



Определение летучих растворителей в штрихах реквизитов документов методом газовой хроматографии и установление времени выполнения реквизитов документов

Аннотация

Продемонстрирован количественный анализ летучих растворителей в штрихах реквизитов документов газовом хроматографе "Хроматэк-Кристалл 5000" методом абсолютной градуировки для установления времени изготовления документа. Время анализа составляет 15 мин.

Введение

Установление времени выполнения реквизитов документов методом газовой хроматографии – термодесорбции на основе определения содержания летучих растворителей в штрихах реквизитов документов нашло широкое распространение в судебно – экспертной практике (в настоящее время в судебно-экспертные учреждения судами Российской Федерации назначается значительное количество экспертиз для установления времени изготовления документов). Содержание летучих растворителей в штрихах реквизитов документов напрямую отражает временной период изготовления реквизитов в документе (документах). Содержание растворителей в материалах письма нормируется таким образом, чтобы получить наибольшее положительное влияние на эксплуатационные свойства материалов письма в штрихах реквизитов документов при использовании пишущих и печатающих устройств (пасты для шариковых ручек, штемпельные краски, водорастворимые материалы письма (чернила для гелевых, перьевых и капиллярных ручек), чернила для струйных принтеров). В зависимости от временного периода изготовления документа (реквизитов в документе) и условий хранения документа растворитель (растворители) практически полностью испаряется (улетучивается) из штрихов реквизитов, поэтому на данном физико – химическом свойстве (улетучивания) растворителя (растворителей) основано определение времени (давности) выполнения реквизитов в документе.

Настоящая методика устанавливает способ количественного определения индивидуальных летучих растворителей (летучих органических соединений) в диапазоне от 0,001 мкг до 1 мкг в штрихах (что находится в диапазоне содержания растворителя (растворителей) в штрихах реквизитов документов, от реквизитов документов небольшой давностью выполнения до 1-10 дней до реквизитов документов давностью выполнения более 24-36 месяцев, в зависимости от состава используемых материалов документов).

Особенностью методики является применение современной системы термодесорбции, криогенного охлаждения (криогенного концентрирования продуктов десорбции из исследуемых штрихов реквизитов документов) и прямой ввод продуктов десорбции непосредственного в капиллярную колонку (без использования дополнительных соединений, кранов переключений, тройников, клапанов), все это позволяет перенести все исследуемые компоненты в колонку без потерь и провести эффективное разделение компонентов, что значительно снижает предел обнаружения исследуемых летучих компонентов (растворителей). Применяемое оборудование обеспечивает высокую точность и воспроизводимость измерений.

Методы анализа

1. ФР.1.31.2018.32308 Методика измерений содержания летучих растворителей в штрихах реквизитов документов методом газовой хроматографии и установление времени выполнения реквизитов документов (Свидетельство об аттестации №88-16207-086RA.RU.310657-2018. Методика включена в федеральный реестр ФР.1.31.2018.32308), Методика разработана ЗАО СКБ Хроматэк.

2. Методика "определение давности выполнения реквизитов в документах по относительному содержанию в штрихах летучих растворителей", Э.А. Тросман, Г.С. Бежанишвили и др. Методика утверждена Научно-методическим советом ФБУ

РФЦСЭ при Минюсте России 13.03.2013 г., протокол № 35.

3. Развитие новых видов и направлений судебной экспертизы: материалы Всероссийского семинара / сост.: Т.М. Жакова, О.В. Тухканен, М.А. Вознюк, С.С. Шипшин; ФБУ Южный РЦСЭ Минюста России. – Ростов-на-Дону, 2011.-226 С.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000
- Колонка CR-5 (30м × 0.25мм × 0.25мкм), Кат.№ 6.903.652 (для МСД)
- Колонка CR-5 (30м × 0.32мм × 0.5мкм), Кат.№ 6.903.754 (для ПИД)
- или Колонка ВРХ-VOLATILESS, 30 м × 0.32мм × 1.8мкм,
- Детектор – ПИД или МСД (масс-спектрометрический)
- Газ-носитель – гелий, азот
- Испаритель пиролитический П4 (с модулем криофокусировки (L-CO₂ охлаждение углекислотой) с подставкой под баллон 6 л с углекислотой)
- Двухпозиционный клапан
- Фильтр 20.0-03 (комбинированный)
- Программное обеспечение "Хроматэк Аналитик"

Объекты исследования:

1) Штрихи рукописных реквизитов, выполненные чернилами разных видов, пастами для шариковых ручек, гибридными материалами письма, материалами письма со специальными свойствами. 2) Штрихи оттисков печатей и штампов, выполненные штемпельными красками. 3) Штрихи печатных текстов, выполненные чернилами для струйного способа печати, тонерами для электрофотографических устройств. 4) Основа документов – бумага разных видов. Размеры вырезок от 0.5 до 10 мм в длину (возможность исследования микропроб практически без повреждения реквизита документа для предварительной оценки возраста реквизитов в исследуемом документе).



Режим анализа

Хроматограф	
Время анализа	15 мин
Колонка	
Поток газа-носителя	1-3 мл/мин. (в зависимости от диаметра колонки)
Деление потока	1:0 – 5 мин. (без деления), далее 1:20
Температура колонки	
Изотерма 1: 50 °С	5 мин – 22 °С/мин
Изотерма 2: 270 °С	
ПИД – детектор	
расход водорода	25 мл/мин
расход воздуха	250 мл/мин
температура детектора	280 °С
МСД	
диапазон масс	TIC (35-600 a.e.m.)
температура источника ионов	280 °С
температура переходной линии	280 °С
Термодесорбция	
температура переходной линии (нагрев)	250 °С
температура десорбции	200 °С
время десорбции	5 мин
Криофокусировка	
время охлаждения ловушки	5 мин
температура охлаждения ловушки	-40 °С
время нагрева ловушки	5 мин
температура нагрева ловушки	280 °С

Экспериментальная часть

Методика включает: количественное определение содержания летучих растворителей в штрихах реквизитов документов: приготовление градуировочных смесей, градуировку хроматографа градуировочными смесями и последующее количественное определение содержания растворителей в штрихах реквизитов документов

Газовая схема анализа включает: узел ввода–испаритель пиролитический П4, модуль криофокусировки (L-CO₂), детектор ПИД или МСД, хроматографическую колонку, и двухпозиционный клапан (по линии сброса пробы). Проба вводится в испаритель пиролитический П4, где испаряется – десорбируется при температуре 200°C и попадает в модуль криофокусировки и хроматографическую колонку. Здесь на фазе капиллярной колонки при температуре минус 40-45°C происходит криогенное фокусирование летучих компонентов десорбции (летучих растворителей). Далее при быстром нагреве (со скоростью 2000°C/мин) модуля криофокусировки до 280°C сфокусированные летучие компоненты элюируются и выходят отдельными хорошо разделенными пиками. Летучие компоненты с выхода капиллярной колонки по капилляру направляются на детектор ПИД или МСД, где происходит их регистрация.

Результаты и их обсуждение

Количественное определение содержания 2-феноксизтанола, глицерина, гликолей, и других летучих растворителей осуществляется методом абсолютной градуировки. В качестве стандартов для градуировки используются растворы растворителей с содержанием растворителя в пробе 0.001 мкг, 0.01 мкг, 0.10 мкг и 1 мкг. На рисунках 1, 2 и 3 представлены хроматограммы растворителя из штрихов реквизитов, выполненных пастами для шариковых ручек.

Растворитель (растворители), данным методом эффективно разделяются на капиллярной колонке, разделение летучих компонентов должно быть полным. Высокая чувствительность метода позволяет количественно и воспроизводимо обнаруживать следовое и ультраследовое содержание растворителя (растворителей) – менее 1 нг в исследуемых штрихах.

Почти всегда с исследуемым летучим компонентом (растворителем) определяются в незначительных количествах (не мешающих определению основного растворителя (растворителей)) компоненты, относящиеся к технологическим рецептурным добавкам материалов письма и продуктам термодеструкции бумаги (частичная десорбция матрицы бумажной подложки). При этом растворитель и компоненты технологических добавок, полностью делятся на колонке. Незначительная часть компонентов термодеструкции бумаги выходит в значительно более позднее время по отношению к времени выхода определяемого растворителя (растворителей).

Например, пик глицерина, выходит отдельно от других компонентов в условиях, рекомендованных в методике, также пик растворителя 2-феноксизтанола не может наложиться на пики других летучих компонентов с соблюдением условий анализа, рекомендованных в методике. Контроль эффективности разделения осуществляется периодическим анализом контрольных смесей содержащих растворители из списка №1 или №2 рекомендованных в методике.

Хроматограммы

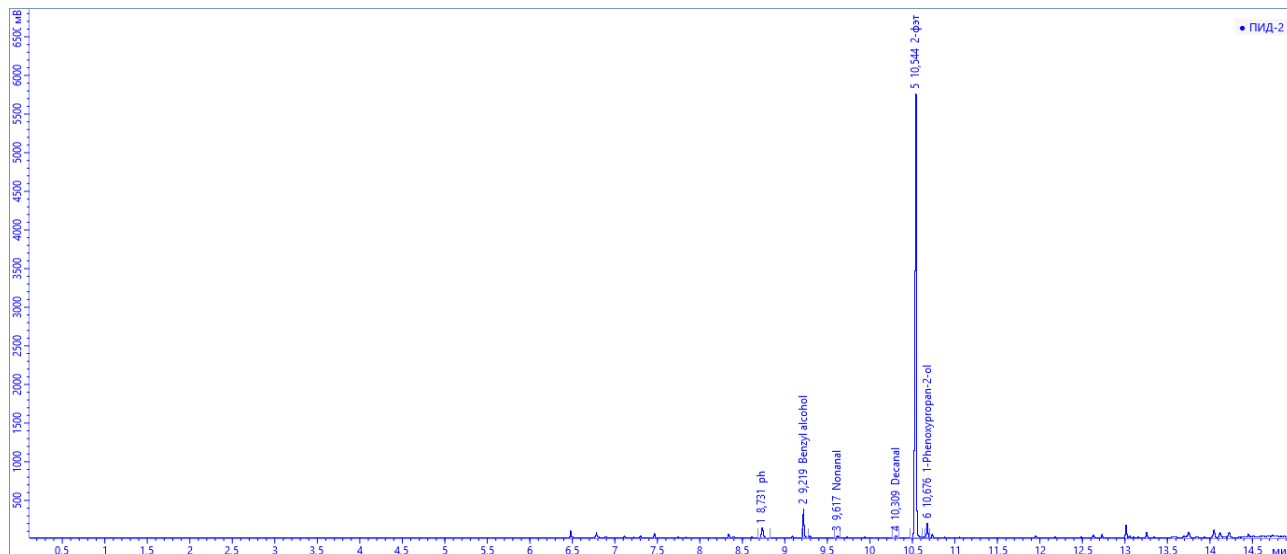


Рисунок 1 – Хроматограмма штриха, выполненного пастой для шариковых ручек Sorvina 51 (черн.) от 25.02.2019, размеры штриха 8,0 x 0,4 мм, содержание 2-феноксиэтанола в штрихе 0,137 мкг.

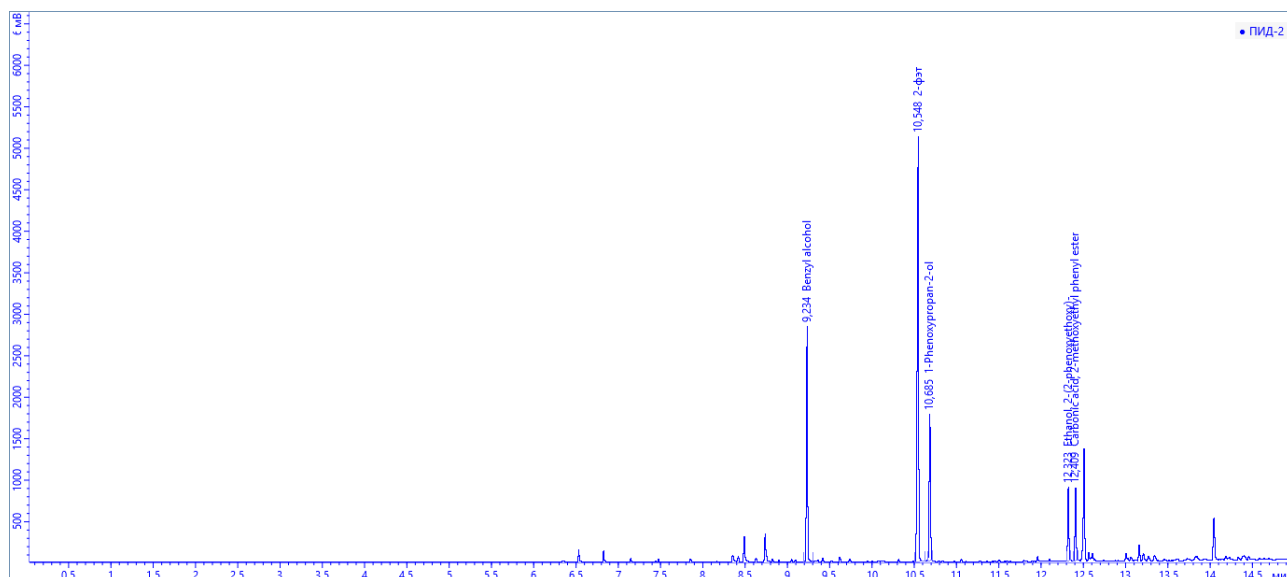


Рисунок 2 – Хроматограмма штриха, выполненного пастой для шариковых ручек WENXUAN Ball Point Pen 555A от 27.02.2019 (син.), размеры штриха 5,2 x 0,4 мм, содержание 2-феноксиэтанола в штрихе 0,116 мкг.

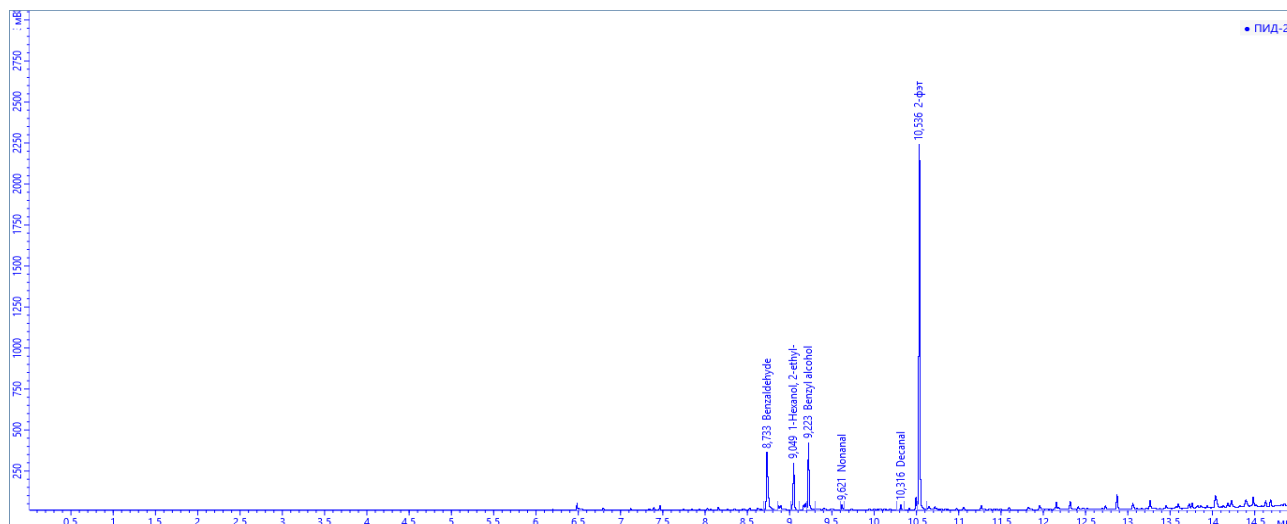


Рисунок 3 – Хроматограмма штриха, выполненного пастой для шариковых ручек Erich Krause U-18 (фиол.) от 15.12.2018, размеры штриха 8,0 x 0,4 мм, содержание 2-феноксиэтанола в штрихе 0,0431 мкг.

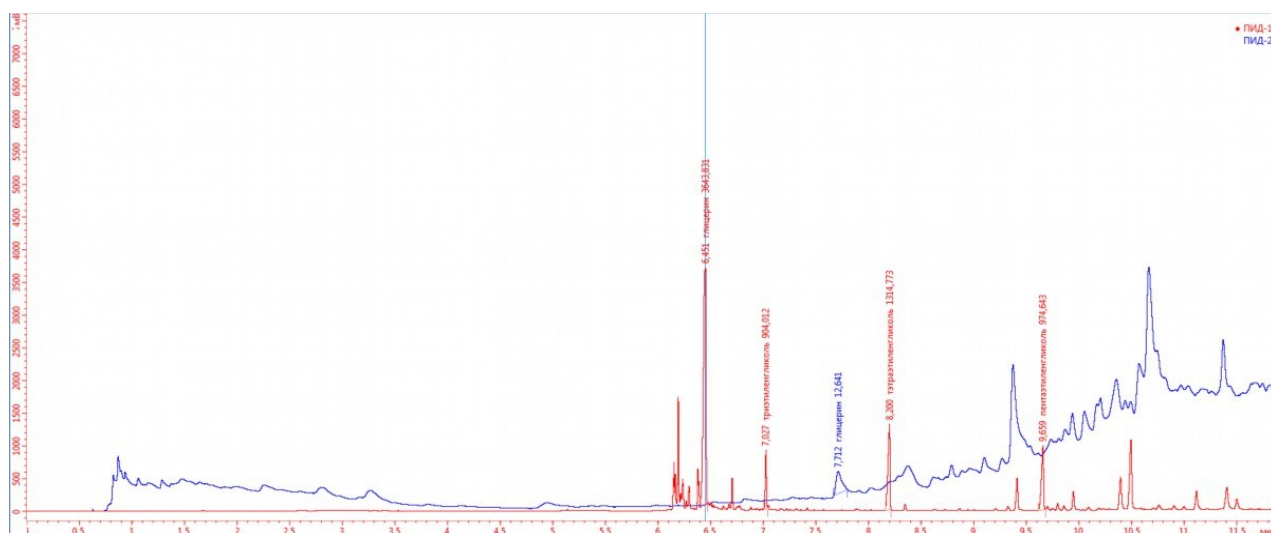


Рисунок 4 – Хроматограмма штрихов выполненных гелевой ручкой (сравнение, штрихи из коллекции АНО "Кримико) ноябрь 2016 года (лаборатория АНО "Кримико г. Москва). Дата проведения исследования 20 июня 2017 года. Штрихи размерами 10 x 0,4 мм.

Способы ввода пробы, детектор:

- Детектор ПИД 1: Испаритель пиролитический П4 с крифокусировкой продуктов термодесорбции штриха при минус 40 С;
- Детектор ПИД 2: Ввод пробы в испаритель капиллярный дозатором твердых проб

Результаты анализа:

Детектор ПИД 1: Глицерин – высота пика – 3643 мВ; триэтиленгликоль – высота пика 904 мВ; тетраэтиленгликоль – высота пика 1318 мВ; пентаэтиленгликоль – высота пика 974 мВ.

Детектор ПИД 2: Глицерин – высота пика -14 мВ; триэтиленгликоль – не обнаружено; тетраэтиленгликоль – не обнаружено; пентаэтиленгликоль – не обнаружено.

Выводы: Результаты анализа с применением ввода пробы в испаритель пиролитический П4 с крифокусировкой (минус 40 С) дают возможность определить все летучие растворители (компоненты) в пробе, а также возможность проведения полного исследования штрихов реквизита для однозначного ответа о давности выполнения анализируемых штрихов. Результат анализа с применением ввода пробы в обычный испаритель с помощью дозатора твердых проб – наиболее вероятен вывод в форме НПВ.

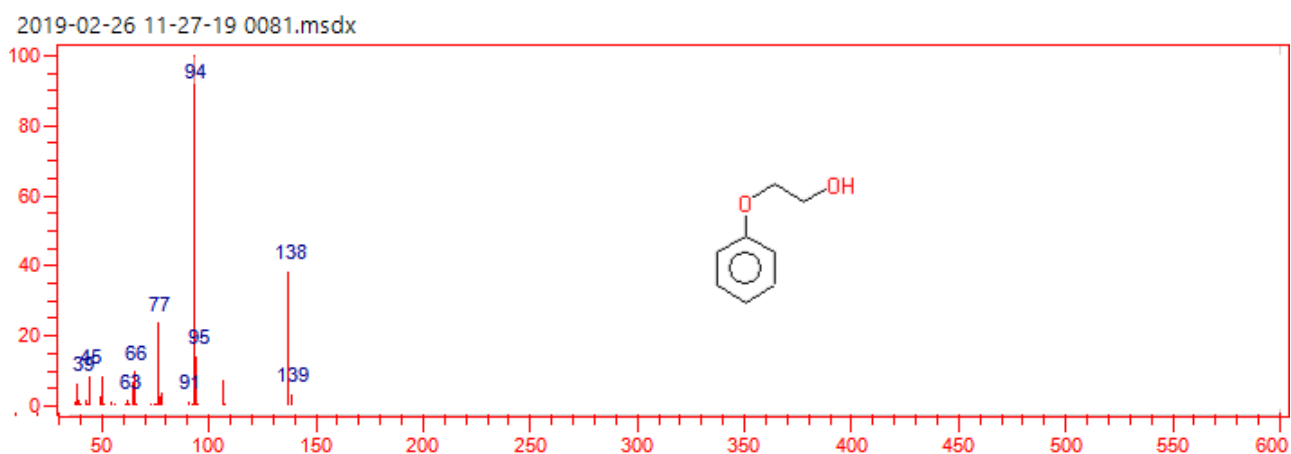


Рисунок 5 – Спектр растворителя 2-феноксиэтанола из штриха выполненного пастой для шариковой ручки Corvina 51 (черн.) выполн. 15.01.2019 года. Дата проведения исследования 26 февраля 2019 года. Штрих размером 10 x 0.4 мм.

Название: Ethanol, 2-phenoxy-

Формула: C₈H₁₀O₂

Молек.масса: 138

CAS#: 122-99-6

NIST#: 229306

ID#: 16557

Библиотека: replib

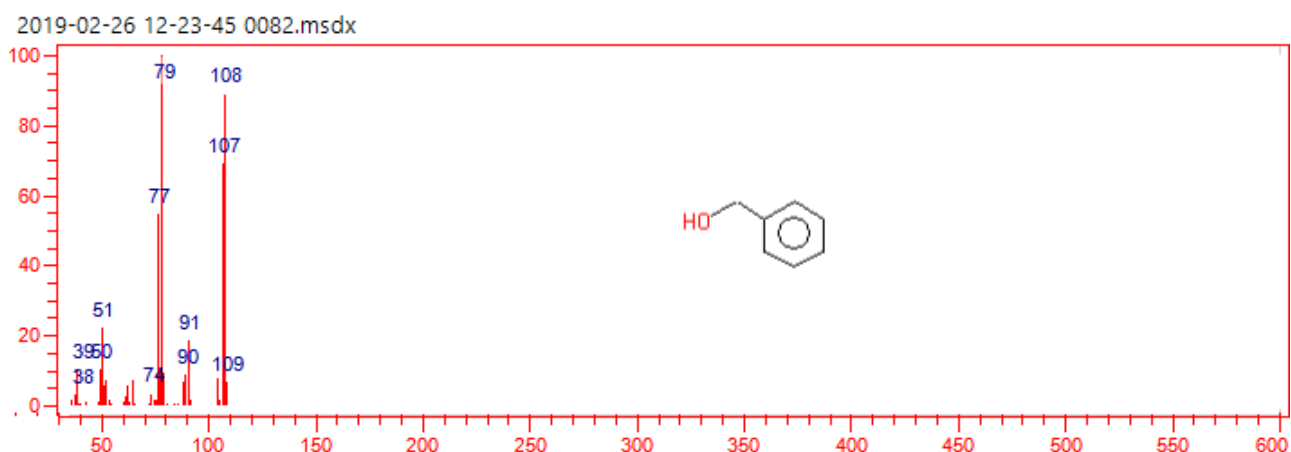


Рисунок 6 – Спектр растворителя бензилового спирта из штриха выполненного пастой для шариковой ручки WENXUAN Ball Point Pen 555A (син.) выполн. 15.02.2019 года. Дата проведения исследования 26 февраля 2019 года. Штрих размером 10 x 0.4 мм.

Название: Benzyl alcohol

Формула: C₇H₈O

Молек.масса: 108

CAS#: 100-51-6

NIST#: 151560

ID#: 53588

Библиотека: mainlib

Таблица 1 – Время удерживания основных компонентов (при использовании различных хроматографических колонок и детектора ПИД), в минутах

№ п/п	Наименование	Колонка CR-5 30м × 0,32мм × 0,5мкм	Колонка CR-5 ms 30м × 0,25мм × 0,25мкм
1	диэтиленгликоль	5.95	6.06
2	1,2 этандиол	5.99	6.08
3	1,2 пропандиол	6.01	6.12
4	гексиленгликоль	7.87	8.09
5	2-этил-1-гексанол	8.55	9.45
6	бензиловый спирт	8.69	9.59
7	2-феноксиэтанол	10.02	10.94
8	2-феноксиэтокси пропанол	10.18	11.07
9	2-феноксиэтокси этанол	11.83	12.77
10	глицерин	6.20	6.61
11	триэтиленгликоль	6.68	6.98
12	тетраэтиленгликоль	7.66	7.85
13	пентаэтиленгликоль	8.86	8.97

Пример расчета содержания растворителя 2-феноксиэтанола в штрихах реквизита выполненного пастой для шариковых ручек ErichKrause U18

Иssl. штрих № хром	Высота h растворителя, мВ (2-фэ)	Площадь S2-фэ мВс	Время t– удерж.	Площадь штриха Sшт– мм ² / сумма концентраций Σс-красителей мкг	Концентрация С -раствор-ля, мкг	R динамика временных изменений R = Сотн.0/ Сотн.t	Дата исследования – х (х + дни)
--------------------	----------------------------------	-------------------	-----------------	--	---------------------------------	---	---------------------------------

Документ 1: Исследуемый реквизит документа (пробы №1 – №6)

№1	3045	3560	10,02	4,0/0.028 мкг	0,118		30.11.18
№2	3041	3554	10,02	4,0/0.027 мкг	0,117		30.11.18
№3	2024	2305	10,02	4,0/0.027 мкг	0,079	1,5	09.01.19
№4	2020	2299	10,02	4,0/0.027 мкг	0,078	1,5	09.01.19
№5	1050	1200	10,02	4,0/0.027 мкг	0,039	3,0	19.02.19
№6	1046	1196	10,02	4,0/0.027 мкг	0,039	3,0	19.02.19

Документ 1: Исследуемый реквизит документа (среднее значение из 2 проб)

Ср.№1-2	3043	3557	10,02	4,0/0.0275 мкг	0,1175		30.11.18
Ср.№3-4	2022	2302	10,02	4,0/0.0270 мкг	0,0785	1,5	09.01.19
Ср.№5-6	1048	1198	10,02	4,0/0.0270 мкг	0,0390	3,0	19.02.19

Градуировочные зависимости анализируемых компонентов были построены в диапазоне концентраций от 0,001 до 1 мкг (рисунки 2 и 3). Коэффициент детерминации градуировочной зависимости для 2-феноксиэтанола составил 0,99999 и 0,99999 для глицерина.

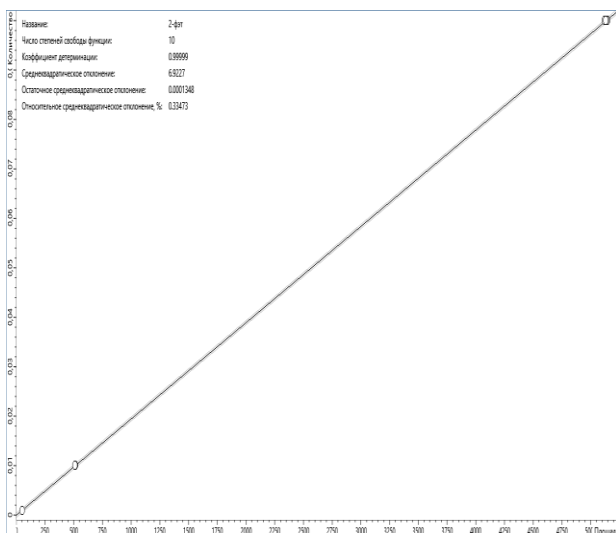


Рисунок 7 – Градуировочная зависимость растворителя 2-феноксиэтанола

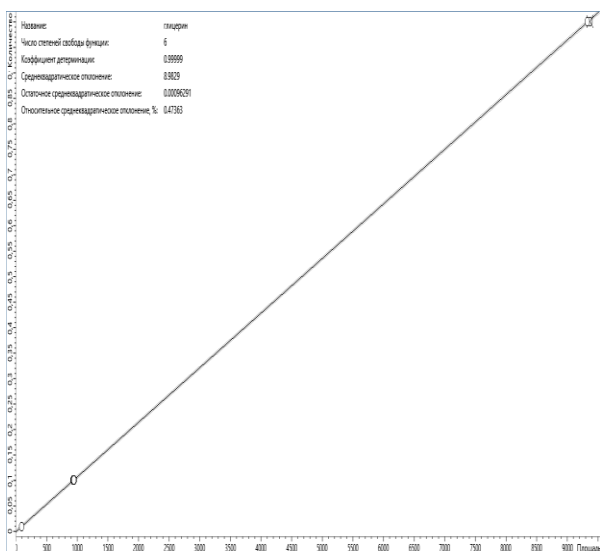


Рисунок 8 – Градуировочная зависимость растворителя глицерина

Заключение

Хроматографический комплекс позволяет получать отличные результаты в соответствии со всеми требованиями методики №88-16207-086RA.RU.310657-2018. Весь цикл анализа от подготовки до следующего ввода пробы методом термодесорбции не превышает 30 минут, это позволяет провести большое количество анализов за относительно короткий промежуток времени. В рамках разработки методики для анализируемых в составе реквизитов документов летучих растворителей определены показатели повторяемости; показатели воспроизводимости; показатели правильности; показатели точности.

Применение в схеме анализа масс-спектрометрического детектора дает оператору возможность подтверждения на хроматограмме пиков относящихся к летучим растворителям материалов письма в штрихах исследуемых реквизитов документов, а также возможность изучения состава неизвестных и мало изученных летучих компонентов материалов письма в составе штрихов исследуемых реквизитов документов.

Хроматографический комплекс оснащенный испарителем П4 с модулем криофокусировки (охлаждение углекислотой) отличается широкими возможностями для исследования материалов документов, удобством и стабильностью работы оборудования. При сравнении хроматографических данных, полученных с использованием стандартного испарителя и дозатора твердых проб с данными для аналогичных материалов письма, полученных при анализе с испарителем П4 было установлено преимущество ввода пробы в хроматограф с применением испарителя П4 (с модулем криофокусировки) по следующим параметрам:

- значительно большая интенсивность пиков летучих компонентов материалов письма на хроматограммах;
- отсутствие потерь летучих компонентов материалов письма в процессе последовательной термодесорбции (особенно при низких температурах).

Большая интенсивность пиков летучих компонентов материалов письма на полученных хроматограммах, по сравнению с вводом пробы в хроматограф стандартным дозатором твердых проб, позволяет сократить размеры исследуемых проб, что важно для исследуемых объектов малого объема.

Отсутствие потерь летучих компонентов материалов письма при низкой температуре термодесорбции позволяет расширить область

применения данного метода для исследования реквизитов документов, выполненных пастами для шариковых ручек, с целью установления времени их выполнения, с возможностью применения дополнительно в схеме исследования документов – метода последовательной термодесорбции для предварительной экспресс оценки времени выполнения реквизитов документов по данным анализов полученных для трех стадий термодесорбции (при температурах 100 °С, 150 °С и 200 °С) одного и того же штриха исследуемого реквизита документа, соответственно метод последовательной термодесорбции позволяет оценить пригодность материала письма, которым выполнена исследуемая запись, для решения вопроса о времени ее выполнения на основе изучения модели естественного его старения в течение определенного периода времени. Таким образом, сочетание метода последовательной термодесорбции с классическим методом естественного старения штрихов при нормальных условиях (приведенных в методике) позволит повысить точность определения времени выполнения реквизитов документов, выполненных пастами для шариковых ручек и в целом сократить время производства экспертизы определения давности изготовления документов. Высокая автоматизация анализа методом последовательной термодесорбции с применением испарителя П4 позволяет свести участие оператора в процессе анализа к минимуму, свести к минимуму ошибку ручного ввода погрешности оператора и повысить точность измерений.

Высокая чувствительность применяемого метода (низкие пределы обнаружения летучих растворителей) гарантирует успешное проведение повторных экспертиз по определению давности изготовления документов при условии, что они проводятся в тот же временной период (тот же год) что и первичные экспертизы, а не два года спустя.

Хроматографический комплекс оснащенный испарителем пиролитическим П4 с модулем криофокусировки (охлаждение углекислотой) и новой методикой для определения давности изготовления документов по своим техническим характеристикам является незаменимым оборудованием для проведения технической экспертизы документов: -позволяет увеличить проверяемый период времени выполнения, т. е. увеличивается промежуток времени, в течение которого штрихи реквизитов пригодны для установления времени их выполнения.

- стабильно определяются низкие (следовые) концентрации компонентов материалов письма, в документах имеющих значительные временные периоды выполнения;
- позволяет сократить объем проб необходимых для проведения анализа, что приводит к увеличению числа пригодных для исследования реквизитов и способствует сохранению внешнего вида документов; - позволяет повысить точность и воспроизводимость измерений количественного содержания определяемых летучих компонентов (растворителей) в штрихах реквизитов документов, улучшить эффективность разделения компонентов.

Требования к квалификации экспертов

Требования к квалификации, экспертов, выполняющих исследование, документов (реквизитов документов), и формирующих окончательные, выводы о времени, выполнения, реквизитов документов

К выполнению исследований на предмет установления совокупности признаков, характеризующих объекты исследования, а также к формированию окончательных выводов о времени выполнения реквизитов документов, допускают специалистов (экспертов): аттестованных по экспертной специальности

"Исследование материалов документов" и прошедших специальную подготовку (дополнительное обучение) на предприятии – изготовителе оборудования (СКБ "Хроматэк") для проведения исследований, а также специалистов (экспертов) имеющих высшее профессиональное образование по специальности "эксперт-криминалист" и/или по специальности "судебная экспертиза", имеющих объективно подтвержденные сведения о наличии специальных знаний в области рода судебной экспертизы "Техническая экспертиза (исследование) документов", а так же лиц, прошедших профессиональную переподготовку в учебных заведениях высшего профессионального образования по специальности "Техническая экспертиза (исследование) документов" и прошедших дополнительную подготовку (обучение) на предприятии изготовителе оборудования (СКБ "Хроматэк") для проведения исследований.

