

В. И. Темрук, докторант, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОДДЕЛОК ДОКУМЕНТНОЙ БУМАГИ

The aim of this work is to create the method of verification of originality of paper for documents. The method is based on the supposition that each kind of paper gives a specific set of products at pyrolytic destruction. After paper pyrolysis set of gas products is analyzed by gas chromatography. We have two chromatographic spectra: investigated paper and known example. The conclusion about similarity of two spectras is made on the method of image identification base. Mathematic analysis of chromatogramme with Statgraphics using gives the answer about similarity of investigated paper and paper-example the date of which is conserved in the formed base of documents samples.

**Введение.** Пиролитическая хроматография является одним из широко используемых методов исследования и идентификации вещества [1, 2]. В основу метода положено термическое разложение исследуемого образца с последующим хроматографическим анализом продуктов пиролиза. По результатам хроматографического анализа можно сделать соответствующие заключения о строении и составе исследуемого образца. Как правило, реактор для пиролиза и хроматографический блок объединены в одном приборе. Такой подход обладает целым рядом преимуществ: для исследования нужно небольшое количество образца, роль вторичных реакций для малых проб образца падает, воспроизводимость метода вполне удовлетворяет условиям исследования, метод чувствителен к изменению состава образца. Метод пиролитического газохроматографического анализа широко используется при анализе красок, резин, полимеров, бумаги, лекарственных веществ, полимерных клеев, микроорганизмов, синтетических и природных волокон. Пирограммы иногда называют «отпечатками пальцев» исследуемых соединений. Известны атласы пирограмм для различных резин и каучуков [3], а также госстандарт на их идентификацию.

Целью данной работы является разработка метода пиролитической газожидкостной хроматографии (ГЖХ) для контроля за подделками документной бумаги. Разработка метода включает в себя поиск условий для проведения хроматографии и выработку решающего правила для идентификации анализируемых образцов.

**Основная часть.** Серия экспериментов проводилась на хроматографе Цвет 800. Колонка капиллярная, диаметр 0,32 см, длина 100 м. Фаза карбовакс 240 (CW-240). Температура термостата колонок 100°C, детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 140°C, температура испарителя 100°C, температура пиролиза (800 ± 0,1)°C. Время пиролиза 10 с. Чувствительность прибора 10<sup>-10</sup> г/с. Газ носитель гелий (60 мл/мин), расход воздуха 300 мл/мин, расход водорода 35 мл/мин.

Для подготовки к пиролизу высекали образец бумаги с помощью стальной трубки с ост-

ро заточенными краями диаметром 6 мм. Масса образцов бумаги в зависимости от плотности колебалась в пределах 3–5 мг. Круглая вырубка бумаги складывалась по диаметру, а затем пополам вплоть до получения бумажного комка с линейными размерами 3–4 мм. Комок помещался в спираль таким образом, чтобы наибольший линейный размер по возможности шел вдоль спирали накала, а разгибающий момент комка был направлен против двух нитей спирали во избежание его выпадения. Стремясь распрямиться, образец упирается в две параллельные нити накала и сам себя удерживает.

В результате предварительных исследований, цель которых состояла в выборе оптимальных температуры и времени пиролиза, были получены следующие результаты. При пиролизе образца бумаги в токе гелия суммарные площади пиков, нА, при температурах пиролиза составляют соответственно: 600°C – 1,22 нА, 700°C – 24,68 нА, 800°C – 83,01 нА, 900°C – 333,15 нА. С учетом площадей пиков и возможности их надежной интерпретации, полноты дожигания и оптимизации массы исследуемого образца была выбрана температура 800°C. Время пиролиза выбирали с учетом необходимости получения хроматограммы, пригодной для идентификации образца, и обеспечения максимально полной его деструкции. При этом установлено, что увеличение продолжительности пиролиза приводит к размытию пиков на хроматограмме, так как происходит длительное поступление продуктов пиролиза на колонку, что усложняет их интерпретацию. Малое время пиролиза приводит к неполной деструкции образца и затрудняет интерпретацию хроматограмм по причине малой высоты и площади пиков. В результате эксперимента с учетом вышеприведенных параметров оптимальное время пиролиза было определено в 10 с.

В качестве аналитического параметра рассматривалась нормализованная площадь пика под кривой.

Точность метода характеризовали определением коэффициента вариации  $V$ , %, по формуле

$$V = s100 / X_{\text{ср}},$$

где  $s$  – среднее квадратичное отклонение;  $X_{\text{ср}}$  – среднее арифметическое из  $N$  определений.

Погрешность результата анализа  $\varepsilon$  с надежностью  $P$  определяли следующим образом:

$$\varepsilon = \pm t_{\alpha n} s / (n)^{0,5},$$

где  $t_{\alpha n}$  – коэффициент Стьюдента для уровня значимости  $\alpha = 1 - P$ ;  $n$  – количество параллельных определений.

Относительную погрешность результатов анализа  $G$  определяли по формуле

$$G = 100 \varepsilon / X_{\text{ср}}.$$

В качестве примера в табл. 1 приведены данные по временам выхода и нормированной площади одного из образцов. Жирным шрифтом выделены отобранные пики. Как следует из данных таблицы, в расчет в основном включались пики, имеющие площадь в интервале 1–37%.

В табл. 2 приведены фрагменты расчета стандартного отклонения и коэффициентов вариации для восьми параллельных определений. В качестве образцов для пиролиза были использованы вырубki из верхней части листа бумаги. Как видно из полученных данных, такая процедура позволяет выбрать пики, имеющие точность и погрешность в пределах заданных.

Таблица 1  
Время выхода и нормированная площадь пирограммы образца бумаги массой 3,6 мг

Номер пика	Время выхода пика, ч:мин:с	Площадь пика, нА	Массовая доля, %	Номер пика	Время выхода пика, ч:мин:с	Площадь пика, нА	Массовая доля, %
1	0:07:15	<b>4,264</b>	<b>36,84</b>	19	0:13:51	<b>0,087</b>	<b>0,75</b>
2	0:07:28	<b>1,119</b>	<b>9,66</b>	20	0:14:36	<b>1,387</b>	<b>11,99</b>
3	0:07:37	0,036	0,31	21	0:17:02	<b>0,437</b>	<b>3,78</b>
4	0:07:47	<b>0,822</b>	<b>7,10</b>	22	0:17:45	<b>0,360</b>	<b>3,11</b>
5	0:07:55	0,031	0,27	23	0:18:09	0,049	0,42
6	0:08:01	0,068	0,59	24	0:19:38	<b>0,075</b>	<b>0,64</b>
7	0:08:15	<b>0,778</b>	<b>6,72</b>	25	0:20:30	0,011	0,09
8	0:08:32	0,089	0,77	26	0:21:16	<b>0,301</b>	<b>2,60</b>
9	0:08:42	0,014	0,12	27	0:22:01	0,076	0,66
10	0:08:50	0,062	0,53	28	0:22:33	<b>0,830</b>	<b>7,17</b>
11	0:08:56	<b>0,115</b>	<b>1,00</b>	29	0:23:25	0,036	<b>0,31</b>
12	0:09:26	0,089	0,77	30	0:24:00	<b>0,092</b>	<b>0,79</b>
13	0:10:04	0,076	0,65	31	0:26:31	0,039	0,33
14	0:10:22	0,011	0,09	32	0:27:17	0,010	0,09
15	0:10:45	0,006	0,05	33	0:27:43	0,026	0,22
16	0:10:56	0,007	0,06	34	0:28:20	0,021	0,18
17	0:11:36	<b>0,111</b>	<b>0,96</b>	35	0:28:56	0,005	0,04
18	0:12:23	0,016	0,13	Сумма		11,584	100

Таблица 2  
Фрагмент расчета коэффициента стандартного отклонения и коэффициента вариации для пирограммы образца бумаги

Показатель	Номер пика							
	1	2	3	4	7	19	34	
Параллельные измерения площадей пиков, нА	36,846	9,668	0,318	7,102	6,727	0,595	0,275	
	37,240	9,801	0,273	7,340	6,489	0,586	0,250	
	32,234	10,707	0,308	7,493	6,581	0,441	0,390	
	33,868	10,497	0,109	8,965	6,820	0,723	0,723	
	29,917	10,581	0,157	7,381	6,728	0,485	0,228	
	35,279	10,648	0,173	7,743	6,920	0,577	0,168	
	30,945	10,520	0,117	7,384	6,588	0,750	0,129	
	31,795	10,252	0,136	7,763	6,652	0,645	0,181	
Среднее значение площади пика, нА	33,516	10,334	0,199	7,646	6,688	0,601	0,293	
Стандартное отклонение	2,73	0,39	0,08	0,57	0,14	0,11	0,19	
Коэффициент вариации, %	8,15	3,82	43,54	7,52	2,09	17,66	65,17	
Относительная погрешность, %	5,33	2,49	28,44	4,91	1,36	11,53	42,58	

В результате такого способа обработки было выделено 12 пиков, которые имели точность, не превышающую 10%, и относительную погрешность 5%. В дальнейшем эти пики использовались для установления вида распределения и проведения однофакторного дисперсионного анализа. Как известно, большинство методов математического анализа основано на предположении о нормальном распределении случайной величины. Это предположение базируется на безусловном выполнении центральной предельной теоремы при изучении экспериментальных данных. Все последующие методы статистического анализа, например регрессионный, дисперсионный и др., базируются на этом предположении, которое не всегда выполняется.

Поэтому одной из задач, решаемых при разработке методики, являлось доказательство нормального распределения. Для этого с использованием статистического программного обеспечения для наиболее представительных пиков были определены некоторые статистические показатели (табл. 3).

Тем не менее для большинства отобранных пиков значение критерия Пирсона меньше табличного, который для доверительной вероятности 99% составляет 9,21. Поэтому с определенными оговорками можно принять гипотезу о нормальности распределения пиков в пирограммах.

Бумажное полотно, используемое для получения документной бумаги, имеет обрезную ширину 3 м. Поэтому важной задачей анализа является проверка гипотезы о том, что бумага, получаемая из разных мест бумажного полотна, является ста-

тистически однородным материалом. Для этого из бумажного полотна примерно в трех разных местах по ширине («верх», «середина», «низ») отбиралась выборка из пяти образцов в каждой точке. Анализ пирограмм проводился методом однофакторного дисперсионного анализа.

Фрагмент исходных данных для образцов «низ», «середина» приведен в табл. 4 и 5. Результаты хроматографического анализа для образцов бумаги серии «верх» были приведены ранее в табл. 2.

Очевидно, что метод однофакторного дисперсионного анализа в нашем случае позволяет ответить на вопрос, являются ли однородными выборки, полученные из разных мест бумажного полотна. Схема однофакторного анализа включает:

- нахождение среднего и дисперсии  $S_2$  (I) по всем анализам, для чего вначале находят дисперсии по результатам анализа каждой из серий «верх», «низ» и «середина»;

- нахождение дисперсии  $S_2$  (II), характеризующей рассеяние средних результатов каждой серии относительно их общего среднего, вычисление критерия Фишера  $F = S_2$  (II) /  $S_2$  (I) и сравнение его с табличным для числа степеней  $f_1 = 2$  и  $f_2 = 12$  для 99% достоверности.

Если значение вычисленного критерия меньше или равно табличному, то материал признается однородным. Вычисленные значения критерия Фишера для отобранных пиков равны соответственно: 1,23; 1,64; 2,4; 1,42; 0,15; 0,23; 1,15; 0,38; 1,36; 1,64; 2,90; 1,74, а табличное значение критерия Фишера для приведенных выше условий равно 6,29.

Таблица 3

**Статистические показатели для проверки нормального распределения измерений по выбранным пикам пирограммы**

Показатель	Номер пика					
	2	4	7	21	26	28
Критерий Пирсона / Вероятность	8,0/0,24	8,0/0,24	4,0/0,67	4,0/0,68	2,0/0,92	8,0/0,23
Критерий Шапиро – Уилкса / Вероятность	0,76/0,01	0,76/0,01	0,98/0,96	0,97/0,88	0,96/0,83	0,94/0,57
Z-критерий / Вероятность	2,01/0,04	2,01/0,04	0,34/0,73	0,11/0,91	0,72/0,47	0,39/0,69

Таблица 4

**Фрагмент данных для пирограммы образца «низ»**

Показатель	Номер пика						
	1	2	3	4	7	19	34
Параллельные измерения площадей пиков, нА	30,988	11,403	0,188	7,658	6,870	0,577	0,198
	35,862	10,025	0,390	6,985	6,370	0,761	0,270
	35,930	9,295	0,186	6,848	6,598	0,561	0,090
	34,520	10,367	0,398	7,063	6,332	0,850	0,180
	37,314	10,492	0,231	7,329	6,618	0,578	0,138
Среднее значение площади пика, нА	34,923	10,317	0,279	7,176	6,558	0,665	0,175
Стандартное отклонение	2,41	0,76	0,11	0,32	0,22	0,13	0,06
Коэффициент вариации, %	6,90	7,41	38,37	4,47	3,36	19,79	38,32

Фрагмент данных для пирограммы образца «середина»

Показатель	Номер пика						
	1	2	3	4	7	19	34
Параллельные измерения площадей пиков, нА	35,726	10,067	0,271	7,086	6,426	0,573	0,243
	31,614	10,592	0,571	7,496	6,469	0,523	0,509
	27,596	8,518	0,190	6,096	6,109	0,400	0,550
	32,099	8,699	0,111	6,674	6,739	0,450	0,136
	31,758	9,466	0,267	6,813	6,435	0,490	0,363
Среднее значение площади пика, нА	31,759	9,468	0,282	6,833	6,436	0,487	0,360
Стандартное отклонение	3,32	1,02	0,20	0,59	0,25	0,07	0,20
Коэффициент вариации, %	10,47	10,76	70,32	8,74	4,01	15,75	55,95

Таким образом, место отбора пробы в бумажном листе значения не имеет. Бумажный лист является однородным материалом для анализа методом пиролитической хроматографии.

Одной из целей работы была разработка базы данных для идентификации ценных бумаг. База данных впоследствии может служить основой для контроля подделок бумаг производителя на рынке ценных бумаг. Как было показано выше, пирограммы представляют образ идентифицируемого объекта, который характеризуется значительным количеством признаков-пиков.

Для решения такой задачи обычные визуальные методы, используемые в хроматографии, малопригодны. Наиболее целесообразным представляется использование методов распознавания образов, в частности метода поиска решающего правила. Суть метода заключается в том, что организуются две выборки, на которых происходит обучение. Результатом обучения является решающее правило, представляющее собой какую-либо функцию. В случае удачного обучения при подстановке в решающее правило значения признаков одного класса правило дает положительное значение функции, а для другого класса – отрицательное, либо значение решающего правила принимает максимальное значение для верно распознанного класса.

Для проверки возможности провести идентификацию бумаг были созданы два класса. Для создания первого класса базы данных использовались бумаги, которые наиболее часто используются для подделок: писчая, газетная Кама 45 г/м<sup>2</sup>, тетрадная Сокол 45 г/м<sup>2</sup>, офсетная Кама, Svetocopy, Выборг принт № 1, Выборг принт

№ 2, Köehler 004, Köehler 505, Raflatac data, Raflatac Raflacoat, Raflatac raflagloss, Raflatac raflasilk, Raflatac Walum, Perfect Print 80 г/м<sup>2</sup>, Xerox Performer 80 г/м<sup>2</sup>, Снежинка 80 г/м<sup>2</sup>.

Второй класс формировался из бумаги одной партии с плотностью 120 г/м<sup>2</sup>.

В результате применения линейной дискриминантной функции (обработка результатов была проведена в программе Stathgraphics) были получены следующие результаты: в двух классах, содержащих по 17 объектов, правильно классифицированы все объекты. Это говорит о том, что процент верно классифицированных объектов при априорной вероятности отнесения в группах 50 : 50 равен 100%. Неправильно идентифицированных объектов нет.

**Заключение.** Таким образом, разработанные условия проведения пиролиза и хроматографии, а также применение дискриминантного анализа для идентификации анализируемых объектов, позволили добиться полного отнесения анализируемых объектов. Разработанная методика позволяет проводить идентификацию подлинности анализируемой бумаги с высокой точностью.

#### Литература

1. Березкин, В. Г. Химические методы в газовой хроматографии / В. Г. Березкин. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Павлова, С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
3. Алексеева, К. В. Пиролитическая газовая хроматография / К. В. Алексеева. – М.: Химия, 1985. – 256 с.