

УДК 676.3:543.545

## Определение оптических отбеливателей в писчей бумаге методом капиллярного электрофореза

А. В. Пирогов, А. В. Юрьев, О. А. Шпигун

**АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ПИРОГОВ** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: ВЭЖХ, ионная хроматография, мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ), капиллярный электрофорез. E-mail Pirogov@analyt.chem.msu.ru

**АЛЕКСАНДР ВАЛЕРЬЕВИЧ ЮРЬЕВ** — аспирант лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: капиллярный электрофорез, МЭКХ.

**ОЛЕГ АЛЕКСЕЕВИЧ ШПИГУН** — профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: ВЭЖХ, ионная хроматография, мицеллярная электрокинетическая хроматография, капиллярный электрофорез.

119992 Москва ГСП-2, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, тел. (095)939-13-82, факс (095)939-46-75, E-mail Shpigun@analyt.chem.msu.ru

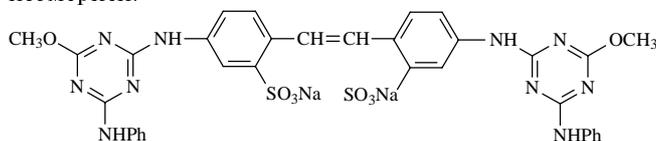
### Введение

Оптические отбеливатели — белофоры относятся к своеобразному классу синтетических красителей и представляют собой бесцветные соединения, обладающие флуоресцентными свойствами [1]. Эффект оптического отбеливания основан на способности белофоров (обычно производных стильбена) поглощать излучение в ближней УФ-области спектра и преобразовывать его в испускаемое излучение в коротковолновой части (400—550 нм) видимой области спектра. Это явление приводит к компенсации поглощенной части видимых лучей и восполнению спектра отраженного света, что и составляет сущность описываемого явления.

Как правило, при исследовании белизны бумаги оценивают общий показатель белизны. Однако при установлении всех компонентов, входящих в ее состав, возникает необходимость качественной и количественной идентификации оптических отбеливателей. Информация, полученная при исследовании бумаги, находит применение в различных областях, в том числе и в криминалистике — для определения подделки и источника происхождения бумаги.

Применение оптических отбеливателей (белофоров) в производстве писчей бумаги целесообразней других способов повышения ее белизны, так как они не оказывают отрицательного влияния на физические свойства бумаги. Белофоры используют в весьма малых количествах (от 0,005 до 0,15% к массе бумаги), при этом они придают бумаге высокую степень видимой белизны, которую не может обеспечить ни химическая отбелка волокнистых полуфабрикатов, ни белые пигменты или красители [2].

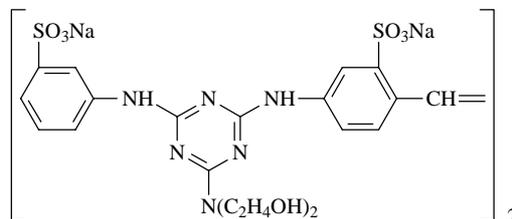
В качестве белофоров обычно используют производные стильбена, обладающие пространственной изомерией:



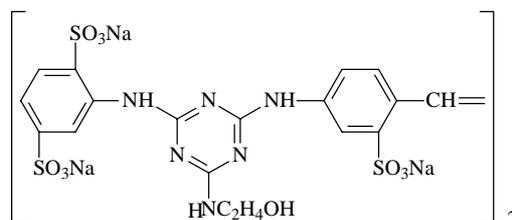
Белофор КБ



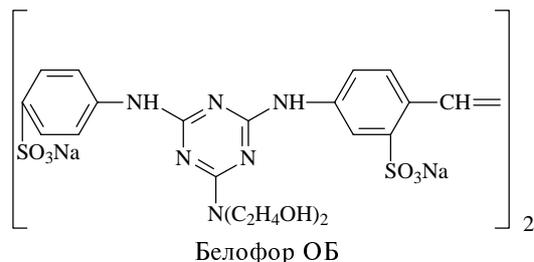
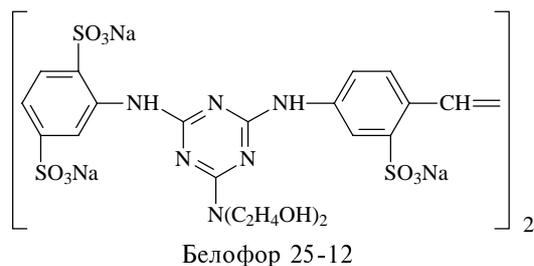
Тинопал ЦБС-Х



Белофор ЦБВ



Белофор 25-10



Молекулы белофоров в водных растворах образуют ионы, поскольку имеют в своем составе сульфогруппы и триазиновые кольца с заместителями, что позволяет разделять их методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). Буферными электролитами служат ацетат аммония [3], тетраборат натрия [4], а также фосфатный буферный раствор с добавками ТТАБ (тетрабутиламмония бромид) в концентрации, меньшей критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [5, 6]. Для разделения триазинов применяют вариант мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) [7–9]. Мицеллообразующим агентом является водный раствор ТТАБ в концентрации, превышающей концентрацию ККМ. Примеры разделения и определения производных стильбена и ароматических сульфокислот методом капиллярного электрофореза приведены в табл. 1.

Однако вариант КЗЭ и МЭКХ с катионным ПАВ не обеспечивают полного и эффективного разделения белофоров. С целью поиска лучших условий разделения белофоров, мы изучили возможность применения анионного ПАВ. В качестве такого ПАВ был выбран додецилсульфат натрия (ДДС). Оказалось, что введение ДДС в буферный раствор в концентрации, превышающей концентрацию ККМ, способствует полному разделению белофоров, их примесей и других компонентов бумаги. В оптимальных условиях проведено

разделение белофоров и других УФ-поглощающих компонентов в составе писчих бумаг.

#### Условия эксперимента

Работа выполнена на приборе HP<sup>3D</sup> фирмы Agilent (Waldbronn, Германия). Прибор оснащен детектором с диодной матрицей и программой управления, сбора и обработки информации HP<sup>3D</sup> CE ChemStation. Разделение проводили на кварцевых капиллярах фирмы Polymicro Technologies (Phoenix, AZ, США) общей длиной 48,5 и 64,5 см (эффективная длина 40 и 56 см, соответственно) и внутренним диаметром 50 мкм. Новые капилляры перед использованием промывали 0,1 М растворами NaOH и HCl, водой и буферным электролитом в течение 10 мин. Перед каждым последующим вводом пробы капилляры промывали рабочим буферным электролитом 2 мин. Образцы вводили в капилляр под давлением 50 мБар в течение 4 с. Приложенное напряжение составляло +30 кВ. Использовали спектрофотометрическое детектирование в интервале длин волн 200–500 нм.

Смеси оптических отбеливателей приготовлены из коммерчески доступных индивидуальных отбеливателей. Для приготовления буферного раствора использовали додецилсульфат натрия (Aldrich), тетраборат и гидрофосфат натрия (марки хч). Все растворы перед использованием были отфильтрованы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,22 мкм и дегазированы под вакуумом водоструйного насоса 5 мин.

#### Влияние концентрации буферного электролита на разделение белофоров

Белофоры в нейтральных и щелочных растворах существуют в виде заряженных ионов, что позволяет использовать для их разделения классическую схему электрофоретического анализа с катодным детектированием. В этом случае водорастворимые белофоры разделяют на основании различий их электрофоретической подвижности. На примере боратного буферного электролита исследовано влияние концентрации ведущего электролита на разделение смеси белофоров. При увеличении концентрации буферного раствора наблюдали увеличение продолжительности анализа с 7 до 38 мин, улучшение разрешения пиков и значительный рост силы тока в капилляре (от 3 до 65 мкА). В качестве оптимальной для приготовления буферного электролита была выбрана концентрация тетрабората натрия 5 мМ.

Таблица 1

Условия определения производных стильбена и ароматических сульфокислот методом капиллярного электрофореза

Вещество	Буферный электролит	Режим анализа	Литература
Ди-, тетра-, и гекса-сульфо-производные стильбена	100 мМ ацетат натрия	Капилляр 47 см × 50 мкм, рН = 9,0, λ = 280 нм	[10]
Производные стильбена	Ацетонитрил : вода (40 : 60). 50 мМ трис(гидроксиэтил)-аминометан, 10 мМ ТТАБ	Капилляр 75 см × 75 мкм, рН = 10,1, λ = 350 нм	[5]
4,4'-Динитростильбен-2,2'-ди-сульфокислота и нафталинсульфокислоты	25 мМ дигидрофосфат натрия, 25 мМ тетраборат натрия	Капилляр 75 см × 75 мкм, рН = 8,0, λ = 230 нм	[11]
Сульфоазокрасители	2 мМ фосфорная кислота, 2 мМ тетрабутиламмоний бромид	Капилляр 57 см × 75 мкм, рН = 11,6, λ = 460 нм	[12]

### Влияние концентрации додецилсульфата натрия на разделение белочков

Устойчивое мицеллообразование при использовании додецилсульфата натрия для водных растворов наступает при его концентрации свыше 10 мМ (при введении солевых добавок ККМ может быть снижена). При концентрации додецилсульфата натрия выше 10 мМ значительно увеличивается эффективность разделения белочков. По-видимому белочков (несмотря на заряд ионов) взаимодействуют с мицеллами. Кроме того, мицеллы ДДС препятствуют сорбции белочков на внутренней поверхности стенок капилляра, что и вызывает увеличение эффективности. Для белочков 25-10 и 25-12 эффективность разделения увеличилась почти в три раза. Для белочка ОБ-жидкого эффективность разделения практически не изменилась. Интересно то, что Tinopal CBS-X, выходящий в вариантах КЗЭ и МЭКХ при концентрации ДДС меньше 10 мМ одним пиком, при концентрации ДДС 12,5 мМ начинает раздваиваться, а при 30 мМ ДДС выходит двумя не перекрывающимися пиками (возможно примесь или изомеры). Дальнейшее увеличение концентрации ДДС не приводит к существенному улучшению разрешения пиков, однако, возрастает токовая нагрузка на капилляр. В качестве оптимальной выбрана 30 мМ концентрация ДДС. Средняя эффективность разделения составляет 300—600 тыс. тт/капилляр.

### Влияние органических добавок на разделение белочков

Изучено разделение белочков 25-10, 25-12, ОБ-жидкий и Tinopal CBS-X при введении добавок метанола и ацетонитрила (10 и 20% по объему) в разделяемый буферный раствор с концентрацией 5 мМ тетрабората натрия и 50 мМ ДДС. С ростом концентрации органического модификатора в буферном электролите наблюдали снижение подвижности электроосмотического потока ЭОП (для метанола в боль-

шей степени), приводящее к увеличению продолжительности анализа и росту разрешения компонентов смеси. При увеличении добавки метанола в ведущем электролите до 10% разрешение пиков увеличилось примерно в 3 раза, при этом почти вдвое выросла общая продолжительность анализа. В то же время эффективность разделения белочков остается высокой.

Использование ацетонитрила обеспечивает лучшее разделение изомеров. Однако дальнейшее увеличение концентрации метанола и ацетонитрила снижает эффективность и селективность разделения белочков, а белочков 25-10 и 25-12 фактически пропадают на электрофореграмме, вследствие их расплывания по капилляру. По-видимому это связано с исчезновением мицелл в электролите из-за высокой концентрации растворителей, а возникающее конкурентное взаимодействие между растворителем, ПАВ и белочками и уменьшение величины ЭОП снижают общую эффективность разделения оптических отбеливателей.

### Определение белочков в составе бумаг

Белочков 25-10, 25-12 и ОБ-жидкий разделены и определены в варианте капиллярного зонного электрофореза с добавками додецилсульфата натрия (для предотвращения сорбции отбеливателей на стенках капилляра). Буферный электролит, содержащий 0,5 мМ гидрофосфата натрия, 12,2 мМ тетрабората натрия и 30 мМ додецилсульфата натрия (рН 9,1), выбран в качестве оптимального. Высокая эффективность разделения как модельной смеси отбеливателей (рис. 1), так и отбеливателей в составе экстрактов с поверхности бумаг (рис. 2, 3) позволяет предпринять попытки определить производителей бумаги по данным химического анализа отбеливателей.

В ходе работы проанализировано 39 водных экстрактов из различных сортов бумаг. Для этого из исследуемых бумаг вырезали фрагменты размером 10×10 см<sup>2</sup>, поместили их в чашки Петри, добавили 5 мл дистиллированной воды. Экстракцию проводили

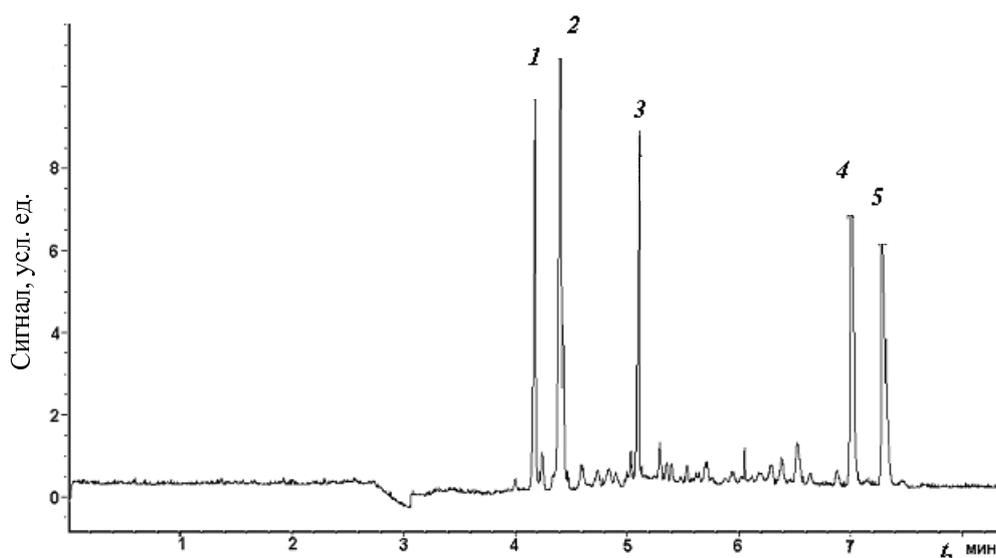
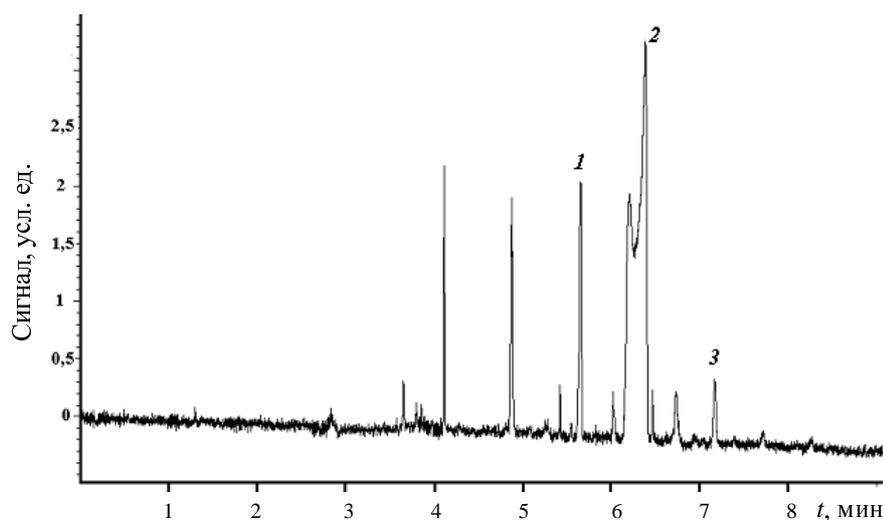


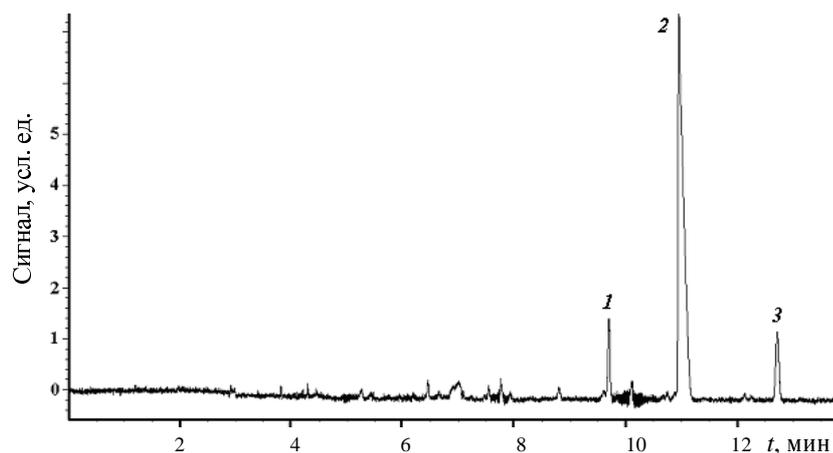
Рис. 1. Электрофореграмма модельной смеси белочков:

1 — КВ; 2 — Тинопал ЦБС-Х; 3 — ЦБВ; 4 — белочков 25-12; 5 — белочков 25-10

Состав буферного электролита — 0,5 мМ дигидрофосфата натрия, 12 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС; рН 9,1, приложенное напряжение 30 кВ; гидродинамический ввод пробы 50 мБар 4 с; температура 25 °С.



**Рис. 2.** Электрофореграмма экстракта бумаги № 22 (условия анализа см. рис. 1):  
1, 3 — изомеры белофора ОБ; 2 — белофор ОБ; остальные пики — компоненты бумаги



**Рис. 3.** Электрофореграмма экстракта бумаги № 36 (условия анализа см. рис. 1):  
1, 2 — белофоры бумаги, 3 — компонент бумаги

при постоянном перемешивании в течение 10 мин при 20 °С. Полученные экстракты отделили от взвеси центрифугированием (5 мин, 12000 об/с). К 500 мкл экстракта добавили 200 мкл подвижной фазы и вводили в прибор для капиллярного электрофореза.

Изучено влияние температуры на степень извлечения отбеливателей с поверхности бумаг. Отмечено, что повышение температуры с 20 до 50 °С при экстракции существенно не увеличивает степень извлечения белофоров (увеличение порядка 5%), а концентрация компонентов бумаг в экстракте значительно увеличивается. Степень извлечения белофоров — около 80%, содержание отбеливателей в составе бумаг — примерно 0,005–0,05% (масс.). Предел обнаружения белофоров ОБ-жидкого и 25-12 в составе бумаг — 0,05 и 0,07 мг/л соответственно.

При сравнении полученных результатов видно, что наиболее ярким показателем, характеризующим сходство бумаг, является оптический отбеливатель, его изомеры и примеси. Компоненты бумаги — важное и

необходимое дополнение, но вывести однозначные закономерности по ним не всегда удается. Изучая структуру бумаги другими методами анализа и дополняя их информацией об оптическом отбеливателе, можно довольно точно охарактеризовать ту или иную бумагу. Как правило, для производства бумаги используют древесину стран-производителей бумаги, а вот оптические отбеливатели могут закупаться в разных местах. Технология синтеза оптических отбеливателей примерно одинакова, однако содержание той или иной изомерной формы отбеливателя отличается. Именно этот признак и является характерным для бумаги, что и показали результаты исследований.

В качестве отбеливателей обнаружены в тридцати случаях белофоры ОБ-жидкий, в двух случаях (бумагах № 14 и № 36) — белофор 25-12. В семи случаях белофоры обнаружены не были, так как по данным фирмы в качестве отбеливающих веществ использованы оптические красители (например «Прямой белый»). В данных условиях анализа стандартный раствор белофора ОБ-жидкий обычно дает три пика. Из них второй (основной) пик отвечает собственно белофору, а первый и третий пики — его изомерным формам. В зависимости от места производства бумаги соотношение между пиками меняется. Третий пик есть не во всех проанализированных экстрактах.

Проведено две серии экспериментов. В первой серии исследовали бумагу разных производителей с известными марками, но год выпуска бумаг был неизвестен (табл. 2). Во второй серии исследовали бумагу Светогорской ЦБФ (Россия), Data Copy (Швеция, Франция, Финляндия) и XEROX (Финляндия, Россия) с известными годами выпуска и марками бумаг (табл. 3).

По результатам первой серии исследований можно судить о типе отбеливателя. Электрофореграммы дают некоторую информацию по компонентам бумаги и производным используемого отбеливателя. Однако объединить в группы, характеризующие тип и место производства бумаги по какому-либо признаку, не удалось. По характеру отбеливателя и его производных можно найти общий признак, но его недостаточно для однозначной интерпретации картины в целом. Повидимому для отбеливания бумаги всегда используют один тип отбеливателя, так как нами не обнаружены случаи использования совместно двух, трех и более отбеливателей разного типа. Кроме того, по результатам первой серии исследований можно сделать вывод

Таблица 2

**Нормализованные площади пиков веществ в зависимости от времени удерживания для разных типов бумаг.**  
(длина волны 270 нм)

№	Марка бумаги, производитель	Площади пиков (S) при времени удерживания t, мин							
		3,64	4,11	4,87	5,65*	6,38*	7,16*	14,87**	16,20**
1	Марка «КАМА» Office Краснокамская бум. Фабрика ГОЗНАКА	—	—	—	—	—	—	—	—
2	ОАО «Светогорск» Россия, Ballet	—	3,37	6,35	11,51	75,40	3,37	—	—
3	АМИКУС Профессионал, Финляндия	—	0,31	5,17	27,47	58,02	9,03	—	—
4	Чайка, Финляндия (выпускалась до 2001 г.)	—	0,67	3,53	20,77	65,70	9,33	—	—
5	КЮМPLUX, Финляндия	1,05	6,79	10,83	59,90	19,32	2,11	—	—
6	ЕСО Сору, Швеция	—	21,39	11,23	19,52	42,51	5,35	—	—
7	HEINZEL, LUX COPY, Австрия	3,13	11,95	17,34	25,32	33,75	8,51	—	—
8	Мега Сору Office, Австрия	—	—	28,13	21,60	36,30	13,97	—	—
9	Бумага для КМТ, Санкт-Петербургская ф-ка	—	—	4,91	49,14	45,95	—	—	—
10	Офсетная № 1, ОАО «Сыктывкарский» ЛПК, Республика Коми	—	—	—	—	—	—	—	—
11	«CARTBLANK» ОАО «Сыктывкарский» ЛПК, Республика Коми	2,69	3,04	21,42	47,63	18,16	7,05	—	—
12	«Снегурочка» ОАО «Сыктывкарский» ЛПК, Республика Коми	—	—	5,71	54,73	31,63	7,93	—	—
13	Писчая 1 ОАО «Котласский ЦБК» Россия	—	3,45	10,19	17,27	69,08	—	—	—
14	MAESTRO GUTENBERG extra, Ружомберок, Чехия	—	—	—	—	—	—	3,31	16,2
15	MAESTRO GUTENBERG standard, Ружомберок, Чехия	7,13	5,66	17,19	36,76	33,26	—	—	—
16	MAESTRO GUTENBERG classic, Ружомберок, Чехия	6,60	11,68	35,03	29,19	17,51	—	—	—
17	MAESTRO GUTENBERG special, Ружомберок, Чехия	3,59	5,34	22,65	49,22	14,63	4,57	—	—
18	Чайка, ОАО «Светогорск» Россия (начало выпуска — конец 2001 г.)	3,16	2,50	6,15	65,98	20,51	1,70	—	—
19	Бумага для ксерокопирования, ОАО «Серпуховская бумажная фабрика»	4,94	2,41	14,58	36,74	41,33	—	—	—

\* Время удерживания белогоро «ОБ-жидкий» и его производных. \*\* Время удерживания белогоро 25-12 и его производных.

Таблица 3

**Нормализованные площади пиков веществ в зависимости от времени удерживания для разных типов бумаг.**  
(длина волны 270 нм)

№	Марка бумаги, производитель	Площади пиков (S) при времени удерживания t, мин							
		3,64	4,11	4,87	5,65*	6,38*	7,16*	9,68	10,94**
СВЕТОГОРСК									
20	1996 г.	—	—	—	—	—	—	—	—
21	SvetoCopy New 2001—2002 гг.	1,89	4,28	7,87	5,58	78,19	2,19	—	—
22	International Paper Ballet 2002 г.	0,57	2,89	4,32	7,02	83,43	1,77	—	—
23	International Paper Print&Copy 2002 г.	2,97	2,44	5,17	7,24	80,35	1,82	—	—
24	Copying Paper 1995—1996 гг.	—	—	—	—	—	—	—	—
25	1997 г.	45,74	17,02	37,23	—	—	—	—	—
26	Offset Paper 80 г/м <sup>2</sup> , 145%, 1999 г.	1,86	2,79	5,45	4,10	83,64	2,16	—	—
27	Offset Paper 70 г/м <sup>2</sup> , 145%, 1999 г.	0,95	2,88	6,85	4,88	82,22	2,22	—	—
28	Offset Paper 90 г/м <sup>2</sup> , 145%, 1999 г.	0,87	3,09	4,37	4,09	85,22	2,35	—	—
DATA COPY									
29	80 г/м <sup>2</sup> , 97%, 1998 г.	—	11,48	10,95	6,07	67,41	4,09	—	—
30	Original 80 г/м <sup>2</sup> , 97%, 1999 г.	—	4,15	3,76	20,77	67,12	4,22	—	—
31	M-Real 2004 г.	3,07	—	28,21	5,03	63,69	—	—	—
32	2000 г.	1,04	7,52	7,00	4,52	49,86	30,07	—	—
33	M-Real конец 2002—начало 2003 г.	9,97	—	21,88	5,70	59,18	3,27	—	—
34	Modo Paper 1999 г.	1,59	6,91	4,84	6,50	74,71	5,46	—	—
XEROX									
35	Business 80 г/м <sup>2</sup> , 93%, 2002 г.	—	—	4,08	7,54	85,39	2,98	—	—
36	Excel 80 г/м <sup>2</sup> , 96%, 2002 г.	—	—	—	—	—	7,77	83,99	8,24
37	Rank Xerox Premier 120 г/м <sup>2</sup> , 2000—2001 гг.	—	—	—	—	—	—	—	—
38	Excel 2001 г.	1,46	3,81	17,81	4,51	71,17	1,24	—	—
39	Business 80 г/м <sup>2</sup> , new, 2003 г.	50,00	15,12	34,88	—	—	—	—	—

\* См. таблицу 2.

Площади пиков при различных соотношениях времен удерживания компонентов бумаги, белочеров и их производных для разных типов бумаг

№	Марка бумаги, производитель	Отношение площадей пиков при соотношении времен удерживания			
		4,87 3,64 + 4,11	6,38 5,65	6,38 5,65 + 7,16	5,65 7,16
СВЕТОГОРСК					
20	Бумаги 1996 г.	—	—	—	—
24	Copying Paper 1995—1996 гг.	—	—	—	—
25	Бумаги 1997 г.	0,6	—	—	—
21	SvetoCopy New 2001—2002 гг.	1,27	8,4	6,0	2,55
22	International Paper Ballet 2002 г.	1,25	7,2	5,8	3,9
23	International Paper Print&Copy 2002 г.	0,97	6,8	5,5	3,9
26	Offset Paper 80 г/м <sup>2</sup> , 145%, 1999 г.	1,17	12,4	8,0	1,9
27	Offset Paper 70 г/м <sup>2</sup> , 145%, 1999 г.	1,8	10,7	7,4	2,2
28	Offset Paper 90 г/м <sup>2</sup> , 145%, 1999 г.	1,1	12,2	7,7	1,79
DATA COPY					
29	80 г/м <sup>2</sup> , 97%, 1998 г.	—	11,1	6,65	1,48
31	M-Real 2004 г.	—	12,6	7,4	1,44
33	M-Real 2002—2003 гг.	—	10,4	6,6	1,7
34	Modo Paper 1999 г.	—	11,5	6,25	1,19
30	Original 80 г/м <sup>2</sup> , 97%, 1999 г.	—	3,23	2,69	4,9
32	2000 г.	—	11,0	1,44	0,15
XEROX					
35	Business 80 г/м <sup>2</sup> , 93%, 2002 г.	—	11,23	8,1	2,53
38	Excel 2001 г.	—	15,6	12,4	3,65
37	Rank Xerox Premier 120 г/м <sup>2</sup> , 2000—2001 гг.	—	—	—	—
39	Business 80 г/м <sup>2</sup> , new, 2003 г.	—	—	—	—

о том, что при отсутствии информации по годам выпуска бумаги однозначно интерпретировать результаты достаточно сложно.

Результаты по Светогорской ЦБФ позволили выделить три группы бумаг (табл. 4). При классификации в качестве параметров выбраны отношения площадей пиков (см. табл. 3). В первую группу попали бумаги № 21, № 22 и № 23. Схожесть распределения в них белочера ОБ-жидкого и его изомеров, а также компонентов бумаги позволяет судить о том, что они относятся к одному типу. Соответствие белочера в составе исследуемых бумаг белочеру ОБ-жидкий подтверждено дополнительно методом ЯМР. Используемые компоненты бумаги и отбеливатель, обнаруженные в водных экстрактах этих бумаг, одинаковы, различие только в их концентрациях. По этим же признакам бумаги № 26, № 27 и № 28 относят ко второй группе. Различие первой и второй групп наблюдается в разном соотношении белочера и его производных. Наиболее вероятно, что в бумагах 2002г. выпуска использовали отбеливатель, произведенный или закупленный из другой партии, в которой был изменен технологический процесс синтеза белочера. В состав третьей группы включены бумаги № 20, № 24 и № 25, в которых белочеры отсутствуют.

Для бумаг фирмы Data Copy по содержанию отбеливателя ОБ-жидкий выделена одна основная группа, в которую попали бумаги № 29, № 31, № 33 и № 34. Использование одного отбеливателя в производстве разных по структуре бумаг экономически целесообразно и закономерно, что и было подтверждено результатами исследований. По составу компонентов бумаги № 29 и № 30 похожи, различие — в количественном содержании разных форм белочера ОБ-жидкий. Бумаги № 30 и № 32 близки по компонентам, однако по отбеливателю и его производным явного сходства нет. Бумага под торговым названием Data Copy может выпускаться в Швеции, Финляндии или Франции. Полученные результаты позволяют предположить, что в качестве оптического отбеливателя бумаги Data Copy использован белочер одного состава.

Результаты исследования бумаг фирмы XEROX не дали возможности объединить их по группам. Отсутствие в бумагах № 37 и № 39 белочера объединяет данные бумаги, однако компоненты бумаги полностью различаются. Бумаги № 35 и № 38 содержат белочер ОБ-жидкий, вероятно, из разных партий его синтеза. В составе бумаги № 36 в качестве оптического отбеливателя находится белочер, по УФ спектру и времени выхода близкий к белочеру 25-12. Для всех

бумаг данной фирмы, содержащих белофоры, характерно более высокое его содержание, что может быть связано как с более высоким содержанием отбеливателя, так и с технологией нанесения и, соответственно, вымыванием отбеливателя и компонентов бумаги. Данное отличие является характеристичным. Можно предположить, что в бумагах фирмы XEROX используют разные отбеливатели и не отдается предпочтение какому-то одному, синтезированному в одном месте и по одной технологии.

Наилучший результат по классификации бумаг для письма получен для бумаги Светогорской ЦБФ. Повидимому, это связано с производством бумаги на одном предприятии и вероятно использованием оптических отбеливателей из одного источника. Финская бумага фирмы XEROX по полученным результатам характеризуется либо широким спектром используемого сырья, либо широким спектром выпускаемой продукции.

Важным фактором при исследовании писчих бумаг является наличие образцов сравнения. В распоряжении лаборатории должна быть коллекция желательно всей продукции того или иного предприятия на протяжении всего периода его работы. Только тогда можно будет получить достоверную информацию при исследовании той или иной бумаги и определить, где и когда она была произведена, какие компоненты входят в ее состав. Так, на примере Светогорской ЦБФ мы видим, что в 1999 году использовали белофор несколько иного состава, чем в 2002 году.

В заключение, сравнивая результаты первой и второй серии исследований, можно отметить, что бумаги № 2 и № 4 (первая серия исследований) попали во вторую группу второй серии Светогорск (Россия) и Data Copy (Финляндия) соответственно. Бумага австрийского производства стоит обособленно и не попадает ни в одну из групп. Бумаги первой серии № 5, № 11, № 12, № 17, № 18 по содержанию отбеливателя можно поместить в одну группу, однако при этом страны-производители разные.

## Заключение

Таким образом, в результате выполненной работы исследовано 39 экстрактов писчих бумаг. Показана принципиальная возможность определения водорастворимых оптических отбеливателей, а также обнаружения компонентов бумаг в составе экстрактов методом КЭ. Это позволяет использовать КЭ совместно с другими методами исследований при установлении типа бумаги, компонентов в ее составе и вероятного производителя. При наличии полного спектра выпускаемой продукции высока вероятность правильного соотнесения той или иной бумаги к конкретной партии, марке, производителю.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.В., Якубович Л.М. Ж. аналит. химии, 1994, т. 49, № 6, с. 586.
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М.: Наука, 1986, с. 680.
3. Damat A.P., Castle L. J. Microcolumn Separations, 1999, v. 11, № 4, p. 259.
4. Jandera P., Fischer J., Stanek V. J. Chromatogr. A, 1997, v. 772, p. 385.
5. Lin C.E., Hsueh C.C., Wang T.Z., Huang H.C., Liu Y.C. Ibid., 2000, v. 878, p. 137.
6. Jandera P., Fischer J., Stanek V., Kuerova M., Zvonicek P. Ibid., 1996, v. 7, p. 201.
7. Lin C-E., Hsueh C.C., Wang T.Z. Ibid., 1999, v. 835, p. 197.
8. Martinez R.C., Gonzalo E.R. Ibid., 1996, v. 733, p. 349.
9. Katzuta S., Saitoh K. J. Ibid., 1997, v. 780, p. 165.
10. Smith W.F., McClean S., Banat I. Ibid., 1999, v. 854, p. 259.
11. Jandera P., Fisher J., Stanek V. Ibid., 1997, v. 772, p. 385.
12. Riu J., Schonsee I., Barcelo D., Rafols C. Anal. Chem., 1997, v. 16, p. 405.