

К. М. Ковальов, заступник директора,
Державний науково-дослідний експертно-
криміналістичний центр МВС України, м. Київ
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1964-9283>

О. О. Довбій, старший судовий експерт
сектору технічних досліджень документів
відділу почеркознавчих досліджень,
технічного дослідження документів та обліку
лабораторії криміналістичних видів досліджень та обліків,
Державний науково-дослідний експертно-
криміналістичний центр МВС України, м. Київ
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1241-3596>

О. В. Гресь, кандидат хімічних наук,
старший судовий експерт
сектору технічних досліджень документів
відділу почеркознавчих досліджень,
технічного дослідження документів та обліку
лабораторії криміналістичних видів досліджень та обліків,
Державний науково-дослідний експертно-
криміналістичний центр МВС України, м. Київ
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4250-6818>

А. С. Бичков, доктор технічних наук,
кандидат юридичних наук,
заступник завідувача лабораторії
криміналістичних видів досліджень та обліків,
Державний науково-дослідний експертно-
криміналістичний центр МВС України, м. Київ
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1470-0035>

МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ РАМАН-СПЕКТРОСКОПІЇ ПІД ЧАС ВИРІШЕННЯ АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ТЕХНІЧНОЇ ЕКСПЕРТИЗИ ДОКУМЕНТІВ

Мета статті полягає в отриманні нових результатів у вигляді експериментально доведених висновків щодо розширених аналітичних можливостей технічної експертизи документів завдяки застосуванню методу Раман-спектроскопії. **Методологія.** Достовірність отриманих результатів і висновків забезпечено використанням комплексу загальнонаукових методів дослідження, зокрема методу експерименту, застосованого для серії датованих зразків штрихів, методів спостереження, вимірювання та порівняння інтенсивностей КР-сигналів отриманих спектрів, загальнологічних (аналіз, синтез, індукція, аналогія, дедукція тощо), а також спеціальних методів дослідження: математичних, хімічних, фізичних, фізико-хімічних – для практичної реалізації експериментальних досліджень та обрахунку їх результатів. Крім того, використано такі форми знання, як поняття, закони, гіпотези, теорії, що дають змогу надалі застосовувати їх, отримуючи наукову апробацію. **Наукова новизна.** Експериментально (системним дослідженням штрихів, виконаних чорнилами кулькових ручок, а також відтисків печаток і штампів для ідентифікації основних барвників в їхньому складі, порівняльним аналізом отриманих КР-спектрів та КР-спектрів чистих кристалічних барвників, які піддавали подібним до досліджуваних штрихів фізичним і фізико-хімічним змінам) доведено ефективність застосування Раман-спектроскопії в межах судової технічної експертизи документів, що розширює аналітичні можливості цього виду експертизи. **Висновки.** Визначено за допомогою експериментальних досліджень із використанням методу Раман-спектроскопії з оптичною складовою DXR Raman Microscope групову належність барвників, які входять до складу чорнил кулькових ручок, що на відміну від аналогового методу ІЧ-спектроскопії не потребують додаткової пробопідготовки зразків. Виявлено різну структурно-групову належність барвників, що дає можливість встановлювати елементи дописок у документах. З'ясовано послідовності нанесення тексту, виконаного електрофотографічним або струминним способом друку, і підпису, виконаного чорнилом кулькової ручки (із залученням мікроскопної складової КР-спектрометра). Окреслено можливості технічної експертизи документів у контексті застосування методу Раман-спектроскопії.

Ключові слова: раманівська спектроскопія; технічна експертиза документів; чорнило кулькової ручки; пігмент; фарбувальна суміш; метод SERS.

Вступ

Метод Раман-спектроскопії (спектроскопії комбінаційного розсіювання – КР-спектроскопія) для дослідження різних типів барвників застосовується понад десять років. І сьогодні, коли експертизою текстових документів і творів мистецтва вирішуються питання визначення компонентного складу фарбувальних сумішей і чорнил (паст), набуває певної ваги. Актуальність застосування методу Раман-спектроскопії для дослідження документів зумовлена простотою у використанні – не потребує пробопідготовки і руйнування цілісності документа. Вирізняє його короткотривалість (короткий час отримання спектрів) і високоточність.

Створені зусиллями багатьох дослідників та експертів лабораторій світу спектральні бази (бібліотеки) фарбувальних сумішей та індивідуальних барвників уможливили, зокрема, визначення групової належності барвників, що входять до складу чорнила (паст) кулькових ручок.

Серед ключових проблем, розв'язуваних у процесі дослідження паперових носіїв текстової інформації, ті, що стосуються визначення давності документа та виявлення внесених у нього змін. Проте, засвідчує аналіз вітчизняних і закордонних джерел, питання встановлення давності документа, виконаного рукописним способом, висвітлені, незважаючи на те, що окремі аспекти розглядали в своїх працях багато вчених, недостатньо.

Фундатором зазначених досліджень вважають В. Н. Агінського. Теоретичний базис напряду розбудовували науковці багатьох країн, з-поміж них: Юрген Х. Буглер (Jurgen H. Bugler), Андре Ф. Р. М. Браз (André Filipe dos Ramos Martins Braz), К. О. Горшкова, Д. Кірш (D. Kirsch), М. В. Торопова. Але, попри розуміння того, що з огляду на складні процеси старіння чорнила отримати максимально достовірні результати можливо, лише застосувавши сукупність різних методів (хімічних, фізичних, фізико-хімічних), єдиного підходу до розв'язання цього завдання сьогодні бракує.

Вирішуючи питання давності документа, достатньо широко послуговуються методом газової хроматографії (далі – ГХ) і мас-селективним способом детектування. Надійним індикатором змін під час його використання вважають (EL-Sabbah, Goma, El-Hefny, & Al-Hawary, 2019) відношення нормованого вмісту 2-феноксіетанолу до інших стійких летких компонентів, застосованих у рецептурі чорнила.

Останніми роками серед фахівців, які досліджують текстові документи і твори мистецтва, набув популярності неруйнівний метод КР-спек-

троскопії – вивчення структури молекули, заснований на зміні коливальних та обертальних станів молекули, супроводжуваних зміною її поляризованості в полі електромагнітного випромінювання. Зокрема широко його застосовують, аналізуючи сполуки з неполярними групами. При цьому слід наголосити, що методи КР- та ІЧ-спектроскопії не дублюють, а доповнюють один одного (Nakamoto, 1991), оскільки визначаються різними правилами відбору зразків досліджуваних речовин. І саме КР-спектроскопія надає можливість використовувати зразок без додаткового етапу пробопідготовки (Drago, 1981, s. 207–261; Buzzini, Massonnet, & Sermier, 2006).

Метод КР-спектроскопії має, засвідчують досягнення під час ідентифікації барвників і пігментів (Jungang, Yong, Shuo, Yuan, & Songdong, 2015), значний потенціал, коли йдеться про технічну експертизу документів, зокрема виявлення дописувань чорнилом кулькових ручок, і вирізняється не лише простотою процедури визначення компонентного складу фарбувальних сумішей, а й високим рівнем відтворюваності отриманих результатів (Kunicki, Fabianska, & Parczewski, 2013).

Відмінності у КР-спектрах чорнил і фарбувальних сумішей дають ґрунтовні підстави для висновків про різну рецептуру чорнил. Вивчити та ідентифікувати вдалося навіть індійські чорнила складної для відтворення рецептури (Deschaines, 2011; Lombardi, Leona, Vo-Dinh, & Antoci, 2009). Класифікування отриманих результатів значною мірою полегшують літературні джерела, в яких узагальнено спектральні характеристики поширених барвників.

Важливе практичне значення для судових експертів має моніторинг напрацювань іноземних колег щодо можливостей раманівської спектроскопії з вирішення основних завдань технічної експертизи документів та апробація цього методу спектроскопії: для визначення групової належності барвників; виявлення внесених до документа змін (дописувань); встановлення послідовності нанесення окремих частин документа під час попереднього аналізу штриха, виконаного кульковою ручкою.

Мета й завдання дослідження

Метою статті є отримання нових результатів у вигляді експериментально доведених висновків щодо розширених аналітичних можливостей технічної експертизи документів завдяки застосуванню методу Раман-спектроскопії.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

визначити за допомогою експериментальних досліджень із використанням методу Раман-спектроскопії з оптичною складовою DXR Raman Microscope групову належність барвників, які входять до складу чорнил кулькових ручок;

виявити структурно-групову належність барвників;

з'ясувати послідовність нанесення штрихів, виконаних чорнилами;

окреслити можливості технічної експертизи документів у контексті застосування методу Раман-спектроскопії.

Виклад основного матеріалу

У межах експерименту досліджено серію зразків чорнил кулькових ручок у вигляді 100 штрихів, нанесених різними їх типами, та документи, датовані 1974–2019 рр.

Досліджувані зразки та вихідні компоненти:

зразки штрихів, виконаних кульковими ручками, відтиски печаток і штампів, документи, які зберігали за температури $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, відносної вологості повітря 45–75 %, атмосферного тиску 630–800 мм рт. ст., в умовах обмеженого потрапляння прямого сонячного світла;

використаний без очищення барвник метиловий фіолетовий (МФ) $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$ марки «ч. д. а.», ТУ 6-09-945-86 і кристалічний фіолетовий, або генціанвіолет (КФ) $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ марки «ч. д. а.», колоїдний розчин аргентум нітрату AgNO_3 .

Прилади й обладнання

Використано Раман-спектрометр комбінаційного розсіювання Thermo Scientific DXR Raman Microscope (Thermo Fisher Scientific, USA), оснащений двома типами збуджувальних лазерів довжиною хвиль 532 нм і 780 нм. Застосовуючи мікроскопний складник Раман-спектрометра, послуговувалися окулярами 10х, 20х і 50х. Для послаблення впливу флуоресценції досліджуваного барвника на вигляд одержаного раманівського сигналу використовували лазер довжиною хвилі 532 нм. При цьому діапазон зняття КР-спектрів становив від 200 см^{-1} до 1800 см^{-1} , роздільна здатність дорівнювала $0,9642\text{ см}^{-1}$, дифракційна решітка 1800 смуг/мм, потужність лазера 0,1 мВт. Обробляли отримані результати за допомогою ліцензійного програмного забезпечення «*Оттис*», версія 9.

Зони перетину виконаних кульковою ручкою штрихів і електрофотографічним способом друку тексту досліджували у сканувальному режимі роботи приладу «по глибині» та «по поверхні». Вивчаючи хронологію нанесення підписів і друкованого тексту, змінювали потужність лазера (532 нм) від 0,1 до 6 мВт.

Для усунення флуоресценції та одночасного підсилення інтенсивності сигналу досліджуваний зразок попередньо обробляли колоїдним розчином аргентум нітрату, застосовуючи метод поверхнево-підсиленої раманівської спектроскопії (SERS – *Surface-enhanced Raman scattering*). Процедура полягала в нанесенні піпет-дозатором безпосередньо на досліджувану частину тексту розміром $2 \times 2\text{ мм}$ 0,1 мкл свіжоприготовленого за методикою, описаною П. Лі та Д. Мейсел (Lee, & Meisel, 1982), колоїдного розчину аргентум нітрату, стабілізованого натрій цитратом.

Додаткову ідентифікацію досліджуваних зразків проводили на спектрометрі «*TENSOR-37*» («*Bruker Corporation*», Німеччина) на ділянці спектра $4700\text{--}600\text{ см}^{-1}$, швидкість сканування $8\text{ см}^{-1}/\text{с}$, температура $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Для дослідження агресивного впливу УФ-опромінення на барвники, що входять до складу чорнила кулькових ручок, використовували УФ-установку ламп Philips TLK 40W/05: потужність 300 Вт, інтенсивність випромінювання $12,57\text{ Вт}/\text{м}^2$, $\lambda_{\text{max}} = 365\text{ нм}$.

Фотохімічну деструкцію вивчали для барвника кристалічного фіолетового і штрихів, виконаних кульковими ручками на паперовому носії. Їх зразки опромінювали упродовж 3 год.

Вплив температурного чинника на термо-деструкцію КФ досліджували, обробляючи його упродовж 2 год у термошафі за $t_{\text{розкл.}} = 215^\circ\text{C}$.

Обговорення результатів

Як засвідчив аналіз, майже 80 % досліджуваних чорнил містили барвники триарилметанової групи: метиловий фіолетовий та його аналог – кристалічний фіолетовий. Модифікації МФ зумовлені, вважають науковці, різною кількістю метильних груп у його складі (Lai et al., 2011). Так, модифікація метилового фіолетового 10В є кристалічним фіолетовим. А триарилметанові барвники пріоритетні (Weyermann, Kirsch, Vera, & Spengler, 2009) у формуванні кольору в кулькових ручках завдяки інтенсивному забарвленню та низькій вартості.

Решта (20 %) досліджуваних чорнил містила фталоціанові барвники (15 %) і суміші зазначених барвників (5 %). Ідентифікували основні барвники у складі чорнил досліджуваних зразків кулькових ручок, порівнюючи їх КР-спектри зі спектрами кристалічних форм чистих речовин, при цьому послуговувалися спеціальною літературою.

Для визначення групової належності барвників чорнил кулькових ручок використовували метод раманівської спектроскопії.

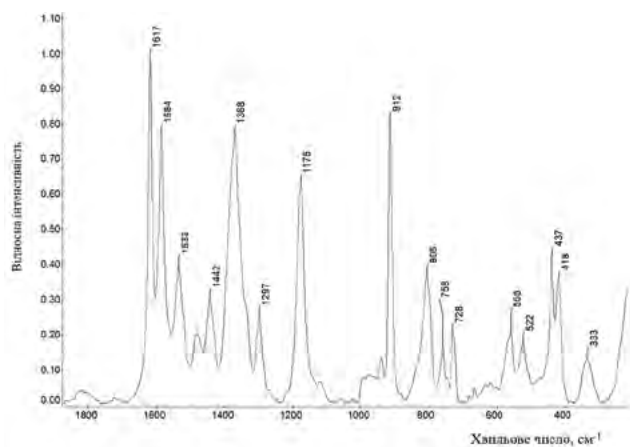
Основні барвники у складі фарбувальних сумішей умовно поділяють (Gorshkova et al., 2016) на такі групи:

А – суміш фталоціанових і триарилметанових барвників;

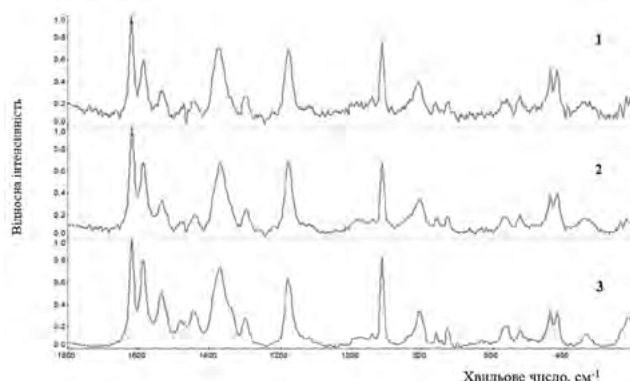
В – триарилметанові барвники;

С – фталоціанові барвники.

Застосовуючи Раман-спектроскопію на КР-спектрах, фіксували сигнали, які відповідають валентним і деформаційним коливанням зв'язків макромолекул у досліджуваній матриці, щоб ідентифікувати тип барвника у структурі чорнила. При цьому характеристичними для ідентифікації типового КР-спектра триарилметанового барвника – кристалічного фіолетового (рис. 1а) були смуги 1619 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1172 cm^{-1} , 911 cm^{-1} , 806 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 733 cm^{-1} , 526 cm^{-1} , 439 cm^{-1} , 416 cm^{-1} , 339 cm^{-1} (Lai et al., 2011). Для додаткової ідентифікації основних барвників у досліджуваних об'єктах отримано КР-спектри МФ і КФ чистих речовин у кристалічному стані. Модифікацію барвника за допомогою Раман-спектроскопії розрізнити не вдалося (рис. 1б).



а



б

Рис. 1. КР-спектри барвників у досліджуваних зразках чорнил (довжина збуджувального лазера 532 нм):

а) типовий КР-спектр триарилметанового барвника;

б) КР-спектри основних барвників:

1 – кристалічний фіолетовий; 2 – метиловий фіолетовий; 3 – штрих кулькової ручки 1998 р., нанесений на паперовий носій

Наявність на спектрах додаткових (нехарактерних) смуг чорнил для ідентифікації барвників триарилметанової групи пов'язують (Braz, López-

López, & García-Ruiz, 2014) із відмінностями в компонентному складі тієї чи іншої їх партії, що може засвідчувати її належність до певного часового періоду.

Раманівською спектроскопією, яку застосовують, щоб розрізнити структурно-групову належність барвників, також можна послуговуватися, коли необхідно виявити елементи дописок у досліджуваному документі (якщо використані чорнила з різними групами барвників).

Як відомо, чорнила характеризуються низькою фотостабільністю: інтенсивність забарвлення чорнильних штрихів, нанесених на паперовий носій, згасає з часом і під дією світла (Weyermann, Kirsch, Vera, & Spengler, 2009). Загалом на деградацію барвника впливають хімічний склад чорнила, кисень, вологість, температура, супутні забруднювачі атмосфери (діоксид сульфуру, оксиди нітрогену), довжина хвилі світла, що падає, концентрація барвника у фарбувальній суміші, хімічні та фізичні взаємодії із субстратом-носієм, розчинники у складі чорнила. Механізми можливої деструктивної поведінки КФ (рис. 2) ґрунтовно описані науковцями (Gorshkova et al., 2016).

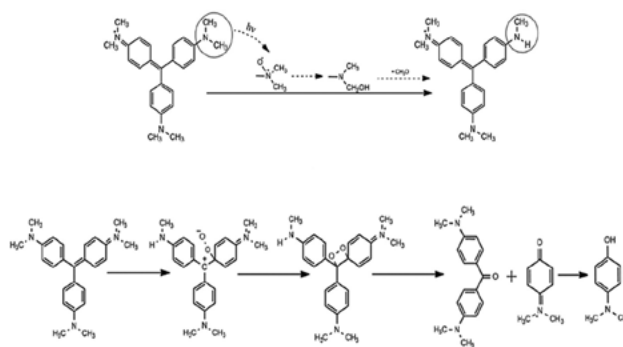


Рис. 2. Механізми деструкції барвника КФ

Слід зазначити, що у складі чорнил різних виробників кулькових ручок деградація за відсутності світла може не спостерігатися упродовж двох-трьох років. А тому під час експерименту постало питання деградації основного ідентифікованого у складі досліджуваних зразків штрихів чорнил кулькових ручок барвника, зважаючи на те, що, на думку М. М. Гречухи, К. О. Горшкової, М. С. Панова, І. І. Тумкіна, інших науковців, підтвердженням деструктивної поведінки КФ у разі використання збуджувального лазера 532 нм є зміна інтенсивностей характеристичних смуг у КР-спектрах за довжини хвиль 729 cm^{-1} і 1580 cm^{-1} (Grechukha et al., 2017). Проте далеко не всі зразки чорнил зазнали деструктивних змін (див., наприклад, рис. 3).

Зразки досліджуваних нами штрихів тривалий час зберігались у сховищі, без доступу сонячного світла, за нормальних умов, що, імовірно, й зумовило відсутність помітної деградації барвника.

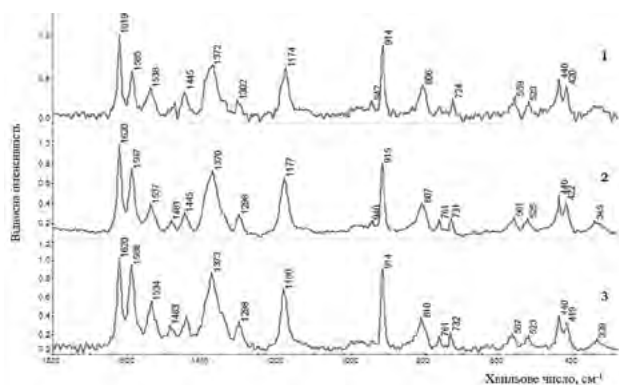


Рис. 3. Раман-спектри зразків датованих штрихів кулькових ручок:
1 – 1983 р.; 2 – 2013 р.; 3 – 2017 р.

Для підтвердження/спростування деструктивних змін основного барвника МФ проведено експеримент, який передбачав агресивний упродовж 3 год вплив ультрафіолетового опромінення на його кристалічну форму в чистому вигляді, а також на зразки штрихів, виконаних чорнилами кулькових ручок. Паралельно протягом тижня зберігали зразки штрихів кулькових ручок на паперовому носії під прямим сонячним світлом. Отримані в процесі дослідження КР-спектри не зафіксували зникнення чи зміну інтенсивностей смуг за довжини хвиль 729 і 1580 cm^{-1} , що відповідають за деградацію барвника (рис. 4). Не виявлено змін після агресивного опромінення УФ-променями й за паралельного дослідження ІЧ-спектроскопією.

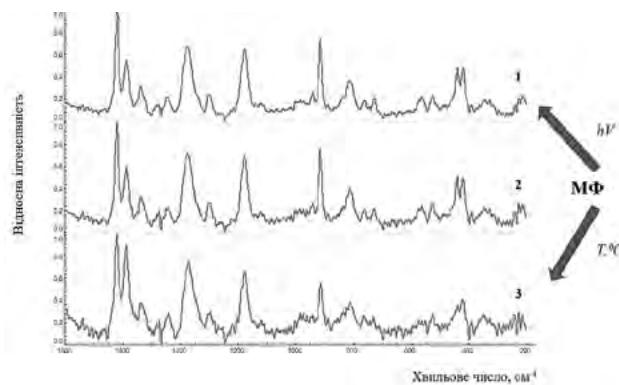


Рис. 4. Раман-спектри барвника МФ
у кристалічній формі:
1 – після опромінення зразків УФ упродовж 3 год;
2 – спектр кристалічного МФ; 3 – після нагрівання
зразків до $t_{\text{розкл.}} = (215 \pm 2)^\circ\text{C}$

Інша картина в КР- та ГЧ-спектрах спостерігалася в результаті примусового температурного оброблення чистого барвника МФ у термошафі за $t_{\text{розкл.}} = (215 \pm 2)^\circ\text{C}$ (рис. 4), коли спектр МФ після термооброблення набував іншого вигляду (зміни в співвідношенні інтенсивностей смуг, поява дуплетів на піках), засвідчуючи хімічні процеси, а саме реакцію розкладу.

Щоб виявити вплив паперового носія на вигляд отриманих КР-спектрів чорнил і фарбуваль-

них сумішей, під час експерименту використано десять видів паперу різних марок, виробників і терміну виготовлення, на які нанесли синє чорнило кулькової ручки. Отримані КР-спектри більшості зразків засвідчили відсутність помітного впливу носія на типовий вигляд раманівського сигналу барвника триарилметанової групи. Деякі зразки вирізнялися нехарактерним сигналом за довжини хвилі 1084 см^{-1} , що можна пояснити додаванням кальцій карбонату в процесі виробництва окремих видів паперу (Braz, 2014).

Для аналізування фарбувальних сумішей, нанесених електрофотографічним способом друку, застосовано метод поверхнево-підсиленої раманівської спектроскопії. Ефективність методики як такої, що сприяє усуненню надлишкової флуоресценції, проілюстровано на рис. 5.

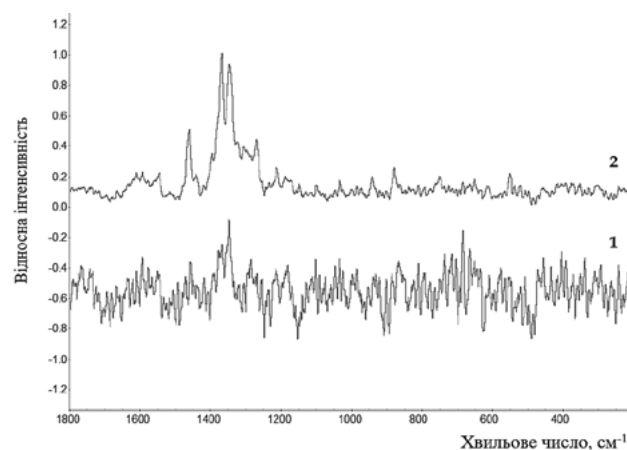


Рис. 5. КР-спектри фрагментів друкованого тексту, виконаного електрофотографічним способом друку:
1 – до застосування методу SERS;
2 – після застосування методу SERS

Важливе й достатньо поширене запитання, яке ставлять на вирішення судової технічної експертизи документів, стосується послідовності нанесення штрихів і відтисків на документ. При цьому слід наголосити, що існуючі нині методи не завжди дозволяють надавати чітку та однозначну відповідь. Розподіл чорнил у шарах паперу – складний процес, на який впливає безліч чинників, а в разі нанесення кількох штрихів і/чи відтисків із зоною перетину виникають додаткові хімічні процеси, зумовлюючи застосування спеціальних підходів і додаткових (якщо можливо, неруйнівних) методів для об'єктивного визначення послідовності штрихів і відтисків, що мають зону перетину. А тому, щоб виконати це завдання, доцільно застосовувати неруйнівний метод КР-спектроскопії.

3 використанням мікроскопного складника Раман-спектрометра сфотографовано та проаналізовано знімки поверхні паперового носія з послідовно нанесеним електрофотографічним спо-

собом друку текстом і підписом, виконаним синім чорнилом кулькової ручки (рис. 6).

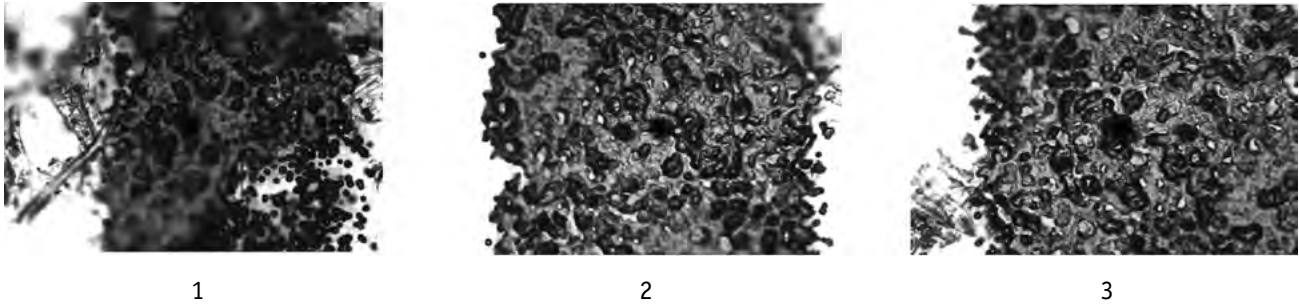


Рис. 6. Мікрофотографії тонера і штриха чорнила кулькової ручки з різною послідовністю їх нанесення на паперовий носій:

- 1 – штрих кулькової ручки під друкованим текстом; 2 – штрих кулькової ручки над друкованим текстом; 3 – поперечний переріз товщі паперу з послідовно нанесеними відбитком печатки та чорнилом кулькової ручки

Примітка. Кольорову гаму рисунка можна спостерігати в електронній версії наукової статті (<https://visnyk.dndekc.mvs.gov.ua/index.php/visnyk>)

Продemonстровано утворення двох послідовних шарів барвника, коли друкований текст нанесений після виконання підпису (рис. 6.1). Якщо текст надруковано до застосування кулькової ручки, її чорнило просочує тонер і утворює в місцях перетину характерну суміш (рис. 6.2). На таку закономірність, досліджуючи хронології нанесення тексту електрофотографічним або струминним способом друку та чорнилом кулькової ручки, звернув увагу Андре Браз (Braz, 2014).

Слід зазначити, що існує багато можливостей визначення хронології нанесення друкованого тексту та підпису за відсутності безпосереднього місця їх перетину. У межах експерименту методом КР-спектроскопії було зафіксовано два послідовних шари барвника в місцях випадкового потрапляння мікрочастинок тонера на підпис.

Застосування режиму зйомки з використанням окуляра 10x дало змогу зафіксувати поперечний переріз товщі паперового носія з послідовним нанесенням відбитку печатки та чорнила кулькової ручки (рис. 6.3). Незважаючи на першочерговість нанесення відбитку печатки, чорнило кулькової ручки просочується на більшу глибину. Реєстрація КР-спектрів у режимі сканування «по поверхні» в місцях перетину тексту на відбитку печатки підтверджує факт утворення суміші двох типів барвників, що унеможливорює визначення послідовності їх нанесення. Унаслідок взаємодії шарів чорнил кулькових ручок можуть утворитися два послідовні шари барвника або суміші барвників у місці перетину (Braz, 2014). Утворення двох послідовних шарів фіксується, як правило, у разі почергового нанесення чорнил на водяній основі. Суміш чорнил у місцях їх перетину – переважно, коли перетинаються два штрихи чорнил на олійній основі. Більшість таких чорнил містять саме КФ (Braz, López-López, & García-Ruiz, 2014).

Наукова новизна

Експериментально (системним дослідженням штрихів, виконаних чорнилами кулькових ручок, а також відтисків печаток і штампів для ідентифікації основних барвників в їхньому складі, порівняльним аналізом отриманих КР-спектрів і КР-спектрів чистих кристалічних барвників, які піддавали подібним до досліджуваних штрихів фізичним і фізико-хімічним змінам) доведено ефективність застосування Раман-спектроскопії в межах судової технічної експертизи документів, що розширює аналітичні можливості цього виду експертизи.

Висновки

1. Визначено за допомогою експериментальних досліджень із використанням методу Раман-спектроскопії з оптичною складовою DXR Raman Microscope групову належність барвників, які входять до складу чорнил кулькових ручок, що, на відміну від аналогового методу ІЧ-спектроскопії, не потребує додаткової пробопідготовки зразків.

2. Виявлено різну структурно-групову належність барвників, що дає можливість встановлювати елементи дописок у документах.

3. З'ясовано послідовності нанесення тексту, виконаного електрофотографічним або струминним способом друку, і підпису, виконаного чорнилом кулькової ручки (із залученням мікроскопної складової КР-спектрометра).

4. Окреслено можливості технічної експертизи документів у контексті застосування методу Раман-спектроскопії, актуальність застосування якого для дослідження документів зумовлена простотою у використанні, оскільки не потребує пробопідготовки і руйнування цілісності документа, короткотривалістю і високоточністю, а також простотою процедури визначення типу барвника в фарбувальній суміші, високим рівнем відтвореності отриманих результатів.

References

- Braz, Andre F. R. M. (2014). *Investigating current challenges in forensic ink analysis by Raman spectroscopy*. 218 p. Retrieved from <http://ebuah.uah.es/dspace/handle/10017/22745/>.
- Braz, A., López-López, M., & García-Ruiz, C. (2014). Studying the variability in the Raman signature of writing pen inks. *Forensic Science International*, 245, 38–44. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.10.014.
- Buzzini, P., Massonnet, G., & Sermier, F. M. (2006). The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 922–931. DOI: 10.1002/jrs.1522.
- Deschaines, T. O. (2011). Determining Modifications to a Simulated Manuscript Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Thermo Fisher Scientific*, Madison, 1–4. Retrieved from <http://static.thermoscientific.com/images/do1600/>.
- Drago, R. (1981). *Fizicheskie metody v khimii: monografiia*. T. 1. M.: Mir. 424 s. [in Russian].
- EL-Sabbah, M. M. B., Gomaa, A. Z., El-Hefny, D. E., & Al-Hawary, A. S. (2019). Dating the ballpoint pen inks using gas chromatography-mass spectrometry technique. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62 (3), 385–400. DOI: 10.21608/EJCHEM.2018.4812.1427.
- Gorshkova, K. O., Tumkin, I. I., Myund, L. A., Tveryanovich, A. S., Mereshchenko, A. S., Panov, M. S., & Kochemirovsky, V. A. (2016). The investigation of dye aging dynamics in writing inks using Raman spectroscopy. *Dyes and Pigments*, 131, 239–245. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.04.009.
- Grechukha, N. M., Gorshkova, K. O., Panov, M. S., Tumkin, I. I., Kirillova, E. O., Lukianov, 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 (Switzerland)*, 7 (10), [991]. DOI: <https://doi.org/10.3390/app7100991>.
- Jungang, Lv, Yong, L., Shuo, L., Yuanyuan, L., & Songdong, Z. (2015). Differentiation of inks used for seals by confocal Raman microscopy and Fourier transform infrared microscopy. *Spectroscopy*, 30 (4), 36–43. Retrieved from <https://www.spectroscopyonline.com/view/differentiation-inks-used-seals-confocal-raman-microscopy-and-fourier-transform-infrared-microscopy>.
- Kunicki, M., Fabianska, E., & Parczewski, A. (2013). Raman spectroscopy supported by optical methods of examination for the purpose of differentiating blue gel pen inks. *Problems of Forensic Sciences*, 95, 627–641. Retrieved from http://researchgate.net/publication/259501307_Raman_spectroscopy/.
- Lai, K., Zhang, Y., Du, R., Zhai, F., Rasco, B. A., & Huang, Y. (2011). Determination of chloramphenicol and crystal violet with surface enhanced Raman spectroscopy. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 5, 19–24. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-011-9106-8>.
- Lee, P. S., & Meisel, D. (1982). Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *The Journal of Physical chemistry*, 86 (17), 3391–3395. DOI: 10.1021/j100214a025.
- Lombardi, J. R., Leona, M., Vo-Dinh, T., & Antoci, P. (2009). *Development of advanced Raman spectroscopy methods and databases for the evaluation of trace evidence and the examination of questioned documents*. Phase I, 1–146. Retrieved from <http://ncjrs.gov/pdffiles1/nij/>.
- Nakamoto, K. (1991). *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координатных соединений*. M.: Mir. 536 s., il. [in Russian].
- Weyermann, C., Kirsch, D., Costa Vera, C., & Spengler, B. (2009). Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of Forensic Sciences*, 54 (2), 339–345. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00975.x.

Список використаних джерел

- Braz, Andre F. R. M. (2014). *Investigating current challenges in forensic ink analysis by Raman spectroscopy*. 218 p. Retrieved from <http://ebuah.uah.es/dspace/handle/10017/22745/>.
- Braz, A., López-López, M., & García-Ruiz, C. (2014). Studying the variability in the Raman signature of writing pen inks. *Forensic Science International*, 245, 38–44. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.10.014.
- Buzzini, P., Massonnet, G., & Sermier, F. M. (2006). The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 922–931. DOI: 10.1002/jrs.1522.
- Deschaines, T. O. (2011). Determining Modifications to a Simulated Manuscript Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Thermo Fisher Scientific*, Madison, 1–4. Retrieved from <http://static.thermoscientific.com/images/do1600/>.
- Драго, Р. (1981). *Физические методы в химии: монография*. Т. 1. М.: Мир. 424 с.
- EL-Sabbah, M. M. B., Gomaa, A. Z., El-Hefny, D. E., & Al-Hawary, A. S. (2019). Dating the ballpoint pen inks using gas chromatography-mass spectrometry technique. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62 (3), 385–400. DOI: 10.21608/EJCHEM.2018.4812.1427.
- Gorshkova, K. O., Tumkin, I. I., Myund, L. A., Tveryanovich, A. S., Mereshchenko, A. S., Panov, M. S., & Kochemirovsky, V. A.

- (2016). The investigation of dye aging dynamics in writing inks using Raman spectroscopy. *Dyes and Pigments*, 131, 239–245.
DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.04.009.
- Grechukha, N. M., Gorshkova, K. O., Panov, M. S., Tumkin, I. I., Kirillova, E. O., Lukianov, 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 (Switzerland)*, 7 (10), [991].
DOI: <https://doi.org/10.3390/app7100991>.
- Jungang, Lv, Yong L., Shuo, L., Yuanyuan, L., & Songdong, Z. (2015). Differentiation of inks used for seals by confocal Raman microscopy and Fourier transform infrared microscopy. *Spectroscopy*, 30 (4), 36–43. Retrieved from <https://www.spectroscopyonline.com/view/differentiation-inks-used-seals-confocal-raman-microscopy-and-fourier-transform-infrared-microscopy>.
- Kunicki, M., Fabianska, E., & Parczewski, A. (2013). Raman spectroscopy supported by optical methods of examination for the purpose of differentiating blue gel pen inks. *Problems of Forensic Sciences*, 95, 627–641. Retrieved from http://researchgate.net/publication/259501307_Raman_spectroscopy/.
- Lai, K., Zhang, Y., Du, R., Zhai, F., Rasco, B. A., & Huang, Y. (2011). Determination of chloramphenicol and crystal violet with surface enhanced Raman spectroscopy. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 5, 19–24.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-011-9106-8>.
- Lee, P. S., & Meisel, D. (1982). Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *The Journal of Physical chemistry*, 86 (17), 3391–3395.
DOI: 10.1021/j100214a025.
- Lombardi, J. R., Leona, M., Vo-Dinh, T. & Antoci, P. (2009). *Development of advanced Raman spectroscopy methods and databases for the evaluation of trace evidence and the examination of questioned documents*. Phase I, 1–146. Retrieved from <http://ncjrs.gov/pdffiles1/nij/>.
- Накамото, К. (1991). *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир. 536 с., ил.
- Weyermann, C., Kirsch, D., Costa Vera, C., & Spengler, B. (2009). Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of Forensic Sciences*, 54 (2), 339–345.
DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00975.x.

Стаття надійшла до редакції 10.07.2020

K. Kovalov, Deputy Director,
State Scientific Research Forensic Centre,
MIA of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1964-9283>

O. Dovbii, Senior Forensic Expert
of Technical Research of Documents Sector,
Handwriting Examination, Technical Research
of Documents and Accounting Department,
Forensic Research and Accounting Laboratory,
State Scientific Research Forensic Center,
MIA of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1241-3596>

O. Gres, Ph.D in Chemical Sciences, Senior Forensic Expert
of Technical Research of Documents Sector,
Handwriting Examination, Technical Research
of Documents and Accounting Department,
Forensic Research and Accounting Laboratory,
State Scientific Research Forensic Center,
MIA of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4250-6818>

A. Bychkov, DSc in Technical Sciences, Ph.D in Law,
Deputy Head of Forensic Research and Accounting Laboratory,
State Scientific Research Forensic Centre,
MIA of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1470-0035>

POSSIBILITIES OF APPLYING THE RAMAN SPECTROSCOPY METHOD FOR SOLVING TOPICAL ISSUES OF TECHNICAL EXAMINATION OF DOCUMENTS

The purpose of the paper is to obtain the new results as experimentally confirmed conclusions for broaden analytical potential of technical examination of documents by Raman spectroscopy. **Methodology.** The reliability of the results and conclusions is ensured by using a number of scientific approaches, in particular the testing a series of dated line samples, the methods of observing, measuring and comparing the Raman signal intensities as well as true logic (analysis, synthesis, induction, deduction etc.) and specific research methods: computational, chemical, physical and physico-chemical ones applied for experimental testing and analysis the results. In addition, there are few forms of knowledge as concepts, laws, hypotheses, theories are used, which allow to apply them further, receiving scientific approbation. **Scientific novelty.** The efficiency of Raman spectroscopy for forensic technical examination of documents is approved experimentally (systematic studies of ballpoint pen lines, imprints of seals and stamps to identify the dye composition of inks, comparative analysis of Raman spectra of unknown inks and pure crystalline dyes, which are subjected to similar physical and physicochemical changes) and broadening, which expands the analytical potential of this type of examination. **Conclusions.** The group characteristics of the dyes of ballpoint pen inks are determined experimentally using a method of Raman spectroscopy assisted with DXR Raman Microscopy. It was stated out Raman spectroscopy studies, in comparison with similar FTIR spectroscopy, is not required for sample pretreatment stage. Structure and group characteristics of dyes have been differentiated, which provide the possibilities to determine fake elements in original documents. The sequences of applying the text made of electrophotographic or inkjet printing technique and the signature made of ballpoint pen ink is precisely determined by microscope set of Raman spectrometer. Possibilities of technical examination of documents are outlined in aspect of applying Raman spectroscopy technique.

Keywords: Raman spectroscopy; technical examination of documents; ballpoint pen ink; pigment; dyeing mixture; SERS method.

К. Н. Ковалев, заместитель директора,
Государственный научно-исследовательский
экспертно-криминалистический центр
МВД Украины, г. Киев

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1964-9283>

О. А. Довбий, старший судебный эксперт
сектора технических исследований документов
отдела почерковедческих исследований,
технического исследования документов и учета
лаборатории криминалистических видов исследований и учетов,
Государственный научно-исследовательский
экспертно-криминалистический центр МВД Украины, г. Киев

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1241-3596>

Е. В. Гресь, кандидат химических наук,
старший судебный эксперт сектора технических
исследований документов отдела почерковедческих исследований,
технического исследования документов и учета
лаборатории криминалистических видов исследований и учетов,
Государственный научно-исследовательский
экспертно-криминалистический центр МВД Украины, г. Киев

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4250-6818>

А. С. Бычков, доктор технических наук,
кандидат юридических наук, заместитель заведующего
лабораторией криминалистических видов исследований и учетов,
Государственный научно-исследовательский экспертно-
криминалистический центр МВД Украины, г. Киев

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1470-0035>

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ РЕШЕНИИ АКТУАЛЬНЫХ ВОПРОСОВ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ДОКУМЕНТОВ

Цель статьи заключается в получении новых результатов в виде экспериментально доказанных выводов о расширенных аналитических возможностях технической экспертизы документов благодаря применению метода Раман-спектроскопии. **Методология.** Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса общенаучных методов исследования, в частности метода эксперимента, примененного для серии датированных образцов штрихов, методов наблюдения, измерения и сравнения интенсивностей КР-сигналов полученных спектров, общелогических (анализ, синтез, индукция, аналогия, дедукция и т. д.), а также специальных методов исследования: математических, химических, физических, физико-химических – для практической реализации экспериментальных исследований и расчета их результатов. Кроме того, использованы такие формы знания, как понятия, законы, гипотезы, теории, позволяющие в дальнейшем применять их, получая научную апробацию. **Научная новизна.** Экспериментально (системным исследованием штрихов, выполненных чернилами шариковых ручек, а также оттисков печатей и штампов для идентификации основных красителей в их составе, сравнительным анализом полученных КР-спектров и КР-спектров чистых кристаллических красителей, которые подвергали подобным исследуемым штрихам физическим и физико-химическим изменениям) доказана эффективность применения Раман-спектроскопии в рамках судебной технической экспертизы документов, что расширяет аналитические возможности этого вида экспертизы. **Выводы.** С помощью экспериментальных исследований с использованием метода Раман-спектроскопии с оптической составляющей DXR Raman Microscope определена групповая принадлежность красителей, входящих в состав чернил шариковых ручек, которые в отличие от аналогового метода ИК-спектроскопии не нуждаются в дополнительной пробоподготовке образцов. Выявлена разная структурно-групповая принадлежность красителей, что позволяет устанавливать элементы приписок в документах. Установлен порядок нанесения текста, выполненного электрофотографическим или струйным способом печати, и подписи, выполненной чернилами шариковой ручки (с привлечением микроскопной составляющей КР-спектрометра). Определены возможности технической экспертизы документов в контексте применения метода Раман-спектроскопии.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия; техническая экспертиза документов; чернила шариковой ручки; пигмент; покрывная смесь; метод SERS.