

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ОТБЕЛИВАТЕЛЕЙ В ПИСЧЕЙ БУМАГЕ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

А.В. Пирогов
(Andrey Pirogov)

Московский государственный
университет имени М.В.
Ломоносова, Химический
факультет.

Проведено разделение оптических отбеливателей (производных стильбена) в варианте МЭКХ с додецилсульфатом натрия в качестве мицеллообразующего вещества. Осуществлено разделение и определение водорастворимых белофоров в составе писчих бумаг отечественных и зарубежных производителей в варианте МЭКХ. Выделены некоторые характерные признаки, по которым можно сравнивать писчие бумаги между собой, разбивать на группы и устанавливать вероятный источник происхождения писчих бумаг.

Введение

Бумажный носитель является одним из основных объектов криминалистических исследований материалов документов. Решение как диагностических, так и идентификационных задач в процессе таких исследований связано с установлением компонентного состава бумаг. При этом выявляются признаки, характеризующие особенности состава бумаги, которые позволяют отнести ее к определенному типу, марке и установить источник происхождения. К таким информативным признаками могут быть отнесены тип оптического отбеливателя (белофоров) и некоторые УФ-поглощающие компоненты проклейки бумаг. Найдено, что для эффективного разделения белофоров наиболее подходит вариант МЭКХ с применением додецилсульфата натрия (ДДСН) в качестве мицеллообразующего агента.



The Measure of Confidence



Agilent Technologies

Экспериментальная часть

Оборудование

Наименование	Модель, кат.номер
Прибор для капиллярного электрофореза Agilent 7100	G7100A
Полипропиленовые виалы для проб, 1 мл	5182-0567
Крышечки для виал	5181-1512

Условия хроматографирования

Параметр	Значение
Капилляр	Кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, общая длина 64,5 см (до детектора 56 см)
Фоновый электролит	5 мМ раствор тетрабората натрия, 10 мМ ДДСН; pH=9,06
Напряжение	30 кВ
Полярность	Положительная
Температура	25 °С
Детектирование	Спектрофотометрическое, 280 нм.
Ввод пробы	Гидродинамический. 20 мБар в течение 10 сек.
Кондиционирование капилляра	0.5 М раствор NaOH -10 мин., дистиллированная вода – 5 мин., фоновый электролит – 10 мин.

Reagents and Solvents

Для приготовления растворов электролитов использовали реактивы: натрий тетраборнокислый десятиводный (х.ч., Merck, Германия), додецилсульфат натрия (ДДСН) (х.ч., Merck, Германия). Маркером электроосмотического потока служил ацетон (х.ч., Merck, Германия). В качестве маркера мицелл выбран судан III (х.ч., Merck, Германия). Вспомогательными реактивами являлись хлороводородная кислота (ч.д.а. "Реахим") и гидроксид натрия (ос.ч., Merck, Германия). Стандартные растворы оптических отбеливателей - Белофор 25-10, Белофор 25-12, Белофор ЦБВ, Белофор КБ, Белофор ОБ-жидкий, Белофор Tiporal CBS-X, (0,1 мг/мл) готовили растворением точных навесок каждого из веществ (1 мг) в 10 мл дистиллированной воды. Рабочие растворы получали разбавлением стандартных с помощью автоматического дозатора. Для разбавления стандартных растворов использовали электролит с меньшей концентрацией и дистиллированную воду. Боратные и фосфатные буферные растворы готовили по точной навеске соответствующих солей, pH раствора доводили 0,5М раствором NaOH. Перед использованием все растворы были отфильтрованы через мембранный фильтр (0,22 мкм). Для приготовления растворов использовали бистиллированную воду с сопротивлением не менее 2 мОм.

Программное обеспечение

Agilent ChemStation ver. A.10.02.

Приготовление калибровочных образцов

Важным этапом, предваряющим электрофоретические измерения, являлась подготовка капилляра. Перед анализом капилляр последовательно промывали 0.5 М раствором NaOH в течение 10 минут, дистиллированной водой – 5 минут, соответствующим буферным электролитом – 15 мин. При анализе оптических отбеливателей в бумагах производства России, Финляндии, Австрии и др. фрагмент бумаги размером 5х5 см экстрагировали (в темноте) в течение 10 минут на водяной бане 5 мл дистиллированной воды, нагретой до 40 °С. Полученный экстракт охлаждали до комнатной температуры и центрифугировали при 16 000 об/мин в течение 5 минут. Учитывая, что оптические отбеливатели, как правило, наносят на поверхность бумаги [1], нет необходимости в "жесткой" (полной экстракции всех компонентов с поверхности) (иногда горячей) с бумаги – "мягкая экстракция". Производные стильбена при данных условиях экстракции, на фоне других компонентов бумаги, видны четко и в некоторых случаях являются доминирующими. Если все же требуется извлечь максимальное количество оптического отбеливателя из состава бумаги, то проводят "жесткую экстракцию". Для этого, примерно 10 г бумаги помещают в колбу объемом 500 мл. Добавляют 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 80 °С, выдерживают в водяной бане при 80 °С в течение двух часов в темноте. Экстракт охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через стеклянный фильтр в колбу объемом 250 мл. Полученный раствор держат в темноте до момента анализа.

Результаты и их обсуждение

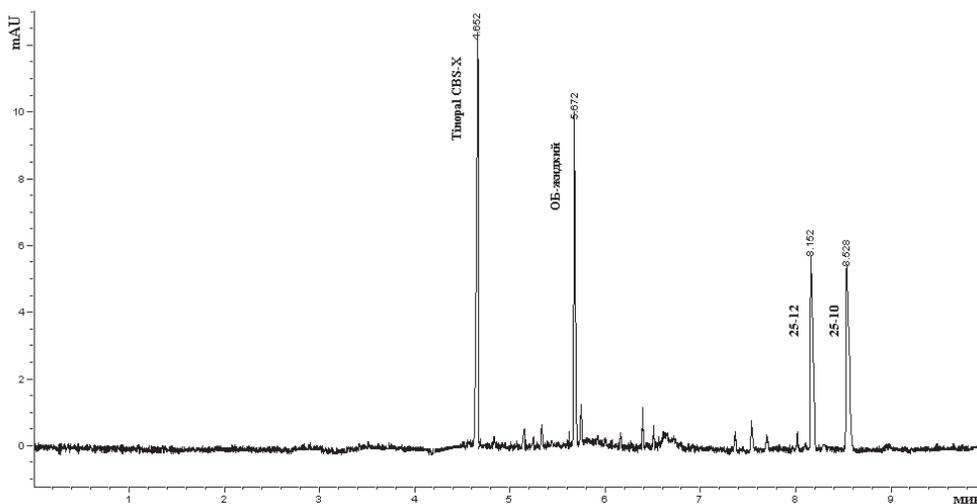
Химическое строение белофоров представлено в табл.

1. Электрофореграмма модельной смеси белофоров приведена на рис.1. Достигнуто полное разрешение пиков всех белофоров при времени анализа 10 минут.

Название	Формула
Белофор Типорал CBS-X	
Белофор 25-10	
Белофор 25-12	
Белофор ОБ-жидкий	

Таблица 1. Формулы белофоров.

Рисунок 1. Разделение белофоров с использованием ДДСН в режиме МЭХ.



Результаты практического применения разработанного способа определения для идентификации белофоров в составе писчей бумаги приведены на рис. 2. Объектом исследования служил фрагмент писчей бумаги (ЗАО "БУМИЗДЕЛИЯ" МПО "ВОСХОД") размером 5x5 см. В течение 10 мин. была проведена экстракция водой при T=40 °C ("мягкая экстракция).

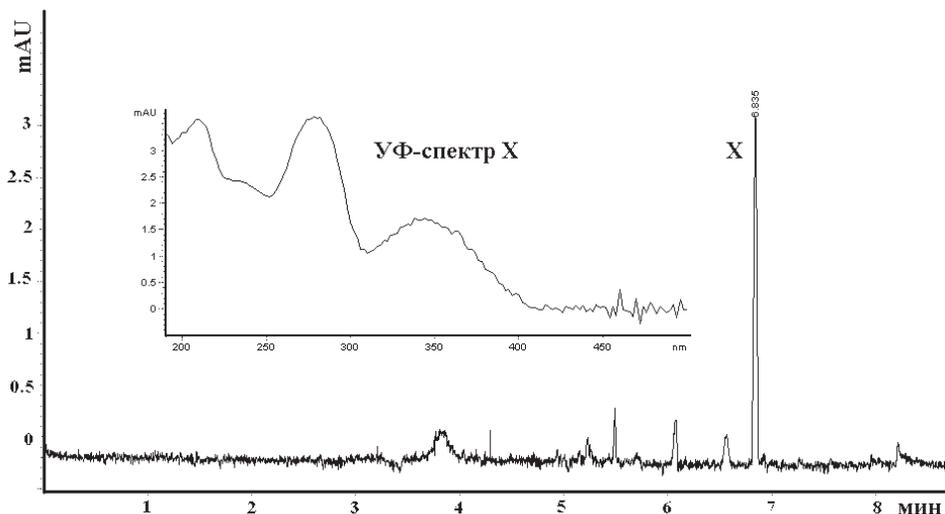


Рисунок 2. Электрофореграмма экстракта писчей бумаги.

Идентичность обнаруженного отбеливателя X белофору ОБ-жидкому подтверждена методом ЯМР. Степень извлечения белофора в этих условиях составляет ~ 25 % от его содержания в составе бумаги (по литературным данным в составе бумаги содержание оптического отбеливателя составляет 0,1-0,15 % к абс. сухой массе компонентов бумаги). При проведении "жесткой экстракции" степень извлечения составляет ~ 85 %.

Для оценки возможности качественного обнаружения отбеливателей в составе писчих бумаг разных производителей исследованы писчие бумаги производства России, Финляндии, Швеции, Австрии и Чехии. Были получены электрофореграммы экстрактов 19 сортов бумаг. Результаты по обнаружению оптических отбеливателей в составе бумаг представлены в табл.2.

№	Страна - производитель	Название/марка	Обнаруженный отбеливатель
1.	Россия	"КАМА" Office (Краснокамская бумажная фабрика ГОЗНАКА)	н/о
2.	Россия	Бумага для КМТ (Санкт-Петербургская фабрика ГОЗНАКА)	ОБ-жидкий
3.	Россия	Ballet (ОАО „Светогорск“)	ОБ-жидкий
4.	Россия	Чайка (ОАО "Светогорск")	ОБ-жидкий
5.	Россия	Офсетная №1 (ОАО "Сыктывкарский ЛПК", республика Коми)	н/о
6.	Россия	"CARTBLANK" (ОАО „Сыктывкарский ЛПК“, республика Коми)	ОБ-жидкий
7.	Россия	"Снегурочка" (ОАО "Сыктывкарский ЛПК", республика Коми)	ОБ-жидкий
8.	Россия	Писчая №1 (ОАО "Котласский ЦБК")	ОБ-жидкий
9.	Россия	Бумага для ксерокопирования (ОАО "Серпуховская бумажная фабрика")	ОБ-жидкий
10.	Финляндия	АМИКУС Профессионал	ОБ-жидкий
11.	Финляндия	Чайка	ОБ-жидкий
12.	Финляндия	KYMLUX	ОБ-жидкий
13.	Швеция	ECO Copy	ОБ-жидкий
14.	Австрия	HEINZEL, LUX PAPER	ОБ-жидкий
15.	Австрия	Mega Copy Office	ОБ-жидкий
16.	Чехия	MAESTRO GUTENBERG, extra	Белофор 25-12*
17.	Чехия	MAESTRO GUTENBERG, standard	ОБ-жидкий
18.	Чехия	MAESTRO GUTENBERG, classic	ОБ-жидкий
19.	Чехия	MAESTRO GUTENBERG, special	ОБ-жидкий

* - по УФ-спектру близок к белофору 25-12

н/о – отбеливатель не обнаружен

Из результатов, приведенных в табл.2, следует, что для производства высококачественной писчей бумаги в разных странах широко используется оптический отбеливатель ОБ-жидкий. В условиях МЭКХ белофор ОБ-жидкий и его изомеры разделяются с высокой эффективностью и хорошей селективностью. Так в составе экстрактов, где был обнаружен белофор ОБ-жидкий, присутствовали еще два вещества, имеющие УФ-спектры близкие к УФ-спектру белофора ОБ-жидкого. В двух случаях водорастворимые отбеливатели не обнаружены. Возможно, в этих бумагах для повышения белизны могли быть использованы водостойкие белофоры или другие красители (по литературным данным таким красителем может быть Ультрамарин [1]). Обнаруженный в составе бумаги "MAESTRO GUTENBERG, extra" чешского производства белофор по характеру УФ-спектра близок к белофору 25-12. Незначительные отличия во времени миграции и УФ-спектре могут свидетельствовать о том, что это, возможно, его изомер.

Таким образом, показана возможность обнаружения водорастворимых отбеливателей в составе бумаг, произведенных в разных странах. При этом установлено, что самым распространенным отбеливателем является белофор ОБ-жидкий.

Заключение

По наличию белофора, примесей и некоторых канифольных компонентов писчей бумаги можно сравнивать между собой, а при наличии образцов сравнения - выявлять марку и производителя бумаги. Полученные результаты рекомендовано использовать в экспертно-криминалистической практике для расшифровки состава писчих бумаг, установления источника их происхождения и комплексных идентификационных экспертиз.

Данные результаты могут значительно упростить идентификационные исследования, поскольку при проведении экспертиз по бумажным носителям оценивается целый ряд показателей бумаги: толщина, плотность, зольность, сопротивление разрыву, pH водной вытяжки и др., по которым делается заключение о степени идентичности сравниваемых между собой бумаг. При этом предварительные исследования писчих бумаг могут исключить те образцы, имеющие разный состав водорастворимых компонентов бумаги. Т.е. электрофореграммы водных экстрактов с поверхности бумаг можно использовать как отпечатки, индивидуальные для каждой бумаги. Сравнение электрофореграмм может служить первым источником информации о степени сходства исследуемых бумаг.

Список литературы

1. Д.М. Фляте. Свойства бумаги. Москва, Изд-во Лесная промышленность. 1986. 680с.

Контакты: Agilent MAPs:
maps_agilent@agilent.com

Дополнительная информация:
<http://www.your-analytical-solution.com>

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2014
Published in USA, January 7, 2014
5991-3791RURU

The Measure of Confidence



Agilent Technologies