

МЕТОДИКА «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВНОСТИ СОЗДАНИЯ РЕКВИЗИТОВ ДОКУМЕНТА СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕЛЛЮЛОЗУ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ»

O. Pleten

**METHODOLOGY: DEFINITION OF LIMITATIONS CREATE DETAILS DOCUMENT
CONTAINING CELLULOSE THE METHOD OF PULSED NMR SPECTROSCOPY**

Реквизиты методики

Название методики: «Определение давности создания реквизитов документа содержащего целлюлозу методом импульсной ЯМР спектроскопии».

Автор методики: к.и.н. Плетень О.И.

Организация - разработчик методики: ООО «КубаньСпецтехстройэкспертиза», НП ЭО «КУБАНЬ-ЭКСПЕРТИЗА».

Методика применяется в экспертной практике экспертами, аттестованными по экспертной специальности 3.2 «Исследование материалов документов» и прошедшими специальную подготовку в НП ЭО «КУБАНЬ-ЭКСПЕРТИЗА».

1. Структура методики Экспертные задачи

Рассматриваемая методика применяется при решении диагностических задач:

установление времени создания объекта содержащего целлюлозу;

установление времени выполнения документа (определенных реквизитов в документе);

установление факта несоответствия времени выполнения документа (определенных реквизитов в документе) дате, указанной в документе;

установление факта выполнения документа (определенных реквизитов в документе) в конкретный период времени.

2. Объекты исследования

Рукописные реквизиты (записи, подписи), выполненные пастами для шариковых ручек, чернилами для различных видов пишущих приборов (гелевых ручек, роллеров и т.п.), масляными, акварельными красками, гуашью и другими красителями.

Отиски печатей и штампов, выполненные штемпельными, масляными, акварельными красками, гуашью и другими красителями.

Печатные тексты, выполненные способом электрографической печати, офсетной печати и струйной печати.

Изображения печатных текстов, рукописных реквизитов, отисков печатей (штампов) и других реквизитов документов, выполненные способом

струйной печати чернилами для струйной печати, электрографическим способом и способом офсетной печати.

3. Совокупность признаков, характеризующих объекты исследования

При определении давности выполнения документа должны быть выявлены следующие признаки, характеризующие исследуемый объект:

изменяющиеся во времени: относительное изменение свойств целлюлозы (степень кристалличности и плотность протонов) открытого участка (вне красящего вещества исследуемых штрихов) и покрытого участка (под красящим веществом) в исследуемых штрихах;

не изменяющиеся во времени: характеристики морфологии и конфигурации исследуемых штрихов; цвет, интенсивность окраски красящего вещества в штрихах, отношение его к воде и органическим растворителям;

свидетельствующие об агрессивном воздействии на документ (световом, термическом, химическом, механическом и т.п.), вызывающем изменения в свойствах материалов письма в штрихах и свойствах бумаги документа;

свидетельствующие о внесении изменений в содержание документа путем дописки или допечатки отдельных фрагментов документа, замены листов в документах, выполненных на двух и более листах.

4. Сущность методики

Целлюлоза является природным биополимером. Надмолекулярная структура целлюлозы чрезвычайно сложна, она определяется соотношением кристаллических и аморфных областей, каждая из которых обладает специфической гетерогенностью и реакционной способностью. Со временем, под действием окружающей среды, различных внешних факторов, разного рода физико-химических воздействий, происходят изменения структуры целлюлозы, происходит ее аморфизация (разрыхление): - количество кристаллических областей уменьшается и, как следствие, увеличивается область аморфных областей.

При этом, из исследований структуры целлюлозы, с помощью импульсной ядерно-

магнитной спектроскопии, известна мультифазность ЯМР-релаксационной функции, состоящей из двух компонент: короткой быстрорелаксирующей и длинной медленнорелаксирующей, а также известно, что структурные характеристики целлюлозы определяются, главным образом, короткой компонентой релаксационной функции, которая несет в себе информацию об объемно-массовом соотношении кристаллических и аморфных фаз полимера, что позволяет определить не только степень кристалличности, но и оценить средние размеры кристаллических и аморфных областей, а также их объемную плотность.

Время спин-спиновой релаксации чутко реагирует на изменения молекулярной системы в элементарных звеньях молекул целлюлозы: определение амплитуды сигнала свободной индукции (ССИ) и времени спин-спиновой и спин-решеточной релаксации позволяют получить информацию о состоянии и свойствах целлюлозы и их изменении в результате различных физико-химических воздействий.

На основе современных представлений о ядерно-магнитной релаксации в мультифазных системах разработаны способы расчета указанных основных параметров на основе определения сигнала свободной индукции (ССИ), а именно с помощью импульсной ЯМР спектроскопии.

Также известно, что количество протонов зависит от состояния молекул целлюлозы: деструкция молекул приводит к высвобождению протонов. При этом плотность распределения протонов P_r определяется по фактическим данным определенным с помощью ЯМР спектроскопии. Таким образом, основными параметрами, характеризующими микроструктуру целлюлозы и ее производных, их физико-химическое состояние и изменение этих свойств целлюлозы, являются:

- степень кристалличности целлюлозы K ;
- плотность распределения протонов (количество протонов) P_r .

Способ определения степени K кристалличности целлюлозы на основе результатов определения амплитуды сигнала свободной индукции (ССИ) и времени спин-спиновой и спин-решеточной релаксации подробно описан в работе: «Возможности ЯМР в анализе структурных и сорбционных свойств биополимеров. Грунин Ю.Б., Смотрина Т.В., Грунин Л.Ю., Лежнина М.М., Гогелашвили Г.Ш., Грунина Н.Г., Красильникова С.В. Марийский государственный технический университет, 1993».

Экспериментальным путем с помощью стандартных методов ЯМР спектроскопии на импульсных ЯМР спектрографах (типа фирмы AVANCE AV300 (Германия), СПИН ТРЭК DOC (Россия) и др.) определены значения параметров, характеризующих физико-химическое и структурное состояние различных видов девственного сырья целлюлозы для изготовления целлюлозосодержащего материала, которые могут

быть использованы для проведения сравнительного анализа свойств целлюлозы по мере ее старения под воздействием окружающей среды.

Установленные данные свидетельствуют о том, что исходная («девственная») целлюлоза, полученная разными способами из различного природного сырья, при установленном различии величин амплитуд сигнала свободной индукции (ССИ) и времени спин-спиновой и спин-решеточной релаксации имеет практически одинаковую степень K кристалличности, определенную на основе расчетов, произведенных с помощью импульсной ЯМР спектроскопии, что позволяет использовать значения амплитуд и времени релаксации короткой и длинной компонент ССИ в качестве отличительных характеристик состояния и структуры целлюлозы каждого вида. И при этом понятно, что результаты этих данных характеризуют состояние и объемы кристаллических и аморфных областей целлюлозы.

Зависимость, определяющая степень изменения свойств и характерных параметров целлюлозы, с учетом вида и степени изменения покрытий во времени, позволяет оценивать давность события создания отдельного участка и изделия в целом без исследования собственно покрытий, а только на основе исследований параметров целлюлозы, используя при этом сравнительный анализ участков поверхности с покрытием и участков без покрытия и позволяет определять давность события создания объекта с точностью 720 часов (~30 дней), являющегося изделием, содержащим целлюлозу в материале, из которого изготовлено изделие, или содержащих целлюлозу в отдельных фрагментах изделий, или отдельных элементов, содержащих целлюлозу и размещенных на поверхности изделий или фрагментов.

5. Оборудование, материалы и реактивы

Биологический Микроскоп (разрешение не менее 400 кр.);

Стереоскопический панкратический микроскоп (разрешение не менее 400 кр.);

Автоматизированный комплекс (видео спектральный компаратор для проведения криминалистического исследования и определения подлинности документов);

Ультрафиолетовый осветитель.

Весы лабораторные электронные первого класса точности (точностью не менее 0,001 г.);

Спектрометр ядерного магнитного резонанса: импульсный спектрометр низкого разрешения (ЯМР-анализатор низкого разрешения) способный регистрировать сигнал ЯМР линейно зависящий от концентрации водорода в образце. Спектрометр должен включать следующие элементы:

- Магнитная система на основе постоянных магнитов, создающая магнитное поле с датчиком, содержащим радиочастотную катушку для возбуждения образца и детектирования сигнала ЯМР;
- Электронный блок для контроля и слежения за резонансными условиями
- Тестовая пробирка - стеклянная трубка (пробирка без дна) с внешним диаметром от 4,6 до 5,2 мм и внутренним диаметром от 1,2 до 1,4 мм. Длина пробирки не критична, она должна позволять легкую установку и извлечение образца из датчика;
- Время «звона» (время нечувствительности приемной катушки после возбуждающего 90° импульса суммарно с длиной этого импульса) не более 10 мкс;
- Резонансная частота не более 60 МГц .

Одним из приборов удовлетворяющим указанным требованиям является ЯМР-анализатор «СПИН ТРЭК» с управляющим программным обеспечением «RELAX 8» версии 8.8.0.1 или выше, которое позволяет пользователю разрабатывать специализированные приложения для определения амплитудных и временных параметров исследуемого вещества.

Прибор имеет рабочую резонансную частоту ($23,12 \pm 0,2$) МГц. Настройки управляющего ПО ЯМР-анализатора позволяют варьировать следующие важные для проведения эксперимента параметры прибора (см. Иллюстрацию 1.):

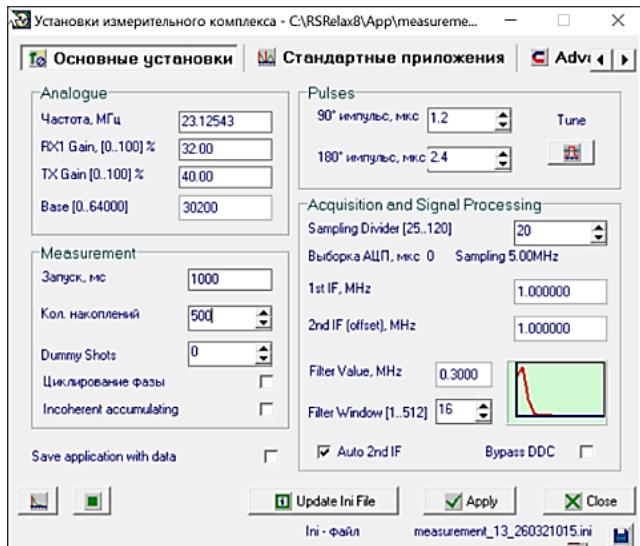


Иллюстрация 1.

Частота, МГц - подстройка резонансной частоты с точностью до 1 Гц (позволяет точно настраивать резонансную частоту перед измерением для достижения максимального соотношения сигнал-шум);

RX1 Gain (0..100 %) - усиление приемника (позволяет фиксировать сигнал ЯМР от образцов с очень маленькой протонной плотностью);

TX Gain (0..100 %) - усиление передатчика (усилителя радиочастотных импульсов) (позволяет варьировать коэффициент усиления передатчика для возбуждения всего объема образца в зависимости от его протонной плотности для сокращения длительности 90° импульса);

Запуск, мс - время между накоплениями (позволяет устраниить влияние большого времени спин-решеточной релаксации T1 образца при использовании более 1 накопления сигнала, что очень важно при исследовании целлюлозных материалов);

Кол. накоплений - число последовательных повторений измерения сигнала ЯМР, результирующий сигнал при этом является средним арифметическим. Большое количество накоплений увеличивает время измерения, но улучшает соотношение сигнал-шум.

Технические и метрологические характеристики ЯМР-анализатора приведены в Табл. 1

Параметр	Значение	
	По ТУ	фактическое
1. Амплитуда радиочастотного импульса на выходе усилителя мощности при активной нагрузке 50 Ом, не менее	100 В	115 В
2. Напряжение питания	(220 ± 20) В, частота (50 ± 1) Гц	220 В
3. Потребляемая блоком электроники мощность, не более	100 Вт	92 Вт
4. Габаритные размеры блока электроники (ДхШхВ), не более	425x280x155 мм	296 x 226 x 115 мм
5. Масса блока электроники нетто, не более	15 кг	4,84 кг
6. Габаритные размеры магнитной системы (ДхШхВ), не более	350x240x280 мм	282 x 175 x 270
7. Масса магнитной системы нетто, не более	50 кг	33,50 кг
8. Время восстановления чувствительности ЯМР-анализатора после 900-го радиочастотного импульса, не более	20 мкс	8 мкс
9. Длительность радиочастотного импульса, обеспечивающего максимальный уровень сигнала спада свободной индукции (ССИ), не более	15 мкс	1,2 мкс
10. Коэффициент нелинейных искажений приемного тракта, не более	3%	0,1 %
11. Отношение сигнал/шум, определяемое по сигналу ССИ глицерина марки «ЧДА» по ГОСТ 6259 при накоплении однократного цикла полного циклирования фаз, не менее	50	250

Параметр	Значение	
	По ТУ	фактическое
12. Расстройка от резонанса за час непрерывной работы при условии изменения температуры окружающей среды не более чем на 2 °С, не более	± 50 кГц	± 15 кГц
13. Время спада сигнала свободной индукции до уровня 10% начальной амплитуды на образце глицерина, не менее	200 мкс	950 мкс
14. Предел обнаружения водорода, не более	2 кг/м3	0,7 кг/м3
15. Предел допускаемого значения относительного СКО среднего арифметического амплитуды ССИ и спинового эха, не более	2%	0,1 %
16. Предел допускаемого значения относительного СКО среднего арифметического времени спин-решеточной релаксации T1, не более	3%	0,1 %
17. Предел допускаемого значения относительного СКО среднего арифметического времени спин-спиновой релаксации T2, не более	3%	0,7 %

Проверка параметров 10, 11, 14-17 из табл. 1. проводится по документу РС.415432.007 МП "ЯМР-анализаторы «Спин Трэк». Методика поверки", утвержденному ГЦИ СИ ФБУ «Марийский ЦСМ» 30.01.2015 г.

Основные средства поверки:

ГСО 7289-96 СО состава гексадекана;
ГСО7213-95 СО состава четыреххлористого углерода;
Глицерин по ГОСТ 6259-75.
Персональный компьютер.

6. Порядок проведения исследования.

6.1. Установление пригодности реквизитов в документе для применения рассматриваемой методики.

Выбирают штрихи, подлежащие исследованию, не перекрывающиеся другими штрихами, в том числе расположенные на противоположной стороне листа, которые могут помешать взять пробу, достаточную для исследования.

Оценивают количество штрихов в конкретном объекте (тексте, записи, подписи, оттиске печати, штампа), имеющих одинаковую конфигурацию, одинаковый характер распределения красящего вещества, одинаковую интенсивность окраски. Таких штрихов должно быть не менее трех.

На основе исследования состояния бумаги и красящего вещества в штрихах устанавливают

наличие признаков агрессивного воздействия на документ. Оценка пригодности такого документа для исследования с применением рассматриваемой методики дается экспертом в каждом конкретном случае.

6.2. Определение временного интервала, к которому относится фактическое время выполнения подлежащих исследованию реквизитов документа.

На основе изучения информации, имеющейся в материалах, представленных эксперту: о времени выполнения отдельных фрагментов и документа в целом (по датам, указанным в документе); о времени представления суду (следствию) документа, подлежащего исследованию, или его копии; о времени вынесения определения (постановления) - устанавливают границы временного интервала, к которому относится время выполнения подлежащих исследованию реквизитов документа.

Если ходатайство эксперта об указании проверяемого периода не удовлетворено, то в качестве верхней границы проверяемого периода берется дата вынесения определения (постановления).

6.3. Установление способа выполнения подлежащих исследованию реквизитов документа.

Изучают цвет, характер распределения красящего вещества в штрихах реквизитов, характер взаимодействия с бумагой (основой) документа, определяют растворимость в воде и органических растворителях красящего вещества штрихов. На основе выявленных признаков определяют род, вид технического средства, использованного для выполнения реквизитов, род (вид) материала в исследуемых штрихах.

6.4. Проведение микровырезок, пробоподготовка, анализ проб.

В процессе проведения исследований для пробоподготовки изымают образцы поверхностного слоя целлюлозосодержащего материала объекта исследований (микровырезки) на участках с покрытием и на участках без покрытия.

В процессе исследований объекты исследуют под микроскопом для определения областей для взятия образцов целлюлозосодержащего материала участков с наибольшей плотностью покрытий и участков без покрытий.

При этом образцы, на участках с покрытием берут из областей, имеющих наибольшую плотность покрытия среди всех имеющихся на поверхности объекта участков с одним видом покрытия без наложения покрытия на оборотной стороне (если объект имеет фрагменты двустороннего покрытия), а образцы на участках без покрытия берут на участках, близлежащих к участкам с покрытием, как, например, как показано на Иллюстрации. 2,3 где «а» и «б» - области выемки образцов соответственно на участках с покрытием и без покрытия.

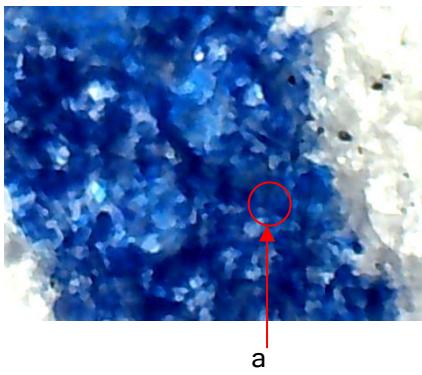


Иллюстрация 2.

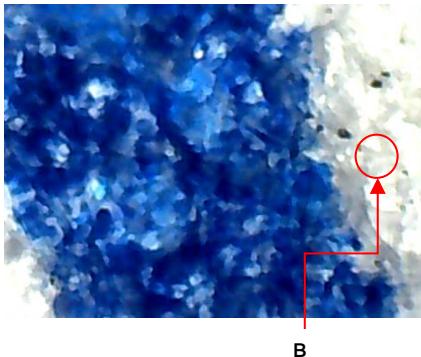


Иллюстрация 3.

Затем из каждого полученного образца целлюлозосодержащего материала под микроскопом извлекают образцы целлюлозы, полученные образцы целлюлозы увлажняют дистиллированной водой и размещают в отдельном контейнере (чистой стеклянной пробирке) внешним диаметром 5 мм и внутренним диаметром отверстия не более 1 мм фиксированным объемом (не менее 8 мм заполнения пробирки). Транспортировку вырезок осуществляют в стерильных условиях. Микровырезки обрабатывают таким образом, чтобы для дальнейших исследований использовались только те фрагменты целлюлозосодержащего материала, на которые было непосредственно нанесено покрытие (материал письма, тонер и т.п.). Из этих фрагментов берут приблизительно равные навески. Массу каждой навески фиксирует прибор, для учета при итоговых расчетах значений относительного изменения свойств целлюлозы в анализируемом объекте.

Далее пробирки с образцами целлюлозы открытых и покрытых участков каждого исследуемого реквизита документа, последовательно помещают в импульсный ЯМР спектрометр, посредством которого определяют время релаксации, короткой (быстро релаксирующей) и длинной компоненты (медленно релаксирующей) компонент спада свободной индукции, а так же их максимальную амплитуду. Для каждого исследуемого образца, помещенного в пробирку, измерение ССИ повторяют три раза, в каждом из них число накоплений (сканов) устанавливается не менее 500, для достижения максимального соотношения сигнал/шум и усреднения значений результатов многократных

накоплений. Если имеет место воспроизводимость, то данные используют для обработки.

С помощью известного метода импульсной ядерно-магнитной спектроскопии, используя алгоритм аналитического приложения «RELAX 8SB45», с учетом полученных значений времени релаксации, короткой и длинной компоненты ССИ и их максимальной амплитуды, по формуле:

$$K = 1 - 5 * \left(\frac{T_2M * A_d}{T_2 * A_k} \right)$$

где: T_2M и T_2 - время релаксации, соответственно, короткой и длинной компоненты сигнала свободной индукции, мкс; A_k и A_d - максимальная амплитуда, соответственно, короткой и длинной компоненты сигнала свободной индукции, мВ;

проводят определение усредненных индексов кристалличности K_2 в целлюлозе изъятой на участках под покрытием и K_1 в целлюлозе на участках, не имеющих покрытия. По полученным приборным данным определяют и плотность протонов Pr_1 в целлюлозе на участках, не имеющих покрытия и плотности протонов Pr_2 в целлюлозе на участках под покрытием.

$$Pr = 0,01 * \frac{Ak}{m}$$

где: Ak - максимальная амплитуда короткой компоненты сигнала свободной индукции, мВ; m - масса исследуемого образца, гр.

На основе результатов указанных действий, полученных непосредственно путем экспорта данных с ЯМР-анализатора «СПИН ТРЭК» с аналитическим приложением «RELAX 8SB45» для расчета параметров характеризующих изменения свойств целлюлозы, получают усредненный индекс кристалличности K_1 целлюлозы на участках без покрытия и усредненный индекс кристалличности K_2 на участках с покрытием.

(Для повышения чувствительности в приборе применяется квадратурное детектирование. Зеленая и синяя линии это реальная и мнимая составляющие сигнала, красная (результатирующая) - корень квадратный из суммы квадратов этих сигналов, голубым цветом на ней выделены те участки, которые используются в расчетах)

6.5. Аналитическая стадия

Основные задачи этой стадии:

- определение относительной величины K_2/K_1 индексов кристалличности целлюлозы (K_2 - участков с покрытием по сравнению с индексом кристалличности целлюлозы K_1 - участков без покрытия), которая характеризует изменения в структуре целлюлозы в зависимости от степени воздействия окружающей среды и степени естественного старения целлюлозы.

- на основе результатов указанных действий, полученных непосредственно путем экспорта данных с ЯМР спектрометра получают плотности протонов (Pr_2 - плотность протонов в целлюлозе участков, с покрытием, по сравнению с Pr_1 - плотностью протонов в целлюлозе участков, не имеющих покрытия) и вычисляют относительную величину Pr_2/Pr_1 , которая также характеризует изменения в структуре целлюлозы в зависимости от степени воздействия окружающей среды и степени естественного старения целлюлозы.

- вычисление относительной величины G изменений параметров целлюлозы, характеризующих изменения в структуре целлюлозы в зависимости от степени воздействия окружающей среды и степени естественного старения целлюлозы на основе изменений степени кристалличности K и изменений плотности протонов Pr для каждого исследованного образца целлюлозосодержащего материала по следующей формуле, согласно метода:

$$G = \frac{K_2}{K_1} + \frac{Pr_2}{Pr_1} \quad (1)$$

где:

K_1 – степень кристалличности целлюлозы участка, не имеющего покрытия, отн. ед.;

K_2 – степень кристалличности целлюлозы участка с покрытием, отн. ед.;

Pr_1 – плотность протонов участка, не имеющего покрытия, (отн. ед.);

Pr_2 – плотность протонов участка с покрытием, (отн. ед.).

Для контроля динамики изменения свойств целлюлозы, указанные выше **действия и расчеты проводят три раза, с интервалом не менее 15 дней между отборами.**

А именно:

первый - в день начала исследования;

второй - не менее чем через 15 дней;

третий - не менее чем через 15 дней после второго.

Если в результате проведенных исследований установлена положительная динамика процессов изменения свойств целлюлозы (значения усредненных индексов кристалличности и плотности протонов уменьшаются), то возможно использовать в расчетах результаты первого и второго исследования. Если динамика неустойчивая, в расчетах используют результаты первого и последнего исследования.

6.6. Синтез результатов исследования

На этой стадии дается комплексная оценка значимости и достоверности результатов определения относительного изменения свойств целлюлозы. Определяют промежуток времени, к которому относится фактическое время выполнения штрихов.

На основе полученных значений G для каждого исследуемого объекта, с учетом коэффициента корреляции, строят графики в координатах: по оси «у» - G в относительных

единицах, по оси «х»- давность D события создания объекта, соответствующая интервалу времени, прошедшему от даты проведения указанных исследований, до события создания объекта в месяцах. В качестве единицы для шкалы «х» могут быть использованы и другие единицы времени, однако наиболее приемлемыми для определения достоверных значений параметров целлюлозы и относительных изменений этих параметров является единица времени - один месяц.

В процессе анализа результатов исследования и расчетов путем математических вычислений на основе полученных данных устанавливается зависимость $G(D)$ для всех исследуемых объектов и образцов, имеющая разный наклон к оси «х» в зависимости от вида и плотности покрытия и градиента скорости изменения параметров целлюлозы во времени:

$$G(D) = \left[\frac{G_2 - G_1}{\Delta t} \right] * D \quad (2)$$

где:

G_1 и G_2 - относительные величины изменений параметров образцов целлюлозы, исследуемых, соответственно, в предыдущем и последующем исследованиях, отн.ед.;

Δt – интервал времени между предыдущим и последующим исследованиями, мес.;

D – давность события создания объекта исследования, мес.

При этом отношение $(G_2 - G_1)/\Delta t$ характеризует угол наклона прямой $G(D)$ к оси «х» в зависимости от градиента относительных изменений параметров целлюлозы участков без покрытия по сравнению с изменениями параметров целлюлозы участков с покрытием, что обусловлено изменением плотности и проницаемости покрытия и процессами снижения защищенности поверхности целлюлозосодержащего материала от внешнего воздействия и от деградации самого покрытия.

Давность D события создания объекта определяется по результатам сравнения расчетных величин G с величинами G на соответствующей прямой калибровочной зависимости $G(D)$, которая может быть представлена в табличном или графическом виде на основе полученных данных с учетом рассчитанного доверительного интервала.

Определенные по формуле 2 для каждого исследуемого объекта зависимости $G(D)$ используются в качестве калибровочных прямых, и на основании полученных с помощью установленных параметров целлюлозы Pr_2 , Pr_1 , и величин K_2 и K_1 . Рассчитанное значение G по формуле 1, которое может быть проверено на калибровочной прямой (находится точка, соответствующая этому значению G и имеющая соответствующую давность D события создания исследуемого участка с покрытием на Объектах исследования), а в случае совпадения давности D для всех участков с покрытием, может быть сделан

вывод о создании объекта в целом с точностью один месяц.

Схема построения калибровочной прямой и определения D показана на Иллюстрации 4. Для этого в любом месте координатной сетки наносят отрезок G2-G1, при этом значения G2 и G1 получены расчетным путем по формуле 1 на основе результатов действий при первом и конечном исследовании (предыдущем и последующем), соответственно, а концы отрезка отстоят по горизонтали один от другого на известном расстоянии, соответствующем интервалу Δt времени между первым и конечным исследованиями образцов участков с покрытием и без покрытия. Угол наклона указанного отрезка соответствует углу наклона к оси «x» калибровочной прямой с вершиной в точке G=2 при D=0 (в момент создания участка с покрытием сумма отношений $\frac{K_2}{K_1} + \frac{Pr_2}{Pr_1}$ равна ~2).

Угловой коэффициент прямой вычисляется по формуле:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{G2 - G1}{\Delta t}$$

Для прямой с вершиной в точке, уравнение имеет вид:

$$y - y_0 = \frac{G2 - G1}{\Delta t} (x - x_0)$$

При $x_0 = 0$ и $y_0 = 2$ данное выражение имеет вид:

$$y = \frac{G2 - G1}{\Delta t} x + 2$$

Ввиду данного выражения строят калибровочную прямую. Далее, в качестве экспертной оценки, на калибровочной прямой находят соответствующую точку G2 и определяют ее координаты по оси «x», соответствующие периоду давности D события создания исследуемого участка с покрытием. Если исследуемые образцы участков с покрытием будут иметь одинаковую давность, можно сделать заключение о давности события создания объекта в целом с точностью - один месяц (~30 дней).

Согласно документации ЯМР-анализатора «СПИН ТРЭК 001» - аппаратно-программного комплекса с аналитическим приложением «RELAX 8SB45», среднеквадратичное отклонение (СКО) при измерении показателей составляет по $\sigma = 0,1\%$ каждый, т.е. возможная ошибка измерения указанных значений составляет $\pm 0,1\%$.

Для ошибки косвенных измерений используют известную формулу:

$$\Delta N = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (3)$$

При используемой расчетной формуле (1):

$$G = \frac{K_2}{K_1} + \frac{Pr_2}{Pr_1}$$

Получаем $\ln G = \ln K_2 - \ln K_1 + \ln Pr_2 - \ln Pr_1$.

Частные производные

$$\frac{\partial G}{\partial K_1} = \frac{1}{K_1}, \frac{\partial G}{\partial K_2} = \frac{1}{K_2}, \frac{\partial G}{\partial Pr_1} = \frac{1}{Pr_1}, \frac{\partial G}{\partial Pr_2} = \frac{1}{Pr_2}.$$

Тогда случайная ошибка косвенных измерений составляет:

$$\Delta G = \pm \sqrt{(0,1)^2 + (-0,1)^2 + (0,1)^2 + (-0,1)^2} = \pm \sqrt{0,04} = \pm 0,2\%$$

Таким образом, доверительный интервал при интервальной оценке исследуемых расчетных параметров составляет $\pm 0,002$ от расчетных данных.

Доверительный интервал - интервал, который покрывает не известный и расчетный параметр с заданной Надежностью

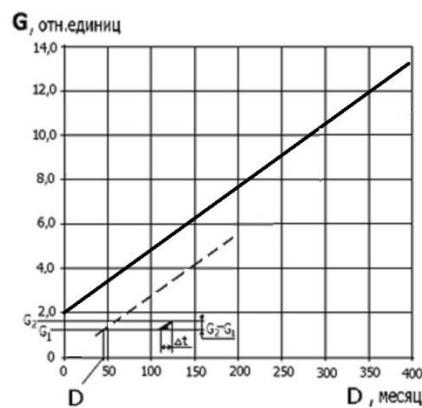


Иллюстрация 4.
Результаты спектрометрического исследования «открытых» и «покрытых» участков бумаги исследуемого Объекта и проведенных расчетов приводят в виде Таблицы (см. Приложение)

6.6. Формулирование выводов

Выводы о времени создания объекта содержащего целлюлозу или реквизитов в документе формулируются на основании результатов проведенного исследования объекта и оценки их в соответствии с полученными, в процессе исследования данными. Формулировка выводов включает дату создания объекта (реквизита) в виде «месяц» и «год» или период в пределах заявленной точности - 30 дней (в виде: - «апрель 1996 года» или «апрель-май 1996 года»).

Категорический вывод о времени создания объекта содержащего целлюлозу или реквизитов в документе дается при условии получения в результате проведенных исследований достоверных данных о времени выполнения

реквизитов и если это время значимо отличается от даты, приведенной в документе.

Условно-категорический вывод о времени создания объекта, содержащего целлюлозу или реквизитов в документе дается, если вывод о времени выполнения участков штрихов убедительно обоснован результатами исследования сравнительных материалов:

- образцов сравнения, характеризующихся конкретным временем выполнения, представленных органом, назначившим экспертизу, при условии, что время выполнения образцов сравнения соответствует указанным в образцах датам.

Вероятный вывод о времени выполнения реквизитов в документе дается при условии отсутствия у эксперта полной внутренней убежденности в достаточности полученных результатов для категорической оценки времени выполнения реквизитов в документе.

Выводы о невозможности решить вопросы о времени выполнения документа формулируются:

1) если в процессе исследования установлена непригодность реквизитов в исследуемом документе для определения времени их выполнения (причина непригодности указывается в исследовательской части заключения);

2) если на основе проведенных исследований нельзя выделить более узкий промежуток времени в проверяемом временном интервале.

7. Основная литература

Грунин Ю.Б., Смотрина Т.В., Грунин Л.Ю., Лежнина М.М., Гогелашвили Г.Ш., Грунина Н.Г., Красильникова С.В «Возможности ЯМР в анализе структурных и сорбционных свойств биополимеров. . Марийский государственный технический университет, 1993. 2005.

Батыгина Н.А. и др. Установление факта несоответствия возраста рукописных записей, выполненных шариковыми ручками, дате, указанной в документе // Экспертная техника. - М., 1993. - Вып. 122.

Борисова Е.А., Тросман Э.А., Черткова Т.Б. Современные возможности установления давности выполнения документов // Материалы Всероссийской межведомственной научно-практической конференции «Проблемы установления давности выполнения документов» (г. Саратов, 29-30 октября 2008 г.). - Саратов: СЮИ МВД России, 2008.

Патент на изобретение № РФ 2478198 от 21.11.2012 г. «Способ определения давности

события объекта содержащего целлюлозу, метка давности события ее создания на поверхности изделия и способ защиты изделия от фальсификации давности события его создания»

Публикация Патента на изобретение США №US 2015/0064427 A1 получен 05.03.2015г. «DETERMINATION OF THE REMOTENESS OF AN EVENT COMPRISING THE PRODUCTION OF ACCELLULOSE-CONTAINING OBJECT FOR PROTECTING AN ARTICLE FROM FALSIFICATION»

«Способ определения давности создания объекта содержащего целлюлозу», О.И. Плетень, 2011 г. НП «КУБАНЬ-ЭКСПЕРТИЗА» г. Краснодар.

«Способ определения давности создания объекта содержащего целлюлозу методом ЯМР спектрометрии», О.И. Плетень, 2011 г. изд. «Европейский дом», Санкт-Петербург.

«Современные научные методики исследования документов» О.И. Плетень // «Ценные бумаги» №3 М. ЗАО ИПК «ИнтерКримпресс» 2013.

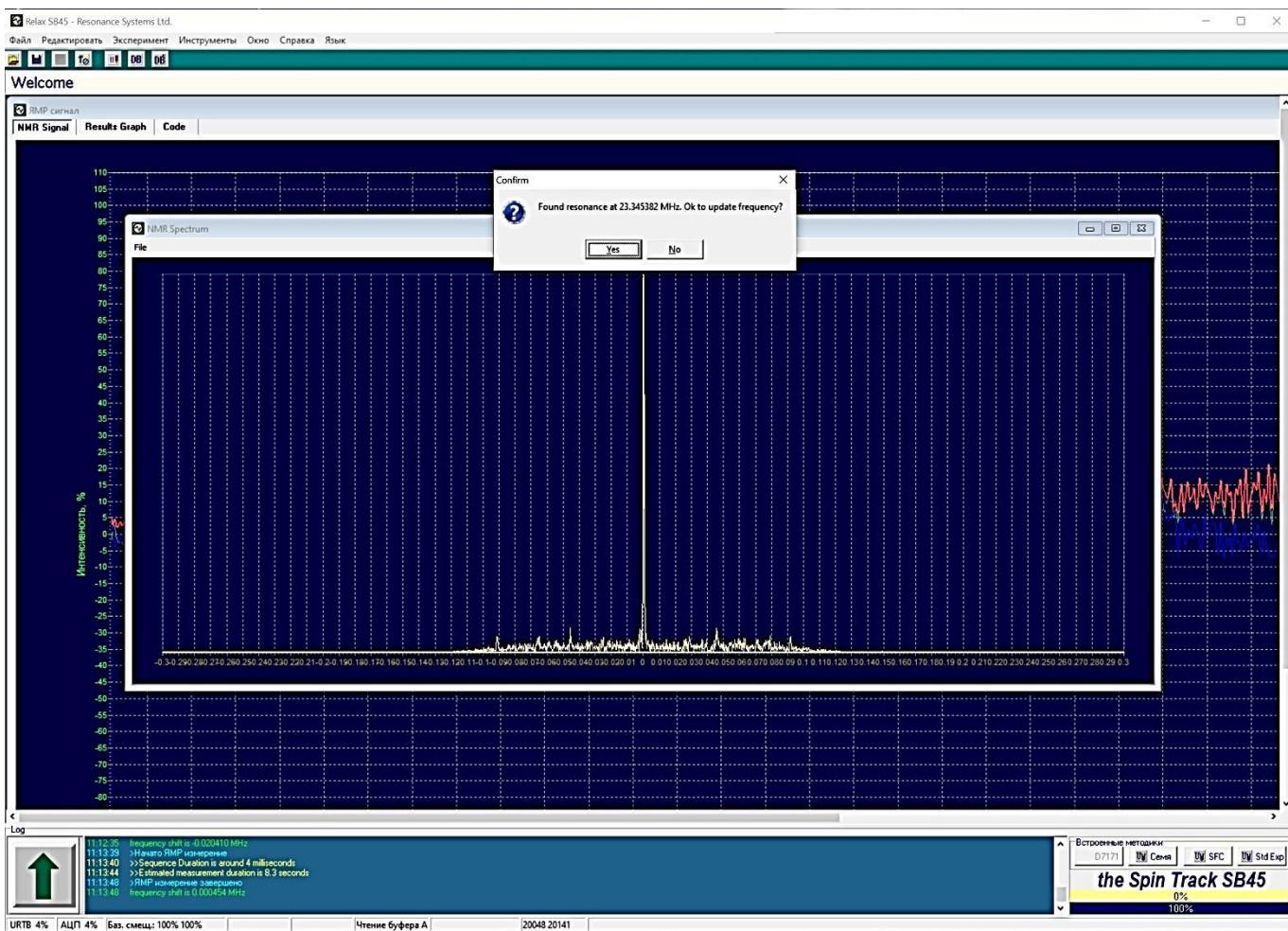
Тросман Э.А. и др. Современные возможности определения давности выполнения штрихов паст для шариковых авторучек // Новые разработки, технические приемы и средства судебной экспертизы: реферативный сборник. - М., 1989. - Вып. 3.

Тросман Э.А., Черткова Т.Б. Комплексное криминалистическое исследование документов в целях установления давности их выполнения // Актуальные проблемы теории и практики судебной экспертизы. Доклады и сообщения на международной конференции «Восток - Запад: партнерство в судебной экспертизе» (г. Нижний Новгород, 6-10 сентября 2004 г.). - М.: Н. Новгород, 2004.

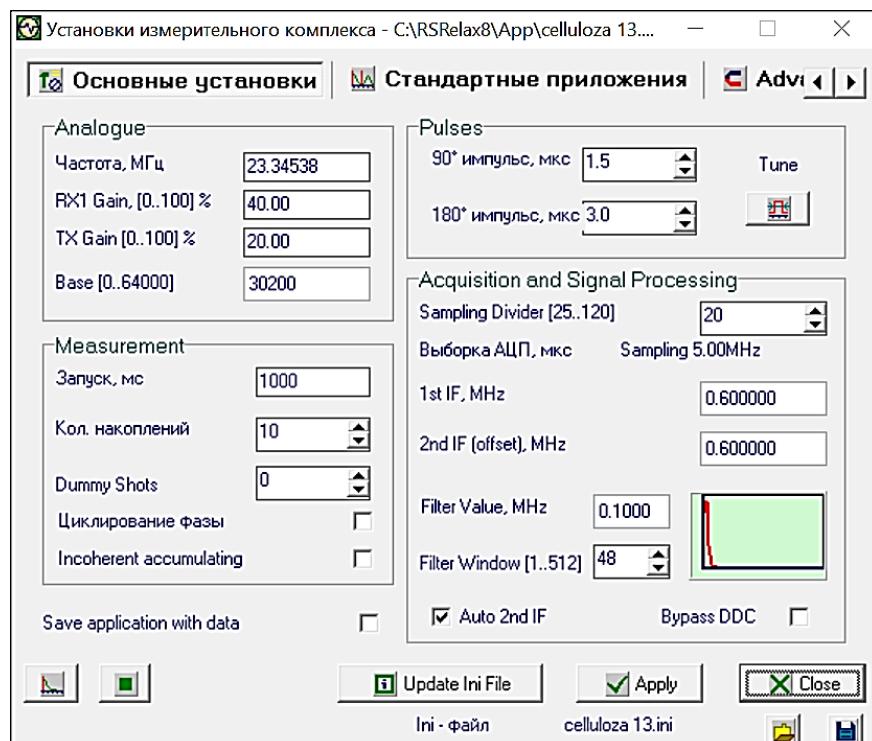
Тросман Э.А., Черткова Т.Б. Комплексный подход к решению задач по установлению давности выполнения документов // Теория и практика судебной экспертизы: научно-практический журнал. - М.: ГУ РФЦСЭ при Минюсте России. - 2007. - № 1.

Черткова Т.Б., Тросман Э.А. Всероссийский научно-практический семинар «Определение давности выполнения документов» (РФЦСЭ, 22-26 мая 2006 г.) / организация, проведение, рекомендации// Теория и практика судебной экспертизы: научно-практический журнал. - М.: ГУ РФЦСЭ при Минюсте России. - 2006. - № 2.

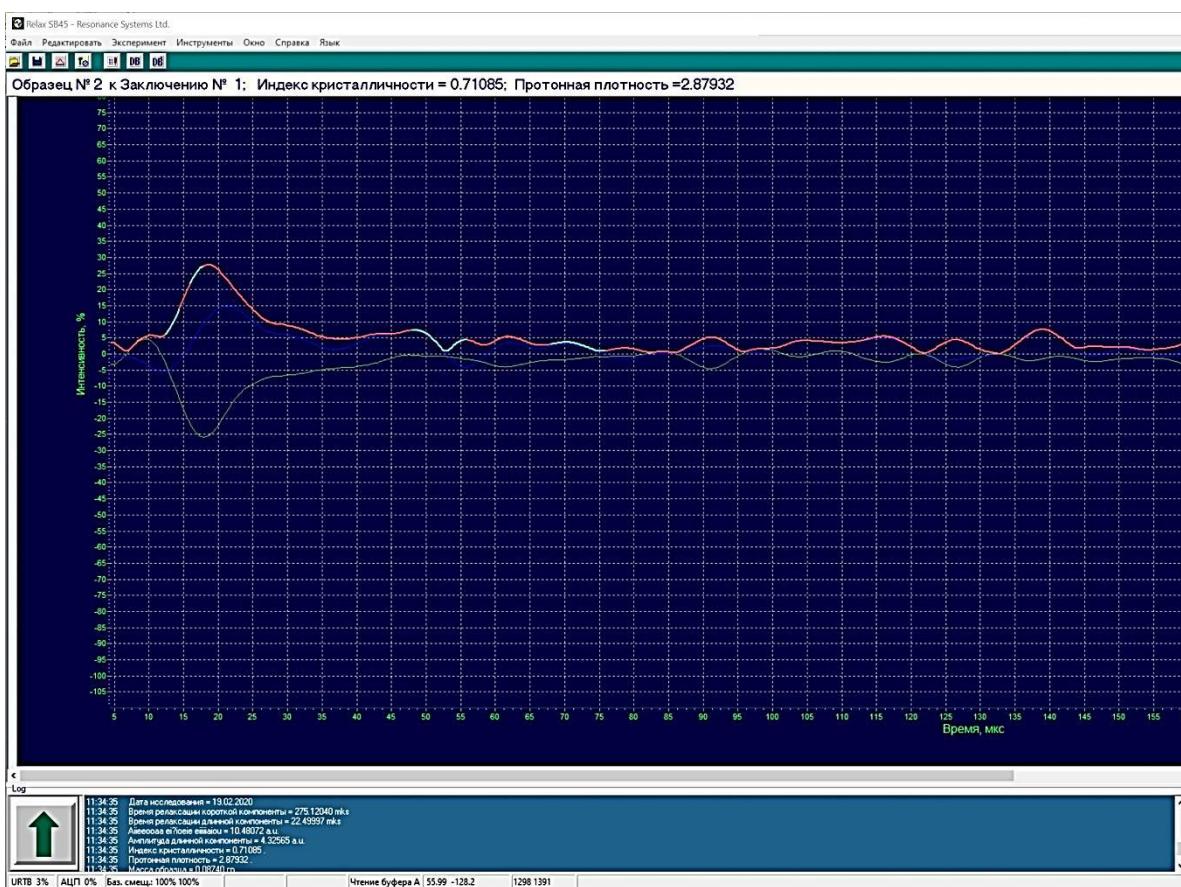
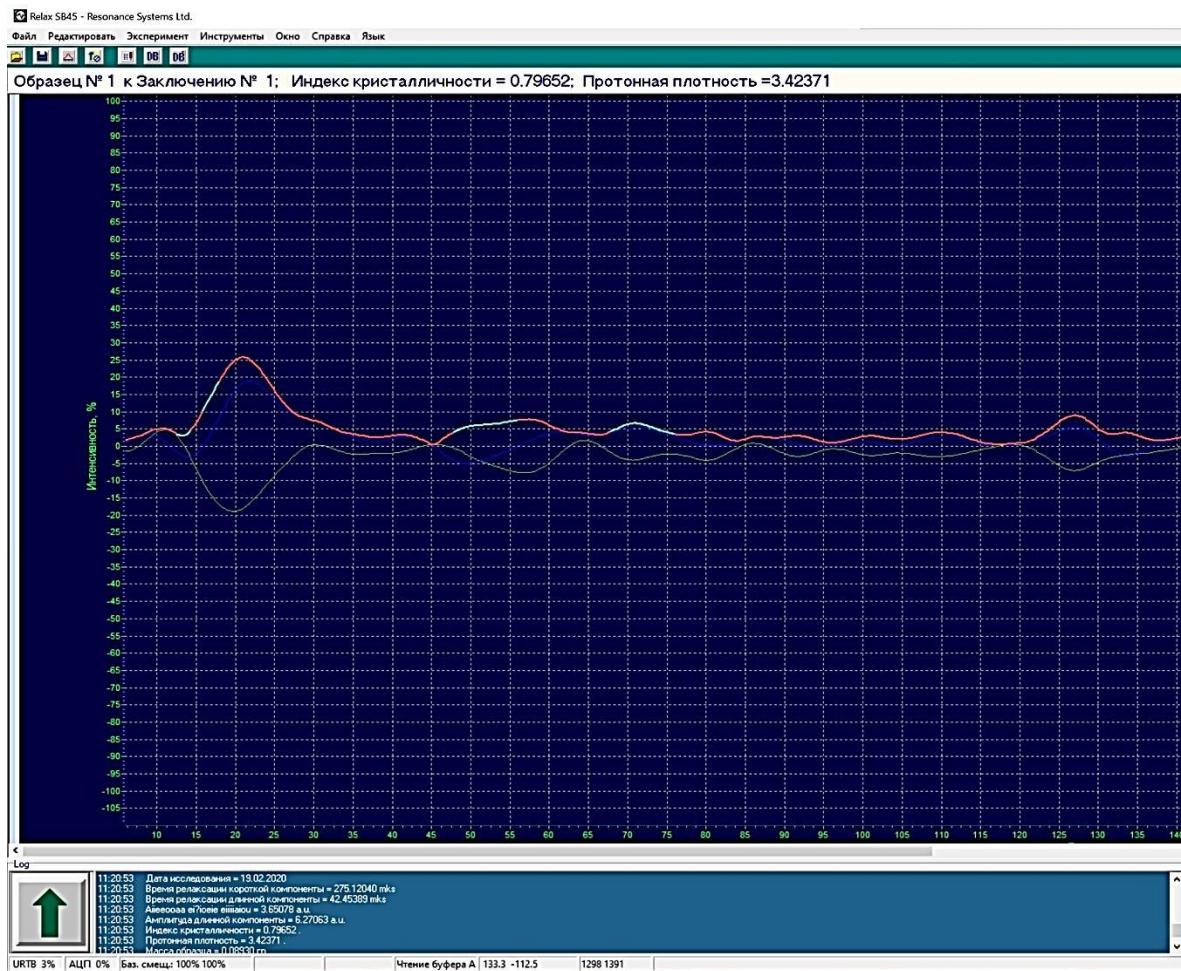
Настройка прибора на резонанс.



Внесение полученной резонансной частоты



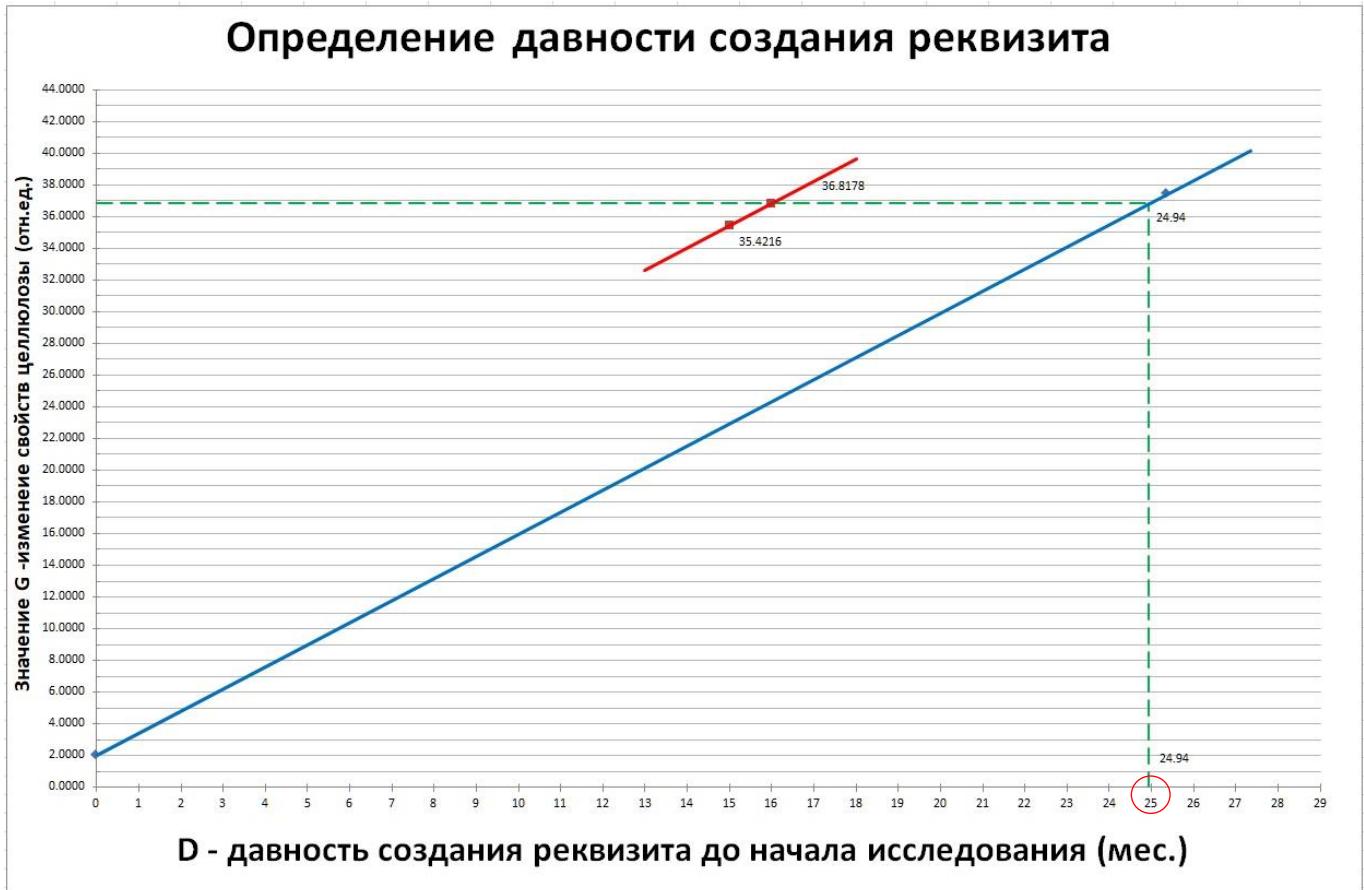
Приборные данные исследования образцов целлюлозы покрытого и открытого участков исследуемого реквизита



*Результаты спектрометрического исследования «открытых» и «покрытых» участков бумаги исследуемого
Объекта и проведенных расчетов.*

Описание Объекта			
№	Измеренные и рассчитанные параметры	Описание исследуемого реквизита	
		№1	№2
1	Индекс кристалличности целлюлозы участка без покрытия, вблизи участка с покрытием. K1 , отн.ед.		
2	Протонная плотность на участке без покрытия, вблизи участка с покрытием. Pr1 отн.ед		
3	Индекс кристалличности целлюлозы участка с покрытием. K2 , отн.ед.		
4	Протонная плотность на участке под покрытием, Pr2, отн.ед		
5	Величина относительных изменений параметров целлюлозы, рассчитанная по формуле 1 G, отн.ед. (± 0.0015)		
6	Интервал времени между первым и вторым исследованием. Δt , мес.	1	
7	Коэффициент $(G_2 - G_1) / \Delta t$ (± 0.0005) для построения калибровочной прямой		
8	Давность события создания Реквизита, определенная по формуле 2 для значения G, вычисленного по формуле 1 при исследовании D, мес.		
9	Давность события создания Реквизита, определенная по калибровочной прямой, D, мес.		

График определения давности создания реквизита, исследуемого документа.



РАСЧЕТ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Расчет погрешности нескольких приближенных величин производится в соответствии с правилами суммирования погрешностей:

1. Погрешность суммы (разности) двух приближенных величин равна сумме (сумме) **абсолютных** погрешностей этих величин.
2. Погрешность произведения (отношения) равна сумме (сумме) **относительных** погрешностей этих величин.
3. **Абсолютная** погрешность суммы (разности) константы и приближенной величины остается неизменной (перед сложением/вычитанием – погрешность необходимо переводить в **абсолютную**)
4. **Относительная** погрешность суммы произведения (отношения) константы и приближенной величины остается неизменной (перед умножением/делением – погрешность необходимо переводить в **относительную**)

Расчет доверительного интервала, который является абсолютной погрешностью измерения параметров K1, Pr1, K2, Pr2, производится также, как для прямых измерений, т.е. в соответствии с ГОСТ 8.207-76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений» по следующему алгоритму:

1. Расчет среднего арифметического результатов наблюдений по следующей формуле:

$$\tilde{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad (1)$$

2. Расчет среднего квадратического отклонения (СКО) результата измерения по формуле:

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{A})^2}{n(n-1)}}, \quad (2)$$

3. Расчет доверительного интервала:

$$E = t S(\tilde{A}) \quad (3)$$

где t - коэффициент Стьюдента, который является табличным значением при доверительной вероятности 0,95 и при $n=6$ ($t=2,44691184879$).

В результате этих расчетов получаем значения соответствующих величин K_1, K_2, Pr_1, Pr_2 со значениями их абсолютных погрешностей

Далее необходимо рассчитать величину $G = \frac{K_2}{K_1} + \frac{Pr_2}{Pr_1}$, которая состоит из суммы отношений величин К и Пр. Расчет производится в несколько этапов:

2.1 Сначала производится расчет погрешности отношения величин K_2/K_1 . Для этого абсолютную погрешность необходимо перевести в относительную, что производится следующим образом:

$$E_{\text{отн}} = \frac{E}{A} \cdot 100\% \quad (4)$$

В результате получаем значения относительных погрешностей для К1 и К2.

Результатом отношения К2/К1 является отношение средних значений К2 и К1, а относительной погрешностью отношения является сумма **относительных** погрешностей, полученных по формуле (4) для К2 и К1 соответственно.

Аналогичным образом производится расчет относительных погрешностей для отношения Pr2/Pr1.

2.2 Погрешность Величины G, равной сумме отношений К2/К1 и Pr2/Pr1, равна сумме **абсолютных** погрешностей соответствующих величин К2/К1 и Pr2/Pr1. Погрешность, рассчитанная в 1 этапе, представлена как относительная, соответственно, перевод ее в абсолютную осуществляется по формуле, обратной формуле (4):

$$E = \frac{E_{\text{отн}} \cdot A}{100\%} \quad (5)$$

В результате получаем значения абсолютных погрешностей для К2/К1 и Pr2/Pr1.

Результат величины G суммы отношений К2/К1 и Pr2/Pr1 является сумма отношений средних значений К2/К1 и Pr2/Pr1, а абсолютной погрешностью суммы отношений К2/К1 и Pr2/Pr1 является сумма **абсолютных** погрешностей, полученных по формуле (5) для К2/К1 и Pr2/Pr1 соответственно.

Таким образом рассчитывается погрешность для первичного измерения и для измерения, произведенного по истечении 30 дней после первого.

2.3 Далее необходимо рассчитать величину $G_2 - G_1$ и ее погрешность.

Погрешность Величины $G_2 - G_1$, равна сумме **абсолютных** погрешностей соответствующих величин G_2 и G_1 , полученных в предыдущем этапе, а результатом является разность соответствующих величин.

2.4 Далее необходимо рассчитать величину $D = \left[\frac{G_2(D)}{G_2 - G_1} \right]$ и ее погрешность.

Величина D является результатом отношения величин G_2 и $G_2 - G_1$, полученных в предыдущих этапах, а погрешность данной величины является суммой **относительных** погрешностей G_2 и $G_2 - G_1$. В результате предыдущих этапов погрешность величин G_2 и $G_2 - G_1$ представлена в абсолютном виде, следовательно, погрешность этих величин переводится в относительную в соответствии с формулой (4).

Результат величины D - отношение величин $G_2 - G_1$ и G_2 , полученных в предыдущих этапах, а относительная погрешность - сумма **относительных** погрешностей G_2 и $G_2 - G_1$.

2.5 Далее, для интерпретации погрешности, ее необходимо перевести в абсолютную по формуле (5), затем полученное значение умножить на 30 – для интерпретации результата погрешности в днях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И КОММЕНТАРИЙ:

О величинах Pr и K:

$$\begin{aligned} Pr &= 0,01 * \frac{Ak}{m} \\ K &= 1 - 5 * \left(\frac{T_2 M * Ad}{T_2 * Ak} \right) \end{aligned}$$

Величина Pr рассчитывается из величин Ak и m, где m – навеска образца, которая, задается оператором, соответственно, является константой. Следовательно погрешность параметра Pr определяется величиной Ak, соответственно, величину Pr можно считать прямым измерением, расчет погрешности которого производится в соответствии с **ГОСТ 8.207-76**.

Величина K рассчитывается из величин $T_2 M$, T_2 , Ak , Ad , из которых время релаксации задается оператором, соответственно является константой, а на погрешность оказывают влияние величины Ak, Ad. Следовательно, расчет погрешности должен производиться в соответствии с правилами

суммирования погрешностей: в данном случае необходимо рассчитать средние и погрешности величин А_к, А_д в соответствии с ГОСТ 8.207-76, затем перевести их в относительные погрешности и просуммировать относительные погрешности. Затем умножить полученное отношение средних на константу $(5 * (\frac{T_{2M}}{T_2}))$, при этом значение относительной погрешности остается неизменным.

Затем, в соответствии с правилами суммирования погрешностей, необходимо перевести погрешность в абсолютную и произвести вычитание, при этом оставив абсолютную погрешность неизменной. После проведения данного расчета получаем погрешность величины К, которую необходимо использовать далее для расчета G, затем D.

Расчет погрешности проводили, основываясь на допущении, что величина K является следствием прямых измерений.

Результаты:

Образец	Объект	Результат
Договор дарения	Печатный текст, тонер черного цвета	3 месяца ± 12 дней
	Подпись красящим веществом фиолетового цвета	3 месяца ± 3 дня
	Подпись красящим веществом фиолетового цвета	3 месяца ± 2 дня
Договор купли-продажи (имеются признаки светового и термического воздействия)	Печатный текст, тонер черного цвета	5 месяцев ± 24 дня
	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)	5 месяцев ± 18 дней
	Подпись красящим веществом синего цвета	5 месяцев ± 16 дней
Свидетельство о регистрации (имеются признаки светового и термического воздействия)	Печатный текст, Краска черного цвета	10 месяцев ± 22 дня
	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)	10 месяцев ± 20 дней
	Подпись красящим веществом фиолетового цвета	10 месяцев ± 20 дней

Протокол первичного исследования документа №1246

ЯМР «СПИН ТРЭК» зав. №001 - рабочая резонансная частота - 23.55345 мГц.

Наименование - Договор дарения

Фиксированная дата создания - 26 июля 2011 года.

Признаков агрессивного светового и термического воздействия не выявлено.

№ Образца	Индекс кристалличности открытого участка K_1	Плотность протонов открытого участка Pr_1	Индекс кристалличности покрытого участка K_2	Плотность протонов покрытого участка Pr_2	Примечания
1.	0.79123	0.02474	0.82346	1.53658	Печатный текст Тонер черного цвета
2.	0.79182	0.02435	0.82302	1.53612	Печатный текст Тонер черного цвета
3.	0.79156	0.02508	0.82335	1.53643	Печатный текст Тонер черного цвета
4.	0.79138	0.02457	0.82325	1.53632	Печатный текст Тонер черного цвета
5.	0.79087	0.02417	0.82315	1.53649	Печатный текст Тонер черного цвета
6.	0.79105	0.02427	0.82329	1.53652	Печатный текст Тонер черного цвета
Среднее значение	0.79132	0.02453	0.82325	1.53641	
1.	0.79165	0.02439	0.82096	1.35366	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
2.	0.79163	0.02441	0.82098	1.35362	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
3.	0.79183	0.02456	0.82108	1.35389	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
4.	0.79172	0.02448	0.82093	1.35377	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
5.	0.79168	0.02452	0.82084	1.35354	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
6.	0.79158	0.02436	0.82103	1.35371	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
Среднее значение	0.79168	0.02445	0.82097	1.35370	
1.	0.79157	0.02462	0.81935	1.25745	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
2.	0.79165	0.02469	0.81943	1.25748	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
3.	0.79159	0.02465	0.81952	1.25746	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
4.	0.79152	0.02458	0.81948	1.25743	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
5.	0.79148	0.02459	0.81939	1.25754	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
6.	0.79163	0.02471	0.81945	1.25751	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
Среднее значение	0.79157	0.02464	0.81944	1.25748	

Протокол первичного исследования документа №1247

ЯМР «СПИН ТРЭК» зав. №001 - рабочая резонансная частота - 23.55225 мГц.

Наименование - Договор купли-продажи

Фиксированная дата создания - 12 марта 2015 года.

Имеются признаки агрессивного термического воздействия.

№ Образца	Индекс кристалличности открытого участка K_1	Плотность протонов открытого участка Pr_1	Индекс кристалличности покрытого участка K_2	Плотность протонов покрытого участка Pr_2	Примечания
1.	0.77635	0.00746	0.79234	1.25386	Печатный текст Тонер черного цвета
2.	0.77642	0.00712	0.79228	1.25353	Печатный текст Тонер черного цвета
3.	0.77628	0.00739	0.79237	1.25403	Печатный текст Тонер черного цвета
4.	0.77646	0.00723	0.79242	1.25365	Печатный текст Тонер черного цвета
5.	0.77657	0.00734	0.79257	1.25327	Печатный текст Тонер черного цвета
6.	0.77646	0.00732	0.79248	1.25373	Печатный текст Тонер черного цвета
Среднее значение	0.77642	0.00731	0.79241	1.25368	
1.	0.77668	0.00738	0.79296	1.25285	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
2.	0.77662	0.00734	0.79293	1.25280	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
3.	0.77656	0.00728	0.79312	1.25276	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
4.	0.77665	0.00747	0.79285	1.25297	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
5.	0.77653	0.00741	0.79287	1.25284	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
6.	0.77668	0.00738	0.79296	1.25285	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
Среднее значение	0.77662	0.00738	0.79295	1.25285	
1.	0.77639	0.00715	0.78935	1.24572	Подпись красящим веществом синего цвета
2.	0.77632	0.00718	0.78943	1.24589	Подпись красящим веществом синего цвета
3.	0.77647	0.00723	0.78932	1.24596	Подпись красящим веществом синего цвета
4.	0.77636	0.00712	0.78952	1.24576	Подпись красящим веществом синего цвета
5.	0.77643	0.00728	0.78948	1.24568	Подпись красящим веществом синего цвета
6.	0.77635	0.00721	0.78938	1.24585	Подпись красящим веществом синего цвета
Среднее значение	0.77639	0.00720	0.78941	1.24581	

Протокол первичного исследования документа №1248
ЯМР «СПИН ТРЭК» зав. №001 - рабочая резонансная частота - 23.55322 мГц.

Наименование - Свидетельство о регистрации

Фиксированная дата создания - 19 апреля 1998 года.

Имеются признаки светового воздействия.

№ Образца	Индекс кристалличности открытого участка K_1	Плотность протонов открытого участка Pr_1	Индекс кристалличности покрытого участка K_2	Плотность протонов покрытого участка Pr_2	Примечания
1.	0.78762	0.01274	0.80923	1.22532	Печатный текст Краска черного цвета
2.	0.78768	0.01276	0.80931	1.22527	Печатный текст Краска черного цвета
3.	0.78757	0.01272	0.80928	1.22539	Печатный текст Краска черного цвета
4.	0.78765	0.01268	0.80919	1.22525	Печатный текст Краска черного цвета
5.	0.78763	0.01282	0.80934	1.22536	Печатный текст Краска черного цвета
6.	0.78762	0.01273	0.80924	1.22535	Печатный текст Краска черного цвета
Среднее значение	0.78763	0.01274	0.80927	1.22532	
1.	0.78769	0.01275	0.80927	1.22516	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
2.	0.78774	0.01283	0.80938	1.22522	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
3.	0.78763	0.01271	0.80925	1.22508	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
4.	0.78777	0.01275	0.80931	1.22512	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
5.	0.78771	0.01276	0.80932	1.22514	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
6.	0.78768	0.01279	0.80925	1.22509	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
Среднее значение	0.78770	0.01277	0.80930	1.22514	
1.	0.78768	0.01282	0.80936	1.22487	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
2.	0.78769	0.01285	0.80938	1.22492	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
3.	0.78763	0.01279	0.80932	1.22479	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
4.	0.78771	0.01288	0.80942	1.22496	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
5.	0.78765	0.01283	0.80935	1.22483	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
6.	0.78767	0.01287	0.80941	1.22502	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
Среднее значение	0.78767	0.01284	0.80937	1.22490	

Протокол первичного исследования документа №1246/+30

ЯМР «СПИН ТРЭК» зав. №001 - рабочая резонансная частота - 23.55347 мГц.

Наименование - Договор дарения

Фиксированная дата создания - 26 июля 2011 года.

Признаков агрессивного светового и термического воздействия не выявлено.

№ Образца	Индекс кристалличности открытого участка K_1	Плотность протонов открытого участка Pr_1	Индекс кристалличности покрытого участка K_2	Плотность протонов покрытого участка Pr_2	Примечания
7.	0.68815	0.01738	0.79898	1.53137	Печатный текст Тонер черного цвета
8.	0.68874	0.01699	0.79854	1.53091	Печатный текст Тонер черного цвета
9.	0.68848	0.01772	0.79887	1.53122	Печатный текст Тонер черного цвета
10.	0.68830	0.01721	0.79877	1.53111	Печатный текст Тонер черного цвета
11.	0.68779	0.01681	0.79867	1.53128	Печатный текст Тонер черного цвета
12.	0.68797	0.01691	0.79881	1.53131	Печатный текст Тонер черного цвета
Среднее значение	0.68824	0.01717	0.79877	1.53120	
7.	0.68857	0.01703	0.79648	1.34845	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
8.	0.68855	0.01705	0.79650	1.34841	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
9.	0.68875	0.01720	0.79660	1.34868	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
10.	0.68864	0.01712	0.79645	1.34856	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
11.	0.68860	0.01716	0.79636	1.34833	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
12.	0.68850	0.01700	0.79655	1.34850	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
Среднее значение	0.68860	0.01709	0.79649	1.34849	
7.	0.68849	0.01726	0.79487	1.25224	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
8.	0.68857	0.01733	0.79495	1.25227	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
9.	0.68851	0.01729	0.79504	1.25225	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
10.	0.68844	0.01722	0.79500	1.25222	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
11.	0.68840	0.01723	0.79491	1.25233	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
12.	0.68855	0.01735	0.79497	1.25230	Оттиск печати красящим веществом фиолетового цвета
Среднее значение	0.68849	0.01728	0.79496	1.25227	

Протокол первичного исследования документа №1247/+30

ЯМР «СПИН ТРЭК» зав. №001 - рабочая резонансная частота - 23.55280 мГц.

Наименование - Договор купли-продажи

Фиксированная дата создания - 12 марта 2015 года.

Имеются признаки агрессивного термического воздействия.

№ Образца	Индекс кристалличности открытого участка K_1	Плотность протонов открытого участка Pr_1	Индекс кристалличности покрытого участка K_2	Плотность протонов покрытого участка Pr_2	Примечания
7.	0.67327	0.00610	0.76786	1.24865	Печатный текст Тонер черного цвета
8.	0.67334	0.00576	0.76780	1.24832	Печатный текст Тонер черного цвета
9.	0.67320	0.00603	0.76789	1.24882	Печатный текст Тонер черного цвета
10.	0.67338	0.00587	0.76794	1.24844	Печатный текст Тонер черного цвета
11.	0.67349	0.00598	0.76809	1.24806	Печатный текст Тонер черного цвета
12.	0.67338	0.00596	0.76800	1.24852	Печатный текст Тонер черного цвета
Среднее значение	0.67334	0.00595	0.76793	1.24847	
7.	0.67360	0.00602	0.76848	1.24764	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
8.	0.67354	0.00598	0.76845	1.24759	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
9.	0.67348	0.00592	0.76864	1.24755	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
10.	0.67357	0.00611	0.76837	1.24776	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
11.	0.67345	0.00605	0.76839	1.24763	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
12.	0.67360	0.00602	0.76848	1.24764	Подпись красящим веществом черного цвета (на гелиевой основе)
Среднее значение	0.67354	0.00602	0.76847	1.24764	
7.	0.67331	0.00579	0.76487	1.24051	Подпись красящим веществом синего цвета
8.	0.67324	0.00582	0.76495	1.24068	Подпись красящим веществом синего цвета
9.	0.67339	0.00587	0.76484	1.24075	Подпись красящим веществом синего цвета
10.	0.67328	0.00576	0.76504	1.24055	Подпись красящим веществом синего цвета
11.	0.67335	0.00592	0.76500	1.24047	Подпись красящим веществом синего цвета
12.	0.67327	0.00585	0.76490	1.24064	Подпись красящим веществом синего цвета
Среднее значение	0.67331	0.00584	0.76493	1.24060	

Протокол первичного исследования документа №1248/+30

ЯМР «СПИН ТРЭК» зав. №001 - рабочая резонансная частота - 23.55308 мГц.

Наименование - Свидетельство о регистрации

Фиксированная дата создания - 19 апреля 1998 года.

Имеются признаки светового воздействия.

№ Образца	Индекс кристалличности открытого участка K_1	Плотность протонов открытого участка Pr_1	Индекс кристалличности покрытого участка K_2	Плотность протонов покрытого участка Pr_2	Примечания
7.	0.68454	0.01138	0.78475	1.22011	Печатный текст Краска черного цвета
8.	0.68460	0.01140	0.78483	1.22006	Печатный текст Краска черного цвета
9.	0.68449	0.01136	0.78480	1.22018	Печатный текст Краска черного цвета
10.	0.68457	0.01132	0.78471	1.22004	Печатный текст Краска черного цвета
11.	0.68455	0.01146	0.78486	1.22015	Печатный текст Краска черного цвета
12.	0.68454	0.01137	0.78476	1.22014	Печатный текст Краска черного цвета
Среднее значение	0.68455	0.01138	0.78479	1.22011	
7.	0.68461	0.01139	0.78479	1.21995	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
8.	0.68466	0.01147	0.78490	1.22001	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
9.	0.68455	0.01135	0.78477	1.21987	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
10.	0.68469	0.01139	0.78483	1.21991	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
11.	0.68463	0.01140	0.78484	1.21993	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
12.	0.68460	0.01143	0.78477	1.21988	Подпись красящим веществом черного цвета (чернила)
Среднее значение	0.68462	0.01141	0.78482	1.21993	
7.	0.68460	0.01146	0.78488	1.21966	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
8.	0.68461	0.01149	0.78490	1.21971	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
9.	0.68455	0.01143	0.78484	1.21958	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
10.	0.68463	0.01152	0.78494	1.21975	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
11.	0.68457	0.01147	0.78487	1.21962	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
12.	0.68459	0.01151	0.78493	1.21981	Подпись красящим веществом фиолетового цвета
Среднее значение	0.68459	0.01148	0.78489	1.21969	