

АЛГОРИТМ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ТОНЕРОВ ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКОЙ ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

МАХАНЬКОВ К. В.

ХОХ А. Н.

Аннотация: в статье рассматривается алгоритм использования метода тонкослойной хроматографии для решения экспертных задач, связанных с дифференциацией тонеров электрографической печати. Авторы делают вывод: полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что метод тонкослойной хроматографии не идентифицирует определенную марку тонера или модель электрографического устройства, а лишь позволяет установить наличие либо отсутствие общей родовой принадлежности тонеров электрографической печати.

Ключевые слова: судебная экспертиза документов, метод тонкослойной хроматографии.

Повышение качества расследования правонарушений, связанных с подделкой, изготовлением или сбытом поддельных документов, в значительной степени зависит от оперативного и объективного проведения научно обоснованных судебных экспертиз.

В настоящее время самыми распространенными при изготовлении документов являются лазерные принтеры, что обуславливает их использование, в том числе, и в преступных целях. В основе работы лазерных принтеров лежит электрографический способ формирования изображений. Для отпечатков, которые получаются с их помощью, характерна высокая износостойчивость и неподверженность внешним воздействиям.

При судебно-экспертном исследовании созданных электрографическим путем документов в основном учитываются их макро- и микроморфологические свойства, например, специфика формирования знаков, особенности распределения, форма и размеры мелкодисперсных частиц и др. Однако, в отдельных случаях это не позволяет провести экспертизу исследования в полном объеме.

Цель настоящей работы заключалась в разработке и реализации алгоритма использования метода тонкослойной хроматографии (TCX) для решения экспертных задач, связанных с дифференциацией тонеров электрографической печати.

Объектом исследования являлись образцы наиболее распространенных продаваемых/сортируемых в Республике Беларусь чёрных (монохромных) тонеров в виде порошков, а также тонеры, отобранные с поверхности бумажных носителей.

Дифференциация тонеров методом TCX состоит из нескольких этапов:

- 1) пробоотбор и проподготовка тонеров;**
- 2) подготовка элюентной системы;**
- 3) нанесение проб тонеров на хроматографическую пластинку;**
- 4) хроматографическое разделение компонентов тонера в элюентной системе;**

МАХАНИКОВ К. В., ХОХЛЯНН. Н.

- 5) детектирования результатов хроматографии;
- 6) качественная оценка тонкослойного разделения компонентов тонеров.

Отбор порошкообразных тонеров электрографической печати осуществляется либо путем изъятия порошка с поверхности фотобарабана, либо из емкости, в которой находился тонер перед заправкой картриджа.

Пробы с поверхности бумажных носителей отбирают путем термического переноса тонера на предварительно очищенную поверхность алюминиевой фольги при температуре **250°C**. Для получения хроматограмм удовлетворительного качества достаточно произвести отбор трёх букв (в случае насыщенного начертания текста документа электрографической печати) или шести букв (в случае ненасыщенного начертания текста).

Далее порошкообразные тонеры электрографической печати, а также образцы тонеров, полученные методом блоттинга, переносят с помощью шпателя в количестве около **0,5 мкг** в промаркированные пробирки типа Eppendorf . После этого в каждую пробирку добавляют **2 мл** хлороформа для извлечения основных компонентов.

Процесс экстрагирования должен происходить в течение не менее **24 часов**. За это время происходит частичное испарение экстрагента, в результате чего происходит концентрирование анализируемой пробы.

В качестве хроматографических пластин рекомендуется использовать пластины Merck 60 F254 на алюминиевой подложке (**20x20 см**), с силикагелем в качестве сорбента.

Полученный экстракт с помощью **2 мкл** стеклянного капилляра в объеме **8 мкл** наносится на линию старта, находящуюся на высоте **1 см** от нижнего края пластины. Необходимо избегать непосредственного соприкосновения капилляра и слоя сорбента. Для каждого образца берут отдельные капилляры. Образцы порошкообразных тонеров перед нанесением на пластину предварительно центрифугируют при **2500-3000** оборотах в минуту в течение **5-10 мин.**

Во избежание асимметричного испарения растворителя нанесение проб образцов тонеров осуществляется с использованием термостолика. После нанесения проб образцов тонеров пластины выдерживают в течение **3 минут** при **95°C** для удаления экстракционного растворителя, затем пластины охлаждают до комнатной температуры и осторожно помещают с помощью пинцета в насыщенную элюентную систему.

В общем случае хроматографическое разделение компонентов тонеров проводится в отдельных предварительно насыщенных стеклянных камерах, в течение **30-35 минут** при **25°C**. Для приготовления элюентных систем используются растворители аналитической степени чистоты.

Хроматографическое разделение компонентов тонера происходит до тех пор, пока фронт растворителя не достигнет высоты в **5 см** от стартового пятна.

Для проведения ТСХ красителей могут быть использованы системы растворителей, суммированные и представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Элюентные системы для хроматографического разделения красителей, входящих в состав тонеров электрографической печати

Компоненты элюентной системы	Соотношение компонентов системы
н-бутанол+ацетон+дистиллированная вода	40:50:10
этилацетат: этанол: хлороформ	2:2:10
этилацетат+этанол+дистиллированная вода	70:35:50
н-бутанол+этанол+дистиллированная вода	90:15:10
1,2-дихлорэтан+ацетон	12:2,4

Для проведения ТСХ полимеров могут быть использованы системы растворителей, суммированные и представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Элюентные системы для хроматографического разделения полимеров, входящих в состав тонеров электрографической печати

Компоненты элюентной системы	Соотношение компонентов системы
бензол+хлороформ+этилацетат	1:4:1
гексан+диэтиловый эфир+уксусная кислота	70:30:2
хлороформ+метанол	13:1
бензол+хлороформ+этилацетат	1:4:1
тетрахлорметан:этилацетат	60:30

Следует отметить, что подбор наиболее оптимальной элюентной системы для разделения красителей происходит экспериментально.

На основании полученных нами результатов доказано, что наиболее универсальной для разделения красителей является система растворителей №4 (н-бутанол+этанол+дистиллированная вода), а для разделения полимеров – система (гексан+диэтиловый эфир+уксусная кислота).

После извлечения хроматографических пластин из камеры, растворитель испаряют под струей теплого воздуха.

Результаты хроматографического разделения наблюдают в видимом свете, а также в коротковолновой и длинноволновой области ультрафиолетового излучения с применением ультрафиолетовых ламп с длинами волн излучения 254 нм и 365 нм.

Результаты тонкослойной хроматографии красителей и полимерных смол интерпретируют на основании различий в количестве, форме, цвете и значении R_f пятен хроматографических зон.

Приведем некоторые результаты ТСХ красителей тонеров электрографической печати. Так, в подавляющем большинстве случаев хроматограммы, полученные для одной

МАХЛЫКОВ К. В., ХОХЛ. Н.

и той же марки тонера, как в виде порошка, так и с поверхности соответствующего документа, аналогичны друг другу с точки зрения количества, формы полученных пятен, их цвета и значения R_f при их наблюдении в видимой области электромагнитного спектра.

В то же время следует отметить тот факт, что пятна тонера, отобранного с поверхности документа, имеют меньшую интенсивность, чем пятна соответствующего порошкообразного тонера, но величина R_f при этом совпадает и равна 0.89 (рисунок 1).



Рисунок 1 – Хроматограмма тонера Samsung 3140: 1 – в виде порошка, 2 – с бумажного носителя

Иногда могут обнаруживаться и некоторые отличия. Так, например, в некоторых хроматограммах тонеров, полученных с поверхности документа, при ультрафиолетовом облучении с длиной волны 254 нм может наблюдаться фиолетовая полоса протяжённостью от места нанесения пробы до линии фронта растворителя. Ее наличие может объясняться тем, что при термическом переносе тонера электрографической печати на алюминиевую подложку происходит и перенос некоторых добавок (например, оптических отбелителей, красителей, компонентов проклейки и др.)¹, которые присутствуют в составе бумаги. Поэтому поскольку как тонер, так и бумага могут содержать в своем составе флуоресцирующие добавки, с целью избежания ложноположительных результатов при дифференциации тонеров электрографической печати, рекомендуется параллельно проводить ТСХ образцов бумаги исследуемых документов.

Тонеры одной и той же торговой марки, но разных моделей электрографических устройств обычно имеют значительные различия, согласно результатам тонкослойной хроматографии красителей (рисунок 2), что позволяет легко их дифференцировать.

¹ Allen, M. Foundations of forensic document analysis : theory and practice / M. Allen. – Chichester John Wiley & Sons, Ltd., 2016. – 244 p.

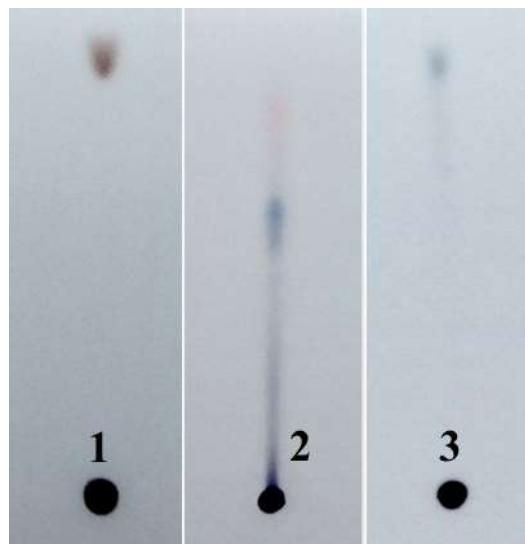


Рисунок 2 – Хроматограмма тонера Canon HP LJ 1100 (1), Canon EC/PC (2) и Canon i-Sensys MF 4120 (3)

В некоторых случаях тонеры одной торговой марки не могут быть дифференцированы на основании данных ТСХ красителей. Так, например, представленные на рисунке 3 хроматограммы тонеров HP LJ P1005 и HP LJ 5000 характеризуются наличием одной хроматографической зоны коричневого цвета с $R_f=0.75$, что свидетельствует об использовании одного и того же типа красителя для их изготовления.



Рисунок 3 – Хроматограмма тонеров HP LJ P1005 (1) и HP LJ 5000 (2)

Таким образом, в данной работе представлен алгоритм решения вопроса о дифференциации тонеров электрографической печати по результатам тонкослойной хроматографии. Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что метод ТСХ не идентифицирует определенную марку тонера или модель электрографического устройства, а лишь позволяет установить наличие/отсутствие общей родовой принадлежности тонеров электрографической печати. Поэтому для увеличения степени дифференциации тонеров целесообразно использовать ТСХ в комбинации с

МАХАНЬКОВ К. В., ХОХ А. Н.

другими методами исследования, такими как, например, инфракрасная спектроскопия, эмиссионный спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, атомная электронная микроскопия, люминесцентный анализ, атомно-абсорбционный анализ и др.

Библиографический список/ References:

Allen, M. Foundations of forensic document analysis: theory and practice / M. Allen. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2016. – 244 p.

Makhankov K.V.

Hoh A.N.

ALGORITHM OF DIFFERENTIATION OF TONERS OF ELECTROGRAPHIC PRINTING BY METHOD OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

Abstract: The article considers the algorithm of using the method of thin-layer chromatography to solve expert problems related to the differentiation of electrographic printing toners. The authors conclude that the obtained experimental data indicate that the method of thin-layer chromatography does not identify a specific brand or model of the toner of an electrographic device, but only allows to establish the presence or absence of a common generic of electrographic printing toners.

Key words: criminalistics examination of documents, method of thin-layer chromatography.

Сведения об авторах:

Маханьков К. В., Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, стажер младшего научного сотрудника

Хох А. Н., Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, научный сотрудник.

About authors:

Makhankov K.V.

The Scientific and Practical Center of the State Committee of Forensic Expertises of the Republic of Belarus, junior research assistant.

Hoh A.N.

The Scientific and Practical Center of the State Committee of Forensic Expertises of the Republic of Belarus, Researcher.