

УДК 343.983.4:[543.544.5+543.544.943.3]

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-161-176

А.Н. Васянин, М.О. Старчикова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ТСХ И ВЭЖХ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК

Описывается исследование состава синих чернил шариковых ручек и скорости фотодеструкции отдельных красителей, входящих в их состав, методами ТСХ и ВЭЖХ. Показано, что различие в скорости фотолиза отдельных красителей может быть использовано для определения давности нанесения штриха.

Ключевые слова: ТСХ; ВЭЖХ; триарилметановые красители; фталоциановые красители

A.N. Vasyanin, M.O. Starchikova

Perm State University, Perm, Russia

TLC AND HPLC STUDY OF PHOTOPHADING OF DYES IN THE BALLPOINT INKS

The composition and the rate of photodestruction of identified blue ball pen dyes were studied by TLC and HPLC methods. It was shown that the difference in the rates of photolysis of dyes can be used for determination of the age of the sign.

Keywords: TLC; HPLC; triarylmethane dyes; phthalocyanine dyes

Введение

Одной из задач криминалистической и судебной экспертизы документов является установление давности подписей, выполненных шариковой ручкой. После нанесения чернил на бумагу в процессе «старения» штриха содержание отдельных ее компонентов (красителей, растворителей, пластификаторов) меняется. Наиболее распространенные методики определения давности подписи основаны на изучении динамики испарения 2-феноксэтанола — растворителя, входящего в состав большинства паст шариковых ручек. Зависимость относительного содержания растворителя от времени нанесения чернил на бумагу описывается экспоненциальной функцией. На этом принципе, например, работает применяемая в России методика В.Н. Агинского [1].

Изменение содержания красителей в составе пасты в процессе старения штриха заметно визуально по изменению оттенка и его обесцвечиванию, однако методик установления давности, основанных на анализе содержания красителей, в литературе не обнаружено. Для предварительного анализа окрашенных компонентов пасты шариковой ручки используют метод тонкослойной хроматографии. Метод ТСХ характеризуется доступностью, низкой стоимостью, разнообразием вариантов пробоподготовки и состава элюента [2–5]. В криминалистике используют экспрессный ТСХ-скрининг, предложенный также Агинским [6], однако, метод не позволяет идентифицировать бесцветные компоненты чернил и различить чернила с одинаковым основным составом.

При исследовании состава чернил эффективное разделение и определение катионных и анионных, водо- и спирторастворимых краси-

телей возможно с помощью электрофореза [7]. Масс-спектрометрия [8] эффективна для изучения процессов, протекающих в чернилах со временем.

Надежным методом изучения компонентного состава чернил является высокоэффективная жидкостная хроматография. Данный метод был использован для проведения как для дифференциации [9–11], так и для анализа состава чернил [12] и изучения изменения его со временем [13].

Постепенное разрушение отдельных красителей триарилметановой группы в результате реакций окисления изучено достаточно хорошо [14–16]. Тем не менее, работ, посвященных исследованию возможности определения давности нанесения штриха пасты по изменению соотношения отдельных красителей чернил, в литературе обнаружено немного.

Колориметрический анализ спектров отражения следов чернил на твердом носителе, основанный на трихроматической теории цветового восприятия, позволяет провести дискриминацию анализ образцов [3], однако работ, в которых исследовалось бы изменение хроматических составляющих в процессе старения, в литературе не обнаружено.

Таким образом, цель данной работы — попытка найти взаимосвязь между изменением компонентного состава красителей пасты, оттенком штриха и давностью нанесения штриха на бумагу.

Экспериментальная часть

В качестве объектов анализа использовали 9 образцов синих паст различных производителей шариковых ручек (табл. 1). Методы исследования: спектрофотометрия, ТСХ, ВЭЖХ.

Таблица 1

Исследованные образцы паст шариковых ручек								
№	Марка	Страна	№	Марка	Страна	№	Марка	Страна
1	Berlingo	Россия	4	Block & Note	Китай	7	MAZARI	Германия
2	Block & Note	Китай	5	Hatber	Россия	8	Erich Krause R-301	Германия
3	STAMM	Россия	6	Erich Krause	Германия	9	Brauberg	Германия

Предварительная информация о компонентном составе чернил паст получена анализом спектров поглощения растворов. Каплю чернил массой 4–7 мг растворяли в 5 мл ДМФА, после чего аликвоту полученного раствора разводили дистиллированной водой до 25 мл. Объем аликвоты выбирали таким, чтобы оптическая плотность полученного раствора не превышала в максимуме 2 единиц. Итоговая концентрация растворов составила 43–112 мкг/мл. Растворы фотометрировали относительно водного раствора ДМФА. Для учета разбавления спектры нормировали на концентрацию раствора. Результаты представлены на рис. 1.

Спектры растворов чернил имеют 3 характерных максимума в зеленой и красной области, отвечающие поглощению различных групп красителей. Широкая и наиболее интенсивная полоса в зеленой части спектра при

580–600 нм, обнаруженная во всех образцах, соответствует распространенным красителям трифенилметановой группы. Узкий максимум при 670 нм в пяти образцах №№ 2, 4, 7, 8 и 9 — фталоцианинам. Фталоциановые красители отличаются низкой растворимостью и со временем выпадают из растворов, вызывая помутнение. Образцы №№ 2, 7 и 8 имеют высокое «плечо» – 550 нм, что может быть обусловлено наличием скрытого максимума. Интересно отметить, что оптические плотности нормированных спектров сильно отличаются в максимумах, что указывает на существенно разное содержание в пастах красителей. Наиболее примечателен образец № 5 с высоким содержанием как трифенилметановых, так и фталоциановых красителей и образец № 4, где фталоцианов не обнаружено, однако пик трифенилметановых красителей очень высок.

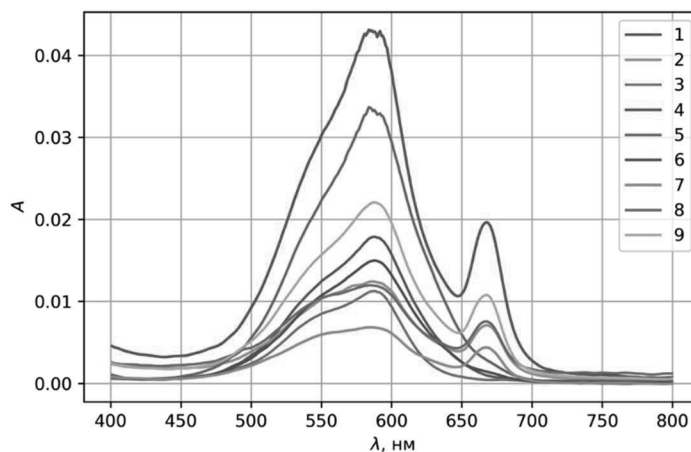


Рис. 1. Спектры поглощения растворов чернил. Оптическая плотность нормирована на концентрацию растворов в мкг/л

Для дальнейшей идентификации красителей в составе паст применили ТСХ. Образец пасты массой 5 ± 2 мг помещали в стеклянную хроматографическую виалу на 2 мл и при энергичном встряхивании растворяли в 1 мл метанола. 0,2 мкл полученного раствора хроматографическим шприцем наносили на стартовую линию хроматографической пластины ALUGRAM® SIL G/UV $5 \times 7,5$ см. Разделение проводили в течение 20 мин при комнатной температуре с использованием элюента состава этилацетат:изопропанол:вода:уксусная кислота (20:15:10:1). Пластины высушивали в вытяжном шкафу и определяли величину коэффициента подвижности R_f каждого из красителей. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2.

С помощью ТСХ удалось уточнить компонентный состав красителей, выявив в составе паст от 3 до 5 пигментов. В образцах паст №№2, 4, 7, 8 и 9 — в тех же, где на спектрах

обнаружен пик фталоциановых красителей — выявлена зона малоподвижного голубого пигмента, оставшегося вблизи стартовой линии. Оттенок пигмента и максимум поглощения 670 нм на спектре позволяет предположить, что это фталоцианин меди. В образцах №№ 2, 7 и 8 обнаружено пятно пигмента розового цвета с высокой подвижностью. Максимум поглощения 550 нм, выявленный на спектрах этих же образцов, вместе с розовым оттенком красителя указывают на флуоресцентный краситель родамин В. Зоны фиолетового, сиреневого, розового цвета и голубого (обнаружена на дорожках всех образцов, кроме № 3) на пластинах ТСХ (рис. 2) соответствуют трифенилметановым красителям, которые в дальнейшем окончательно идентифицировали с помощью спектров пиков ВЭЖХ (снизу вверх): кристаллвиолет, метилвиолет 2В и виктория голубой В.

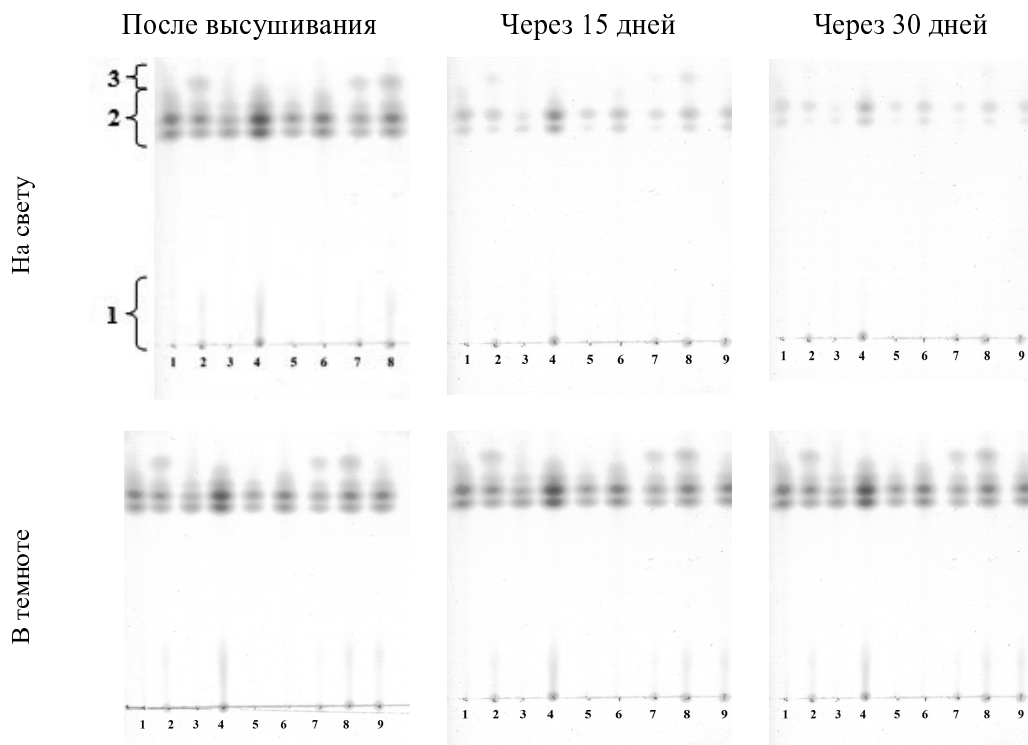


Рис. 2. ТСХ-пластины при хранении на свету и в темноте. Красители: 1 — фталоцианин меди (образцы №№2, 4, 7-9), 2 — трифенилметановые (снизу вверх: кристаллвиолет, метилвиолет 2В, виктория голубой В, тетраметилпарарозанилин), 3 — родамин В (образцы №№2, 7 и 8)

В дальнейшем пластины ТСХ с дорожками пигментов исследовали на стойкость красителей к свету. С этой целью одну из пластин вместе с образцами штрихов каждой из взятых для исследования шариковых ручек на листке белой офисной бумаги экспонировали при дневном свете в течение месяца. Вторую такую же пластину и образцы штрихов хранили для сравнения в темноте. Сканирование пластин и штрихов выполняли каждые несколько дней. Внешний вид обеих пластин представлен на рис. 2. Видно, что все группы красителей, за исключением фталоцианов, в течение 30 дней на свету обесцвечиваются практически полностью. В отсутствие света изменения также заметны.

Исследование методом ВЭЖХ проводили на хроматографе Agilent Infinity 1260 с диод-

но-матричным детектором на колонке Zorbax Eclipse XDS 250×4,6 мм в изократическом режиме при использовании элюента состава: 0,01 М ацетатный буфер с рН 4,6 (35 %) — ацетонитрил (65 %). Объем вводимой пробы – 10 мкл. Детектирование осуществляли, записывая сигнал на длине волны 560 нм и спектр в диапазоне 300–800 нм.

Идентификацию красителей и оптимизацию методики ВЭЖХ их разделения производили на растворах паст, использованных при спектрофотометрировании. Никакой дополнительной пробоподготовки, кроме микрофльтрации (Alltech 2395 4 mm, 0,45um, PTF), не производили. В указанных условиях трифенилметановые красители дают четкие, хорошо разделенные пики при общей продолжительности анализа 10 минут (рис. 3).

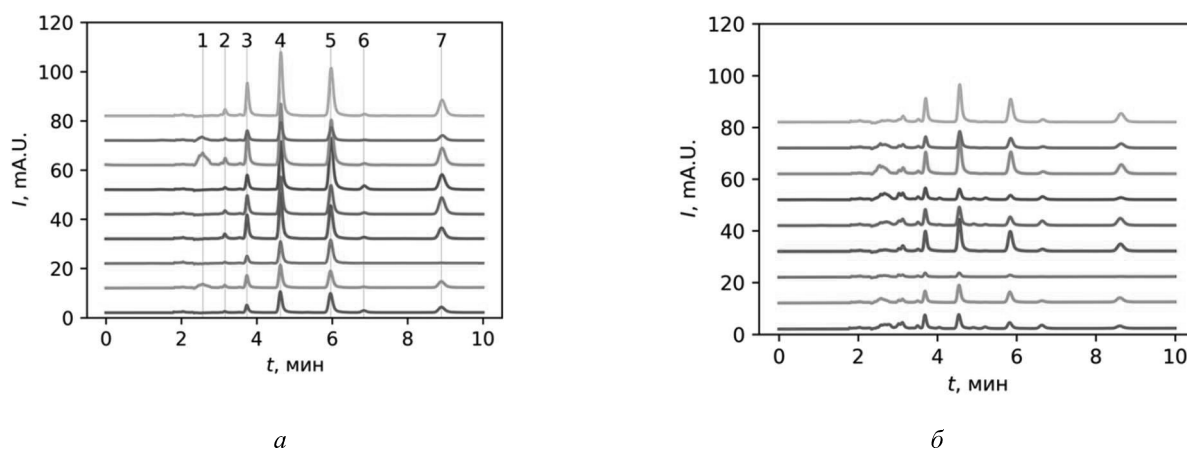


Рис. 3. Хроматограммы (560 нм) экстрактов штрихов паст 1-9 (снизу вверх) сразу после нанесения (а) и спустя 55 дней (б). Пики пигментов: 1 — RB, 2 — примесь CV, 3 — TMPRA, 4 — MV, 5 — CV, 6 — примесь VB, 7 — VB

Для исследования фотостойкости красителей штрихи паст наносили на белую бумагу для офисной техники Комус Документ Standart (A4, 80 г/м²) и, после выдерживания на свету, анализировали следующим образом: вырезали по периметру штриха полоску длиной 2 см, помещали в хроматографическую виалу и экстрагировали компоненты пасты четырьмя пор-

циями по 50 мкл концентрированной уксусной кислоты. Собранный экстракт фильтровали и помещали в микровиалу для хроматографирования по описанной выше методике. Идентификацию красителей производили сравнением формы спектров и максимумов поглощения в вершинах хроматографических пиков в видимой области с литературными данными.

Идентифицированные в образцах красители

Краситель	λ_{\max} , нм	R_f	Образец									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Родамин В RB	550	0,85	-	Т,В	-	-	-	-	-	Т,В	Т,В	-
Тетраметилпарарозанилин (TMPRA)	574	0,78	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В
Метилвиолет 2В (MV)	582	0,74	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В
Кристаллвиолет (CV)	590	0,69	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В
Примесь CV	568	-	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В
Примесь VB	602	0,70	В	В	-	В	В	В	В	В	В	В
Виктория голубой В (VB)	618	0,76	Т,В	Т,В	-	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В	Т,В
Фталоцианин меди	670	0	-	Т	-	Т	-	-	-	Т	Т	Т

Примечание: Т — обнаружен с помощью ТСХ, В — обнаружен с помощью ВЭЖХ

Результаты и обсуждение

Идентификация красителей

Идентификацию основных красителей в составе паст производили сопоставлением данных спектрофотометрии, ТСХ (оттенок пятен)

и ВЭЖХ (по спектрам поглощения пиков в видимой области, полученных с помощью диодно-матричного детектора, рис. 4). Результаты всех трех методов хорошо согласуются друг с другом.

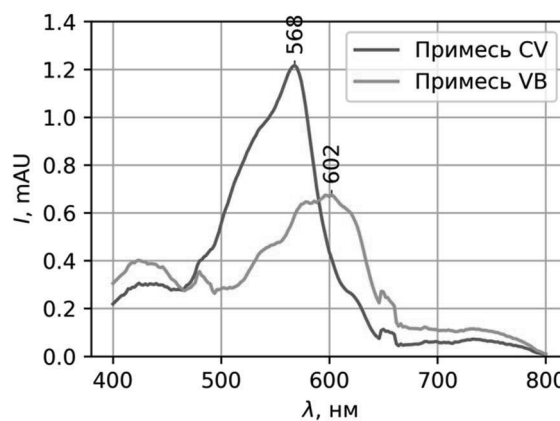
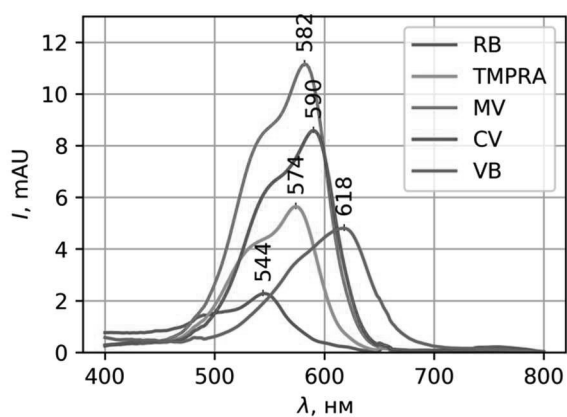


Рис. 4. Спектры поглощения основных красителей паст (а) и окрашенных примесей (б)

Все обнаруженные и идентифицированные в составе паст красители приведены в табл. 2, их структуры представлены на рис. 5. Наиболее распространенной группой, входящей в

состав всех девяти паст, оказались трифенилметановые пигменты (рис 5 а,б).

Фталоцианин меди обнаружен в составе пяти исследованных паст. Этот пигмент практи-

чески нерастворим в подвижной фазе, поэтому его определение методом ВЭЖХ невозможно.

Родамин В, из-за размытой формы пика, выходящего очень рано, не сразу был замечен на хроматограммах ВЭЖХ. В указанных условиях элюирования количественное определение родамина В невозможно.

Мелкие пики на хроматограммах ВЭЖХ (№ 2 и № 6, рис. 3) образцов относятся, вероятно, к примесям красителей в составе паст. Пик № 6 обнаружен только на хроматограммах образ-

цов, где также найден краситель виктория голубой В. Спектр поглощения пигмента пика № 6 (рис. 4 б) сходен со спектром виктории голубого В и, вероятно, это может быть побочный продукт его синтеза. Аналогично пик № 2, обнаруженный на всех хроматограммах, имеет форму спектра и максимум поглощения близкие (рис. 4 б) к трифенилметановым красителям, и, вероятно, пигмент пика № 2 относится к побочным продуктам трифенилметанового ряда красителей.

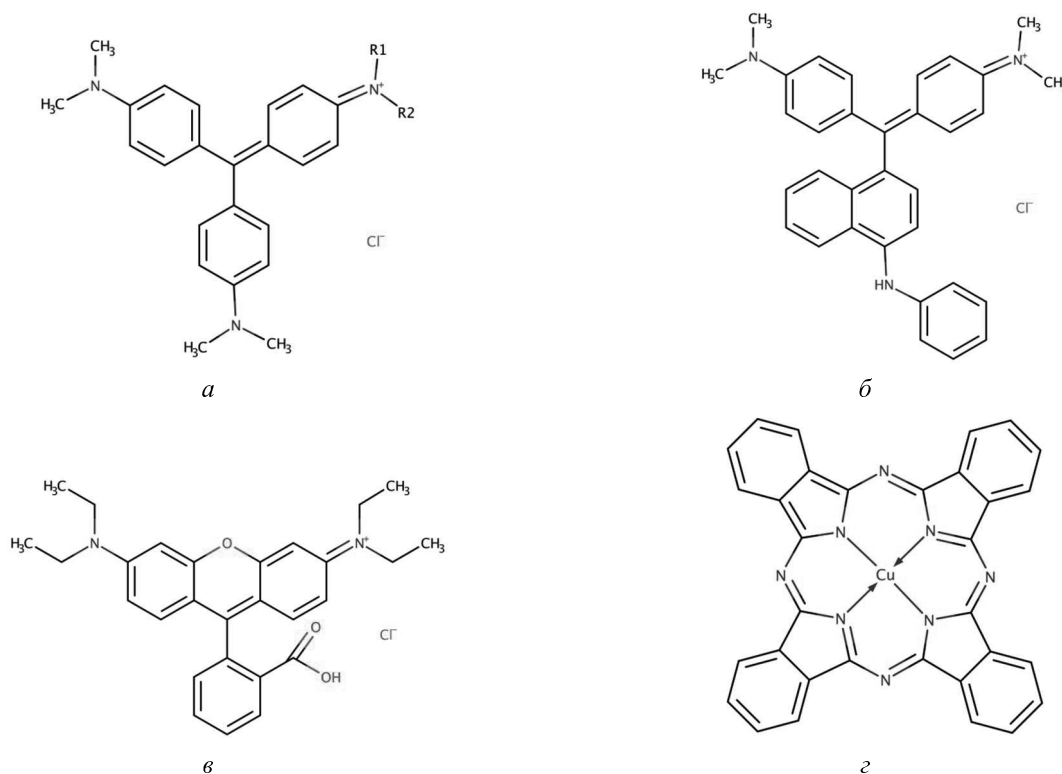


Рис. 5. Идентифицированные в составе паст красители:

а — трифенилметановой группы (тетраметилпарарозанилин (R1=R2=H), метилвиолет 2В (R1=H, R2=CH₃), кристаллвиолет (R1=R2=CH₃)), б — виктория голубой В, в — родамин В и з — фталоцианин меди

Изучение фотодеструкции красителей методом ВЭЖХ

Исходя из большей распространенности трифенилметановых красителей в составе паст исследование скорости фотодеградациии решили проводить на этой группе пигментов.

На рис. 5 показано относительное содержание идентифицированных трифенилметановых красителей в составе паст. Кроме основных компонентов красителей в таблице приведено содержание обнаруженной в составе паст примеси красителя виктория голубого.

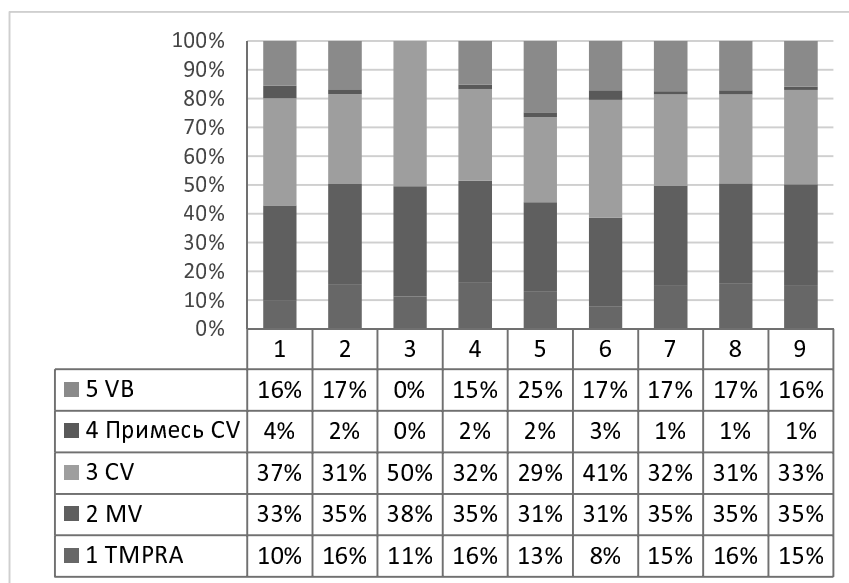


Рис. 5. Относительное содержание красителей трифенилметановой группы в исследованных образцах паст по данным ВЭЖХ

Как видно на рис. 3, выцветание штриха при экспонировании на дневном свете хорошо фиксируется на хроматограммах. Согласно литературным данным [14–16] разрушение трифенилметановых красителей протекает под действием кислорода. Начальная стадия этого процесса сопровождается деметилированием аминогрупп (рис. 5 а) и приводит к образованию окрашенных соединений, подобных тетраметилпарарозанилину, однако обладающих еще меньшим удерживанием на неподвижной фазе колонки. На хроматограммах начальные продукты окисления выходят в виде размытых пиков в интервале 2,5–3 минут.

Площадь пиков отдельных красителей, однако, зависит не только от остаточного их количества в пасте, но и от количества пасты, которое удалось экстрагировать в растворитель. Надежной воспроизводимости последней операции достичь сложно, даже если зафикси-

ровать длину штриха: штрих пасты в разных точках имеет разную ширину и толщину. Компонент пасты, содержание которого не менялось бы со временем и который можно было бы экстрагировать из штриха и измерить его концентрацию любым доступным методом, можно было бы использовать для нормировки всех значений, полученных ВЭЖХ. Однако такой компонент подобрать в составе паст не удалось. В связи с чем в работе мы попытались зафиксировать *относительные* концентрации красителей, каждый из которых, вероятно, разлагается со своей скоростью. Для этого брали красители из двух групп: отношение площади пика тетраметилпарарозанилина к сумме площадей кристаллвиолета и метилвиолета 2В (первая группа красителей) и отношение площади примеси виктория голубого В (пик № 6 на рис. 3) к площади пика виктория голубого В (вторая группа).

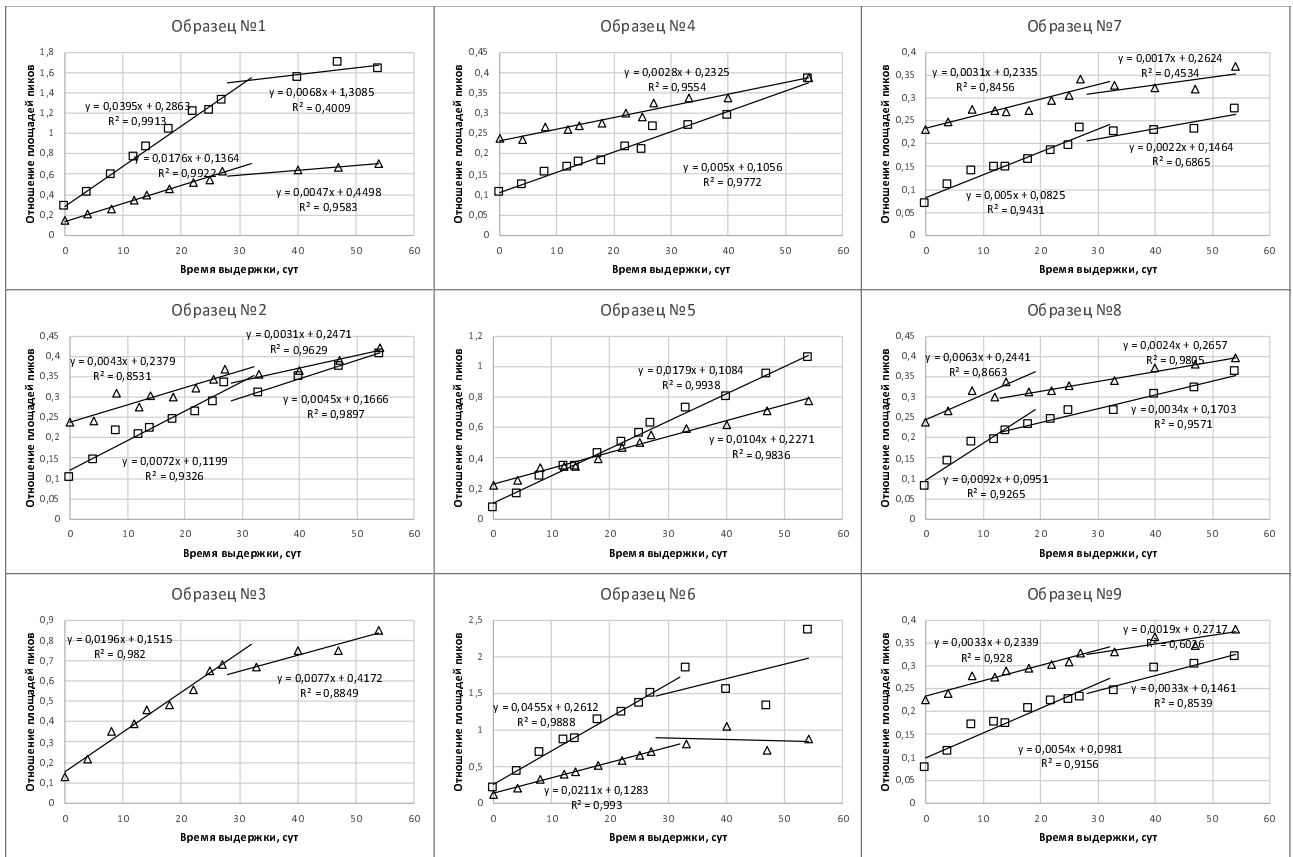


Рис. 6. Изменение относительных концентраций красителей при хранении штриха на свету: отношение площади пика побочного продукта VB к площади пика VB (□) и отношение площади пика TMPRA к сумме площадей MV и CV (△)

Результаты эксперимента показаны на рис. 6. На графиках хорошо видно, что для всех исследованных образцов на начальном этапе старения оба отношения линейно зависят от времени. Для двух образцов (№ 4 и № 5) линейный этап не завершился в течение исследованного интервала времени, для семи оставшихся — на графиках фиксируется излом, после которого зависимости становятся более пологими. В шести из этих образцов излом происходит приблизительно через 30 дней от начала эксперимента, в образце № 7 — через две недели.

На рис. 7 показано, как изменяются оба отношения для всех исследованных образцов за

все время эксперимента. По мере выцветания красителей оба отношения растут, поэтому начальные точки всех образцов смещаются по диаграмме вправо и вверх.

Изменение оттенка штриха

Обесцвечивание штриха паст при хранении на дневном свете визуально становится заметным спустя несколько дней. Красители, входящие в его состав, разрушаются с разной скоростью, среди продуктов их распада на начальном этапе образуются окрашенные соединения, поэтому, помимо обесцвечивания, штрих при хранении изменяет свой цвет.

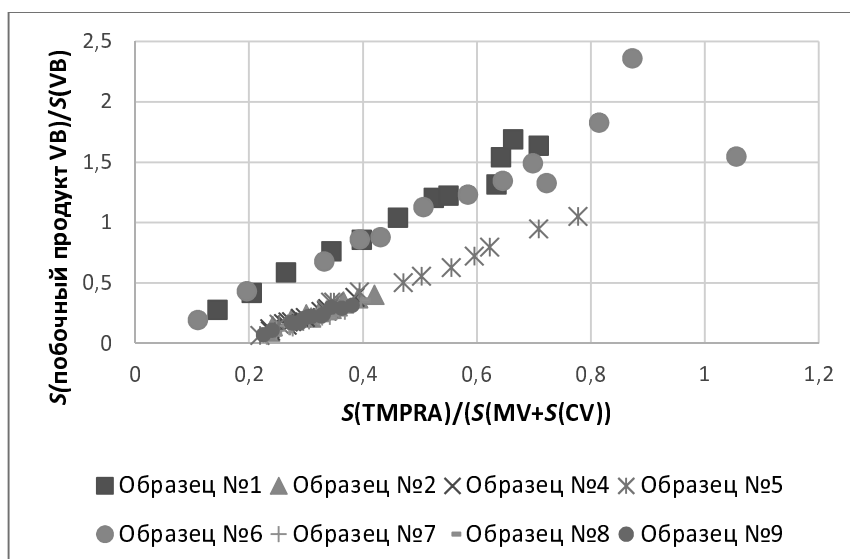


Рис. 7. Изменение относительных концентраций красителей при хранении штриха на свету

Сканирование штриха и последующее исследование его данных о цвете, таким образом, может быть информативным, если цветовые данные покажут связь со временем.

Исходные данные, получаемые со сканера, содержат информацию о цвете в формате RGB — соотношение компонент красного, зеленого и синего цветов. RGB-формат привязан к устройству, на котором он отображается и не позволяет отделить собственно цветовую компоненту от интенсивности и яркости. Эти три величины в цветовом пространстве RGB оказываются связанными друг с другом. Для получения информации о собственно цвете изображение можно преобразовать к одному из цветовых пространств, где такое отделение цветовой компоненты производится. В работе

мы использовали преобразование к цветовому пространству CIE L*a*b*. В пространстве CIE L*a*b* компонента L* отвечает за яркость («светлоту») точки, а пара a* и b* — за цветовую (хроматическую) составляющую точки (a* — от зеленого к красному, b* — от синего к желтому). Преобразования цветового пространства производили в библиотеке Python scikit-image [17]. Извлечение цветовой информации со сканированных штрихов по следующему алгоритму: среди множества сканированных точек каждого штриха после преобразования к цветовому пространству CIE L*a*b* выбирали те, у которых евклидово расстояние от начала координат в цветовой плоскости превышает 95-ую перцентиль, т.е. 5 % наиболее интенсивно окрашенных точек (рис. 8).

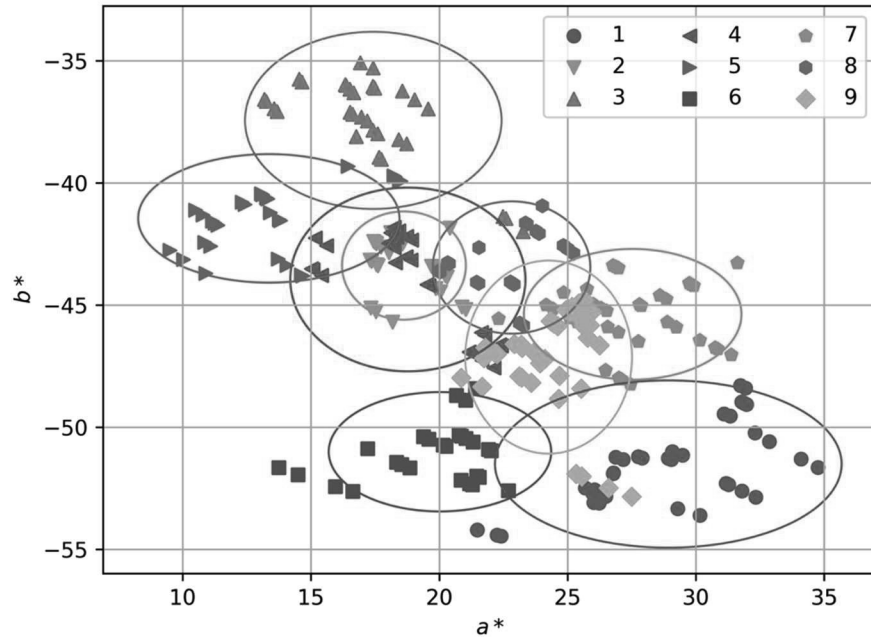


Рис. 8. Проекция сканированных точек штрихов на хроматическую плоскость. Центры эллипсов соответствуют средним значениям по каждой из координат, радиусы — двум стандартным отклонениям

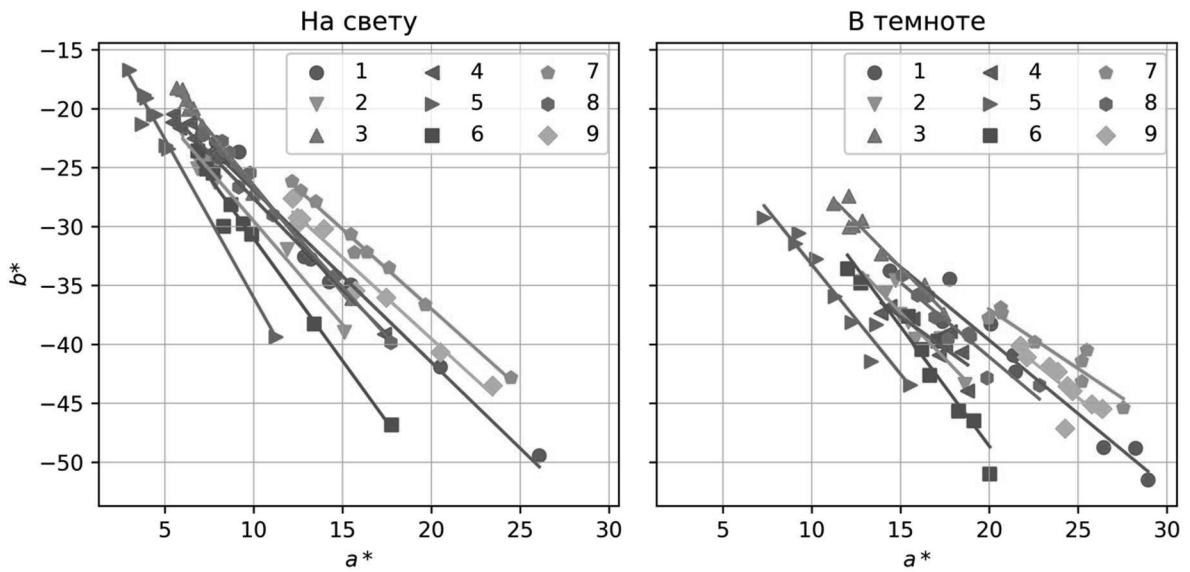


Рис. 9. Изменение оттенков паст при их хранении. Проекция на хроматическую плоскость

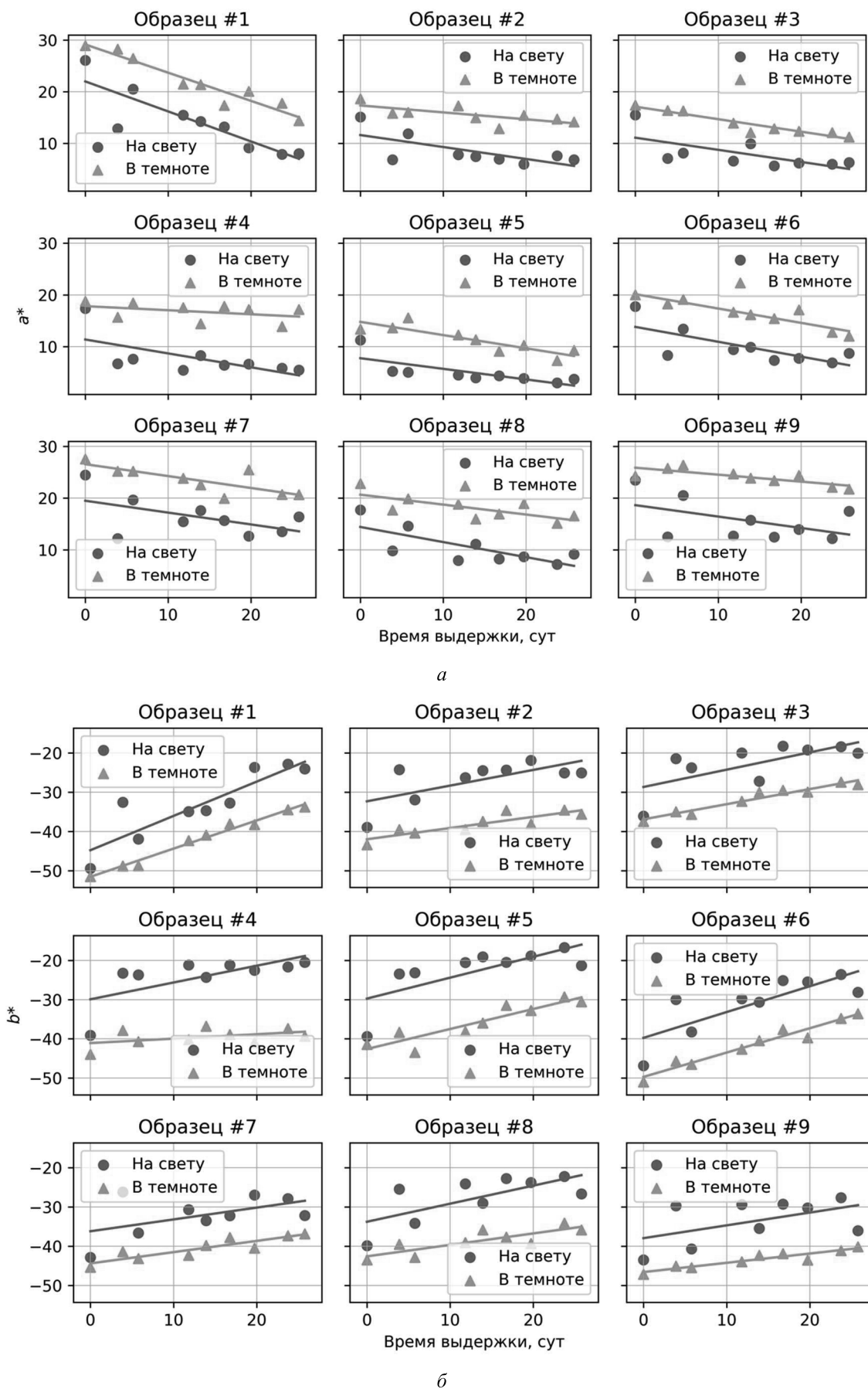


Рис. 10. Изменение хроматических компонент во времени

Изменение оттенков штриха при хранении и на свету, и в темноте приводит тому, что точки смещаются к началу координат хроматической плоскости (рис. 9) — обесцвечиваются. Смещение в координатах a^*b^* для всех образцов происходит практически линейно.

На рис. 10 показаны зависимости хроматических координат a^* и b^* от времени. Обе координаты монотонно меняются во времени, однако для образцов, экспонируемых на дневном свету, изменение существенно нелинейно, особенно на начальном этапе, когда в течение первых часов оно происходит скачкообразно, после чего зависимость становится более пологой. Для образцов, которые хранились без доступа света, зависимость более гладкая и линейная.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что относительное содержание красителей в составе пасты, определенное методом ВЭЖХ, весьма чувствительно ко времени хранения. То же можно сказать и о трихроматическом анализе изображений. Анализ «темновых» изображений, по-видимому, даст более воспроизводимые результаты. Для получения более полной картины необходимо провести более длительный эксперимент.

Библиографический список

1. Агинский В.Н. Установление давности выполнения штрихов рукописных текстов: Методические рекомендации. М.: ЭКЦ МВД России, 1997. С. 9.
2. Senior S., Hamed E., Masoud M. Characterization and Dating of Blue Ballpoint Pen Inks

Using Principal Component Analysis of UV-Vis Absorption Spectra, IR Spectroscopy, and HPTLC, *Forensic Sci.*, 2012. P. 1-7.

3. Feraru D.L., Mihaly M., Meghea A. Chromatic Analysis of Blue Ballpoint Pen Inks and Related Dyes, *Wiley Periodicals, Inc. Col Res Appl.*, 2015. № 40. P. 169-177.
4. Djozan D., Baheri T., Karimian G., et al. Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis, *Forensic Science International*, 2008. № 179. P. 199-205.
5. Торопова М.В. Возможности экспертного исследования документов, подвергавшихся агрессивному воздействию, с целью установления последовательности выполнения в них реквизитов // Российский федеральный центр судебных экспертиз при Министерстве юстиции, 2011. С. 73-79.
6. Сорокина Г.И., Агинский В.Н. Экспертное исследование паст шариковых ручек в штрихах методом тонкослойной хроматографии // *Экспертная практика*, 1984. № 22. С. 47-50.
7. Brown C., Kirk P. Paper electrophoresis in the identification of inks, *Journal of Criminal Law, Criminology, and Police Science*, 1954. №45. P. 473-480.
8. Jones R.W., McClelland J.F. Analysis of Writing Inks on Paper Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry, *Ames Laboratory Publications*, 2013. № 9. P.1-16.
9. Темердашев З.А., Шевченко Т.Н., Киселева Н.В., и др. Дифференциация состава чернил шариковых ручек по результатам их ВЭЖХ исследований // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2011. №12. С. 16-20.

10. *Ya-Tong Y., Song J., Yu J., et al.* Differentiation and dating of red ink entries of seals on documents by HPLC and GC/MS., *J. Sep. Sci.*, 2009. №32. P. 2919-2927.
11. *Шевченко Т.Н., Темердашев З.А., Киселева Н.В.* Идентификация и определение ароматических красителей в составе чернил шариковых ручек методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим и масс-спектральным детектированием // *Аналитика и контроль*, 2012. №3, С. 232-239.
12. *Темердашев З.А., Колычев И.А., Шевченко Т.Н., и др.* ВЭЖХ исследование состава паст шариковых ручек // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2011. №5. С.17-20.
13. *Samanidou, V. F., Nikolaidou, K. I., Papadoyannis, I. N.* Development and Validation of a Gradient-HPLC-PDAD Method for the Identification of Ballpoint Pen Ink Components: Study of Their Decomposition on Aging for Forensic Science Applications, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2004. №2. P. 215-235.
14. *Kuramoto, N., Kitao, T.* The contribution of singlet oxygen to the photofading of triphenylmethane and related dyes, *Dyes and Pigments*, 1982. №3. P.49-58.
15. *Caine M.A., McCabe R.W., Wang L., et al.* The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copy paper primary dyes on clays, *Dyes and Pigments*, 2001. №49. P. 135-143.
16. *Egerton, G.S., Morgan, A.G.* The Photochemistry of dyes, II-Some Aspects of the Fading Process, 1970. P. 242-249.
17. *Van Der Walt S., L. Schönberger J.L., Nunez-Iglesias J., et al.* T. and the scikit-image con-

tributors. *scikit-image: Image processing in Python.* *PeerJ* 2:e453 (2014) <http://dx.doi.org/10.7717/peerj.453>.

References

1. Aginsky, V.N. (1997), "Creating a recipe for completing strokes of handwritten texts: Methodical recommendations." М.: ESK of the Ministry of Internal Affairs of Russia. P. 9. (In Russ.).
2. Senior, S., Hamed, E., Masoud, M. Characterization and Dating of Blue Ballpoint Pen Inks Using Principal Component Analysis of UV-Vis Absorption Spectra, IR Spectroscopy, and HPTLC, *Forensic Sci.*, 2012. P. 1-7.
3. Feraru, D.L., Mihaly, M., Meghea, A. Chromatic Analysis of Blue Ballpoint Pen Inks and Related Dyes, *Wiley Periodicals, Inc. Col Res Appl.*, 2015. № 40. P. 169-177.
4. Djozan, D., Baheri, T., Karimian, G., Shahidi, M. Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis, *Forensic Science International*, 2008. №179. P. 199-205.
5. Toropova, M.V. (2011), "Possibilities of examination of documents exposed to aggressive influence, with the purpose of establishing the sequence of execution of requisites in them." // *The Russian Federal Center for Forensic Expertise under the Ministry of Justice.* pp. 73-79. (In Russ.).
6. Sorokina, G.I., Aginsky, V.N. (1984), "Expert examination of paste ballpoint pens in strokes by thin-layer chromatography." // *Expert practice.* no22, pp. 47-50. (In Russ.).
7. Brown C., Kirk P. Paper electrophoresis in the identification of inks, *Journal of Criminal Law*,

- Criminology, and Police Science, 1954. №45. P. 473-480.
8. Jones, R.W., McClelland, J.F. Analysis of Writing Inks on Paper Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry, Ames Laboratory Publications, 2013. № 9. P.1-16.
9. Temerdashev, Z.A., Shevchenko, T.N., Kiseleva, N.V., Kolichev, I.A. (2011), "Differentiation of the ink composition of ballpoint pens by the results of their HPLC studies" // Factory laboratory. Diagnostics of materials. no.12, pp. 16-20. (In Russ.).
10. Ya-Tong, Y., Song, J., Yu, J., Liu, Y., Han, J. Differentiation and dating of red ink entries of seals on documents by HPLC and GC/MS., J. Sep. Sci., 2009. №32. P. 2919-2927.
11. Shevchenko, T.N., Temerdashev, Z.A., Kiseleva, N.V. (2012), "Identification and determination of aromatic dyes in the ink of ballpoint pens by HPLC with spectrophotometric and mass spectral detection." // Analytics and control. no.3, pp. 232-239. (In Russ.).
12. Temerdashev, Z.A., Kolichev, I.A., Shevchenko, T.N., Kiseleva, N.V. (2011), "HPLC study of the composition of pastes of ballpoint pens." // Factory laboratory. Diagnostics of materials. no. 5, pp.17-20. (In Russ.).
13. Samanidou, V. F., Nikolaidou, K. I., Papadoyannis, I. N. Development and Validation of a Gradient-HPLC-PDAD Method for the Identification of Ballpoint Pen Ink Components: Study of Their Decomposition on Aging for Forensic Science Applications, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2004. №2. P. 215-235.
14. Kuramoto, N., Kitao, T. The contribution of singlet oxygen to the photofading of triphenylmethane and related dyes, Dyes and Pigments, 1982. №3. P.49-58.
15. Caine, M.A., McCabe, R.W., Wang, L., Brown, R.G., Hepworth, J.D. The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copy paper primary dyes on clays, Dyes and Pigments, 2001. №49. P. 135-143.
16. Egerton, G.S., Morgan, A.G. The Photochemistry of dyes, II-Some Aspects of the Fading Process, 1970. P. 242-249.
17. Van Der Walt, S., L. Schönberger, J.L., Nunez-Iglesias, J., Boulogne, F., Warner, J.D., Yager, N., Gouillart, E., Yu T. and the scikit-image contributors. scikit-image: Image processing in Python. PeerJ 2:e453 (2014) <http://dx.doi.org/10.7717/peerj.453>

Об авторах

Васянин Александр Николаевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
avasyanin@psu.ru

About the authors

Vasyanin Alexander Nikolaevich,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of analytical chemistry
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15
avasyanin@psu.ru

Старчикова Мария Олеговна,
студент,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Starchikova Maria Olegovna,
student,
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15

Информация для цитирования

Васянин А.Н., Старчикова М.О. ТСХ и ВЭЖХ исследование скорости фотодеградации красителей паст шариковых ручек // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 2. С. 161–176. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-161-176.

Vasianin A.N., Starchikova M.O. *TSKh i VEZhKh issledovanie skorosti fotodegradatsii krasitelei past sharikovykh ruchek* [TLC and HPLC study of photophading of dyes in the ballpoint inks] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 2. P. 161–176 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-161-176.