

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В СОСТАВЕ ЧЕРНИЛ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК МЕТОДОМ ВЭЖХ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Т.Н. Шевченко, З.А. Темердашев, Н.В. Киселева

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
analyt@chem.kubsu.ru*

Поступила в редакцию 15 мая 2012 г.

Предложен подход по установлению состава чернил шариковых ручек хроматографическими методами, дополненными результатами спектрофотометрического и масс-спектроскопического анализа. С помощью предложенного подхода становится возможным эффективное разделение основных окрашенных соединений (красители триарилметанового и ксантенового ряда), а также определение минорных компонентов, позволяющих проводить более достоверную дифференциацию образцов. Методика отработана на примере исследования 32 синих и 11 черных образцов чернил различных производителей.

Ключевые слова: ВЭЖХ-ДМД-МС, чернила шариковых ручек, ароматические красители, дифференциация

Шевченко Тарас Николаевич - аспирант кафедры аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов – красители, экспертиза материалов документов, хроматография.

Автор 2 опубликованных работ.

Темердашев Зауаль Ахлоевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов – анализ объектов окружающей среды, разработка аналитических схем контроля.

Более 180 опубликованных работ, в том числе ряда монографий и патентов.

Киселева Наталия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов – анализ объектов природного и промышленного происхождения, экологический контроль.

Автор более 80 опубликованных работ.

Введение

Синтетические красители широко применяются во многих областях промышленности, поэтому актуальной аналитической задачей является определение и идентификация окрашенных соединений в сложных матрицах – косметических средствах [1], продуктах питания [2] и напитках [3], рыбе [4]. Основные сложности такого анализа обусловлены тем, что исследователю зачастую известна лишь косвенная информация или практически отсутствуют сведения об использованных и подлежащих определению соединениях. Так, например, в технико-криминалистической экспертизе сомнительных документов одной из актуальных задач является исследование компонентного состава и дифференциация чернил для шариковых ручек. Решение этой задачи осложняется разнообразием рецептур с использованием ограниченной выборки компонентов.

Основным подходом при установлении различий в композиции чернил является определение красителей, входящих в их состав. Наиболее распространённой техникой для этих целей является тонкослойная хроматография (ТСХ) [5, 6] или ее комбинации с другими методами [7]. Такой подход в основном используется для установления идентичности состава образцов чернил, но он имеет некоторые ограничения при идентификации и оценке содержания красителей.

В последние годы, наряду с методом ТСХ, все большее распространение получают методы масс-спектрометрического анализа, которые применяются для определения окрашенных соединений в составе чернил и, с учетом большого разнообразия применяемых компонентов [8], позволяют проводить их дифференциацию. В литературе описаны результаты исследования чернил с применением методов масс-спектрометрии, различающихся по

способам введения и ионизации аналита, а также получению аналитической информации: масс-спектропия вторичных ионов [9], ионизация электроспреем [10, 11], лазерная десорбция/ионизация (ЛДИ) [7, 12], матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ) [13], ультразвуковая ионизация [14]. Основным преимуществом этих методов является возможность анализа пигментов, отсутствие подготовки проб и малое разрушение образца, однако имеются некоторые сложности при идентификации минорных компонентов и учете влияния аналитической матрицы.

Надежность дифференциации образцов повышается, как правило, с использованием техник предварительного разделения компонентов, которые позволяют получать более подробную информацию о составе.

Для анализа чернил различных типов (на водной, масляной и спиртовой основах) и цветов в литературе предложены электрофоретические методы – капиллярный [15-17], зонный [18], мицеллярный [19], неводный электрофорез [20, 21]. Несомненным преимуществом этих методов является возможность эффективного разделения катионных, анионных и нейтральных, водо- и спирторастворимых красителей, а к недостаткам можно отнести трудоемкость подготовки проб, невысокую чувствительность и сложность идентификации компонентов.

Жидкостная хроматография является наиболее доступным и широко распространённым эффективным методом разделения окрашенных соединений во многих объектах. Ее преимуществами являются широкие возможности в выборе условий анализа и большое число способов детектирования, а также сопоставимая с методами капиллярного электрофореза эффективность разделения [22]. Рядом авторов метод был применен для анализа состава [23-25] и дифференциации [22, 26] чернил, изучения изменения компонентов со временем [25, 26] и под влиянием внешних воздействий [27, 28].

Анализ литературных и полученных экспериментальных данных показывает, что применение метода ВЭЖХ в комбинации с масс-спектрометрическим и спектральным детектированием позволяет расширить возможности анализа состава чернил шариковых ручек. В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению состава чернил паст шариковых ручек черного, синего и фиолетового цветов с помощью данного подхода.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Для идентификации использовали красители различных фирм-производителей (рис. 1). На этом же рисунке представлены данные для этих соединений об используемых аббревиатурах, спектральных характеристичных максимумах поглощения, массах монозарядных молекулярных ионов. При подготов-

лении подвижной фазы использовали ацетонитрил (осч, «Криохром», Россия), муравьиную кислоту (имп, «ЛенРеактив», Россия), деионизованную воду, очищенную с помощью Milli-Q-UV («Millipore», Франция); для экстракции применяли метанол (хч, «Вектон», Россия).

Оборудование. Исследования проводили на ВЭЖХ-системе Shimadzu LC-20 Prominence, оснащенной дегазатором DGU-20A5, насосом LC-20AD, автосемплером SIL-20A и термостатом колонок CTO-20AC (Shimadzu, Япония), последовательно соединенной со спектрофотометрическим диодноматричным детектором SPD-M20A и квадрупольным масс-детектором LCMS2010EV (Shimadzu, Япония). Использовали колонку Luna C18 (5 мкм, 250x2.1 мм, Phenomenex, США) и пред-колонку C18 (5 мкм, 4x2.0 мм, Agilent, США). Сбор и последующую обработку данных осуществляли в программной среде LCMSSolution (Shimadzu, Япония).

Подготовка проб. Образцы шариковых ручек с чернилами черного и синего цветов, приобретенные для исследования в розничной сети (Россия) в период с 2006 по 2012 годы, перечислены в табл. 1.

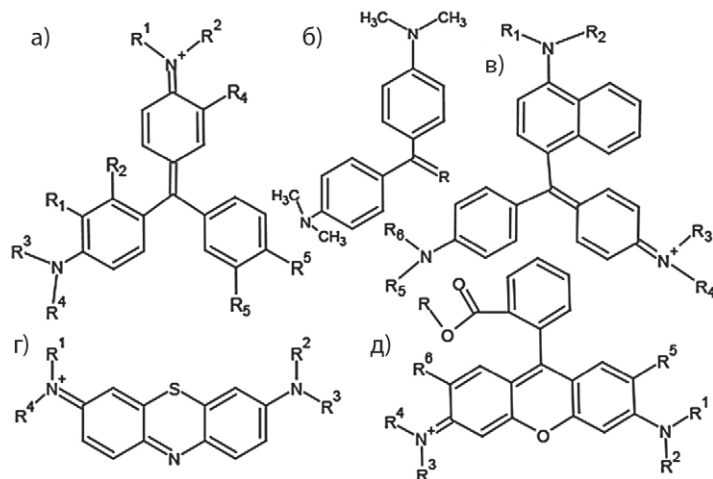
Объекты исследования получали нанесением линий на белую офисную бумагу Ballet (A4, 80 г/м², ECF, Россия), хранили без доступа света при комнатной температуре и влажности не более 75 %.

Образец чернил на бумаге размером 1x10 мм вырезали скальпелем, разделяли на 5-6 равных частей, которые помещали в пластиковую пробирку. После добавления 100 мкл метанола пробу подвергали обработке в ультразвуковой ванне ГРАД 57-35 (Град-Технолоджи, Россия) в течение 10 мин, а затем экстрагировали в течение 45 мин с использованием встряхивателя type358S (Eplan, Польша, 150 оборот·мин⁻¹) и центрифугировали 5 мин при 2500 оборот·мин⁻¹ (Micro-centrifuge type320a, Польша). Полученный экстракт переносили в микровialу объемом 300 мкл.

Условия ВЭЖХ-определения красителей.

В качестве компонентов подвижной фазы использовали ацетонитрил (А) и воду (В), содержащие 0.1 % муравьиной кислоты. ВЭЖХ-разделение красителей проводили при градиентном элюировании: 0-0.25 мин 15 % А, 0.25-21.5 мин с 15 % до 70 % А, 21.5-22.0 мин 70 % А, с 22.0-22.5 мин с 70 % до 15 % А, с 22.5-25.0 мин 15 % А, скорость потока 0.40 мл/мин; объем вводимой пробы – 5 мкл.

Колонку термостатировали при 35 °С, сбор данных на диодноматричном детекторе проводили в диапазоне 220–700 нм при частоте сканирования 12 Гц. Масс-спектры соединений регистрировали в положительной области при использовании электрораспылительной ионизации в диапазоне 100–700 *m/z* с частотой сканирования 4000 а.е.м/с.



№	Название*	Аббревиатура	$\lambda_{\max} (\pm 2)$, нм	m/z, a.e.m
1(a)	Pararosaniline, Basic Red 9 $R^1=R^2=R^3=R^4=H, R^5=NH_2, R_1=R_2=R_3=R_4=H$	BR9	541	288
2(a)	Fuchsine, rosaniline, Basic Violet 14 $R^1=R^2=R^3=R^4=H, R^5=NH_2, R_1=CH_3, R_2=R_3=R_4=H$	BV14	546	302
3(a)	Magenta II $R^1=R^2=R^3=R^4=H, R^5=NH_2, R_1=R_4=CH_3, R_2=R_3=H$	Mg2	550	316
4(a)	Magenta III, Basic Violet 2 $R^1=R^2=R^3=R^4=H, R^5=NH_2, R_1=R_3=R_4=CH_3, R_2=H$	BV2	550	330
5(a)	Malachite green, Basic Green 4 $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3, R^5=H, R_1=R_2=R_3=R_4=H$	BG4	621	329
6(a)	Methyl violet 2B, Basic Violet 1 $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3, R^5=NH(CH_3), R_1=R_2=R_3=R_4=H$	MV	582	358
7(a)	Crystal violet, Basic Violet 3 $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3, R^5=N(CH_3)_2, R_1=R_2=R_3=R_4=H$	CV	590	372
8(a)	Ethyl violet, Basic Violet 4 $R^1=R^2=R^3=R^4=C_2H_5, R^5=N(C_2H_5)_2, R_1=R_2=R_3=R_4=H$	EtV	596	456
9(a)	Patent blue VF, Acid blue 1 $R^1=R^2=R^3=R^4=C_2H_5, R^5=R_4=SO_3, R_1=R_2=R_3=H$	PbVF	635	544
10(б)	Auramine O, Basic yellow 2 $R=NH$	AuO	437	268
11(б)	Michler's Ketone $R=O$	MK	368	269
12(в)	Victoria blue R, Basic Blue 11 $R^1=C_2H_5, R^2=H, R^3=R^4=R^5=R^6=CH_3$	VbR	612	422
13(в)	Victoria Blue B, Basic Blue 26 $R^1=C_5H_6, R^2=H, R^3=R^4=R^5=R^6=CH_3$	VbB	612	422
14(в)	Victoria Blue 4R $R^1=C_5H_6, R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=CH_3$	Vb4R	591	484
15(в)	Victoria Blue BO, Basic Blue 7 $R^1=R^3=R^4=R^5=R^6=C_2H_5, R^2=H$	VbBO	618	478
16(г)	Methylene blue $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$	MhB	664	284
17(д)	Rhodamine 6G $R=R^1=R^3=CH_2CH_3, R^2=R^4=H, R^5=R^6=CH_3$	Rh6G	528	429
18(д)	Rhodamine B, Basic Violet 10 $R=R^5=R^6=H, R^1=R^2=R^3=R^4=CH_2CH_3$	RhB	557	443

Примечание: * – здесь и далее используются коммерческие названия красителей.

Рис. 1. Структурные формулы исследованных красителей

Таблица 1

Список исследованных чернил шариковых ручек

№	Марка	Цвет	Производитель
1	Asmar	Синяя	Китай
2	Atlas Laser	Синяя	Турция
3	Attach Deli	Синяя	Китай
4	Beifa AA110B	Синяя	Китай
5	Beifa AA999	Синяя	Китай
6	Berlingo Techno	Синяя	Германия
7	BIC Medium	Синяя	Франция
8	Brauberg	Синяя	Китай
9	Cello MaxRiter	Синяя	Индия
10	Corvina 51	Синяя	Италия
11	Crown Kixx K8000	Синяя	Корея
12	EcoPen	Синяя	Индия
13	EcoPen JOY Rotomac	Синяя	Индия
14	Erich Krause Mega	Синяя	Германия
15	ErichKrause XR30	Синяя	Германия
16	Luxor	Синяя	Индия
17	MoonGrass	Синяя	Китай
18	Nixon NB-1040BL	Синяя	Австрия
19	Office Point KS-600	Синяя	Германия
20	Papermate Flexgrip Ultra	Синяя	США-Мексика
21	Pensan Global 21	Синяя	Турция
22	Pensan My-Pen Vision	Синяя	Турция
23	Pensan My-Pen Vision Color	Фиолет.	Турция
24	Piano Merit-GL	Синяя	Китай
25	Pilot BPGP-10R-F-L	Синяя	Япония
26	Pilot BPS-GP-F-L	Синяя	Япония
27	Schneider SliderXB	Синяя	Германия
28	Stabilo Marathon 318	Синяя	Германия
29	Tukzar TZ-1076	Синяя	Китай
30	Tukzar TZ-1156	Синяя	Китай
31	Tukzar TZ-2019	Синяя	Китай
32	Zebra Rubber 80 R-8000	Синяя	Япония
33	Berkly Delta	Черная	Россия
34	Berlingo Modern	Черная	Германия
35	BIC Medium	Черная	Франция
36	Corvina 51	Черная	Италия
37	Office Point KS-600	Черная	Германия
38	Penac Soft Glider BA 1904	Черная	Япония
39	Pensan My-Pen 2001	Черная	Турция
40	Pentel tKO BK410	Черная	Япония
41	Pilot BPS-GP-F-B	Черная	Япония
42	Tukzar TZ 1145B	Черная	Китай
43	Zebra SK-04	Черная	Япония

Напряжение интерфейса устанавливали 4.5 кВ при температуре 270 °С, напряжение на детекторе – 1.9 кВ. В качестве газа-распылителя и осушителя использовали азот при скорости потока 1.5 л/мин и 15 л/мин соответственно.

Результаты и обсуждение

Многие красители, в том числе основные триарилметанового и ксантенового ряда, используемые в рецептурах чернил для шариковых ручек синего и черного цветов, являются ионными соединениями. Это делает технику электрораспылительной ионизации оптимальным выбором для получения информации о характеристичных ионах для каждого соединения. Отсутствие фрагментации при ионизации дает сведения о молекулярной массе вещества, что в совокупности со спектральными данными позволяет достаточно надежно идентифицировать исследуемые соединения.

Для разделения красителей широко распространённым и доступным методом является обращенно-фазовая хроматография, которая позволяет гибко регулировать условия анализа. Кислотно-основная природа триарилметановых красителей предполагает использование низких значений pH для предотвращения их перехода в спиртовую форму при хроматографическом разделении. Содержание кислоты в подвижной фазе постоянно, и разделение компонентов достигается градиентным элюированием, в условиях которого можно варьировать содержание органической составляющей элюента для эффективного регулирования времен удерживания, обусловленного различным сродством гидрофильных и гидрофобных групп в молекулах красителей к элюенту. Выбор ацетонитрила обусловлен его большей элюирующей силой в сравнении с метанолом на обращенно-фазовых сорбентах, что обеспечивает эффективное элюирование всех компонентов, извлекаемых из чернил при экстракции.

Возникновение положительного заряда на аминоклупах в кислой среде повышает эффективность ионизации в электроспрее и усиливает различия в полярности веществ. Кроме того, данный факт играет важную роль при использовании ацетонитрила в качестве компонента подвижной фазы, который подавляет ионизацию в большей степени, чем метанол, при электрораспылительной ионизации.

Для оптимизации условий идентификации красителей использовали три параметра: хроматографическое время удерживания, спектр поглощения и значение m/z .

Определение красителей. После оптимизации условий хроматографирования было установлено, что большинство красителей представляет собой смесь нескольких компонентов и, исходя из близкого сродства к сорбенту, являются гомологами

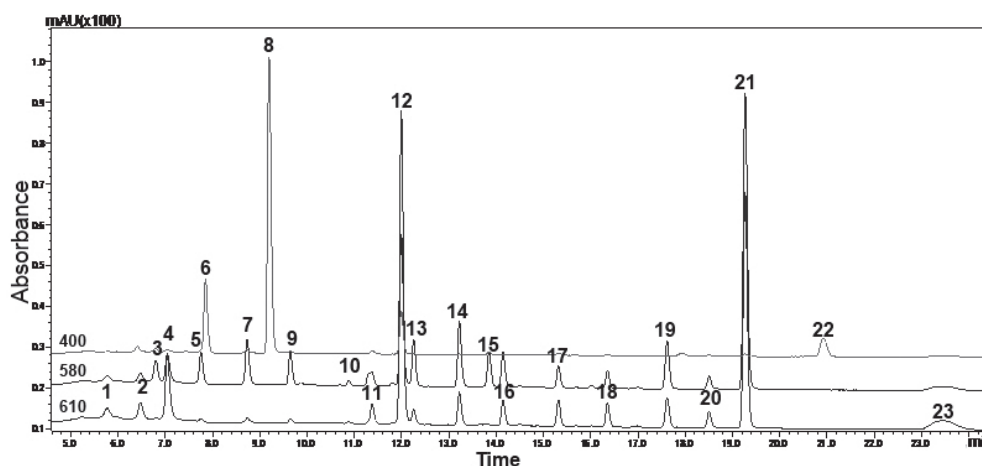


Рис. 2. ВЭЖХ-ДМД хроматограмма модельной смеси красителей: 1 – [MtB–2CH₃], 2 – [MtB–CH₃], 3 – BR9, 4 – MtB, 5 – BV14, 6 – [AuO–CH₃], 7 – Mg2, 8 – AuO, 9 – BV2, 10 – [MV–2CH₃], 11 – [MV–2CH₃], 12 – BG4, 13 – [MV–CH₃], 14 – MV, 15 – RhB, 16 – CV, 17 – VB-R, 18 – VBB, 19 – [EtV–C₂H₅], 20 – VbBO, 21 – EtV, 22 – МК, 23 – PbVF

или изомерами основного компонента. Как видно из рис. 2, некоторые пики не удается идентифицировать при спектрофотометрическом детектировании, так как интенсивность сигналов примесных компонентов мала и получаемые спектральные характеристики недостаточно информативны. С использованием данных о хроматографическом поведении компонентов, дополненных результатами масс-спектропического анализа, представляется возможным идентифицировать многие минорные компоненты, а также детектировать неразделенные вещества (рис. 3).

Исследование чернил шариковых ручек. В составе всех паст установлено наличие триарилметановых красителей (рис. 4, а – 4, е), в частности, MV с $m/z = 358$ и его деметилированного аналога – тетраметил-*p*-розанилина с $m/z = 344$, CV с $m/z = 372$. Триметил-*p*-розанилин ($m/z = 330$) был определен во всех образцах, причем в большинстве

чернил он содержится в следовых количествах. Данный факт показывает, что это соединение не обязательно является продуктом деградации при старении чернил, а может содержаться в них как технологическая примесь.

В 23 синих и 6 черных образцах чернил идентифицирован краситель VbB с $m/z = 470$ ($t_R = 16.5$) и его деметилированный гомолог с $m/z = 456$ ($t_R = 15.9$) в форме $[M-CH_3+H]^+$, который отличается от EtV с $m/z = 456$ ($t_R = 19.3$) по времени удерживания. Предположение структуры, аналогичной VbB, обусловлено тем, что на хроматограммах всех образцов, содержащих пик вещества с $m/z = 456$ ($t_R = 15.9$), присутствует пик с $m/z = 470$ ($t_R = 16.5$) (рис. 4, б и 4, в). Но в образце синих чернил № 32 (рис. 4, г) детектируется еще один компонент с $m/z = 470$ ($t_R = 17.2$), который соответствует $[M-CH_3+H]^+$ -форме красителя Vb4R [6] с $m/z = 484$ ($t_R = 17.9$), идентифицированного с использованием лите-

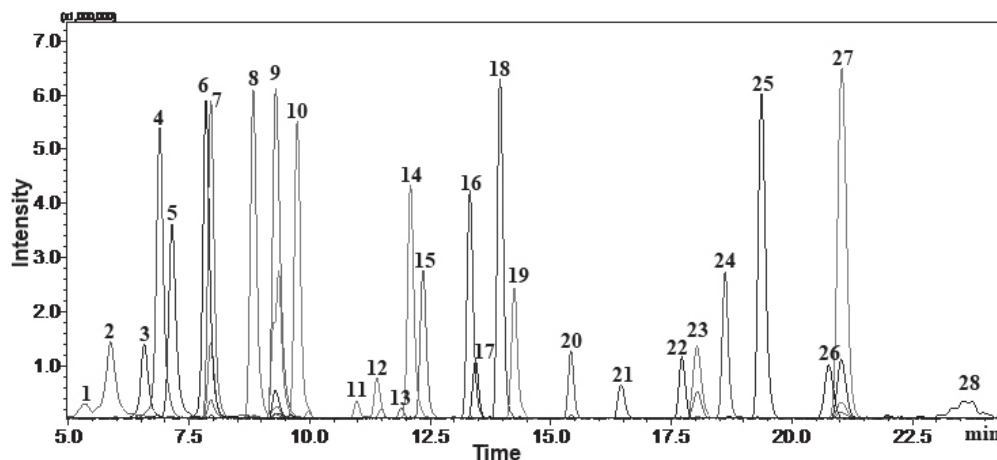


Рис. 3. ВЭЖХ-МС хроматограмма модельной смеси красителей: 1 – н/д, 2 – [MtB–2CH₃], 3 – [MtB–CH₃], 4 – BR9, 5 – MtB, 6 – BV14, 7 – [AuO–CH₃], 8 – Mg2, 9 – AuO, 10 – BV2, 11 – [MV–2CH₃], 12 – [MV–2CH₃], 13 – [MV–CH₃], 14 – BG4, 15 – [MV–CH₃], 16 – MV, 17 – Rh6G, 18 – RhB, 19 – CV, 20 – VbR, 21 – VbB, 22 – [EtV–C₂H₅], 23 – н/д, 24 – VbBO, 25 – EtV, 26 – н/д, 27 – МК, 28 – PbVF

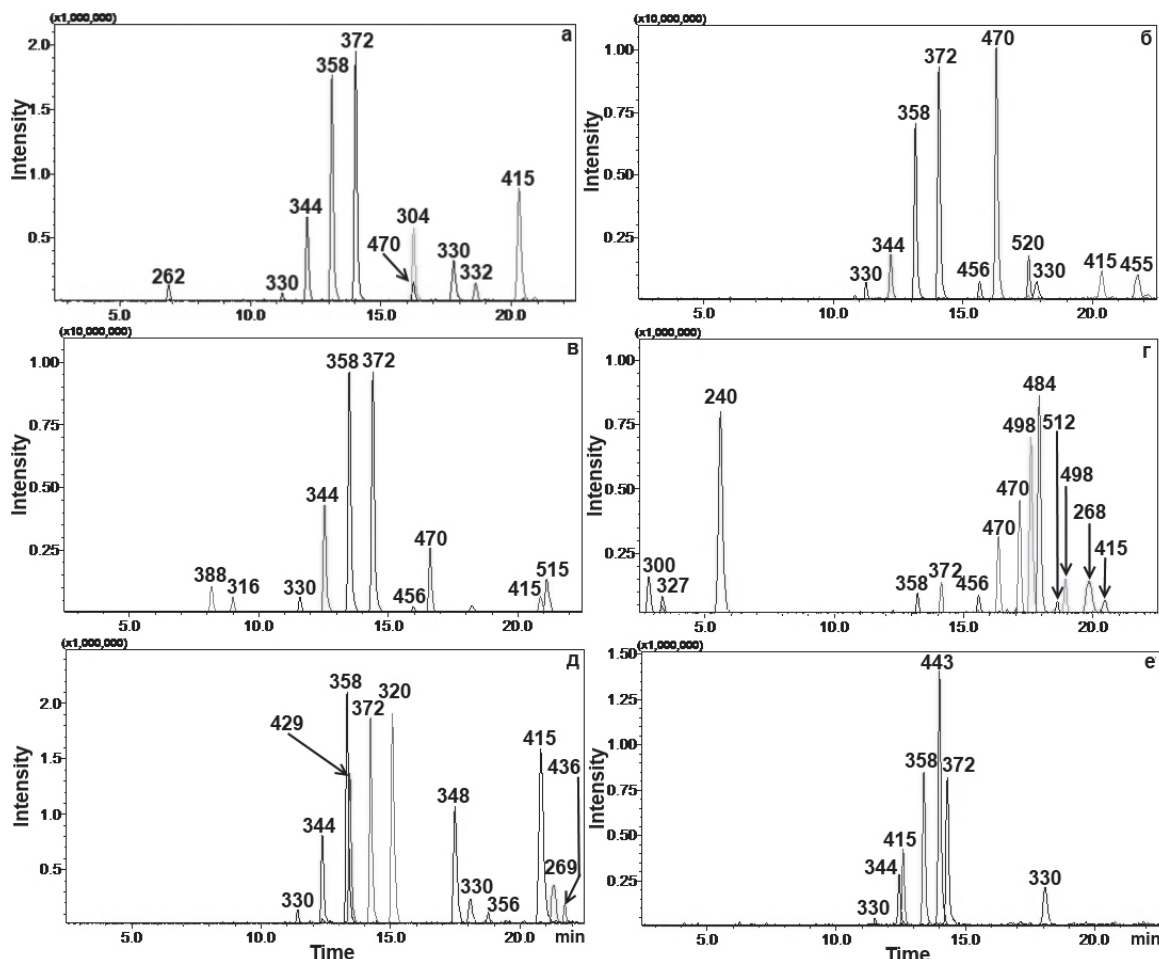


Рис.4. Масс-хроматограммы чернил шариковых ручек (пояснения в тексте; интенсивность слабых сигналов увеличена, а сильных уменьшена): а – Tukzar TZ-1156, б – EcoPen, в – Corvina 51, г – Zebra Rubber 80 R-8000, д – Pilot BPS-GP-F-B, е – Pensan My-Pen Vision Color

ратурных данных [13, 15]. Различие во времени удерживания между $[M^+]$ VbB с $m/z = 470$ ($t_R = 16.5$) и деметилированной формой $[M-CH_3+H]^+$ Vb4R с $m/z = 470$ ($t_R = 17.2$) обусловлено тем, что в молекуле VbB метильная группа замещена водородом в положении *N*-фенил-*N*-метиламиногруппы, а в его деметилированном гомологе Vb4R – у *N,N*-диметилиминогруппы.

В 5 образцах синих чернил найден краситель VbBO с $m/z = 478$ ($t_R = 18.6$) и его деэтилированные аналоги ($m/z = 450$) с $t_R = 16.3$ и $t_R = 18.1$. Наличие двух пиков объясняется существованием структурных изомеров, в молекулах которых замещение этильной группы водородом происходит в различных положениях.

Из ксантеновых красителей идентифицированы красители Rh6G (рис. 4, д) в черных чернилах № 41 с $m/z = 429$ ($t_R = 13.6$) и RhB (рис. 4, е) в фиолетовых чернилах № 23 с $m/z = 443$ ($t_R = 14.0$). На рис. 4, е соединение с $m/z = 415$ ($t_R = 12.6$), исходя из его хроматографических параметров удерживания, характерных для рядов гомологов, может быть идентифицировано как деэтилированный аналог RhB $[M-C_2H_5+H]^+$.

Во всех образцах помимо идентифицированных соединений присутствует множество различных минорных компонентов. Наиболее распространёнными

среди них являются соединения с $m/z = 269$ (в 11 чернилах), $m/z = 415$ (10), $m/z = 455$ (6), $m/z = 520$ (13), но для их идентификации необходимо использовать многостадийную фрагментацию (МСⁿ).

Таким образом, все проанализированные чернила имеют индивидуальный компонентный профиль, обусловленный не только различными комбинациями основных веществ, но и присутствием минорных соединений, зачастую характерных только для данного образца. Предлагаемая схема идентификации учитывает все эти особенности установления состава чернил и включает в себя следующие стадии. На первом этапе определяется групповая принадлежность неизвестного компонента к определенному классу путем сравнения его времени удерживания с хроматографическими параметрами красителей известного строения. На втором этапе проводится идентификация соединений по спектрам их поглощения при условии достаточной интенсивности сигнала. На завершающей стадии спектральная информация дополняется результатами масс-спектральных исследований. При этом надо отметить, что, в случае низкой интенсивности сигнала спектрофотометрического детектора, необходимо одновременное рассмотрение времен удерживания и масс-спектров веществ, которое позволяет проводить их вероятностное

Таблица 2

Относительное стандартное отклонение площади пиков (S) и времени удерживания (t_R) веществ

Краситель	Повторяемость, % (n = 10)												Воспроизводимость, %			
	День 1				День 2				День 3							
	ДМД		МС		ДМД		МС		ДМД		МС		ДМД		МС	
	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S
Crystal Violet [CV]	0.3	2.5	0.3	5.9	0.2	0.9	0.2	6.7	0.6	3.7	0.6	5.3	0.4	2.9	0.4	7.4
Victoria Blue B [VbB]	0.2	2.9	0.2	7.0	0.1	1.7	0.1	6.0	0.5	3.4	0.5	9.2	0.3	3.0	0.3	9.8

отнесение к определенным классам красителей. При невозможности идентификации индивидуальных соединений по предлагаемой схеме может быть проведен сравнительный анализ (дифференциация) образцов чернил на основе компонентного профиля. Вышеприведенная схема идентификации чернил позволяет надежно установить идентичность или разнородность исследуемых образцов.

Воспроизводимость предложенной методики оценивали по двум параметрам – времени удерживания (t_R) и площади пика (S). В качестве стандартов были выбраны CV и VbB как красители двух типов, наиболее широко представленных в композициях чернил. Повторяемость оценивали по результатам 10 анализов при дозировании 1 мкл стандартного раствора CV и VbB в метаноле с концентрацией 1 мкг/мл каждого компонента. Детектирование проводили по спектральным максимумам (CV – 592 нм, VbB – 620 нм) и характеристичным ионам (CV – 372 а.е.м, VbB – 470 а.е.м) для каждого красителя. Процедуру повторяли 3 раза с интервалом в 1 день, после чего оценивали воспроизводимость.

Предлагаемая методика анализа обеспечивает относительное стандартное отклонение повторяемости и воспроизводимости результатов измерений по времени удерживания менее 0.6 % и по площади пиков менее 10 % (табл. 2).

Заключение

Предложен методический подход для проведения скрининга и определения 27 основных красителей, их гомологов и изомеров, входящих в составы паст шариковых ручек, который может быть использован в практике судебно-технической экспертизы материалов документов в качестве экспрессного и высокоэффективного метода дифференциации образцов чернил различных цветов, типов (гелевых и шариковых ручек с чернилами на спиртовой и масляной основах) и производителей.

На примере исследования 32 образцов синих и 11 черных чернил шариковых ручек показано, что ВЭЖХ-ДМД-МС является эффективным методом получения информации об их составе, а комбинация масс-спектрометрии и спектрофотометрического

детектирования обеспечивает надежную идентификацию компонентов и высокую чувствительность определения красителей.

В дальнейшем комплексные данные о составе, полученные с применением других подходов (ГХ-МС для растворителей, ЛДИ/МАЛДИ для пигментов и красителей, ИК для связующих компонентов), позволят получить индивидуальный «отпечаток пальца» для идентификации и дифференциации чернил.

Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта № 16.552.11.7013, выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» и ведомственной аналитической научно-технической программы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rastogi S.C., Barwick V.J., Carter S.V. Identification of organic colourants in cosmetics by HPLC-diode array detection // *Chromatographia*. 1997. V. 45, № 1. P. 215-228.
2. Vachirapatama N., Mahajaroensiri J., Visessanguan W. Identification and Determination of Seven Synthetic Dyes on Monolithic C18 Column by High Performance Liquid Chromatography // *J. Food Drug Anal.* 2008. V.16, № 5. P. 77-82.
3. Analysis of water-soluble azo dyes in soft drinks by high resolution UPLC-MS / X. Liu et [al.] // *Food Addit. Contam.: Part A: Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* 2011. V. 28, № 10. P. 1315-1323.
4. Chen G., Miao S. HPLC determination and MS confirmation of malachite green, gentian violet, and their leuco metabolite residues in channel catfish muscle // *J. Agric. Food Chem.* 2010. V. 58, № 12. P. 7109-7114.
5. Aginsky V. N. Comparative examination of inks by using instrumental thin-layer chromatography and microspectrophotometry // *J. Forensic. Sci.* 1993. V. 38, № 5. P. 1111-1130.
6. Онищенко А.А., Семенова В.А. Дифференциация паст для шариковых ручек отечественного и зарубежного производства // *Экспертная техника*. 1986. № 95. С. 53-62.

7. Differentiation of Blue Ballpoint Pen Inks by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and High-Performance Thin-Layer Chromatography / C. Weyermann et [al.] // J. Forensic. Sci. 2007. V. 52, № 1. P. 216-220.
8. Cantu A.A. Analytical methods for detecting fraudulent documents // Anal. Chem. 1991. V. 63, № 17. P. 847-854.
9. Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics / J.A. Denman et [al.] // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256, № 7. P. 2155-2163.
10. Ng L.K., Lafontaine P., Brazeau L. Ballpoint pen inks: characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks // J. Forensic. Sci. 2002. V. 47, № 6. P. 1238-1247.
11. Analysis of black writing ink by electrospray ionization mass spectrometry / M. R. Williams et [al.] // Forensic Sci. Int. 2009. V. 191, № 1. P. 97-103.
12. The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents / J.A. Siegel et [al.] // Talanta. 2005. V. 67, № 2. P. 425-429.
13. Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS / C. Weyermann et [al.] // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2006. V. 17, № 3. P. 297-306.
14. Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry / P.M. Lalli et [al.] // Analyst. 2010. V. 135, № 4. P. 745-750.
15. The analysis of fountain pen inks by capillary electrophoresis with ultraviolet/visible absorbance and laser-induced fluorescence detection / E. Rohde et [al.] // Electrophoresis. 1998. V. 19, № 1. P. 31-41.
16. Mania J., Bis J., Koscielniak P. An evaluation of the application of capillary electrophoresis to forensic examinations of inks // Problems of Forensic Sci. 2002. V. 51. P. 71-86.
17. Egan J.M., Hagan K.A., Brewer J.D. Forensic analysis of black ballpoint pen inks using capillary electrophoresis // Forensic Sci. Commun. 2005. V. 7, № 3. [Электронный ресурс]: <http://www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-communications/fsc/> july2005/research/2005_07_research01.htm (дата обращения 20.05.2012).
18. Separation and comparison of fountain pen inks by capillary zone electrophoresis / E. Rohde et [al.] // J. Forensic. Sci. 1997. V. 42, № 6. P. 1004-1011.
19. Ink analysis for forensic science applications by micellar electrokinetic capillary chromatography with photo-diode array detection / X. Xu et [al.] // Int. J. Forensic Doc. Exam. 1997. V. 3, № 3. P. 240-260.
20. Non-aqueous capillary electrophoresis with red light emitting diode absorbance detection for the analysis of basic dyes / A.R Fakhari et [al.] // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 580, № 2. P. 188-193.
21. NACE discrimination of black ballpoint pen inks / H. Zou et [al.] // Chromatographia. 2008. V. 6, № 5-6, P.483-486.
22. Whiting T.D. Discrimination of ballpoint pen inks by high performance capillary electrophoresis and high performance liquid chromatography // J. Am. Soc. Quest. Doc. Exam. 1998. V. 1, № 1. P. 12-16.
23. Дифференциация состава чернил паст шариковых ручек по результатам их ВЭЖХ-исследований / З.А. Темердашев и [др.] // Зав. Лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 12. С. 16-20.
24. Chen H.-S. Identification of Rhodamine 6g and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectrometry // Forensic Sci. J. 2007. V. 6, № 1. P. 21-37.
25. Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography / X.-F. Wang et [al.] // Forensic Sci. Int. 2008. V. 180, № 1. P. 43-49.
26. Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography / Y.-Z. Liu et [al.] // J. Chrom. A. 2006. V. 1135, № 1. P. 57-64.
27. Andrasko J. HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions // J. Forensic. Sci. 2001. V. 46, № 1. P. 21-30.
28. Studies on the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry / Liu Yi-Zi et [al.] // J. Chrom. A. 2006. V. 1125, № 1. P. 95-103.

IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF AROMATIC DYES IN BALLPOINT PEN INKS BY HPLC WITH SPECTROPHOTOMETRIC AND MASS SPECTROMETRIC DETECTION

T.N. Shevchenko, Z.A. Temerdashev, N.V. Kiseleva

*Kuban State University
149 Stavropolskaya st., 350040 Krasnodar, Russia
analyt@chem.kubsu.ru*

A new approach to identification of ballpoint pen ink using chromatography with spectrophotometric and mass spectrometric detection was offered. This procedure provides high performance resolution of main dyes (triarylmethane and xanthene) and determination of minor component permitting reliable differentiation of samples. The procedure was tested on ink of various producers (32 blue and 11 black samples).

Keywords: HPLC-DAD-MS, ballpoint ink, aromatic dyes, differentiation.