

Материалы и методы маркировки нефтепродуктов (Обзор)

© А.А. Нечитайлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2023 г.
В окончательной редакции 25 марта 2024 г.
Принято к публикации 26 марта 2024 г.

Приведен обзор основных принципов и современного состояния использования различных наноматериалов в качестве „секретных“ меток для маркирования и последующей идентификации нефтепродуктов. Проанализированы проблемы, затрагивающие различные технологические и научные аспекты кодирования продуктов. Отмечена важность ключевых факторов, таких, как высокая чувствительность детектирования, высокая стабильность меток во времени, низкая токсичность, экспрессность детектирования, цена и др. Описаны и проанализированы особенности использования следующих типов маркеров: оптически активные метки, химические метки, квантовые точки, магнитные жидкости и нанокристаллы, ДНК-метки.

Ключевые слова: нефтепродукты, маркеры, оптически активные метки, ДНК-метки, нанокристаллы, квантовые точки, магнитные жидкости.

DOI: 10.61011/JTF.2024.05.57806.320-23

Введение

Taggants (метки, теги, наномаркеры) — это материалы, вещества, молекулы, ионы, полимеры, наночастицы, микрочастицы или другие вещества, включенные в материал или иным образом связанные с объектами для целей идентификации или количественного определения. Более конкретно, теги используются в качестве добавок в продукты для их последующей идентификации, включающей, помимо прочего, измерения для обнаружения, анализа и/или количественной оценки, связанные с безопасностью бренда, защитой бренда, защитой товарного знака, безопасностью продукта, идентификацией продукта, изменением бренда, штрих-кодированием, устранением последствий серого рынка, анализом „друзей“ или „врагов“, анализом жизненного цикла продукта, борьбой с подделками, судебно-медицинским анализом подлинности, аутентификации, биометрии, отслеживания объектов, анализа цепочки поставок, борьбой с контрабандой, обнаружением контрабанды, отслеживанием цепочки поставок, отслеживанием продукта, восстановлением упущенной выручки, сериализации продукта, сериализованной аутентификации, отслеживанием актуальности, отслеживанием даты продажи, отслеживанием даты использования и обнаружения/идентификации противостояния.

Отдельным актуальным направлением является кодирование нефти и нефтепродуктов. Так, в [1] отмечается, что нефть и нефтепродукты (особенно топливо) вызывают повышенный интерес у криминальных элементов во всем мире. Поскольку нефть и нефтепродукты имеют сложный и зачастую переменный состав, вопрос идентификации того или ионного продукта весьма затруднителен. В связи с этим имеют место хищения и торговля

похищенными продуктами. Государственный бюджет при этом недополучает существенные суммы. Кроме того, внедрение в рынок контрафактной продукции связано с риском повреждения машин и механизмов, использующих ее. Маркировка нефти и нефтепродуктов является одной из эффективных мер, предотвращающих подделки. В настоящей работе отмечаются следующие основные цели маркировки:

1. Борьба с фальсификацией топлива и незаконной торговлей некачественной продукцией
2. Обеспечение собираемости налогов и топливных акцизов.
3. Гарантия качества всех видов топлива, повышение доверия потребителей.
4. Обеспечение работоспособности транспортных средств, отопительного оборудования за счет обеспечения надлежащего качества топлива.
5. Предотвращение незаконного ввоза нефтепродуктов и демпинга за счет транзитного, экспортного или субсидированного топлива.
6. Защита бренда.
7. Защита окружающей среды.

Кроме борьбы с контрафактной продукцией, существует экологическая проблема распространения и использования нефти и нефтепродуктов. Ужесточение экологических требований к содержанию примесей в нефти и нефтепродуктах предъявляет соответственно и повышенные требования к качеству нефтяной продукции. Для выполнения условий, предъявляемых к чистоте продуктов, необходимо не только владеть соответствующими методиками определения содержания различных микропримесей, но и иметь в арсенале экспертных и арбитражных лабораторий инструменты идентификации продуктов различного происхождения. Очевидно, что

использование маркировки позволяет выполнить поставленные задачи. Проблема маркировки нефтепродуктов, с одной стороны, уходит корнями в историю, с другой же стороны она остается актуальной и по сей день, что следует из современной литературы. Так, еще в 1980 г. [2] сформулированы требования, предъявляемые к меткам:

- 1) маркер не должен иметь сходное строение с веществами, входящими в состав топлива;
- 2) может поставляться в виде жидкостей с высокой растворимостью в нефтяном топливе;
- 3) не должен иметь цвета;
- 4) не должен менять качественные характеристики топлива;
- 5) должен легко извлекаться из маркированного топлива;
- 6) при извлечении из маркированного топлива должен легко идентифицироваться с помощью простого испытания на месте, на которое не влияют компоненты топлива;
- 7) идентификация может быть подтверждена лабораторными методами, если это необходимо.

Кодирование нефтепродуктов с помощью наноматериалов включает широкий спектр проблем, которые затрагивают различные технологические и научные аспекты.

Кодирование нефтепродуктов — это лишь узкий сегмент области использования кодирования в криминалистике, судебной медицине, судебной экспертизе, для кодирования различных товаров, денежных купюр. Несмотря на различные сферы применения, идея кодирования и детектирования продукта посредством различных наноматериалов имеет для них много общих черт и задач. В качестве главных задач и направлений развития можно перечислить следующие:

— Обеспечение высокой чувствительности детектирования.

Необходимо для минимизации влияния меток на свойства продукта и для осложнения расшифровки „цифровой метки“ сторонними лицами.

— Обеспечение высокой стабильности, поскольку это обеспечивает долгосрочность маркировки материала.

— Обеспечение низкой токсичности.

— Снижение себестоимости и увеличение технологичности процесса производства нанометок и способов их детектирования.

— Увеличение экспрессности детектирования.

— Обеспечение надежности детектирования.

— Обеспечение гибкости цифрового кодирования с целью быстрого изменения „цифровой метки“ материала.

— Отсутствие аналогов естественного происхождения.

1. Основные направления

1.1. Оптически-активные метки и оптическое цифровое кодирование

Можно сказать, что оптические метки в совокупности с оптическими методами идентификации получили наибольшее распространение в силу относительной простоты и экспрессности методов детектирования, мобильности с возможностью полевой реализации, относительной миниатюрности аналитического оборудования.

Наибольшее распространение в качестве меток на сегодняшний день получили люминофоры с соответствующими методами детектирования. В основном это органические соединения, которые люминесцируют под воздействием УФ-облучения.

Как правило, идентификация люминесцентных маркеров предполагает только визуальное подтверждение под воздействием источника УФ-излучения. Это обуславливает простоту и экспрессность детектирования. Кроме того, отсутствует необходимость в дорогом оборудовании. В то же время существует вероятность подделки. Оценку количества (концентрации) маркера проводят путем сравнения интенсивностей свечения люминесценции со стандартами. Люминесцирующие маркеры зачастую со временем деградируют по тем или иным причинам и теряют свои функциональные свойства.

Наиболее известные из применяемых в настоящее время флуоресцентных маркеров выпускает английская компания John Hogg Technical Solutions Ltd марки Dueguard [3–5]. После проявления маркер приобретает зеленый цвет. Недостатком этой маркирующей метки является необходимость ее применения в значительных концентрациях (необходимая концентрация метки в бензине составляет 100 г и более на 1000 л).

В настоящее время имеется множество промышленных топливных маркеров на основе азокрасителей (Solvent Orange 7 [6,7], Solvent Red (24 и 26) [8], Solvent Yellow 124 [9]) и антрахинона (Solvent Blue 14 [10]). К все еще разрабатываемым маркерам на основе колориметрических и флуоресцентных красителей относятся азокрасители [11], индиго [12,13], бензотиадиазолы [14] и некоторые другие.

В современной практике краситель-маркер обычно готовят в виде раствора и добавляют в нефтепродукт в небольшой концентрации, как правило, 5–20 ppm (частей на миллион), чтобы избежать каких-либо нежелательных эффектов в процессе сгорания в двигателе. Детектирование топливных маркеров осуществляется путем выделения маркера на этапе проявления цвета с последующим спектроскопическим измерением. Этот многоэтапный процесс требует хорошо обученных технических специалистов и специализированного оборудования (спектрофотометров), что связано с относительной длительностью детектирования и наличием отходов в результате использования экстракционных методов концентрирования. В связи с этим современные работы

и технологии ориентированы на прямые методы детектирования, не подразумевающие выделения, концентрирования и прочие методы и приемы.

Одним из таких направлений является колориметрия на бумаге. За последние два десятилетия колориметрическая платформа на бумажной основе разрабатывалась как современный, простой в использовании и портативный метод детектирования [15–17]. Совсем недавно камера смартфона стала использоваться в сочетании с бумажным колориметрическим датчиком для обнаружения различных аналитов [18]. Сенсоры на бумажной основе могут применяться для обнаружения аналитов не только в жидкой, но и в летучей фазе [19,20]. Например, в [21] описана матрица колориметрических датчиков на основе бумаги, которая была способна различать 18 различных летучих органических соединений в паровой фазе. В [20] показана возможность использования активированного фульфурола, нанесенного на нейлоновый фильтр, в качестве колориметрического датчика для обнаружения паров диметиламина и аммиака.

В ряде случаев используется следующий подход с кодированием самих оптических меток. В спектроскопических метках несколько молекул, обладающих разными оптическими качествами, объединяются в единую смесь со спектрально-уникальной сигнатурой [22]. Эти теги используют стратегии многокомпонентного кодирования, достигая своей индивидуальности за счет точной комбинации различных длин волн или интенсивностей излучения [23]. Такой подход имеет свои сложности. В случае определенных, если можно так сказать, конструкций меток эти оптически отличные молекулы могут быть заключены вместе в твердые частицы (для повышения стабильности меток или упрощения анализа) и, таким образом, могут быть описаны как однокомпонентные системы [24]. В связи с этим возникает и проблема стабильности этих агломератов. Определение идентичности этих маркирующих агентов обычно выполняется путем анализа общей сигнатуры излучения с помощью простых методов спектрофотометрии. Материалы, наиболее часто используемые в спектроскопических метках, представляют собой простые нетоксичные органические красители, флуоресцирующие в различных областях видимого спектра [25]. Такие компании, как Luminox и SpectraSystems, производят ряд маркировочных агентов на основе интеграции нескольких флуорофоров на основе цианина, фталоцианина или скварина [26,27]. Низкая стоимость и широкая доступность органических красителей гарантирует, что производство спектроскопических маркеров остается недорогим, но также может привести к незаконному воспроизведению самих меток, если флуорофоры будут обнаружены и приобретены фальсификаторами [28]. Недостатком органических красителей также является широкое перекрытие спектров излучения, короткое время жизни флуоресценции и чувствительность к фотообесцвечиванию [29]. Промышленные и академические исследования пытались преодолеть эти проблемы путем разработки спектроскопических

меток, которые включают более сложные оптические компоненты. Guillo и др. сообщали о разработке и коммерциализации большого количества спектроскопических кодирующих материалов на основе нетоксичных ионных комплексов лантаноидов [30]. Считается, что уникальные временные и спектральные характеристики, связанные с этими комплексами, чрезвычайно трудно воспроизвести материалами, доступными фальсификаторам, что может значительно сдерживать потенциальные попытки дублирования меток. Узкие полосы излучения редкоземельных материалов также могут служить для увеличения дискриминирующей способности метки, позволяя добавлять в маркер более оптически отличные компоненты без перекрытия спектров [23].

Так или иначе, маркирование нефтепродуктов оптическими метками с последующим детектированием оптическими методами успешно используется довольно продолжительное время, и на сегодняшний день остается доминирующим. Это связано с простотой создания уникального идентификатора, широкими возможностями и гибкостью данной технологии, дешевизной и доступностью материалов и методов их распознавания, приборов. Зачастую возможно использовать обычный смартфон для экспресс-детектирования. Для более детального анализа спектров необходимы спектрофотометры, флуориметры и другое оборудование, которое, впрочем, доступно и не является уникальным.

При всех достоинствах описанного подхода он имеет и ряд слабых сторон и ограничений. К ним следует отнести, например, зачастую невысокую чувствительность детектирования, необходимость проводить концентрирование маркера, требование особой квалификации персонала.

Разновидностью оптического маркирования является более сложный в исполнении и более требовательный к оборудованию метод, основанный на рамановской спектроскопии.

1.1.1. Метод SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy)

К числу оптически-активных меток для цифрового кодирования продукта можно отнести кодирование с использованием меток, показывающих аналитический сигнал в области рамановской спектроскопии.

SERS-метод, как модификация метода рамановской спектроскопии, позволяет существенно увеличить чувствительность детектирования вплоть до детектирования отдельных молекул [31–38], рис. 1.

Основы метода изложены в [39]. Один вариант реализации [40] представляет собой улучшающую SERS-подложку, которая включает в себя пористую подложку и усиливающий комбинационное рассеивание материал, связанный с поверхностью пористой подложки. Материал, усиливающий комбинационное рассеивание, может быть металлом или другим материалом. Материал, усиливающий комбинационное рассеивание, также может

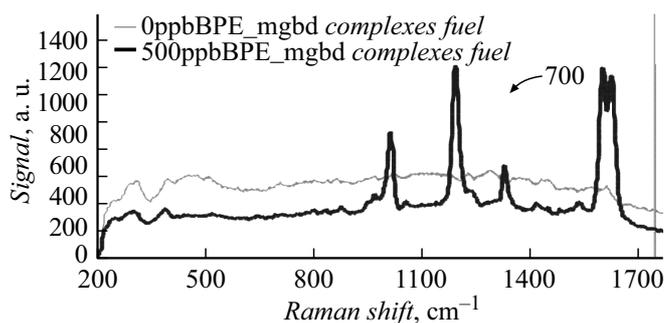
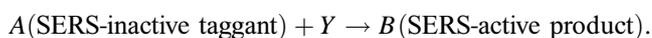


Рис. 1. Рамановский спектр помеченного и не помеченного топлива.

быть сконфигурирован для улучшения связывания метки с субстратом. Описанный выше субстрат может быть включен в сосуд для образца, полезный для проточного анализа больших объемов образцов или для быстрого анализа очень разбавленных образцов.

Известные методы маркировки, в которых используются активные (в методе SERS) метки, обычно включают „репортерную“ молекулу или краситель с известными SERS-активными характеристиками. Например, известное SERS-активное химическое вещество может быть добавлено в качестве красителя для маркировки топлива и последующий спектр SERS, полученный, когда SERS-активный краситель связан с SERS-активной металлической частицей или подложкой. Примеры молекул, которые могут быть использованы в качестве прямых меток, включают, но не ограничиваются ими: тиофен, меркаптобензол, 1,4-фенилдиизоцианид, 1,4-диэтинилбензол, 4-аминобензойную кислоту, пиридин, D5-пиридин (где D представляет собой дейтерий), пентафторпиридин, 4-аминопиридин, 3-пиридил-зотиоцианат, 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиол, 4,4'-дипиридил, d8-4,4'-дипиридил, транс-1,2-бис(4-пиридил)этилен, 4-азобис(пиридин)дейтерированный 4-азобис(пиридин), бис-пиридилэтинилбензол, 1-[2-циано-2(4-пиридил)этинил]-4-[2-циано-2(4-этинилфенил)этинил]бензол, 1,4-бис(2-метилстирил)бензол, третиофен-бензимидазол, бензотриазол, 2-нафталинтиол, 2-хинолинтиол, 4(5'-азобензотриазол)-3,5-диметоксифениламин, 1-аминопирен, медь (II) 5,9,14,18,23,27,32,36-октабутоксид-2,3-нафталоцианин, кристаллический фиолетовый, родамин 6G IR-775.

Известны так называемые метки непрямого действия. Например, SERS-неактивная метка может использоваться для создания химического или физического изменения, которое приводит к созданию или высвобождению молекулы, которая обнаруживается с помощью комбинационного рассеяния света. Процесс схематически можно представить следующей упрощенной и общей реакцией:



Органические нитрилы и подобные соединения являются одним из типичных примеров молекулы или

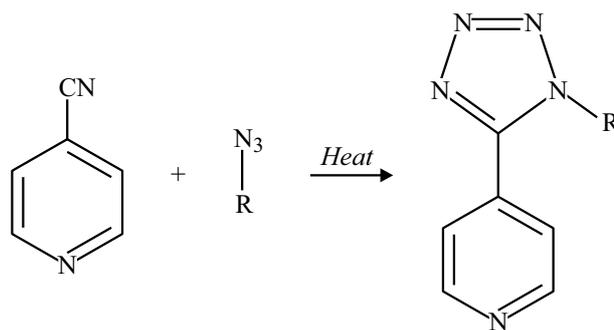


Рис. 2. Реакция с азидным компонентом.

соединения, которые можно использовать для непрямого маркировки на основе SERS. Важно отметить, что органические нитрилы и некоторые другие являются репрезентативными, но не ограничивающими примерами. Объем устройства и количество способов непрямого обнаружения метки ограничен не природой обсуждаемых молекул или соединений, а общей концепцией обнаружения определенного типа продукта исходного материала метки. Например, реакция органических нитрилов с органическими азидами дает дизамещенный тетразол. Когда 4-цианопиридин реагирует с алкилазидом, образуется пиридилтетразол. Пиридилтетразол имеет спектр SERS, содержащий гораздо больше пиков, чем любой из исходных материалов. Нитрил может быть молекулой, добавляемой, например, для маркировки топлива, поскольку азиды чувствительны к ультрафиолетовому излучению и теплу. Реакция с азидным компонентом (рис. 2) приводит к разновидностям соединений, которые можно обнаружить любыми подходящими способами, включая, но не ограничиваясь ими, проточные субстраты и SERS или любые другие подходящие средства. Примерную реакцию можно ускорить добавлением солей цинка.

Пример оптических меток, основанных на преобразовании частоты ИК-излучения, приведен в [41]. Специально настроенные люминесцентные легированные лантаноидом нанопорошки, преобразующие ИК-излучение с понижением частоты, используются в качестве меток для маркировки и отслеживания взрывчатых веществ и ценностей. Оксиды на основе диоксида циркония (ZrO_2), легированные примесью Er или Nd, предлагают более дешевую альтернативу фторидным меткам. Максимальная интенсивность понижающего преобразования ИК-излучения была достигнута при низких концентрациях (1 mol%) примеси Er или Nd. Порошки ZrO_2 , легированные Er, имели сильные полосы излучения от 1444 до 1600 nm. Порошки ZrO_2 , легированные неодимом, обладали сильными полосами излучения от 1055 до 1151 nm, а также от 1323 до 1473 nm. Эмиссия видимого света не была обнаружена ни для одной из легированных композиций. Для всех легированных составов увеличение фазовой доли моноклинной структуры существенно увеличивает интенсивность люминес-

ценции и, как предполагается, является результатом снижения симметрии решетки и концентрации кислородных вакансий, уменьшающих количество безызлучательных путей для переноса энергии. Результаты работы показывают, что ZrO_2 , легированный Er и Nd, — отличный кандидат для системы ИК-меток, поскольку он обладает широким диапазоном уникальных спектров излучения, которые можно настраивать путем управления химическим составом примеси, концентрацией примеси и температурой отжига.

Таким образом, метод SERS является весьма чувствительным и позволяет существенно снизить концентрацию маркера в анализе, но в то же время он и более сложен в исполнении и более дорогостоящ.

1.2. Химические метки

Как и спектроскопические маркеры, неорганические метки для определения идентичности состояются из множества молекул в определенной комбинации. Однако вместо обнаружения оптической сигнатуры, химическое кодирование достигается с помощью фиксированного набора следов материалов, которые могут либо присутствовать, либо отсутствовать в смеси [22,42]. Каждый из этих материалов тестируется на индивидуальной основе, по сути создавая форму данных „двоичной строки“, в которой каждая позиция строки представляет собой разное соединение. Присутствие конкретного следа может быть обозначено „1“ в этой позиции строки, в то время как его отсутствие может быть обозначено „0“ [43]. Таким образом осуществляется кодирование и расшифровка. Идентичность метки определяется путем сравнения данных двоичной последовательности, сгенерированных в результате анализа трассировки, со списком строк, зарегистрированных в базе данных. Крупнейший в Великобритании производитель криминалистической маркировки SmartWater основывает большинство своих коммерчески доступных реактивов на этой основе. В этих метках также используются редкоземельные элементы, но их идентифицируют по их индивидуальной массе с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией [44], а не флуоресцентного излучения. Американская фирма Authentix также разработала метод использования изотопных материалов в качестве компонентов химического кодирования для аутентификации топлива, потребительских товаров и агрохимикатов. Эти микроэлементы обычно состоят из дейтерированных органических или неорганических соединений, которые затем обнаруживаются либо с помощью газохроматографической масс-спектрометрии, либо с помощью систем мультиплексного иммуноанализа [45,46]. Повышенная чувствительность при массовом применении методов химического анализа по сравнению со спектроскопическими методами позволяет включать кодирующие материалы в гораздо меньших, по сравнению с другими типами меток, количествах (всего лишь

часть на миллиард). Это, в свою очередь, предотвращает изменение физических свойств маркера, в отличие от маркеров, содержащих большие нерастворимые частицы, которые могут казаться более „зернистыми“ по своей природе, и, таким образом, может снизить риск нежелательного обнаружения. Но эти классы меток имеют недостатки. Данные двоичной строки могут быть скомпрометированы, если один или несколько компонентов в смеси будут удалены или уничтожены, или если добавлен посторонний материал (например, в результате случайного смешивания двух разных составов меток) [42]. Химическое многокомпонентное кодирование также может быть несовместимо с легко переносимыми маркировочными агентами, поскольку различные химические структуры, лежащие в основе отслеживающих элементов, могут вызывать их перенос с разной скоростью, что приводит к неполному восстановлению и последующей ошибочной идентификации.

Таким образом, химическое маркирование представляет интерес с точки зрения весьма высокой чувствительности, благодаря чему снижается концентрация маркера и его влияние на маркированный продукт. Однако при этом возникает опасность изменения состава маркера и вероятность ложного детектирования. Кроме того, высокочувствительные масс-спектрометры не только дороги и относительно труднодоступны, но и требуют специальных лабораторий и квалифицированного персонала для своей работы.

1.3. Метод кодирования на основе квантовых точек

Наноразмерные частицы, проволока и трубки — все они демонстрируют большой потенциал в качестве материалов маркировки следующего поколения из-за их небольшого размера (предотвращение обнаружения и физического изменения свойств маркера), ряда возможных методов анализа и простоты составления рецептов в традиционных средах для цифровой маркировки реагентов. В обзоре [29] описывается, как наноматериалы могут использоваться в качестве штрих-кодов, обсуждаются преимущества и ограничения каждого типа штрих-кода на основе наноматериалов, а также указываются способы, которые могут помочь в разработке и изготовлении более совершенных штрих-кодов на основе наноматериалов. Полупроводящие наночастицы с квантовыми точками используются для создания спектроскопических меток с оптическими качествами, превосходящими те, которые используют органические красители или комплексы ионов лантаноидов [47]. Благодаря узким полосам излучения, настраиваемым по цвету сигналам и независимым от окружающей среды флуоресцентным свойствам, квантовые точки могут представлять собой прекрасную возможность для улучшения механизмов многокомпонентного спектрального кодирования, которые в настоящее время используются спектроскопическими метками [31,48]. Использование тяжелых ме-

таллов при создании квантовых точек препятствует внедрению этой технологии [49], однако разработки направлены на создание квантовых точек, не содержащих тяжелых металлов и потенциально не опасных для окружающей среды [50]. В то же время ведутся споры о том, следует ли вообще включать флуоресцентные молекулы в материалы для маркировки, поскольку многие правонарушители теперь знакомы с оптическими методами защиты от подделки и могут идентифицировать маркеры с очевидным видимым излучением [29]. В попытке решить эту проблему был произведен ряд меток, которые можно анализировать только с помощью рамановской спектроскопии [51,52]. Подобно другим формам механизмов спектроскопического кодирования, эти реагенты содержат соединения, смешанные в определенной комбинации для получения уникального спектрального отпечатка (который в данном случае создается за счет неупругого рассеяния монохроматического лазерного света). Основное преимущество этого метода заключается в том, что рамановскую спектроскопию можно также использовать для первоначального обнаружения материалов для маркировки, а также для идентификации, избегая необходимости в дополнительных компонентах отслеживания, которые могут привести к нежелательному обнаружению [29]. Чувствительность такого обнаружения также может быть значительно увеличена за счет явления поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS) путем прямого сопряжения комбинационно-активных соединений с рядом металлических наночастиц ([53], см. соответствующий раздел). Другой метод кодирования, разработанный Duong и др., использует свойства наноматериалов и, помимо флуоресценции, включает в себя определение индивидуальных температур плавления панели твердых частиц в смеси меток, чтобы обеспечить ее уникальным термическим штрих-кодом [54]. Присутствие или отсутствие этих так называемых наночастиц „фазового перехода“ в метке оценивается с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в линейном тепловом сканировании, которое генерирует определенный пик точки плавления для каждого компонента [28]. Однако в настоящее время для этой цели разработан лишь ограниченный набор наночастиц [55]. Кроме того, декодирование с помощью ДСК — довольно длительный процесс. Вероятно, число подходящих наночастиц необходимо будет увеличить, чтобы эта система обладала уровнем статистической дифференциации, требуемым от универсальной системы маркировки. Помимо методов кодирования на основе наночастиц, маркировки также были достигнуты за счет использования синтетических полипептидных последовательностей [56].

В [57] указывается, что „взаимодействующие частицы“ сочетают в себе идентификационную (ID) метку и регистратор температуры в одном объекте — частице микронного размера. Оптические носители информации в гибридных неорганических частицах представляют собой три разных типа люминесцентных наночастиц, кото-

рые можно считывать с помощью возбуждения на одной длине волны. Эти три типа наночастиц собираются в структуру ядро-сателлит с помощью двухступенчатой техники испарения капель. Ядро состоит из наночастиц фосфоров, легированных Tb^{3+} и Eu^{3+} , что обеспечивает экологически стабильный идентификатор, который легко настраивается с помощью спектрального кодирования посредством управления составом. Это ядро окружено сателлитами из органических, окрашенных полимером, наночастиц, которые действуют как регистраторы тепловой истории своего окружения. Под воздействием пороговой температуры люминесценция используемых наночастиц полимера, легированного 7-диэтиламино-4-метилкумарином, необратимо гасится. Этот отклик сигнала „выключения“ приписывается конформационным изменениям в возбужденном состоянии красителей и изменению их молекулярного окружения, соответственно, вызванным стеклованием наночастиц полимера. Таким образом, чувствительность регистратора температуры может быть настроена в широком диапазоне температур путем изменения полимера, содержащего краситель. В то же время ID-частицы, обусловленной ее неорганическими строительными блоками, остается неизменным, а значит, устойчивым к тепловым изменениям. Идея „взаимодействующих частиц“ представляет собой многообещающую концепцию интеллектуальных добавок.

Таким образом, в основе метода кодирования на основе квантовых точек лежит принцип использования различных наноматериалов с квантовыми точками, при этом аналитическое окончание метода предполагает использовать различные приемы, включая оптические, физико-химические (ДСК) и другие реализации. Метод зачастую требует достаточно дорогостоящего специфического оборудования, длительного процесса детектирования и квалифицированного персонала.

1.4. Маркеры на основе магнитных жидкостей и нанокристаллов

В обзоре [58], посвященном использованию магнитных маркеров в качестве идентификаторов, отмечено, что, благодаря своим исключительным свойствам, магнитные наночастицы (МНЧ) превратились в мощный инструмент для улучшения судебно-медицинской экспертизы из-за их сверхмагнитного поведения в сочетании с меньшими размерами. Приложения на основе магнитных наночастиц могут помочь криминалистам в более точном и быстром раскрытии преступлений. В этом обзоре освещаются различные типы приложений на основе МНЧ, а также аспекты их развития и применения в судебной медицине. Он также дает представление о перспективах сочетания нанотехнологий и судебной медицины, что ведет к более качественному научному анализу. Магнитные наночастицы использовались в качестве универсального инструмента в различных криминалистических приложениях и исследованиях.

Использование магнитных наночастиц для кодирования описано в [59]. Помимо предполагаемой идентификации с помощью оптических сигналов, магнитные сигналы, исходящие от магнитных частиц, могут гипотетически использоваться для идентификации, но на сегодняшний день они разрешены лишь приблизительно. Здесь сообщается о наборе инструментов на основе магнитных частиц, который предоставляет собой более 77 миллиардов различных магнитных кодов, настраиваемых для одной частицы, которые могут быть однозначно, легко и быстро считаны. Ключом к достижению огромного разнообразия кодов является иерархическая „надчастичная“ конструкция, аналогичная музыке: подобно тому, как вариация состава музыкального ансамбля дает различные обертоны, вариация „надчастичной“ композиции изменяет их магнитные обертоны. За счет минимизации магнитных взаимодействий настраиваемые сигналы спектрально декодируются с помощью простого метода спектроскопии магнитных частиц. Большое количество химически регулируемых магнитных кодов и возможность их удаленного бесконтактного обнаружения изнутри материалов открывает большие перспективы для этого направления.

Отметим, что для широкого внедрения маркеров на основе магнитных материалов необходимо обеспечить их химическую нейтральность и долгосрочность пребывания в неизменном виде в маркируемой среде. При всей привлекательности метода магнитного маркирования он все же требует развития и разработки прежде чем получит широкое распространение.

1.5. ДНК-метки

Открытие двойной спирали в 1953 г. сразу же подняло вопросы о том, как биологическая информация кодируется в ДНК [22,60]. С тех пор был разработан ряд методов для хранения негенетических данных в молекулах ДНК [23]. В результате такие производители, как SelectamarkSecuritySystems [61], TraceTag [62] и AppliedDNASciences [63] теперь производят криминалистические маркирующие агенты, которые могут определять идентичность с помощью уникальных олигонуклеотидных последовательностей. Такие последовательности могут быть встречающимися в природе, полностью синтетическими или их комбинацией [64]. Порядок единиц, составляющих последовательность, будет индивидуальным для каждой композиции производимой метки, что позволяет различать отдельные партии. Преимущества почти неограниченной кодирующей способности, прямого синтеза и низкой токсичности генетического материала сделали ДНК-метки одной из наиболее распространенных форм коммерческих маркировочных агентов. Однако проблемы, связанные с применением подходов к маркировке на основе ДНК, двойки. Методы секвенирования, используемые для анализа олигонуклеотидов, обычно являются более дорогостоящими и трудоемкими, чем методы, используемые для идентификации

Таблица 1. Циклы амплификации, необходимые для обнаружения после обработки удаляющими агентами

	Контроль ^c	Вода	HCl _(aq)	NaOH _(aq)	Уголь
Керосин	$a + (28.81)^b$	$\times (34.28)$	$\times (34.16)$	$\times (34.89)$	$\times (35.14)$
Бензин	$+(25.25)$	$+(22.51)$	$\times (35.57)$	$+(28.52)$	$\times (34.69)$
Газоход	$+(22.68)$	$+(21.97)$	$\times (36.87)$	$+(22.64)$	$\times (35.13)$
Дизель	$+(23.27)$	$+(21.86)$	$\times (36.60)$	$+(26.17)$	$\times (34.38)$

Примечание. $a^{+/\times}$ — метка определяется/не определяется; b — в скобках циклы амплификации для достижения порогового значения; c — неопределяемый контроль имеет пороговое значение концентрации 37.10.

других типов компонентов кодирования меток [65]. Поскольку генетический материал, извлеченный из метки, также требует амплификации с помощью полимеразной цепной реакции (ПЦР) перед тестированием, этот метод анализа может быть особенно дорогим [54]. Кроме того, ДНК является относительно чувствительной молекулой и может разлагаться при нормальной температуре, окислении, радиации и уровнях химической и ферментативной активности, связанных с условиями окружающей среды [66,67]. В то время как повреждения ДНК, вызванные этими причинами, могут быть восстановлены с помощью ряда процессов в живых организмах, этого нельзя сказать о синтетических олигонуклеотидах, включенных в метки для судебной медицины. Поэтому были высказаны опасения по поводу общей стабильности материалов для маркировки на основе ДНК и последующей компрометации генетических кодирующих последовательностей [24,54,68]. Однако инкапсуляция нуклеотидов в микрогранулы диоксида кремния [69] или растительные материалы [70] может быть использована для защиты от потенциальной деградации.

Система защиты от подделок на основе ДНК имеет значительные преимущества, такие, как относительная простота синтеза и обширные возможности хранения данных, а также большой потенциал в области шифрования. Хотя ДНК обладает такими полезными свойствами, основные проблемы, которые ограничивают ее реальное приложение для борьбы с подделкой, включают защиту в жестких условиях, быстрое и недорогое определение последовательности и ее прикрепление к продуктам. В качестве альтернативной формы однокомпонентного биомолекулярного кодирования пептидные метки обладают рядом преимуществ по сравнению с текущими коммерчески доступными системами маркировки на основе ДНК. Статистическая кодирующая способность полипептидных цепей значительно выше, чем у олигонуклеотидов, благодаря 22 различным природным аминокислотам, которые могут использоваться в качестве отдельных единиц последовательности (по сравнению с четырьмя основаниями, которыми обладает ДНК) [71]. Kydd сообщает, что цепочка из 10 случайных аминокис-

Таблица 2. Информация о некоторых коммерчески доступных продуктах [22]

Метод кодирования	Производство, торговая марка	Метод детектирования
Физический	Alpha*Dot [75]	Оптическая микроскопия
	DataDotsR [76]	Оптическая микроскопия
	Microtaggant [®] [77]	Оптическая микроскопия
Спектроскопический	SmartDye [™] [78]	Проточная цитометрия
	MagPlexR spheres [26]	Спектрофлуориметрия
	Spectral Taggant [™] [79]	Спектрофлуориметрия
	SpectraFluor [™] [80]	Спектрофлуориметрия
Химический	Authentix [81]	Имунно-анализ газовая хроматография-масспектрометрия
	SmartWater [®] [44]	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
	Brandproof [®] [82]	Рентгенофлуоресцентная спектроскопия
ДНК	SigNature [®] [63]	Секвенирование ДНК
	dDotDNA [®] [83]	Анализ размера ДНК
	DNA Matrix [™] [84]	Секвенирование ДНК
	SelectaDNA [®] [61]	Секвенирование ДНК
	CypherMark [™] [62]	Секвенирование ДНК

лот может кодировать до $4 \cdot 10^{13}$ уникальных последовательностей [72]. Методы масс-спектрометрии (ESI-MS) также быстрее, чем секвенирование ДНК (с процессами от обнаружения до анализа, которые можно завершить менее чем 1 h), и становятся все более портативными, что может позволить проводить тестирование реагентов для маркировки пептидов на месте. Кроме того, пептиды легко производить при невысокой стоимости, они безвредны для окружающей среды и относительно инертны (стабильность дополнительно повышается за счет простых химических модификаций) [71]. В [68] были предложены короткие последовательности ДНК в качестве подходящих молекул-индикаторов для обнаружения фальсификации топлива, поскольку они потенциально предлагают практически неограниченные перестановки, уровни добавления частей на триллион, низкую токсичность и защиту от нежелательного анализа. Чтобы проверить это, был разработан набор одно- и двухцепочечных олигонуклеотидов и индикаторов на основе плазмид, чтобы они не встречались в природе. Анализ индикаторов методом QPCR в этаноле и газохоле был оптимизирован, что позволило оценить долгосрочную стабильность и точность количественного определения. Также была исследована способность выбранного олигонуклеотида противостоять несанкционированному удалению в керосине, бензине и дизельном топливе. Результаты показывают, что олигонуклеотиды не соответствуют установленным критериям в качестве средства маркировки топлива для предотвращения фальсификации (табл. 1).

В обзорах [22,73,74] описано использование меток различной природы в маркировке различных объектов.

Несмотря на широкую коммерциализацию технологии Taggant (табл. 2), подробная информация о синтезе и процедуре производства таких маркировочных агентов крайне ограничена в академической литературе. Публикация таких протоколов может привести к снижению эффективности тегганта (позволяя преступникам ознакомиться с такими материалами).

Таким образом, использование ДНК-меток является на сегодняшний день привлекательным направлением, которое в то же время требует определенной доработки. Существенным ограничением использования этого подхода является нестабильность больших органических молекул в условиях таких внешних воздействий, как химическое, термическое и пр. Сложность расшифровки маркера, длительность и дорогое оборудование в купе с необходимостью наличия квалифицированного персонала также ограничивает использование этого направления. В то же время возможность практически безграничного кодирования, создания уникальных маркеров делает использование ДНК весьма привлекательным для кодирования нефтепродуктов.

На сегодняшний день введено несколько веществ для скрытой маркировки в качестве официальных маркеров. Самым популярным является SY124 (кислотная форма SolventYellow 124), который известен как евромаркер. Основные аналитические характеристики SY124 приведены в табл. 3.

Таблица 3. Основные аналитические характеристики SY124

Taggant	Матрица	Аналитический метод	Пределы обнаружения (LOD) и количественная оценка (LOQ)[mg/l]	Литературный источник
SY124	Дизельное топливо	Жидкостная хроматография	LOD = 0.06 LOQ = 0.2	[9]
		УФ-спектрометрия	недоступно	[85]
		Флуоресцентная спектроскопия	LOD = 0.042 LOQ = 0.126	[86]
		Хроматография	LOD = 0.020 LOQ = 0.065	[87]
		Хроматография	LOQ = 1.2	[88]

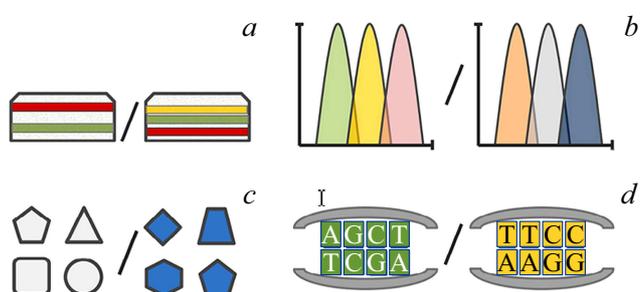


Рис. 3. Основные принципы цифрового кодирования меток. Уникальность кода обеспечивается различиями в: *a* — физических характеристиках (т.е. частицы многоцветного слоя); *b* — оптических спектрах; *c* — химическом составе; *d* — последовательности ДНК.

На рис. 3 проиллюстрированы основные принципы цифрового кодирования меток [22].

В обзоре [89] описаны и проанализированы достижения в области использования меток на основе различных видов и форм углеродных наноматериалов. Обзор в основном посвящен исследованию возможности применения так называемых С-точек в криминалистике, однако благодаря уникальным свойствам углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки, фуллерены, графен и т.д.) отмечается их не раскрытый еще потенциал и перспективность использования в качестве меток.

Заключение

Оптические метки, основанные на различных способах цифрового кодирования и идентификации, отличаются, как правило, высокой скоростью считывания сигнала и имеют зачастую весьма высокую чувствительность, что позволяет использовать очень небольшую долю меток в нефтепродуктах.

Маркирование нефтепродуктов оптическими метками с последующим детектированием оптическими метода-

ми успешно используется довольно продолжительное время, и на сегодняшний день остается доминирующим.

1. SERS-метод обладает высокой чувствительностью и позволяет вводить очень небольшое количество маркеров. При этом в качестве меток можно использовать различные химические соединения в молекулярной форме (в противоположность маркировки частицами). Это обеспечивает долговременную устойчивость меток. Кроме того, метод подразумевает большой выбор соединений — меток и их сочетаний, что способствует усилению защиты системы кодирования от взлома. Процедура детектирования включает некоторую стадию подготовки, связанную с концентрированием меток на подложке и, следовательно, связана с некоторым временем ожидания результата.

Таким образом, метод SERS является весьма чувствительным и позволяет существенно снизить концентрацию маркера в анализе, но в то же время он и более сложен в исполнении и более дорогостоящ.

2. Использование так называемого химического кодирования привлекательно тем, что имеет практически неисчерпаемое число различных состояний метки и потенциально очень высокую чувствительность. В то же время для идентификации, расшифровки тегов необходимы в ряде случаев продолжительное время и дорогое оборудование. Кроме того, есть опасность изменения состава метки в процессе хранения и транспортировки помеченного продукта.

Таким образом, химическое маркирование представляет интерес с точки зрения весьма высокой чувствительности, благодаря чему снижается концентрация маркера и его влияние на маркированный продукт. Однако при этом возникает опасность изменения состава маркера и вероятность ложного детектирования.

3. Использование магнитных маркеров связано с рядом особенностей и ограничений, так как для широкого внедрения маркеров на основе магнитных материалов необходимо обеспечить их химическую нейтральность и долгосрочность пребывания в неизменном виде в маркируемой среде.

При всей привлекательности метода магнитного маркирования он все же требует развития и разработки, прежде чем получит широкое распространение.

4. Преимущества использования ДНК-меток — в практически неограниченной кодирующей способности, прямого синтеза и низкой токсичности генетического материала сделали ДНК-метки одной из наиболее распространенных форм коммерческих маркировочных агентов. Однако проблемы, связанные с применением подходов к маркировке на основе ДНК для нефтепродуктов, двояки. Методы секвенирования, используемые для анализа олигонуклеотидов, обычно являются более дорогостоящими, длительными и трудоемкими, чем методы, используемые для идентификации других типов компонентов кодирования меток. Кроме этого, недостатком является необходимость обеспечения защиты молекул ДНК от деструкции при неблагоприятных химических и термических воздействиях.

Таким образом, использование ДНК-меток является на сегодняшний день привлекательным направлением, которое в то же время требует определенной доработки. Существенным ограничением использования этого подхода является нестабильность больших органических молекул в условиях таких внешних воздействий, как химическое, термическое и пр.

5. Использование меток на основе квантовых точек привлекательно с точки зрения широких возможностей цифрового кодирования, возможности получения довольно узких линий сигнала-отклика и в гибкости и универсальности применения для различных продуктов. Эта группа маркеров включает в себя материалы, полученные по довольно большому спектру технологий как получения „цифровых подписей“, так и их декодирование. Оптические методы декодирования представляют большой интерес, поскольку обладают экспрессностью, бесконтактным исполнением и, в ряде реализаций, высокой чувствительностью. В то же время технология квантовых точек для целей цифрового кодирования в ряде случаев включает экологически небезопасные компоненты (например, тяжелые металлы), кроме того, поведение таких меток в материале может включать процессы агломерации, что соответственно приводит к исчезновению или искажению ответного сигнала при декодировании.

В основе метода кодирования на основе квантовых точек лежит принцип использования различных наноматериалов с квантовыми точками, при этом аналитическое окончание метода предполагает использовать различные приемы, включая оптические, физико-химические (ДСК) и другие реализации. Метод зачастую требует достаточно дорогостоящего специфического оборудования, длительного процесса детектирования и квалифицированного персонала.

Отдельного внимания заслуживает использование углеродных наноструктурированных материалов в качестве маркеров различных нефтепродуктов, это направление имеет большой потенциал развития в силу уни-

кальности свойств этих материалов и наличия довольно хорошо развитой технологической базы их получения.

Таким образом, наиболее зарекомендовавшим себя за продолжительное время использования является метод оптической маркировки. При этом, несмотря на, казалось бы, хорошую разработку оптических методов детектирования, это направление имеет высокий потенциал развития за счет появления новых принципов детектирования. Относительная простота использования оборудования добавляет привлекательность этому направлению в будущем. В то же время использование и развитие различных иных подходов для маркирования и идентификации позволяет надеяться на появление новых результатов, и отказываться от развития какого-либо метода было бы неправильным.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А. Бакаев, Д. Кобаев. Энергетическая политика, **6** (160), 92 (2021). DOI: 10.46920/2409-5516_2021_6160_92
- [2] US4209302A, R.B. Orelup. *Marker for petroleum fuels* (Google Patents, 1980)
- [3] GB2344599A, W. Duncan, J. McCallien, M. Bezer, S.S. Allen. *Formulation and method* (Google Patents, 2016)
- [4] GB2535179A, J.M. Andrew, M. Mark. *Method for marking liquids and compounds for use in said method* (Google Patents, 2000)
- [5] GB2354070A, D. William, J. McCallien. *Markers for identifying liquids* (Google Patents, 2001)
- [6] D.C. Romanini, M.A.G. Trindade, M.V.B. Zanoni. *J. Fuel*, **88** (1), 105 (2009). DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.022
- [7] S.D. Harvey, B.W. Wright. *J. Talanta*, **86**, 148 (2011). DOI: 10.1016/j.talanta.2011.08.050
- [8] Publication 510: excise taxes (including fuel tax credits and refunds), 2021. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://www.irs.gov/pub/irs-prior/p510-2021.pdf>
- [9] S. Henricsson, R. Westerholm. *J. Chromatography A*, **723**, 395 (1996). DOI: 10.1016/0021-9673(95)00843-8
- [10] M.A.G. Trindade, M.V.B. Zanoni. *J. Electroanalysis*, **19** (18), 1901 (2007). DOI: 10.1002/elan.200703964
- [11] F.C. Braga, A.N. Prasad, R. da S. Gomes, V.A. do Nascimento, S.L. Oliveira, A.R.L. Caires, D.P. de Lima, A. Beatriz. *J. Dyes Pigments*, **141**, 235 (2017). DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.02.032
- [12] S. Modsiri, P. Pongmancerat, S. Tawil, V. Promarak, P. Thamyongkit. *ACS Omega*, **5** (11), 6039 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.9b04449
- [13] Y. Huang, J. He, T. Qin, X. Xiang, B. Liu, L. Wang. *J. Chem. Lett.*, **48**, 1383 (2019). DOI: 10.1246/cl.190562
- [14] V.G. Isoppo, E.S. Gil, P.F.B. Gonçalves, F.S. Rodembusch, A.V. Moro. *J. Sens. Actuators B Chem.*, **309**, 127701 (2020). DOI: 10.1016/j.snb.2020.127701
- [15] E. Carrilho, S.T. Phillips, S.J. Vella, A.W. Martinez, G.M. Whitesides. *J. Anal. Chem.*, **81**, 5990 (2009). DOI: 10.1021/ac900847g

- [16] A.S. Fadaïro, J. Ekoh-Chukwukalu, G.A. Adeyemi, O.G. Abolarin, I.M.F. Mkpao. *J. Methods X*, **7**, 100974 (2020). DOI: 10.1016/j.mex.2020.100974
- [17] X. Tang, R. Su, H. Luo, Y. Zhao, L. Feng, J. Chen. *J. Food Control*, **132**, 108497 (2022). DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108497
- [18] R. Gotor, J. Bell, K. Rurack. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 2250 (2019). DOI: 10.1039/C8TC04818E
- [19] Y. Meng, C. Yuan, C. Du, K. Jia, C. Liu, K.-P. Wang, S. Chen, Z.-Q. Hu. *J. Spectrochim. Acta*, **262**, 120152 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120152
- [20] Y.J. Diaz, Z.A. Page, A.S. Knight, N.J. Treat, J.R. Hemmer, C.J. Hawker, J.R. de Alaniz. *Chem. Eur. J.*, **23**, 3562 (2017). DOI: 10.1002/chem.201700368
- [21] T. Eaidkong, R. Mungkarndee, C. Phollookin, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, S. Wacharasindhu. *J. Mater. Chem.*, **22**, 5970 (2012). DOI: 10.1039/C2JM16273C
- [22] J. Gooch, B. Daniel, V. Abbate, N. Frascione. *Trends Anal. Chem.*, **83**, 49(2016). DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.003
- [23] D. Paunescu, W.J. Stark, R.N. Grass. *Powder Technol.*, **291**, 344 (2016). DOI: 10.1016/j.powtec.2015.12.035
- [24] H.H. Pham, I. Gourevich, J.E. Jonkman, E. Kumacheva. *J. Mater. Chem.*, **17**, 523 (2007). DOI: 10.1039/b614491h
- [25] N.H. Finkel, X. Lou, C. Wang, L. He. *Anal. Chem.*, **76**, 352 (2004). DOI: 10.1021/ac0416463
- [26] US6514295B1, D.J. Chandler, B.A. Lambert, J.J. Reber, S.L. Phipps. *Precision fluorescently dyed particles and methods of making and using same* (Google Patents, 2003)
- [27] CA2860235C, N. Lawandy, A. Smuk, L. Olson, C. Zepp. *Multi wavelength excitation/emission authentication and detection scheme* (Google Patents, 2014)
- [28] B. Duong, H. Liu, C. Li, W. Deng, L. Ma, M. Su. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8909 (2014). DOI: 10.1021/am501668x
- [29] M. Wang, B. Duong, H. Fenniri, M. Su. *J. Nanoscale*, **7**, 11240 (2015). DOI: 10.1039/c5nr01948f
- [30] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot. *Acc. Chem. Res.*, **49**, 844 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00058
- [31] US6174677B1, T. Vo-Dinh. *Advanced surface-enhanced Raman gene probe systems and methods thereof* (Ut-Battelle, Llc, 2001)
- [32] US6610351B2, A.N. Shchegolikhin, O.L. Lazareva, V.P. Mel'nikov, V.Y. Ozeretski, L.D. Small. *Raman-active taggants and their recognition* (Quantag Systems, Inc., 2003)
- [33] US7019828B2, X. Su, L. Sun, T. Koo, S. Chan. *Chemical enhancement in surface enhanced raman scattering using lithium salts, Intel Corporation* (Google Patents, 2004)
- [34] US7400395B2, S. Chan, A.A. Berlin, S. Kwon, N. Sundararajan, Y. Yamakawa. *Metal coated nanocrystalline silicon as an active surface enhanced raman spectroscopy (SERS) substrate* (Intel Corporation, Google Patents, 2015)
- [35] US7564548B2, D.C. Flanders, P. Kotidis, X. Wang. *Low pixel count tunable laser raman spectroscopy system and method* (Excelitas Technologies Corp., Google Patents, 2008)
- [36] US7599056B2, T.T. Koo, M. Yamakawa. *Method, structure, and apparatus for Raman spectroscopy* (Intel Corporation, Google Patents, 2006)
- [37] US20100060893A1, S.M. Norton, E.R. Holland, I.D. Walton, R. Cromer, R.S. Golightly. *Assay particle concentration and imaging apparatus and method* (Google Patents, 2010)
- [38] US7771661B2, S. Chan, S. Kwon, N. Sundararajan. *Methods for uniform metal impregnation into a nanoporous material* (Intel Corporation, Google Patents, 2007)
- [39] G. McNay, D. Eustace, W.E. Smith, K. Faulds, D. Graham. *J. Appl. Spectr.*, **65**, 825 (2011). DOI: 10.1366/11-06365
- [40] US8828729B1, M.J. Natan, M.E. Piotti. *Methods and apparatus for the detection of taggants by surface enhanced raman scattering* (Google Patents, 2014)
- [41] P.E. Lauer, B.H. Watson III, A.K. Rai, Z. Qian, D.E. Wolfe. *J. Opt. Mater.*, **119**, 111299 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111299
- [42] P. Przybyłowicz. *Black and Smokeless Powders, Technologies for Finding Bombs and the Bomb Makers* (National Academy Press, Washington DC, 1998)
- [43] US5811152A, M. Cleary. *Method of identifying a surface* (Google Patents, 1998)
- [44] S.H. Wise, J.R. Almirall. *Appl. Opt.*, **47**, G15 (2008). DOI: 10.1364/AO.47.000G15
- [45] WO2010039152A1, T.G. Wilkinson, E. Dorland. *Marking fuel for authentication* (Google Patents, 2010)
- [46] AU621853B2, D.W. Britton, M.J. Wraith. *Detection of chemicals by immunoassay* (Google Patents, 1999)
- [47] M. Zhou, S. Chang, C.P. Grover. *J. Opt. Express*, **12**, 2925 (2004). DOI: 10.1364/OPEX.12.002925
- [48] D. Paunescu, W.J. Stark, R.N. Grass. *J. Powder Technol.*, **291**, 344 (2016). DOI: 10.1016/j.powtec.2015.12.035
- [49] R. Hardman. *J. Environ. Health Perspect.*, **114**, 165 (2006). DOI: 10.1289/ehp.8284
- [50] H. Li, W.Y. Shih, S.-H. Shih. *J. Nanotechnology*, **18**, 205604 (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/20/205604
- [51] R. Li, Y. Zhang, J. Tan, J. Wan, J. Guo, C. Wang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 9384 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b02359
- [52] K.D. Osberg, M. Rycenga, G.R. Bourret, K.A. Brown, C.A. Mirkin. *J. Adv. Mater.*, **24**, 6065 (2012). DOI: 10.1002/adma.201202845
- [53] WO2006086008A2, M. Natan, S. Norton, R. Freeman, S. Penn, I. Walton. *Nanoparticles as covert taggants in currency, bank notes, and related documents* (Google Patents, 2007)
- [54] B. Duong, H. Liu, L. Ma, M. Su. *J. Sci. Rep.*, **4**, 5170 (2014). DOI: 10.1038/srep05170
- [55] D.C. Hyun, N.S. Levinson, U. Jeong, Y. Xia. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **53**, 3780 (2014). DOI: 10.1002/anie.201305201
- [56] J. Gooch, C. Koh, B. Daniel, V. Abbate, N. Frascione. *J. Talanta*, **144**, 1065 (2015). DOI: 10.1016/j.talanta.2015.07.014
- [57] J. Reichstein, F. Miller, S. Wintzheimer, K. Mandel. *J. Adv. Funct. Mat.*, **31**, 2104189 (2021). DOI: 10.1002/adfm.202104189
- [58] S.S. Nadar, R.K. Kelker, P.V. Pise, N.P. Patil, S.P. Patil, N.S. Chaubal-Durve, V.P. Bhange, M.S. Tiwari, P.D. Patil. *J. Talanta*, **230**, 122297 (2021). DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122297
- [59] S. Mussig, J. Reichstein, J. Prieschl, S. Wintzheimer, K. Mandel. *J. Small*, **17**, 2101588 (2021). DOI: 10.1002/smll.202101588
- [60] L. Hood, D. Galas. *J. Nature*, **421**, 444 (2003). DOI: 10.1038/nature01410
- [61] AU2010240879B2, J. Brown, B. Reichert. *Compositions for use in security marking* (Google Patents, 2012)

- [62] CA2480069C, R. Sleat, G. Van Lint. *A marking apparatus for nucleic acid marking of items* (Google Patents, 2012)
- [63] US9266370B2, L. Jung, J.A. Hayward, M.B. Liang, A. Berrada. *DNA marking of previously undistinguished items for traceability* (Google Patents, 2014)
- [64] J.A. Hayward, J. Meraglia. *J. Proc. ISTFA*, **4**, 238 (2011). DOI: 10.31399/asm.cp.istfa2011p0238
- [65] J.P.L. Cox. *J. Trends Biotechnol.*, **19**, 247 (2001). DOI: 10.1016/S0167-7799(01)01671-7
- [66] D. Paunescu, M. Puddu, J.O.B. Soellner, P.R. Stoessel, R.N.J. *Nat. Protocols*, **8**, 2440 (2013). DOI: 10.1038/nprot.2013.154
- [67] T. Lindahl. *J. Nature*, **362**, 709 (1993). DOI: 10.1038/362709a0
- [68] A. Glover, N. Aziz, J. Pillmoor, D.W.J. McCallien, V.B. Croud. *J. Fuel*, **90**, 2142 (2011). DOI: 10.1016/j.fuel.2011.02.008
- [69] M. Puddu, D. Paunescu, W.J. Stark, R.N. Grass. *J. ACS Nano*, **8**, 2677 (2014). DOI: 10.1021/nn4063853
- [70] US20070048761A1, P. Reep, M.H. Liang, J.J. Sheu. *System and method for authenticating multiple components associated with a particular product* (Google Patents, 2006)
- [71] G. Dollinger. In: *The Polymerase Chain Reaction*, ed. by K. Mullis, F. Ferre, R. Gibbs (Springer, Boston, 1994), p. 265. DOI: 10.1007/978-1-4612-0257-8_23
- [72] US4359353A, P.H. Kydd. *Polypeptides as chemical tagging materials* (Google Patents, 1982)
- [73] D. Rawtani, C.M. Hussain. *Technology in Forensic Science: Sampling, Analysis, Data and Regulation* (WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 2020), DOI: 10.1002/9783527827688
- [74] J. Orzel, M. Daszykowski. *J. Trac-trends in Anal. Chem.*, **87**, 98 (2017). DOI: 10.1016/j.trac.2016.11.010
- [75] EP0629989A1, C.D. Loving. *Composite microdot and method of forming the same* (Google Patents, 1994)
- [76] WO2011038456A1, G.F. Swiegers, B.W. Bootle, G.M. George. *Method and system for identifying items* (Google Patents, 2012)
- [77] CA1064244A, P.K. Lee. *Method of tagging with color-coded microparticles* (Google Patents, 1977)
- [78] US6612494B1, C. Outwater. *Product authentication system* (Google Patents, 2002)
- [79] US20050264001A1, W.J. Kerns, B. Brogger. *Identification particles and system and method for retrospective identification using spectral codes* (Google Patents, 2006)
- [80] CA2860235A1, N. Lawandy, A. Smuk, L. Olson, C. Zepp. *Multi wavelength excitation/emission authentication and detection scheme* (Google Patents, 2013)
- [81] WO2010039152A1, T.G. Wilkinson, E. Dorland. *Marking fuel for authentication* (Google Patents, 2010)
- [82] US8590800B2, T. Baque. *Method of authenticating and/or identifying an article* (Google Patents, 2013)
- [83] EP1945374A1, G.M. George. *Article marking system* (Google Patents, 2009)
- [84] US6030657A, C.L. Butland, B. Baggot. *Labeling technique for countering product diversion and product counterfeiting* (Google Patents, 2000)
- [85] T. Tomic, N.U. Nasipak. *Fuels Lubr.*, **54** (2), 101 (2015).
- [86] J. Orzel, M. Daszykowski, I. Grabowski, G. Zaleszczyk, M. Sznajder, B. Walczak. *J. Talanta.*, **101**, 78 (2012). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.08.031
- [87] T. Linsinger, G. Koomen, H. Emteborg, G. Roebben, G. Kramer, A. Lamberty. *Energy Fuels*, **18**, 1851 (2004). DOI: dx.doi.org/10.1021/ef049820d
- [88] V.J. Barwick, S.L.R. Ellison, M.J.Q. Rafferty, R.S. In: *Validation in Chemical Measurement*, ed. by P.D. Bievre, P.D.H. Günzler (Springer, Heidelberg, 2000)
- [89] A. Verhagen, A. Kellarakis. *Nanomaterials*, **10**, 1535 (2020). DOI: 10.3390/nano10081535