

# Физическая аппаратура и её элементы

УДК 655.15, 667.657.4, 54.084

## Метод микроэлементного кодирования как способ защиты от контрафакта

Н. М. Новиковский, В. М. Разномазов, Ю. И. Величко, Д. А. Сарычев,  
В. Н. Лосев, Г. И. Полуянова

*В работе рассматривается возможность применения рентгенофлуоресцентного анализа в качестве способа защиты товаров, материалов и продуктов питания от подделки. Приводятся следующие данные: методика введения микроколичеств металлов в лакокрасочные материалы, применяемые при производстве этикеток в качестве химических меток, и способ их обнаружения, устройство рентгенофлуоресцентного спектрометра, предназначенного для идентификации химических меток, а также способ кодирования информации на основе системы создания штриховых кодов EAN-13 (European Article Number). Обозначены проблемы и преимущества применения такого способа кодирования и рентгенофлуоресцентного анализа в качестве метода защиты изделий и товаров от подделок.*

PACS: 81.05.-t

*Ключевые слова:* рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав, полиграфические материалы, защита от подделки.

### Введение

Российская Федерация вступила во всемирную торговую ассоциацию и приняла все её требования и правила, что привело к необходимости создания новых эффективных способов защиты от подделки.

В 2007 году предприятие ООО «Флексокод» получило патент на способ защиты товаров от подделки, основанный на методе рентгенофлуоресцентного анализа [1]. В проекте, который был

представлен к разработке в рамках программы «Старт» (Фонда содействия малым предприятиям, работающим в научно-технической сфере), предлагалось вносить так называемую химическую метку в состав лакокрасочных материалов, используемых для производства этикеток для маркировки различных товаров народного потребления и продуктов питания. Внесённая метка представляла собой смесь растворов с определённым содержанием химических элементов, сочетание и концентрации которых несут секретную информацию. Таким образом, анализируя рентгенофлуоресцентный спектр можно по наличию и интенсивности аналитических линий флуоресценции атомов металлов получать однозначную информацию, подобную той, которая зашифрована в традиционных штриховых кодах.

Данная работа посвящена исследованию возможностей запатентованного способа защиты товаров от подделки и разработке соответствующих методик физической реализации этого способа.

### Постановка задачи

Основополагающим параметром в рентгенофлуоресцентном анализе является предел обнаружения химических элементов [4]. В контексте

Новиковский Николай Михайлович, научный сотрудник<sup>1</sup>.  
Разномазов Валерий Михайлович, научный сотрудник<sup>1</sup>.  
Величко Юрий Иванович, руководитель НИР<sup>1</sup>.  
Сарычев Дмитрий Алексеевич, заведующий отделом аналитического приборостроения<sup>1</sup>.  
Лосев Владимир Николаевич, директор<sup>2</sup>.  
Полуянова Галина Ивановна, старший научный сотрудник<sup>1</sup>.  
<sup>1</sup>НИИ физики Южного федерального университета (ЮФУ).  
Россия, 34490, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194.  
Тел. +7 (863) 243-48-16. E-mail: i108@ip.rsu.ru  
<sup>2</sup>ООО «Флексокод».  
Россия, 344091, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 5/2.  
E-mail: raznomazov@sfedu.ru

Статья поступила в редакцию 8 сентября 2015 г.

© Новиковский Н. М., Разномазов В. М., Величко Ю. И.,  
Сарычев Д. А., Лосев В. Н., Полуянова Г. И., 2015

данной статьи он определяет, с одной стороны, оптимальные концентрации химических элементов в лакокрасочных слоях этикетки для обеспечения максимальной чувствительности спектрометра, а с другой стороны, этой величиной определяются предполагаемые аналитические характеристики рентгенофлуоресцентного спектрометра, предлагаемого для использования в данной работе.

В качестве аппаратной базы в наших исследованиях были применены спектрометры РФС-001 [2], и РФС-002 [3], производимые в НИИ физики ЮФУ.

На первом этапе исследовались образцы полиграфических материалов, приготовленные на основе красок и лаков, в которые были добавлены стандартные растворы металлов. Образцы отверждались посредством ультрафиолетового излучения. Используемые стандартные образцы с концентрацией 0,95—1,05 мг/см<sup>3</sup> следующих компонентов: ГСОМ № 7267-96 ионов ванадия V, ГСОМ № 7266-96 ионов марганца Mn, ГСОМ № 7785-2000 ион никеля Ni, ГСОМ № 7257-96 ионов хрома Cr, ГСОМ № 7778-2000 ион свинца Pb, ГСОМ № 8463-2003 ион висмута Bi, ГСОМ № 7779-2000 ион селена Se, ГСОМ № 7771-2000 ион калия K, ГСОМ № 7472-98 ионов кадмия Cd, ГСОМ № 6066-91 ион вольфрама W, ГСОМ № 7264-96 ионов мышьяка As, ГСОМ № 7262-96 хлорид ионов Cl, ГСОМ № 7957-2001 бромид ион Br, ГСОМ № 7970-2001 сульфид ион S, ГСОМ № 7776-2000 ион олова Sn, ГСОМ № 7772-2000 ион кальция Ca, ГСОМ № 8464-2003 иона титана (IV) Ti, ГСОМ № 7766-2000 иона железа (III) Fe, ГСОМ № 7784-2000 иона кобальта Co, ГСОМ № 7764-2000 иона меди (II) Cu, ГСОМ № 7770-2000 иона цинка Zn, ГСОМ № 8402-2003 иона сурьмы (III) Sb, ГСОМ № 7783-2000 ГСО иона стронция Sr.

На рентгеновском спектрометре РФС-002 проводилось исследование флуоресцентных спектров образцов этикеток, напечатанных с применением красок, в которые добавлялись различные концентрации государственных стандартных образцов растворов металлов (т. н. ГСОМов). Экспериментальным путём подбирались оптимальные концентрации растворов химических элементов. Метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного анализа приведены в таблице. Растворы химических элементов вносились в краски на этапе их подготовки к процессу печати на печатном станке Focus 250 (производитель — Focus Label Machinery, Ltd., Великобритания).

В результате была отпечатана предварительная партия этикеток с внесённой химической меткой следующих элементов: кремния, фосфора, серы, хлора, калия, скандия, титана, ванадия, хрома,

марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, галлия, германия, мышьяка, селена, брома, рубидия, стронция, иттрия, серебра, свинца и др. Толщина лакокрасочного покрытия на поверхности бумажной этикетки составляет примерно 15 мкм, поэтому данный образец можно считать пригодным для исследования рентгенофлуоресцентным методом, используя методику определения химических элементов в сухих остатках растворов на спектрометре РФС-001, описанную в работе [5] (см. таблицу).

### Выбор оптимальной рентгенооптической схемы спектрометра для РФА

Избирательная чувствительность спектрометра РФС-001 при определении концентрации различных химических элементов и использование в составе спектрометра рентгеновской трубки с анодом «прострельного» типа (материал анода — молибден) стали определяющими факторами при выборе рентгенооптической схемы. Было принято решение применить концепцию спектрометра РФС-002, в рентгенооптической схеме которого использованы вторичные излучатели. В разрабатываемом под задачу идентификации химических меток спектрометре применена рентгеновская трубка «БХ-7» (производитель ОАО «Светлана-рентген», г. Санкт-Петербург) с родиевым анодом. Преимущество такой схемы очевидно, а именно, путём замены материала излучателя можно изменять энергию первичного излучения и, тем самым, оптимизировать чувствительность спектрометра в различных частях спектра. Основная линия —  $RhK\alpha$  (22,16 КэВ). Мощность рентгеновской трубки ~50 Вт. Излучение от анода рентгеновской трубки попадает на поверхность вторичного излучателя из сверхчистого металла, в массе которого происходит возбуждения вторичной рентгеновской флуоресценции.

Расположение вторичного излучателя максимально близко к поверхности прострельного анода трубки позволяет увеличить плотность первичного рентгеновского излучения на единицу поверхности вторичного излучателя. При этом тормозная составляющая спектра рентгеновской трубки резко сокращается за счет поглощения материалом вторичного излучателя. Уменьшение интенсивности тормозной компоненты позволяет снизить фоновую составляющую в регистрируемом спектре, что приводит к повышению контрастности аналитических линий и снижению пределов обнаружения. Вторичное излучение коллимируется двумя кварцевыми пластинами, в которых путём многократных отражений рентгеновского излучения от поверхности этих пластин под «критическими» углами (угол полного внешнего отражения

рентгеновского излучения от поверхности аморфного кварца менее  $0,108^0$ ) формируется достаточно интенсивный для возбуждения спектра флуоресценции химических меток квазимонохроматический пучок излучения.

### Способ кодирования информации

В практике хранения и логистики товаров одним из наиболее распространенных способов кодирования информации о товаре является способ формирования штрихового кода. Штриховой код несёт в себе информацию, закодированную в 13 цифрах (кодировка EAN-13 (European Article Number)), которую можно прочесть и расшифровать путём использования специальных устройств — лазерных сканеров. Идея нанесения предлагаемой химической метки заключается в том, что каждая позиция в штрих-коде обозначается каким-либо химическим элементом, а значение позиции отношением интегральной интенсивности его аналитической линии к аналитической линии наиболее «яркого» элемента в материале бумаги, — кальция СаCa (~3,69 КэВ).

Стандартный линейный штрих-код в системе EAN-13 использует 13 цифр. Для каждой позиции штрихового кода в системе EAN-13 нами был выбран свой химический элемент (рис. 1). При этом значение позиции задаётся концентрацией химического элемента для данной позиции. Примерные концентрации элементов и соответствующее значение позиции в кодировке EAN-13 приведены в таблице.

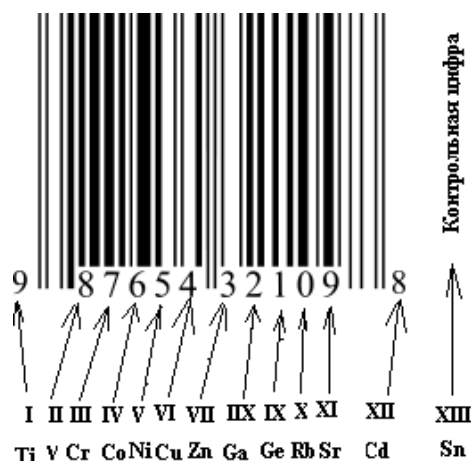


Рис. 1. Вид штрихового кода, созданного по системе EAN-13, и предлагаемая кодировка его химическими элементами. На рисунки римскими буквами указан номер позиции знака в кодировке EAN-13 и соответствующий данной позиции химический элемент в предлагаемом методе

На рис. 2 графически проиллюстрирована чувствительность спектрометра РФС-002. Показана зависимость предела обнаружения химического элемента, выраженного в г/г в зависимости от заряда атомного ядра химического элемента. Видно, что элементный анализ с требуемой чувствительностью по К-серии возможен для элементов от Са (~3,69 КэВ) до Zr (~15,77КэВ), по L-серии от Pd (~2,84 КэВ) до Bi (~10,84 КэВ). А в промежутке от К-серии Nb (~16,61 КэВ) до L-серии Rh (~2,7 КэВ) наблюдается «мёртвая зона», что связано с материалом вторичного излучателя — Мо. «Мёртвая зона» распространяется от L-серии Bi (~10,84 КэВ).

Таблица

Предлагаемое соотношение концентраций химических элементов и цифр в кодировке EAN-13

	Ti (I)	V (II)	Cr (III)	Co (IV)	Ni (V)	Cu (VI)	Zn (VII)	Ga (VIII)	Ge (IX)	Rb (X)	Sr (XI)	Cd (XII)	Sn (XIII)
1	2E-8	3E-8	5E-8	5E-8	5E-8	5E-8	5E-8	5E-8	5E-8	5E-8	5E-8	2E-8	2E-8
2	7E-7	8E-7	1E-8	1E-8	1E-8	1E-8	1E-8	1E-8	1E-8	1E-8	1E-8	7E-7	7E-7
3	2E-7	3E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7	2E-7
4	7E-6	8E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6	7E-6
5	2E-6	3E-6	5E-7	5E-7	5E-7	5E-7	5E-7	5E-7	5E-7	5E-7	5E-7	2E-6	2E-6
6	7E-5	8E-5	1E-7	1E-7	1E-7	1E-7	1E-7	1E-7	1E-7	1E-7	1E-7	7E-5	7E-5
7	2E-7	3E-5	5E-6	5E-6	5E-6	5E-6	5E-6	5E-6	5E-6	5E-6	5E-6	2E-5	2E-5
8	7E-4	8E-4	1E-6	1E-6	1E-6	1E-6	1E-6	1E-6	1E-6	1E-6	1E-6	7E-4	7E-4
9	2E-4	3E-4	5E-5	5E-5	5E-5	5E-5	5E-5	5E-5	5E-5	5E-5	5E-5	2E-4	2E-4
0	7E-3	8E-3	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5	1E-5	7E-3	7E-3

Примечание. Вверху указаны названия химических элементов и их позиция в штриховом коде указана римскими буквами. По вертикали указаны концентрации химических элементов, соответствующие значениям цифр в кодировке EAN-13 от 0 до 9 в г/г.

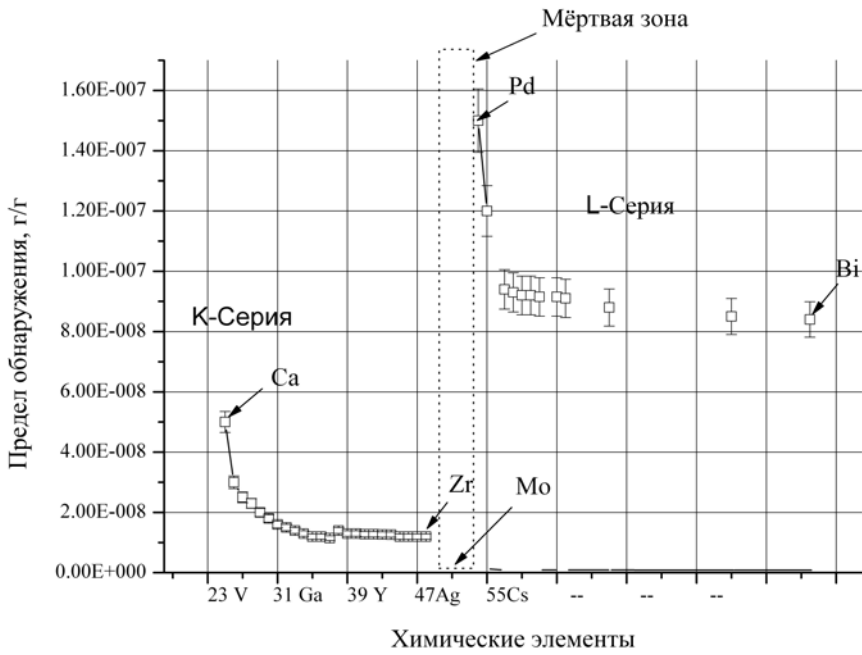


Рис. 2. Иллюстрация чувствительности спектрометра РФС-002 для K- и L-серий

Ниже приведены значения концентраций (г/г) соответствующих химических элементов для различных значений позиций в штриховом коде в кодировке EAN-13.

**Полученные результаты**

Химические метки вводили в лакокрасочные полиграфические материалы на стадии их нанесе-

ния на самоклеющуюся бумагу. После чего образец бумаги помещали на подложку в камеру образцов рентгенофлуоресцентного спектрометра РФС-002. Один из полученных в результате экспериментов спектр приведён на рис. 3. Подобные исследования проводились для каждого из тринадцати выбранных элементов в отдельности и для их совокупной смеси.

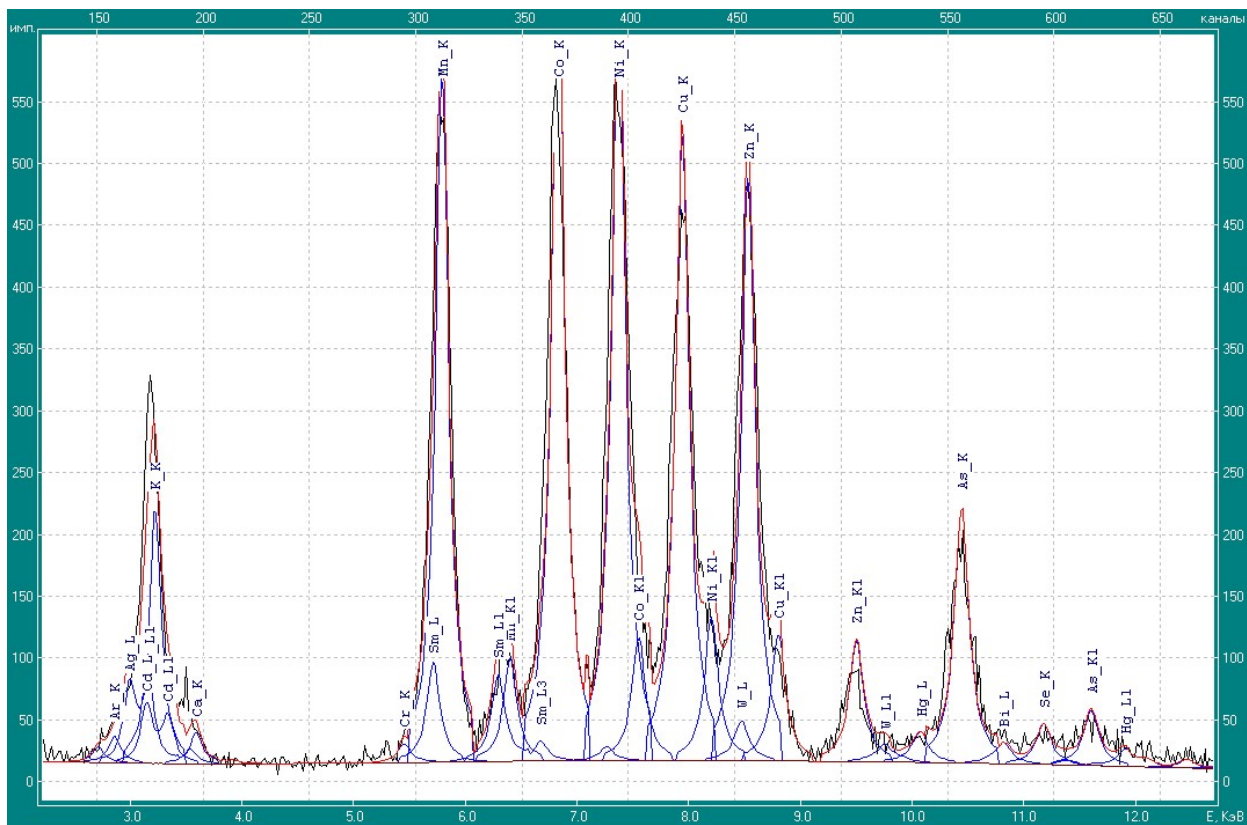


Рис. 3. Фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции, полученного от образца химической метки

Аналитические линии всех химических элементов, вносимых в состав лакокрасочных материалов, были выделены на спектрах с необходимой контрастностью. Матрица лакокрасочных материалов, состоящая в основном из органических соединений, не поглощает рентгеновскую флуоресценцию настолько, чтобы заметно повысить пределы обнаружения химических элементов. При этом практически легче оказалось вносить раствор металлов в лак, которым этикетка покрывается, в самую последнюю очередь. В этом случае элементы химической метки располагаются в верхнем слое этикетки и распределены равномерно по поверхностному слою. При внесении в краску наблюдаются т. н. матричные эффекты поглощения, обусловленные поглощением флуоресценции от элементов, находящихся в нижних слоях красок верхними слоями и лаком.

Ряд элементов, а именно, такие как Ti, Ni, Cu, Zn из химического состава метки пришлось исключить, так как изначально в химическом составе красок уже присутствуют металлы, например, в зелёной краске — никель, в синей — медь, в желтой — хром и т. д. Также были исключены Ca, K и Fe, т. е. элементы, присутствующие в бытовой пыли. Летучие и плохо удерживаемые матрицей элементы Br, Se и I, наоборот, дали возможность говорить о перспективности их использования в составе химической метки. Матрица лака, как показал эксперимент, удерживает их в своей массе.

Усложняет расшифровку спектров и наложение рентгеновских линий K- и L-серии. В финальной концепции химического состава метки необходимо подбирать элементы таким образом, чтобы их K- и L-серии были достаточно разделены и не накладывались друг на друга в спектре, как наблюдается, например, для K-серии элемента As и L-серии для Pb.

Также необходимо отметить, что при пыльной поверхности этикетки в спектре будет наблюдаться интенсивные линии K-серий Ca и K, поэтому использовать элементы, чьи L-серии лежат в данном энергетическом диапазоне, не рекомендуется.

### **Преимущества и недостатки предлагаемого способа химической идентификации**

Предлагаемый способ защиты товаров от подделки основывается на применении специально нанесенной на этикетку товара химической метки, способной нести до 100 байт (по аналогии с EAN-13) полезной информации. Для сравнения, RFID-метка (Radio frequency identification) [6] даёт возможность записывать до 512000 байт, а QR-код (Quick response) [7] способен нести до 3072 байта. В нашем случае объём информации, который способна нести метка, связан с количеством внесен-

ных химических элементов и пределами обнаружения этих элементов на конкретном аналитическом оборудовании. При увеличении количества химических элементов, участвующих в кодировании (т. е. внесенных в химический состав метки), увеличивается и объём закодированной информации.

Данный способ имеет достоинство, выгодно выделяющее его среди остальных, например, традиционного штрихового кода, радиометки RFID или метода цветовой идентификации MicrosoftTAG [8]. Дело в том, что злоумышленнику недоступен визуально сам код или шифр, а это существенно усложняет процедуру создания контрафактной метки. Если на предприятии внедрить процедуру периодической смены шифров (изменение химического состава метки), то подделка химической метки вообще становится практически невозможной.

Проведённая работа показала, что создание специальной метки путем внесения определенных химических элементов в полиграфическую краску технически возможно, причем данная процедура не отнимает сколько-нибудь значительного времени у оператора полиграфической линии при печати этикетки, а также не вызывает серьезных изменений в кроющих и адгезионных свойствах краски.

Очевидным преимуществом считается также невозможность уничтожить метку. Метка внесена в состав краски в секретном месте на этикетке и злоумышленник должен будет удалить всю этикетку, чтобы на 100 % быть уверенным, что этикетка не несёт никакой закодированной информации.

Химический состав метки устойчив к воздействию окружающей среды. Лаки и краски, применяемые в полиграфии, прочно связывают ионы металлов, используемые при создании метки. Первые образцы меток, полученные весной 2007 года, дают идентичные начальным соотношения аналитических линий и осенью 2014 года. Кроме того, набор внесенных элементов подобран таким образом, что внести их вместе с пылью практически невозможно и искажение информации, которую несёт химическая метка, с течением времени маловероятно.

Из недостатков, прежде всего, можно выделить высокую стоимость оборудования для исследования. Так как набор элементов, необходимых для идентификации велик, а их концентрации малы, использовать какие-либо методы, кроме как РФА, становится проблематично. Оборудование для РФА требует специфических условий использования, так как необходимо обеспечить все требования техники безопасности при работе с источниками ионизирующего излучения. В наших экспериментах даже при всей мобильности и ма-

лых геометрических параметрах спектрометра РФС-002 наиболее приемлемых результатов можно достигнуть только при использовании его в лабораторных условиях.

Другой проблемой является зависимость химического состава метки от химического состава полиграфических материалов. Однако этот недостаток не будет влиять на информативность и точность предлагаемого способа, если метку всякий раз создавать только на основе прозрачного лака, в составе которого входят практически только органические элементы, рентгеновские линии которых находятся вне аналитической зоны. При этом в запечатываемом поле этикетки необходимо будет оставлять не закрашиваемый участок бумаги или пленки, на который будет наноситься метка на основе лака.

### Заключение

Проведённые эксперименты показывают лишь принципиальную возможность кодирования информации с помощью специальных меток с определенным набором химических элементов в заданных концентрациях. В качестве принципа кодирования предлагается штрих-код в кодировке EAN-13. Показано, что 13 числовых позиций химической меткой кодировать можно, правда, при выполнении некоторых требований. Дороговизна оборудования и специфические требования к эксплуатации рентгенофлуоресцентных спектрометров не позволяют в настоящее время говорить о массовом использовании данного способа кодирования информации. Однако ввиду того, что химическую метку подделать чрезвычайно сложно, она может быть использована для каких-либо уникальных задач, например, для защиты алкогольной продукции или лекарственных препаратов.

В любом случае для дальнейших экспериментов необходимо корректно сформулированное техническое задание со стороны производителя товара, подробно излагающее данные о том, какая информация должна быть химическим способом закодирована. Это позволит (после выбора принципа кодирования) определить набор химических элементов, диапазон их концентраций, а также решить технические проблемы, связанные с конструктивными особенностями рентгенофлуоресцентного спектрометра для данной задачи.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия малым предприятиям, работающим в научно-технической сфере, (государственный контракт № 5742р/8240 от 31.03.2008), а также при частичной поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (Тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев В. Н., Сарычев Д. А. Патент на изобретение № 2379757. Способ защиты товаров от подделки и контроля его подлинности. Опубликовано 20.01.2010.
2. Разномазов В. М. и др. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 2. С. 33.
3. Разномазов В. М. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 4. С. 167.
4. Смагунова А. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. — Ростов-на-Дону: Феникс. 2012.
5. Разномазов В. М., Латышев А. В., Пономаренко В. О. и др. // Экология промышленного производства. 2009. № 4. С. 3.
6. Violino B. // RFID journal, 2005, <http://www.rfidjournal.com/articles/view?1339>
7. Бугаев Л. Мобильный маркетинг. — М.: Альпина Паблишер, 2012.
8. <http://geektimes.ru/post/48621/>

## Microelement coding as a way of protection against the counterfeit

*N. M. Novikovskii<sup>1</sup>, V. M. Raznomazov<sup>1</sup>, Yu. I. Velichko<sup>1</sup>,  
D. A. Sarychev<sup>1</sup>, V. N. Losev<sup>2</sup>, and G. I. Poluyanov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Research Institute of Physics of the Southern Federal University  
194 Stachki Av., Rostov-on-Don, 344090, Russia  
E-mail: raznomazov@sfedu.ru

<sup>2</sup>Fleksokod, Ltd.  
5/2 Milchakov str., Rostov-on-Don, 344091, Russia  
E-mail: raznomazov@sfedu.ru

Received September 8, 2015

*Consideration is given to the possibility of application of the X-ray fluorescent analysis (XRF) as a way of protection of goods, materials and food from a fake is considered. The problems are presented: a technique of introduction of metals in amount of ppb to the paints and varnishes applied by production of labels as chemical tags and a technique of their detection, the device of the X-ray fluorescent spectrometer intended for identification of chemical tags and also the way of coding of information on the basis of system of creation of bar codes of EAN-13 (European Article Number) is offered. Problems and advantages of application of such way of coding and the X-ray fluorescent analysis as a method of protection of products and goods from fakes are designated.*

PACS: 81.05.-t

*Keywords:* X-ray fluorescent analysis, elemental composition, flexible materials, protection against a fake.

#### REFERENCES

1. V. N. Losev and D. A. Sarychev, RF patent No. 2379757. January 20, 2010.
2. V. M. Raznomazov et al., *Zavod. Laborat. Diagnost. Material.* **76** No. (2), 33 (2010).
3. V. M. Raznomazov et al., *Exp. Devices*, No. 4, 167 (2010).
4. A. N. Smagunova and O. M. Karpukova, *Methods of Mathematic Statistics in Analytical Chemistry* (Fenix, Rostov-on-Don, 2012) [in Russian].
5. V. M. Raznomazov, A. V. Latyshev, V. O. Ponomarenko, et al., *Ekolog. Prom. Proizvodstva*, No. 4, 3 (2009).
6. B. Violino, *RFID Journal*, 2005, <http://www.rfidjournal.com/articles/view?1339>
7. L. Bugaev, *Mobile Marketing* (Alpina Publish., Moscow, 2012) [in Russian].
8. <http://geektimes.ru/post/48621/>

\* \* \*