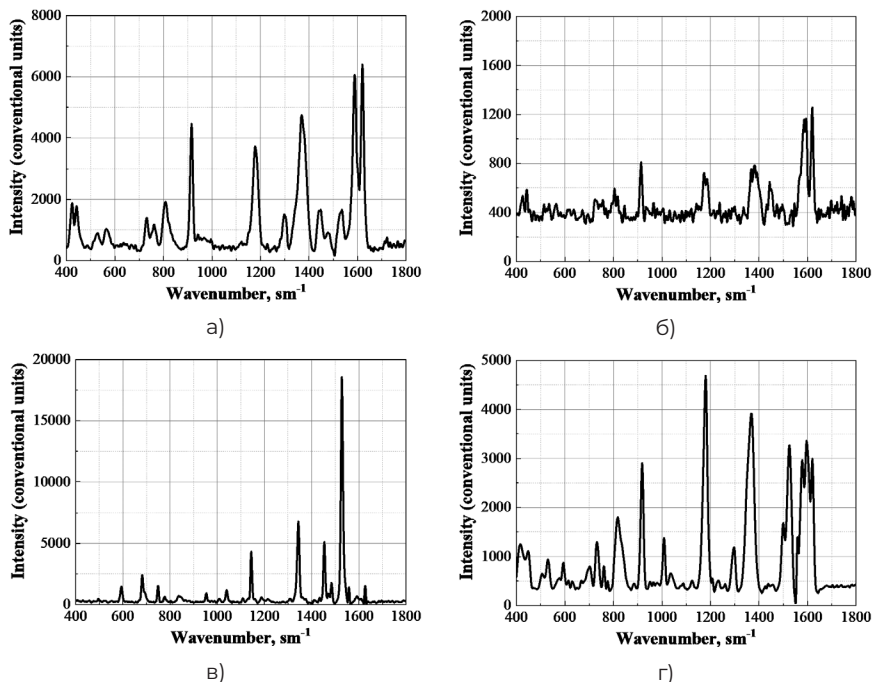


**Рис. 2.** Раманівський спектр штрихів кулькової ручки синьо-фіолетового кольору при різних довжинах збудження лазера: а) — 532 нм; б) — 638 нм; в) — 785 нм

Як видно з рис. 2, при низькій довжині хвилі збудження лазера (532 нм) зафіксовано лише полоси триарилметанових барвників, при подальшому збільшенні довжини хвилі збудження лазера (638 нм) проявляються смуги обох класів барвників, а близько 785 нм — коливання фталоціанінових барвників, що добре корелює з літературними даними [11—16].

Відомо [8, 14], що триарилметанові барвники швидше піддаються фотодеградації порівняно з фталоціаніновими, а інтенсивність забарвлення їх штрихів, нанесених на папір, згасає з часом і під дією світла. Це відображається у змінах в раманівських спектрах: смуги, що відповідають коливанням зв'язків С–С в ароматичних циклах та  $\nu_{\text{Феніл}} - N$  (1620, 1590 та 1377  $\text{cm}^{-1}$ ).

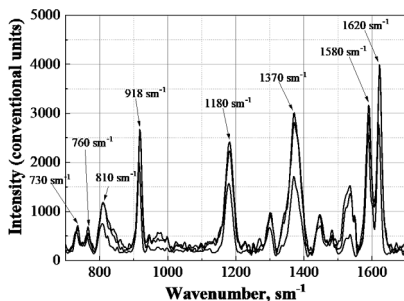
Враховуючи вищевказане, подальші дослідження барвників та їх часової залежності проведено для триарилметанових барвників при довжині збудження лазера 532 нм. На рисунку 3 наведено приклади раманівських спектрів різних реквізитів документів на довжині хвилі збудження лазера 532 нм.



**Рис. 3.** Раманівські спектри різних реквізитів документів

на довжині хвилі збудження лазера 532 нм: а — кулькова ручка з пастою на основі триарилметанових барвників; б — кулькова ручка з пастою на основі суміші фталоціанінових та триарилметанових барвників; в — гелева ручка; г — перова ручка з чорнилом на водній основі

Як видно з рис. 3, раманівські спектри реквізитів відрізняються за характеристичними піками та їх інтенсивністю. Досліджено часові залежності для штрихів чотирьох різних типів паст кулькових ручок синьо-фіолетового та чорного кольорів. На рисунку 4, як приклад, показані спектри штрихів синьо-фіолетової пасту кулькової ручки.



**Рис. 4.** Вибрані раманівські спектри штрихів пасту синьо-фіолетового кольору за період 2019—2023 років

Використання раманівської спектроскопії для визначення давності виготовлення документів апробовано при проведенні судово-технічної експертизи документів. Наприклад, методом раманівської спектроскопії показано, що досліджуваний документ, датований травнем 2017 року, та надані для порівняння зразки за період 2017-2020 років, виконані пастою кулькової ручки синьо-фіолетового кольору, що містить у складі триарилметановий барвник. Спектри комбінаційного розсіювання досліджуваного документа та наданих для порівняння зразків мали однакові характеристичні смуги (рис. 1). Для встановлення часової залежності деградації барвника вибрано піки, що відповідають коливанням зв'язку C–N, як найменш стійкого та схильного до руйнування у часі, який утворений зовнішнім атомом азоту та фенольним атомом вуглецю у внутрішніх кільцях, та внутрішнім вуглецевим зв'язком C–C, найстабільнішим у часі. Ступінь деградації паст визначали як відношення інтенсивності даних піків та вираховували часову залежність у зразках для порівняння. За результатами дослідження часової залежності встановлено абсолютну давність виконання записів у досліджуваному документі методом раманівської спектроскопії. Паралельно проведено визначення давності реквізитів за класичною методикою з використанням комплексу руйнівних методів: газова хроматографія і спектроскопія у видимій області спектру, що показало задовільну збіжність результатів двох методів дослідження.

**Висновки.** Отже, у статті доведена ефективність використання раманівської спектроскопії для дослідження барвників реквізитів документів, їх диференціації, визначення наявності тих чи інших барвних речовин у пасті, а при наявності часової залежності для барвників — встановлення давності виготовлення рукописних записів у документах. На основі дослідження штрихів у документах 2019—2023 років виявлено часову залежність деградації барвників за раманівськими спектрами, яку успішно використано для встановлення абсолютного віку реквізитів документів. У результаті проведених досліджень методом раманівської спектроскопії встановлено абсолютну давність штрихів паст кулькових ручок, що містять у своєму складі триарилметанові барвники, при наявності відповідних зразків для порівняння за кілька років. Отже, раманівська спектроскопія відкриває нові можливості при проведенні експертиз зі встановлення абсолютної давності документів без руйнування об'єктів дослідження.

#### **Перелік посилань**

1. Aginski, V. (1993). Some for New Ideas Dating Ballpoint Inks — A Feasibility Study. *J. Forensic Sci.* Vol. 38. No. 5. Pp. 1134—1150.
2. Brunelle, R. L., Crawford, K. R. (2003). *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink.* Charles C Thomas Publisher, LTD. 215 p.
3. Ezcurra, M., Gongora, J. M. G., Maguregui, I., Alonso, R. (2010). Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International.* Vol. 197. Pp. 1—20.

#### **References**

4. Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D. (2012). Chapter 1: Introduction. *Infrared and Raman spectroscopy in Forensic Science*. Wiley. Pp. 3—7.
5. LeRu, E.C., Blackie, E., Meyer, M., Etchegoin, P. G. (2007). Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 111. Pp. 1379—1380.
6. Claybourn, M., Ansell, M. (2000). Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and frauds. *Science&Justice*. Vol. 40. Pp. 261—271.
7. Buzzini, P., Suzuki, E. (2016) Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence. *J. Raman Spectrosc.* Vol. 47. Pp. 16—27.
8. Cesaratto, A., Lombardi, J. R., Leona, M. (2017). Tracking photo-degradation of triarylmethane dyes with surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* Vol. 48. Pp. 418—424.
9. Weyermann, C., Kirsch, D., Costa Vera, C., Spengler, B., Costa-Vera, C., Spengler, B. (2006). Photofading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* Vol. 17. Pp. 297—306.
10. Gorshkova, K. O., Tumkin, I. I., Myund, L. A. (2016). Tverjanovich, A. S., Mereshchenko, A. S., Panov, M.S., Kochemirovsky, V. A., The investigation of dye aging dynamics in writing inks using Raman spectroscopy. *Dyes and Pigments*. Vol. 131. Pp. 239—245.
11. Seifar, R. M., Verheul, J., Ariese, F., Brinkman, U., Gooijer, C. D. (2001). Applicability of surface-enhanced resonance Raman scattering for the direct discrimination of ballpoint pen inks. *The Analyst*. Vol. 126. Iss. 8. Pp. 1418—1422.
12. Yiwen, L., Che, X., Qiran, S., Xu, Y. (2011). Raman spectroscopy of Blue Ballpoint Pen Inks and Dyes Found in inks: Investigation of the Effects of Varying Laser Wavelength. in *Proceedings of the American Academy of Forensic Sciences annual Scientific Meeting*. Chicago. IL. February 21—26, 2011. Pp. 414—415.
13. Tackley, D. R., Dent, G., Smith, W. E. (2001). Phthalocyanines: structure and vibrations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 3. Pp. 1419—1426.
14. Zoleo, A., Rossi, C., Poggi, G., Rossi, M., Meneghetti, M., & Baglioni, P. (2020) Spotting aged dyes on paper with SERS. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 22 (41). Pp. 24070—24076.
15. Vančo, L., Kadlečiková, M., Breza, J., Michniak, P., Čeppan, M., Reháková, M., Butvinová, B. (2015). Differentiation of selected blue writing inks by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Papers*. Vol. 69. Iss. 4. Pp. 518—526.
16. Saviello, D., Trabace, M., Alyami, A., Mirabile, A., Baglioni, P., Giorgi, R., Iacopino, D. (2019). Raman Spectroscopy and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the Analysis of Blue and Black Writing Inks: Identification of Dye Content and Degradation Processes. *Frontiers in chemistry*. Vol. 8. Art. 727. Pp. 1—9.
17. Grechukha, N. M., Gorshkova, K. O., Panov, M. S., Tumkin, I. I., Kirillova, E. O., Lukiyanov, V. V., Kirillova, N. P., Kochemirovsky, V. A. (2017). Analysis of the aging processes of writing ink: Raman spectroscopy versus gas chromatography aspects. *Applied Sciences*. Vol. 7. Iss. 10. Art. 991. Pp. 1—14.
18. Gorshkova, K. O., Rossinskaya, E. R., Kirillova, N. P., Fogel, A. A., Kochemirovskaya, S. V., Kochemirovsky, V. A. (2020). Investigation of the new possibility of mathematical processing of Raman spectra for dating documents. *Science & Justice*. Vol. 60. Iss. 5. Pp. 451—465.

19. Posilskiy, O., Artamonova, H., Trunova, E. (2023). Identification of triarylmethane, phthalocyanine and xanthene in a mixture of dyes by electron absorption spectroscopy. *Ukr. Chem. J.* Vol. 89. Iss. 7. Pp. 26—39.
20. Vega Cañamares, M., Chenal, C., Birke, R. L., Lombardi, J.R. (2008). DFT, SERS, and Single-Molecule SERS of Crystal Violet. *J. Phys. Chem. C.* Vol. 112. Iss. 51. P. 20295—20300.

### **The use of raman spectroscopy for research dyes and determination the absolute age of documents**

*O. Posilskiy, H. Artamonova, O. Maliei, A. Klymenko*

Today, the transition from destructive to non-destructive research methods for research on the dyes of document details, including establishing the antiquity of document details, is an urgent problem. The article proposes a new non-destructive research method using Raman spectroscopy, which consists in assessing the degree of fading of ballpoint pen pastes due to the degradation of dyes. On the basis of such studies, time dependence was revealed, which was used to establish the absolute age of document details. Along with this, it was found that the Raman spectra of document details differ in terms of characteristic peaks and their intensity, which allows us to also use this method to establish the generic (group) affiliation of dyes. When interpreting the characteristic bands of substances in Raman spectra, one should take into account the conditions of the experiment (wavelength of laser excitation, its power, use of SERS, etc.). The practical advantages of using the Raman spectroscopy method are the preservation of the integrity of the research objects, the speed of the research, as well as the absence of sample preparation. The effectiveness of using the method was proven when conducting a forensic examination to establish the statute of limitations for document production. As a result of the conducted research, the Raman spectroscopy method showed a good convergence of results with traditional destructive research methods. Based on the study of strokes in documents for the period 2019-2023, the time dependence of dye degradation according to Raman spectra was revealed, which was successfully used to establish the absolute age of document details. As a result of the research carried out using the method of Raman spectroscopy, the absolute age of the strokes of the ballpoint pen pastes containing triarylmethane dyes in their composition was established in the presence of comparison samples for several years.

**Keywords:** Raman spectroscopy; technical examination of documents; dyes; degradation of dyes; ballpoint pen paste; absolute age of documents.

⇒ Посільський, О. О., Артамонова, Г. В., Малей, О. С., Клименко, А. В. (2024). Використання методу раманівської спектроскопії для дослідження барвників та встановлення абсолютної давності реквізитів документів. *Криміналістика і судова експертиза*. Вип. 69. С. 365—374. DOI: 10.33994/kndise.2024.69.35.