



Барвник кристал-віолет як маркер давнини текстів, виконаних кульковими ручками

Віктор Герасімов

Канд. фарм. наук, Запорізьке відділення ДніпроНДІСЕ, м. Запоріжжя, Україна,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9546-7506>, e-mail: vng-1976@ukr.net

Досліджено еволюцію кристал-віолета, базового барвника кулькових ручок, із плином часу, підтверджено використання його як універсального індикатора давності рукописних текстів.

Ключові слова: судова експертиза; кристал-віолет; барвники; кулькові ручки; ГХ-МС; ВЕРХ.

Crystal Violet Dye as a Marker of Texts' Antiquity Made With Ballpoint Pens

Viktor Herasimov

The evolution of crystal violet, a basic dye of ballpoint pens, has been studied over time, confirming its use as a universal indicator of the age of handwritten texts.

Keywords: forensic examination; crystal violet; dyes; ballpoint pens; GC-MS; HPLC.

Сучасні чорнила кулькових ручок — складний комплекс взаємопов'язаних компонентів, як основних, так і допоміжних, які формують визначені характеристики чорнил. Найчастіше чорнила для кулькових ручок містять розчинники (~50%), барвники (~25%), смоли і добавки (~25%). Стандартна рецептура чорнил може містити суміш різних типів розчинників, барвників або пігментів, наповнювачів та додаткових міnorних компонентів, концентрація яких до того ж змінюється після нанесення чорнила на папір [1, с. 13—14]. Саме аналіз зміни концентрацій цих розчинників і барвників у часі дає змогу приблизно датувати тексти та документи на підставі відносних концентрацій цих сполук.

Якщо для цієї мети використовувати лише розчинники, часовий діапазон, у якому цей метод може бути корисним, коливається від кількох місяців (найчастіше) до кількох років. Це пов'язано насамперед із тим, що концентрація розчинників відразу після нанесення чорнил на папір різко падає протягом кількох місяців, потім починає знижуватися повільно, а за кілька років стабілізується та майже не змінюється із плином часу. Через цю причину існують методи датування давнини текстів, які базуються на комбінованих дослідженнях розчинників і барвників та їх еволюції з часом. Це дає змогу розширити діапазон часу, протягом якого можна застосовувати метод. Додаткова складність полягає в тому, що різні виробники чорнил використовують різні рецептури розчинників (феноксіетанол, бензиловий спирт, гліколі та ін.),

навіть основний (за масою) розчинник може бути різний. Склад барвників протягом багатьох років для синіх, фіолетових та навіть чорних кулькових ручок більш стабільний. До складу їх чорнил у 99,9% випадків входить трифенілметановий барвник — кристалічний фіолетовий (кристал-віолет, *crystal violet*, CV) часто разом із метиловим фіолетовим та іншими барвниками. Хімічна стійкість та відносна кількість кристал-віолету в чорнилах настільки великі, що його концентрація може вважатися практично незмінною та відправною точкою в дослідженнях. Саме це дає змогу аналізувати чорнила різних виробників та років випуску приблизно за однією схемою.

В основу цієї схеми покладена еволюція кристал-віолету, яка може відбуватися різними шляхами і в такий спосіб утворювати широкий спектр різних продуктів. У випадку дії сонячного світла та високої температури зміна складу барвника йде шляхом фотодеградації [4, с. 339], яка може прискорюватися з дією інших присутніх компонентів барвника або паперу (метиленовий синій, діоксид титану та ін.) і сповільнюватися за присутності бета-каротину та сполук цинку (II) і нікелю (II). Аналогічні зміни відбуваються за штучного зістарювання документів [2, с. 21—26].

Однак найчастіше документи з текстами, виконаними кульковими ручками, зберігаються в більш щадних умовах. У цьому випадку чорнила кулькових ручок, що містять кристал-віолет, мають два основні шляхи розкладання з часом



після нанесення на папір. Насамперед це послідовне деметилування, за якого продукти розпаду, що з'являються, характеризуються послідовною втратою метильних груп від гексаметилпарарозаніліну (*Hexa-PRS*; власне, CV) до парарозаніліну (*PRS*) як кінцевого продукту крізь проміжні сполуки — пентаметилпарарозанілін (*Penta-PRS*), тетраметилпарарозанілін (*Tetra-PRS*), триметилпарарозанілін (*Tri-PRS*), диметилпарарозанілін (*Di-PRS*), монометилпарарозанілін (*Mono-PRS*). Кожна наступна сполука з'являється лише після визначеного часового інтервалу: так *Tri-PRS* з'являється після 3 місяців, *Mono-PRS* — після 7 місяців, парарозанілін (*PRS*) — після 96 місяців. Концентрації цих проміжних продуктів визначають відносно кристал-віолета, концентрація якого практично не змінюється (у зв'язку з відносно великою кількістю щодо інших компонентів) та вважається константою.

Іншою паралельною реакцією є розпад кристал-віолета та продуктів його еволюції *Penta-PRS* та *Tetra-PRS* у присутності води та кисня повітря на дві сполуки: кетон Міхлера (у випадку кристал-віолета, для інших сполук — відповідні субпродукти) та *N,N'*-диметил-4-амінофенол (*NNAPH*). Сполука *NNAPH*, продукт деградації кристал-віолету та споріднених йому сполук, служить індикатором старіння рукописного документа. Аналіз цієї сполуки в досліджуваному документі разом із визначенням решти сполук серії парарозанілінів та різних продуктів розпаду кристал-віолету може бути використано для датування документа. Окрім того, оскільки кристал-віолет є широко використовуваним барвником, його можна застосовувати як практично універсальний метод датування чорнил кулькових ручок. Помічено, що зупинка зміни відносної концентрації *NNAPH* щодо концентрації кристал-віолету відбувається між 49 і 60 місяцями, тобто метод функціонує протягом не менше п'яти років.

Недоліком методу є досить складне інструментальне оформлення, використання дорогого аналітичного обладнання та прецизійних розчинників. Для визначення сполук

еволюції кристал-віолету використовують хромато-мас-спектрометрію та високоефективну рідинну хроматографію з *UF/Vis*-детектором та доволі екзотичний набір стандартних зразків.

Отже, викладене вище демонструє доцільність використання продуктів деградації кристал-віолету як інструментів датування для текстів та документів. Цей метод відрізняється від інших, що базуються на моніторингу важколетких розчинників (феноксіетанол, фенілетанол та ін.) або барвників та розчинників, присутніх у початкових композиціях чорнил, тим, що розширює часовий діапазон застосування методу до 96 місяців [3]. Часова еволюція барвників відбувається повільніше й довше, ніж у розчинників. Ці барвники та продукти їх розпаду змінюються від місяців до років (навіть десятиліть) на відміну від розчинників, уміст яких стабілізується протягом кількох місяців із максимальним терміном застосування приблизно 2 роки. Окрім того, кристал-віолет є найпоширенішим барвником на ринку, він присутній майже в усіх чорнилах для кулькових ручок. Отже, його використання як інструменту датування могло б мати майже універсальне застосування для всіх досліджуваних текстів та документів, написаних чорнилами кулькових ручок.

Перелік джерел посилання

1. Методика встановлення змін хімічного складу барвних речовин у часі. Київ, 2015. 83 с.
2. Удосконалена методика встановлення змін хімічного складу барвних речовин у часі. Київ, 2019. 92 с.
3. Díaz-Santana Ó., et al. The Use of Crystal Violet Degradation Products for Ballpoint Pen Ink Manuscript Dating. *Molecules*. 2023. Sep 4. 28 (17):6429. URL: https://www.researchgate.net/publication/373663919_The_Use_of_Crystal_Violet_Degradation_Products_for_Ballpoint_Pen_Ink_Manuscript_Dating (дата звернення: 26.03.2024).
4. Weyermann C., et al. Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods. *Journal of Forensic Sciences*. 2009. № 54 (2). P. 339—345.