

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ZĪMOGKRĀSAS IZPĒTE AR AUGSTI EFEKTĪVĀS  
ŠĶIDRUMU HROMATOGRĀFIJAS METODI**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Kristīne Juhņeviča**

Studenta apliecības Nr.: kj11049

Darba vadītājs: Dr.ķīm., asoc. prof. Pēteris Mekšs

RĪGA  
2016

## ANOTĀCIJA

### **Zīmogkrāsas izpēte ar augsti efektīvās šķidrums hromatogrāfijas (AEŠH) metodi.**

Juhņeviča, K., darba vadītājs Dr.ķīm., asoc. prof. Mekšs, P. Maģistra darbs. 64 lappuses, 12 tabulas, 49 attēli, 40 literatūras avoti, 1 pielikums. Latviešu valodā.

ZĪMOGKRĀSAS, KRĀSVIELAS, ZĪMOGKRĀSU DEGRADĀCIJA, OPTISKĀ DEGRADĀCIJA, TERMISKĀ DEGRADĀCIJA, ZĪMOGKRĀSU OZONĒŠANA, SAULES STARU IETEKME, ANALĪTISKĀS METODES, KRĀSVIELU ANALĪZE, AEŠH, AEŠH-MS.

Darbā apkopota literatūra par papīra sastāvu, zīmogkrāsu sastāvu, zīmogkrāsu krāsvielām, zīmogkrāsu šķīdinātājiem, krāsvielu un zīmogkrāsu analīzes metodēm, aprakstīti zīmogkrāsu krāsvielu degradācijas produkti, veikta metilēnzilās, metilvioletās, bāziskās zilās B un metilvioletās 10B krāsvielas izpēte ar augsti efektīvās šķidrums hromatogrāfijas (AEŠH) metodi, veikta krāsvielas – metilvioletās 2B izpēte ar masspektrometrijas metodi. Darbam izvēlētas 6 plašāk pielietotās zīmogkrāsas, identificēti to degradācijas produkti, tās tika analizētas ar AEŠH metodi. Veikta izvēlēto zīmogkrāsu mākslīga un dabīga novecināšana. Zīmogkrāsu mākslīgai novecināšanai izmantotas fizikāli ķīmiskas metodes - optiskā degradēšana saules un UV gaismā, termiskā degradēšana un ozonēšana. Uzņemtas hromatogrammas 6 novecinātām zīmogkrāsām un to novecinātiem paraugiem. Salīdzinātas to hromatogrammas, novērtētas izmaiņas zīmogkrāsu sastāvā, identificētas krāsvielu smailes.

## ABSTRACT

**The research of stamp ink with high performance liquid chromatography (HPLC) method.** Juhņeviča, K., supervisor Dr.chem., asoc. prof. Mekšs, P. Master's thesis. 64 pages, 12 figures, 49 pictures, 40 literature sources, 1 appendice. In Latvian.

STAMP INK, DYE, STAMP PAD INK DEGRADATION, OPTICAL DEGRADATION, THERMAL DEGRADATION, OZONATION OF STAMP INK, ANALYTICAL METHODS, ANALYSIS OF DYE, HPLC, HPLC-MS.

In this work the literature about content of paper, stamp inks, stamp dyes, solvents used in stamp pad and ink was summarised and the analysis of dyes – *Methylene Blue*, *Methyl Violet B*, *Methyl Violet 2B*, *Basic Blue B* was done using HPLC method, the massspectrometric analysis of dye – methylviolet 2B was done. The most popular 6 stamp inks were analysed using HPLC method, the products of degradation were identified. The identification of dyes in analysed stamp inks was done using chromatogramms. The artificial and natural ageing of stamp ink was done. Physically chemical methods such as optical degradation with UV and sun light, thermal degradation ad ozonation for artificial ageing was done. The chromatogramms of 6 stamp inks before and after ageing on paper was taken. The chromatogramms were compared, the changes in stamp ink cotent were evaluated and the the peaks of dyes were identified.

## IEVADS

Kopš seniem laikiem cilvēki izmanto dokumentus kā rakstveida informācijas nesēju. Vēsturiski dokumentu tekstu izpildīja rokrakstā, izmantojot dažādus rakstāmmateriālus. Palielinoties dokumentu skaitam un piešķirot tiem juridisko spēku, kļuva aktuāls dokumentu autentiskuma jautājums, kas tiek risināts dokumentu tehniskās ekspertīzes ietvaros. Mūsdienās rokrakstā izpildītus dokumentus aizvieto ar printeri nodrukātajiem. Pildspalvas dokumentu rakstīšanai tiek aizvietotas ar tehniku, bet tinte tiek aizvietota ar toneriem. Savukārt, mūsdienās dažāda veida dokumentus, piemēram, līgumus, nolikumus, protokolus un citus dokumentus bieži apliecina ar zīmogu nospiedumiem. Latvijā zīmoga nospieduma lietošana daudzu dokumentu apstiprināšanai nav obligāta, tomēr tieši zīmoga nospiedums ir dokumentu tehniskajā ekspertīzē. Viens no dokumentu tehniskās ekspertīzes uzdevumiem ir noteikt dokumentu autentiskumu, tai skaitā noteikt vecumu vai glabāšanas apstākļus. Ievērojot, ka dokuments var saturēt dažādus rekvizītus, kļūst iespējams veikt tā daudzpusēju izpēti, tai skaitā noteikt dokumenta glabāšanas apstākļus pēc izmantotās zīmogkrāsas stāvokļa zīmoga nospiedumā.

Balstoties uz faktu, ka zīmogkrāsu un lodīšu pildspalvu sastāvā var izmantot vienādas krāsvielas, ir lietderīgi piemērot visu zinātnisku informāciju un zināmas tinšu analīzes metodes zīmogkrāsu izpētes nolūkiem. Būtiskākā atšķirība starp tintēm un zīmogkrāsām ir dažādas matricas.

Pētījuma **aktualitāti** noteica nepietiekams zīmogkrāsu teorētiskais un praktiskais apraksts zinātniskajā literatūrā un novecināto dokumentu izpētes nepieciešamība dokumentu tehniskajā ekspertīzē.

Darba **praktiskā nozīme** saistīta ar dokumentu mākslīgās novecināšanas fakta pierādīšanu ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju tiesu ekspertīzes ietvaros.

**Darba mērķis** ir veikt 6 zīmogkrāsu hromatogrāfisku izpēti un aprakstīt izmaiņas zīmogkrāsu sastāvā mākslīgas un dabīgas novecināšanas ietekmē.

### **Darba uzdevumi:**

1. Piemērot hromatogrāfiskās metodes krāsvielu identificēšanai zīmogkrāsās;
2. Veikt zīmogkrāsu mākslīgu novecināšanu uz papīra, izmantojot fizikāli-ķīmiskas metodes – optisko degradēšanu saules un UV gaismā, termisko degradēšanu un ozonēšanu.
3. Veikt novecināto zīmogrāsu paraugu izpēti ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju;
4. Aprakstīt izmaiņas zīmogkrāsu sastāvā dabīgas un mākslīgas novecināšanas gaitā.

## SATURS

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT .....	3
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	6
1.1. Papīrs .....	6
1.2. Zīmogkrāsas .....	7
1.3. Zīmogkrāsu sastāvs.....	8
1.4. Zīmogkrāsu krāsvielas .....	9
1.5. Zīmogkrāsu izpētes metodes .....	12
1.5.1. Augsti efektīvā šķidrumu hromatogrāfija (AEŠH) .....	12
1.5.2. Masspektrometrija.....	15
1.5.3. Šķidrumu hromatogrāfija – masspektrometrija .....	18
1.6. Dokumentu novecināšana .....	22
1.7. Izmaiņas zīmogkrāsu ķīmiskajā sastāvā .....	24
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	31
2.1. Darbā izmantotie reaģenti un aparatūra .....	31
2.2. Paraugu sagatavošana .....	33
2.2.1. Nenovecināto zīmogkrāsu paraugu sagatavošana analīzei.....	33
2.2.2. Zīmogkrāsu paraugu mākslīga novecināšana .....	33
2.2.3. Mākslīgi novecinātu zīmogkrāsu paraugu sagatavošana analīzei.....	34
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	35
3.1. Krāsvielu analīze .....	35
3.2. Nenovecinātu un novecinātu zīmogkrāsu analīze .....	45
SALĪDZINĀJUMS .....	58
SECINĀJUMI .....	59
PATEICĪBA .....	60
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	61
PIELIKUMI.....	65

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā aprakstīta informācija par papīra sastāvu, zīmogrāsu sastāvu, krāsvielām, kuras izmanto zīmogrāsu pagatavošanai, krāsvielu analīzes metodēm – gāzu hromatogrāfiju, augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju, masspektrometriju, gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju, šķidrums hromatogrāfiju-masspektrometriju, kā arī aprakstītas zīmogu nospiedumu novecināšanas iespējas un novecināto paraugu pētīšanas metodes.

## 1.1. Papīrs

Viens no zīmogu nospiedumu kvalitāti un izturību laika gaitā noteicošajiem faktoriem ir papīrs, uz kā tiek uzspiests zīmogs, jo papīrs ir zīmogu nospiedumu nesējs un līdz ar to ir zīmogu nospieduma matrica.

Par papīru tiek uzskatīts materiāls, kas ir izgatavots no speciāli apstrādātām augu šķiedrām. Par pamatkomponentu papīra ražošanā izmanto dažādas šķiedras, kurām jābūt pieteikami izturīgām, garām un homogēnām. Nepieciešamās īpašības piemīt skujkoku un lapkoku šķiedrām, kā arī kokvilnai [1].

Visvērtīgākais materiāls papīra izgatavošanai ir augu šķiedras tekstilmasas, kas satur līdz pat 90% tīras celulozes. Papīrs no tādas izejvielas ir ar augstu kvalitāti – izturīgs, elastīgs un noturīgs. Koksnes masa pēc savas uzbūves stipri atšķiras no tekstilmasas, jo tās sastāvā, neņemot vērā tīru celulozi, ietilpst līdz pat 45% dažādu vielu, tai skaitā aptuveni 30% viegli oksidējošo lignīnu, kas veido savienojumus brūnganā krāsā. Lignīna oksidēšanās rezultātā papīrs kļūst dzeltenīgs. Tādu papīru uzskata par zemas kvalitātes papīru: gaismas un gaisā esošā skābekļa ietekmē tas ātri iegūst dzeltenbrūnganu nokrāsu, zaudē savu mehānisko izturību un kļūst trausls [1].

Lai papīram piešķirtu elastību un samazinātu tā uzsūktspēju, kā pildvielas pielieto līmi un alumīnija oksīdu. Papildus papīrs tiek pakļauts pildīšanai, kas uzlabo tā mehāniskās īpašības. Pildīšanu veic izejvielas masā ievadot ūdenī nešķīstošu, nešķīdramu, ķīmiski inerti, sīki dispersu vielu – kaolīnu, ģipsi, talku un barītu [1].

Dokumenti parasti izmanto kvalitatīvu papīru, kas atbilst augstiem drošuma un drukas kvalitātes standartiem. Uz tāda papīra dokumentiem tiek nodrošināta izteiktāka melnā krāsa un tas žūst ātrāk nekā standarta papīrs [2].

## 1.2. Zīmogkrāsas

Zīmogkrāsu definē kā šķidru materiālu, ko izmanto zīmogu nospiedumu uznesšanai uz papīra. No ķīmijas viedokļa tā ir koloidāla sistēma, kas sastāv no smalkām pigmenta daļiņām, izkliedētām šķīdinātājā. Šķīdinātājs mēdz būt organiskas vai ūdens dabas. Šķīdinātājus mēdz klasificēt dažādos veidos. Pārsvarā zīmogkrāsas iedala trīs grupās: uz ūdens-glicerīna pamata, uz spirta pamata, uz eļļas pamata [1].

Lai zīmogkrāsas varētu uzskatīt par kvalitatīvām, tām jāsniedz tīri, skaidri nospiedumi, tās nedrīkst nožūt uz zīmoga. Zīmogkrāsas izgatavo no dažādām krāsvielām, bet visplašāk pielietotā ir violetā. Visvienkāršāk to iegūt no anilīna krāsām. Violetās zīmogkrāsas sastāva piemērs:

- 10 daļas metilēnvioletās krāsvielas,
- 3 daļas gumiarābika,
- 1 daļa glicerīna,
- 2 daļas ūdens [1].

Gumiarābiku šķīdina aukstā ūdenī, sajauc ar glicerīnu, pulverveida krāsvielu ieliek porcelāna bļodā un sasmalcina pietā ar pietalu, mazām porcijām pievieno gumiarābiku glicerīnam. Citu krāsu iegūšanai izmanto attiecīgi citas krāsvielas: melnās krāsas iegūšanai – nigrozīnu, sarkanai – fuksīnu utt.

Izšķir vairākus zīmogkrāsu veidus, tās var būt šķidrās vai daļēji šķidrās. Zīmogkrāsa sastāv no vismaz viena organiskā šķīdinātāja, piemēram, var saturēt glikola ēterus, glikola ēteru acetātus, esterus vai to atvasinājumus, krāsvielas un pigmentus, sveķi ar nelielu šķīdību ūdenī vai etanolā pie 25°C temperatūras. Zemāk īss apraksts par visplašāk pielietotiem zīmogkrāsu veidiem [1].

**Ūdens-glicerīna zīmogkrāsa.** Plaši izmanto birojos, standarta papīra līgumiem, rēķiniem, pavadzīmēm un citiem biroja dokumentiem. Uz papīra neatstāj treknus nospiedumus un neizplūst. Tāda veida zīmogkrāsas izmanto zīmogu spilventiņu pildīšanai. Neiesaka izmantot uz glancētiem papīra veidiem. Piemērota visa veida zīmogiem, izņemot metāla zīmogus. Ūdens-glicerīna zīmogkrāsām piemīt plašs krāsu spektrs [1;3].

**Zīmogkrāsas uz spirta pamata.** Šīs zīmogkrāsas izmanto uz virsmām, kuras neabsorbē krāsas. Pēc nospieduma uzspiešanas, spirts ātri iztvaiko, bet krāsa paliek uz dažāda veida virsmām – metāla, polipropilēna, stikla, keramikas u.c. [1;3].

**Zīmogkrāsas uz eļļas pamata.** Visplašāko pielietojumu zīmogkrāsas uz eļļas pamata ir atradušas spiedogus un metāla zīmogos. Ir piemērotas visu veidu biroja papīriem – glancētam papīram, krītpapīram un plēvēm. Šī zīmogkrāsa neizplūst uz metāla virsmas, bet vienmērīgi to pārklāj, iegūstot gludu un skaidru nospiedumu [1;3].

Zīmogkrāsu ražotāji neiesaka jaukt ūdens-glicerīna zīmogkrāsas ar eļļas un spirta zīmogkrāsām.

### **1.3. Zīmogkrāsu sastāvs**

Vēsturiski melnas zīmogkrāsas bija ogeķļa (parasti kvēpu) suspensijas, kas stabilizētas ūdenī ar sveķiem vai olu albumīniem līdzīgu materiālu. Mūsdienu zīmogkrāsas ir daudz sarežģītāki kompleksi. Papildu pigmentiem, zīmogkrāsu maisījumi satur arī daudzas citas sastāvdaļas, tajā skaitā pH modificētājus, mitruma uzturētājus priekšlaicīgas nožūšanas novēršanai, polimēra sveķus kā saistvielu, pretputošanas reagentus putu efektivitātes regulēšanai, mitrinātājus virsmas īpašību kontrolēšanai, biocīdus sēnīšu un baktēriju vairošanas aizkavēšanai, jo baktēriju vairošanās izraisa aizsērēšanos, biezinātājus vai modifikatorus tintes izlietošanas kontrolēšanai. Izmaiņas sākotnējā zīmogkrāsu sastāvā ietekmē žūšanas procesu un ātrumu, krāsas intensitāti, stabilitāti pret temperatūras izmaiņām un gaismu [3].

**Šķīdinātāji.** Šķīdinātāji, kas ietilpst zīmogkrāsu sastāvā – ūdens un organiskie šķīdinātāji. Ūdeni neizmanto kā primāro šķīdinātāju zīmogkrāsās, bet tā saturs var būt līdz 10% no masas. Zīmogkrāsās bieži izmanto tādus šķīdinātājus, kā ksilols, terpentīns. Glikola šķīdinātāji tiek biežāk izmantoti pildspalvu krāsvielās, nekā zīmogkrāsās. Kā glikola ēterus vai to atvasinājumus izmanto, piemēram, etilēnglikola monometilēterus, etilēnglikola monoetilēterus un citus. Izmanto sekojošus glikola ētera acetātus – etilēnglikola metilētera acetātu, etilēnglikola etilētera acetātu u.c. Izmanto arī esterus, piemēram, etilacetātu, n-propilacetātu, izopropilacetātu, n-butilacetātu, n-amilogrupas acetātu, heksilgrupu acetātu utt. Organiskie šķīdinātāji var tikt izmantoti atsevišķi vai divu vai vairāku sastāvdaļu maisījumu veidā [3].

Kvalitatīvi pagatavotām zīmogkrāsām piemīt optimāls blīvums, tās nav gaistošas un ir izturīgas pret ūdeni un spirtiem. Zīmogkrāsas bieži vien der arī uznešanai uz sveķu virsmām, stikla virsmām un metāla virsmām [3].

Būtiska zīmogkrāsas sastāvdaļa ir krāsviela.

#### 1.4. Zīmogkrāsu krāsvielas

Krāsvielas, kuras izmanto zīmogkrāsās var būt organiskas vai neorganiskas dabas. Organiskas dabas pigmentu daļiņas ir 30 līdz 700 nm diametrā, savukārt neorganiskas dabas – 30 nm līdz 10 μm pēc dispersijas. Organiskas krāsvielas var būt anilīni, azosavienojumi (monoazo- vai diazo-), tos var izmantot atsevišķi vai kā divu vai vairāku krāsvielu maisījumu. Organiskas dabas krāsvielām pievieno sveķu emulsiju, ko iegūst monomēru polimerizācijas ceļā, piemēram, stirēna vai akrilskābes monomēru polimerizācijas ceļā. Lielākā daļa sarkano zīmogkrāsu satur krāsvielu eozīnu. Zilo krāsu iegūst ar trifenilmetāna savienojumu palīdzību. Daudzas zīmogkrāsas satur dzelzs sulfātu, galluskābi un tanīnskābi. Neorganiskas dabas pigmenti ietver sevī kvēpus, titāna melno, cinka oksīdu, melno dzelzs oksīdu, kobalta zilo, dzeltenu dzelzs oksīdu, cinka sulfīdu, mangāna violeto u.c. Priekšroku dod tādām krāsvielām, kas slikti šķīst organiskajos šķīdinātājos [3].

Krāsvielu ražošanas procesā var tikt pievienoti konservanti, fungicīdi, virsmaktīvās vielas, smērvielas un samitrināšanas reaģenti. Kā papildu reaģenti var tikt pievienoti šķīdinātāji žūšanas procesa paātrināšanai. Citi neorganiski materiāli, piemēram, māli - kalpo kā pildvielas, kas, galvenokārt, samazina pigmentu izmaksas, kā arī uzlabo tintes īpašības [3].

Disperģētājs stabilizē pigmentu daļiņas. Šim nolūkam izmanto divu klašu savienojumus – virsmaktīvās vielas un polimērus. Šie savienojumi absorbējas uz pigmentu daļiņām un veido dažāda sastāva un biezuma pārklājumu. Iegūtās modificētās daļiņas atgrūžas vai pievelkas, izraisot flokulāciju (process, kad destabilizētās daļiņas nonāk vienā lielā agregācijā) vai stabilizāciju attiecīgi. Flokulācija kavē daļiņu izkliedi, un stabilizācijas spēki ir būtiski, lai novērstu smalku pigmenta daļiņu nosēšanos. Pigmenta daļiņu izmērs un forma nosaka krāsu intensitāti, toni un gaismas izturību [4].

Mūsdienās pieaug tendence izslēgt organiskos savienojumus no komerciāliem produktiem to toksiskuma dēļ, un zīmogkrāsas nav izņēmums. Stingri noteikumi ierobežo gaistošo organisko savienojumu izmantošanu. Tā rezultātā, zīmogkrāsu ražotājiem jāatsakās no daudzām efektīvām un laika gaitā pārbaudītām ražošanas metodēm, aizstājot organiskos

šķīdinātājus ar ūdeni. Ražojot zīmogkrāsas uz ūdens bāzes, tika ieviestas jaunas klases virsmaktīvās vielas un polimēri [5].

Krāsviela izmantošanai ar gumijas spiedogu parasti tiek veidota, izšķīdinot krāsvielu glicerīnā un ūdens maisījumā. Sastāvdaļas nenozūš uz zīmoga spilventiņa, jo glicerīns normālos apstākļos ir praktiski negaistošs. Kad zīmoga nospiedums tiek uzspriests uz papīra, zīmogkrāsa "izzūst", absorbējoties. Ja papīrs ir plāns, tad tas labi absorbē zīmogkrāsu un tā iesūcas papīrā pietiekami ātri, bet, ja izmanto biezāku papīru, tad var paiet vairākas sekundes, vai pat dažas minūtes, lai zīmogkrāsa uzsūktos. Spirti ir vieni no gaistošākajiem organiskajiem šķīdinātājiem, kas var tikt pievienoti zīmogkrāsai, lai padarītu to par ātri žūstošu. Pievienotās krāsvielas daudzums ir atkarīgs no krāsas intensitātes [6]. Informācija par plašāk izmantotajām krāsvielām un to krāsu indeksiem ir apkopota 1.1. tabulā.

1.1.tabula

**Plašāk izmantoto krāsvielu raksturojums [7; 8; 9; 10; 11;12]**

Krāsvielas nosaukums	Krāsa	Citi nosaukumi	Molmasa g/mol	Absorbcijas maksimums nm	Krāsu indeksa Nr.
Fuksīns	Sarkana	Rozanilīna hidrohlorīds	337,86	540-555	42500
Metilēnzilā	Zila	Bāziskā zilā	319,85	609 un 668	52015
Bāziskā zilā B	Zila	Bāziskā zilā 2B	506,08	592	44045
Metilviolētā 10B	Violeta	Kristālviolētā	393,96	584	42535
Metilviolētā 2B	Violeta	Genciāna violetā	407,98	420 un 620	42555
Nigrozīns	Melna	Šķīstošā melnā 5	616,49	575	50415
Pigments zaļais	Zaļa	Ftalocianīns zaļais	1127,15	400	74260

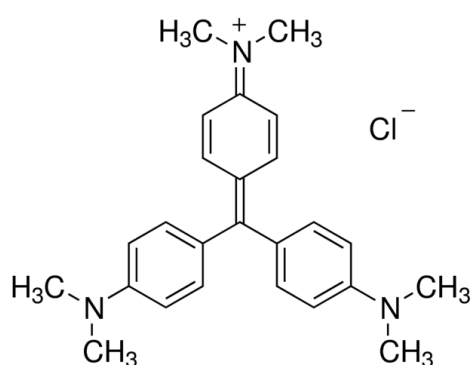
**Metilviolētās krāsvielas.** Ar nosaukumu metilviolētā apzīmē organisko savienojumu grupu, kurus izmanto kā pH indikatorus un krāsvielas. Metilēnvioletā sastāv no krāsvielām ar dažādu aizvietotāju skaitu - četrām metilgrupām, piecām metilgrupām un sešām metilgrupām. Sajaucot dažādi metilētās krāsvielas, krāsu ražotāji var izveidot dažādu toņu violeto krāsu. Jo vairāk metilēts savienojums (t.i. jo vairāk metilgrupas pievieno), jo piesātinātāka būs violetā krāsa [13].

Tetrametilvioletā krāsviela (ar četrām metilgrupām) ir pazīstama kā metilviolētā 2B. Sausie (pulverveida) paraugi ir zili-zaļā krāsā; kušanas temperatūra ir 137°C (279°F). To izmanto kā pH indikatoru diapazonā no 0 līdz 1,6. Indikatora lapa ir dzeltena, pie pH>1,6 tā kļūst zili violeta [13].

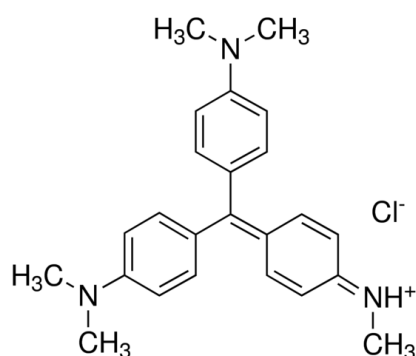
Pentametilvioletā (satur piecas metilgrupas), pazīstamai kā metilviolētā 6B, piemīt tumši violeta krāsa, zīmogkrāsa ir tumšāka par 2B [13].

Heksametilvioletā (satur sešas metilgrupas) tiek marķēta kā metilvioletā 10B, metilvioletā 2B vai genciānvioleta. Tā ir daudz tumšāka par 2B un tumšāka par 6B [13].

Plašāk pielietoto violeto krāsvielu struktūrformulas ir uzrādītas 1.1. -1.2. attēlos.

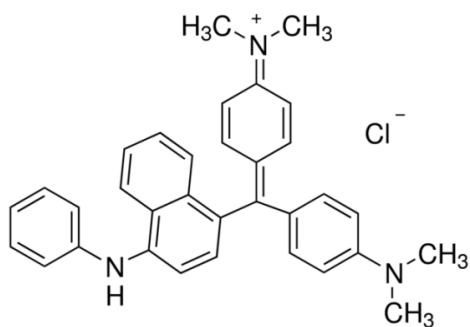


1.1.att. Metilvioletās 10B krāsvielas struktūrformula

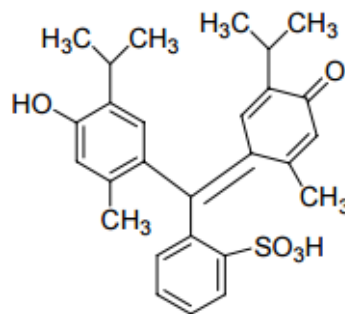


1.2.att. Metilvioletās 2B krāsvielas struktūrformula

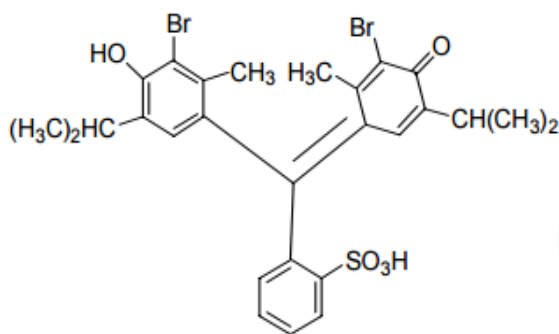
Plašāk pielietoto zilo krāsvielu struktūrformulas ir uzrādītas 1.3. -1.6. attēlos.



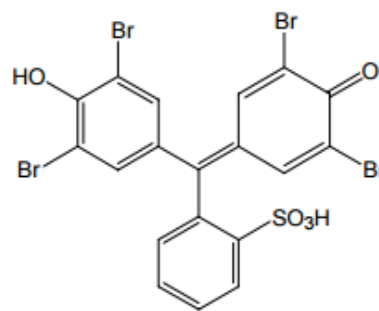
1.3.att. Baziskās zilās 2B krāsvielas struktūrformula



1.4.att. Timolzilās krāsvielas struktūrformula



1.5.att. Bromtimolzilās krāsvielas  
struktūrformula



1.6.att. Bromfenolzilās krāsvielas  
struktūrformula

## 1.5. Zīmogkrāsu izpētes metodes

Dokumentu materiālu izpētei izmanto dažādas hromatogrāfiskās un spektroskopiskās metodes. Bieži vien izpētē pielieto skenējošo elektronu mikroskopiju, rentgenfluorescento analīzi, kā arī papīra šķiedru bioloģisko izpēti. Paralēli ekspertīžu darbam dokumentu ekspertīžu departamentā veido dokumentu un rakstāmmateriālu kolekcijas un veic zinātniskus pētījumus dokumentu vecuma noteikšanai [14].

Fizikālo analīzes metožu lietošana ne vienmēr ļauj sniegt atbildes uz dotajiem jautājumiem. Tāpēc bieži vien ekspertiem atbilžu sniegšanai jāveic ķīmiska ekspertīze, izmantojot dažādas metodes un aparatūru. Tādas metodes kā elektroforēze, plānslāņa hromatogrāfija, augstefektīvā hromatogrāfija tiek plaši pielietotas zīmogkrāsas sadalīšanai atsevišķās sastāvdaļās [15]

Izšķir sagraujošas un nesagraujošas ķīmiskas analīzes metodes. Dokumentu analīzei vēlams izmantot nesagraujošās metodes:

1. Vizuālā un mikroskopiskā izpēte – ļauj novērtēt izmantoto krāsu un zīmogu veidu.
2. Luminiscences un atstarošanas IS staros izpēte, lai noteiktu atstarošanas un absorbēšanas iespējas.
3. Izpēte UV starojumā, lai noteiktu fluorescenci dažādos viļņu garumos.

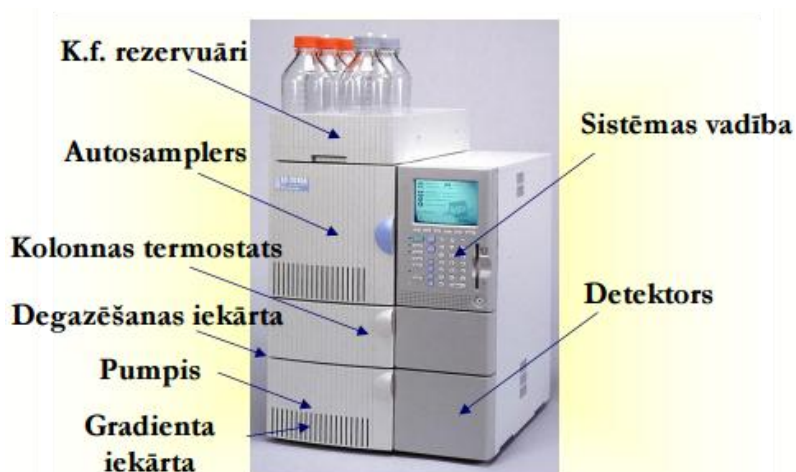
Ja nesagraujošās metodes nesniedz nekādus rezultātus, tad jāizmanto sagraujošās metodes. Šajā gadījumā jābūt vismaz 2 pieejamiem paraugiem, lai rezultātus varētu salīdzināt.

### 1.5.1. Augsti efektīvā šķidrumu hromatogrāfija (AEŠH)

Augsti efektīvā šķidrumu hromatogrāfija (AEŠH) ir visefektīvākā zīmogkrāsu analīzes metode, jo sniedz visplašākus datus par organiskas dabas savienojumiem ar saliktu sastāvu.

AEŠH var sniegt kvantitatīvus un kvalitatīvus datus par krāsainiem un bezkrāsainiem komponentiem. Atzīts, ka ar AEŠH var redzēt atšķirību starp viena ražotāja krāsvielām. Krāsvielu izpētē pārbaudīja arī matricas, tas ir papīra ietekmi uz analīzes rezultātiem – tinte tika noņemta no papīra ar šļirci palīdzību, ekstatējot ar 2% formamīfu metanolā. Noskaidrots, ka papīrs nesatur traucējošus komponentus [18].

Hromatogrāfiskos apstākļus veido kolonnas izmēri, nekustīgās fāzes daba, kustīgās fāzes sastāvs un plūsmas ātrums, parauga lielums un kolonnas termostata temperatūra. AEŠH iekārtas ārējo izskatu var apskatīt 1.7. att. [18].



1.7.att. AEŠH hromatogrāfa ārējais izskats [18]

Metode ir atzīta par daudzpusīgu, jo ļauj analizēt dažādus paraugus, ātru – vienas analīzes ilgums var būt pat tikai 1 min, atkārtojamu - validētu metodi var adaptēt jebkurā akreditētā laboratorijā [18].

Iespējamo šķīdinātāju sistēmas zīmogkrāsu analīzei ar *Spherisob* 5 μm ODS kolonnu:

1. Acetonitrils/ūdens (80:20) ar 0,005M heptāna sulfoskābi un 0,02% etiķskābi
2. Dihloretāns/etanolis/formamīds (89:10:1)
3. Acetonitrils/tetrahidrofurāns/ūdens (924:432:644) ar citronskābi (1,75 g/L) un heksāna sulfoskābi (0,75 g/L)
4. Metanols/ūdens (60:40) ar 0,005M tetra-n-butilamonija fosfātu (pH=7.2)
5. Metanols/amonija acetāta šķīdums (pH=9.7) (9:1) [18].

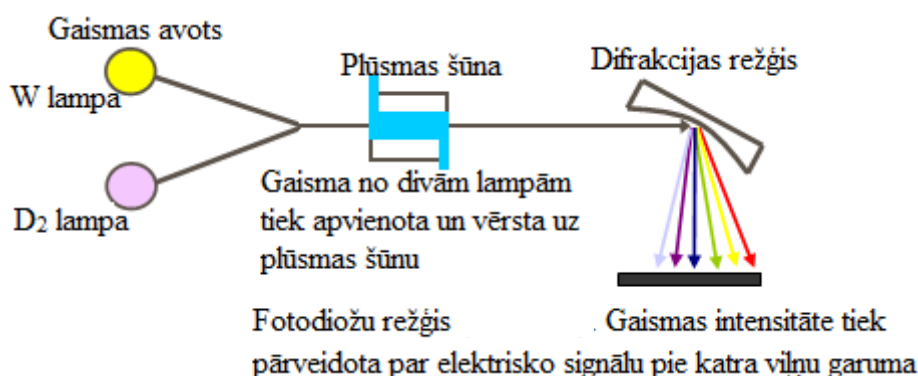
Acetonitrila izmantošana metanola vietā uzlabo atdalīšanās aktivitāti, kā arī uzlabo pamatlīniju pie gradienta eluāciju. Vislabākus rezultātus Tebbets sasniegta, izmantojot eluentu, kura sastāvs bija 30% acetonitrila un 70% ūdens ar 10 mM KClO<sub>4</sub> (pH=3.0) un divus detektorus: fotodioda (254 nm - 350 nm) un fluorescēta (550 nm). Šo detektoru jauda ļauj sasniegt labus atdalīšanās un identificēšanās rezultātus. Šādu analīzes metodi var izmantot

dokumentu autentiskuma pārbaudei. Krāsvielu sastāvam īstos dokumentos un viltotos dokumentos jābūt gan kvalitatīvi, gan kvantitatīvi atšķirīgam [18].

**UV detektors** ļauj identificēt tikai tos savienojumus, kas absorbē ultravioletos starus izvēlētajā viļņu garumā. Tāpēc tāds detektors ir selektīvs. Krāsvielu izpētes eksperimentu rezultāti parādīja, ka ar daudzviļņu detektēšanu var sasniegt labāku sadalīšanu komponentiem ar tuvām aizturēšanas laika vērtībām. Starp izvēlētajiem viļņu garumiem izvēlas vienu par pamata viļņa garumu, kura vērtība atšķiras atbilstoši krāsvielai, piemēram, dzeltenai vai zilai krāsai – 400 nm, oranžai, rozā vai sarkanai – 500 nm, violetajai – 590 nm. Tālāk tiek rēķinātas spektrālās attiecības. Piemēram, pamata viļņa garumam 500 nm rēķina  $A_{500}/A_{590}$ ,  $A_{500}/A_{550}$  u.c. Rezultātā var veiksmīgi atdalīt un identificēt 52 krāsvielu veidus, izmantojot daudzviļņu detektēšanu un spektrālās attiecības, pat ja aiztures laiki praktiski sakrīt. Katras tintes hromatogrammu iesaka analizēt pie viļņu garumiem no 200 līdz 800 nm, identificēt smailes pēc UV-spektriem. Pētnieki secināja, ka optimālai atdalīšanai jāizmanto šādi apstākļi: kolonna *Spherisob* 5 $\mu$ m ODS, kustīgā fāze acetoniitrils/ūdens (80:20 pēc tilpuma) ar 0,005M heptānsulfoskābi ar pH=4.7, plūsma – 1mL/min, viļņu garums – no redzamās gaismas līdz UV spektram [18].

**Fluoriscences detektoru** jutība ir 1000 reižu augstāka nekā UV detektoriem. Savienojumus, kuri paši fluorescē, vai kurus var pārvērst fluorescējošos atvasinājumus, iespējams noteikt ar šiem ļoti jutīgajiem un specifiskajiem detektoriem [18].

**PDA (Photodiode Array detector) detektors.** Strādājot ar tādu detektoru, var izvēlēties viļņa garumu atkarībā no nosakāmo savienojumu dabas. Traucējošās joslas iespējams izslēgt. Pareizi izvēloties detektēšanas apstākļus, bieži vien iespējams veikt kvantitatīvu analīzi joslām, kuras ir slikti atdalītas no citām. PDA detektors ļauj mainīt detektēšanas viļņa garumu analīzes laikā [18]. 1.8. attēlā var redzēt iekārtas optisko sistēmu.



1.8.att. PDA optiskās sistēmas ilustrācija [19]

Spektri tiek uzņemti ar sekundes intervāla atdalīšanu ar AEŠH metodi ar nepārtrauktu skalošanu. Ja mērījumus veic pie noteikta viļņa garuma, sastāvdaļas tiek identificētas tikai pēc izdalīšanās laikiem. Tādējādi, nelielas novirzes no izdalīšanās laika var padarīt sastāvdaļu identificēšanu apgrūtinātu. Tādā gadījumā var izmantot DAD, lai noteiktu sastāvdaļas, salīdzinot spektrus [15].

*DAD detektori* atšķiras no ultravioletās gaismas – redzamās gaismas (UV-RG) detektoriem ar gaismu, kas nāk no lampām un tiek atstarota tieši uz plūsmas šūnām. Gaisma, kas iet caur plūsmas šūnu ir izkliedēta ar difrakcijas režģa palīdzību. Izkliedētas gaismas daudzums tiek rēķināts katram viļņa garumam fotodiožu režģī [15].

Salīdzinājumā ar UV-RG detektoru, *DAD* ir daži trūkumi: tam piemīt liels troksnis, jo gaismas daudzums ir neliels; *DAD* detektori ir jutīgi pret dažādām izmaiņām, piemēram, lampu svārstībām [15].

Lielākajā daļā pašreizējo UV detektoru izmanto deitērija lampu kā gaismas avotu, kas ļauj mainīt viļņa garumus. Parasti sastāvdaļas tiek noteiktas pie dažādiem viļņu garumiem - katrs komponents pie tā viļņa garuma, pie kura novēro maksimālo absorbciju, jo mērījumiem nepieciešama augsta jutība. Līdzšinējā pieredze zīmogrāsu izpētē ļauj identificēt violetās, sarkanās, zilās un zaļās krāsvielas [15; 20].

Pētījumos minēts, ka krāsvielu analizēšanā pastāv divas problēmas: nepietiekama jutība un daudzviļņu detektēšanas izmantošanas nepieciešamība [21].

## 1.5.2. Masspektrometrija

Masspektrometrija ir analīzes metode, kas identificē savienojumus, pamatojoties uz parauga atomu sastāvu, tā mēra masas un lādiņa attiecību analizējamā savienojumā. Metode ļauj analizēt nezināmos paraugus, jo nepieprasa detalizētas priekšzināšanas par paraugu. Masspektrometrija ļauj ne tikai veikt kvantitatīvu un kvalitatīvu pētāmo objektu analīzi, bet arī noskaidrot to uzbūvi, nosakot masas fragmentu joniem, kas veidojas jonizācijas gaitā un jonu atdalīšanas procesā. Analīzes tehnika balstās uz fluorescentu vai radioaktīvu iedarbību, kas dod sekojošu priekšrocību – netiek veiktas nekādas funkcionālās izmaiņas molekulu pētīšanā [22]. Darbības princips balstās uz to, ka noteikta enerģijas forma tiek pārnesta uz analizējamās vielas molekulām, tās jonizējot, skat. 1.1 vienādojumu:



Klasiskajās elektronu jonizācijas metodēs daži no vielas molekulārajiem joniem sadalās daudzos fragmentjonos, kuri kopā ar atlikušajiem molekulārajiem joniem izveido masas spektru. Katra savienojuma masas spektrs ir unikāls [22].

Praksē pielieto vairākas jonizācijas metodes:

1. Jonizācija ar elektronu triecienu – „maiga” jonizācijas tehnika, kas nodrošina jonu pārnesei no šķidrās uz gāzes fāzi. Izmanto lielu, negaistošu molekulu jonizācijai. Enerģiju, kas nepieciešama jonizācijai un fragmentācijai, analizējamās vielas saņem ar elektronu triecienu, kuru enerģija ir 70 eV un kurus emitē sakarsēts kvēldiegs [22].

2. Ķīmiskā jonizācija līdzīgi jonizācijai ar elektronu triecienu ir „maiga” metode, ietver elektronu un protonu pārnesei starp reaģentiem. Reaģenti ir neitrāla analīta un jonu no reaģenta gāzes maisījums. Analīta protonēšana balstās uz CH<sub>4</sub> gāzes molekulas jonizāciju pie spiediena 1 Torr. Ļauj sasniegt augstu jutību un analizēt nešķīstošus paraugus. Savukārt jāņem vērā, ka analizējamam paraugam jābūt gaistošam un termiski stabilam [22].

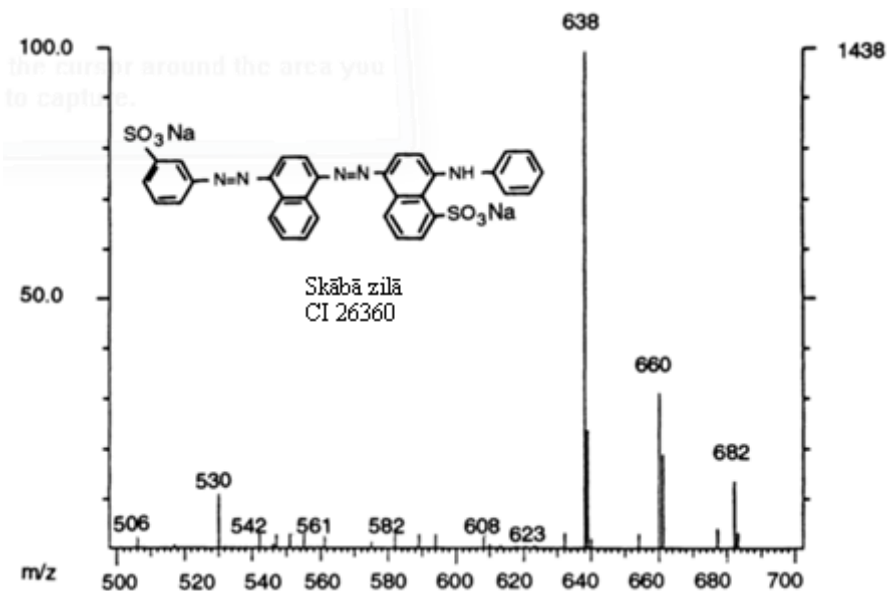
3. Desorbcijas ķīmiskā jonizācija – ķīmiskās jonizācijas paveids, kurā analīts tiek ievietots kvēldiegā, kas strauji uzkarst ķīmiskās jonizācijas plazmā. Nav nepieciešama sarežģīta aparatūra, metode ir ātra [22].

4. Negatīvo jonu ķīmiskā jonizācija ir efektīva, jutīga un selektīva metode savienojumiem, kas ražo negatīvi lādētus jonus [22].

5. Selektīvā jonizācija. Jonizācijas pamatā ir jonu-molekulārās reakcijas. Kā reakcijas joni var tikt izmantoti inerto gāzu maisījumi [22].

6. Atmosfēras spiediena jonizācijā šķīdums, kas satur analītu, tiek izsmidzināts atmosfēras spiedienā uz jonu avota masspektrometrijas vakuumu. Metode labi piemērota plūsmas injekcijai šķidrums hromatogrāfijas/masspektrometrijas (ŠH/MS) tehnikai [22].

7. Elektroizsmidzināšanas jonizācija. Parauga šķīdums tiek izsmidzināts caur augstu potenciālu starpību (daži kilovolti). Siltuma enerģija un gāzes plūsma tiek izmantota, lai izšķīdinātu šķīduma paraugā esošus jonus. Elektroizsmidzināšanas jonizācijas procesā veidojas lādēti joni ar lādiņa numuru, kurš palielinās, palielinoties molmasai. Metode piemērota lādētiem, polāriem un vienkāršiem savienojumiem, savietojama ar MS/MS. Pieprasa diezgan sarežģītu tehnisku aprīkojumu [22; 23]. Elektroizsmidzināšanas jonizācijas tehniku savos pētījumos par sintētisko krāsvielu ķīmiju izmantojis Peters A.T. un Freeman H.S., viņu iegūto skābās zilās krāsvielas masas spektru var apskatīt 1.9. att.

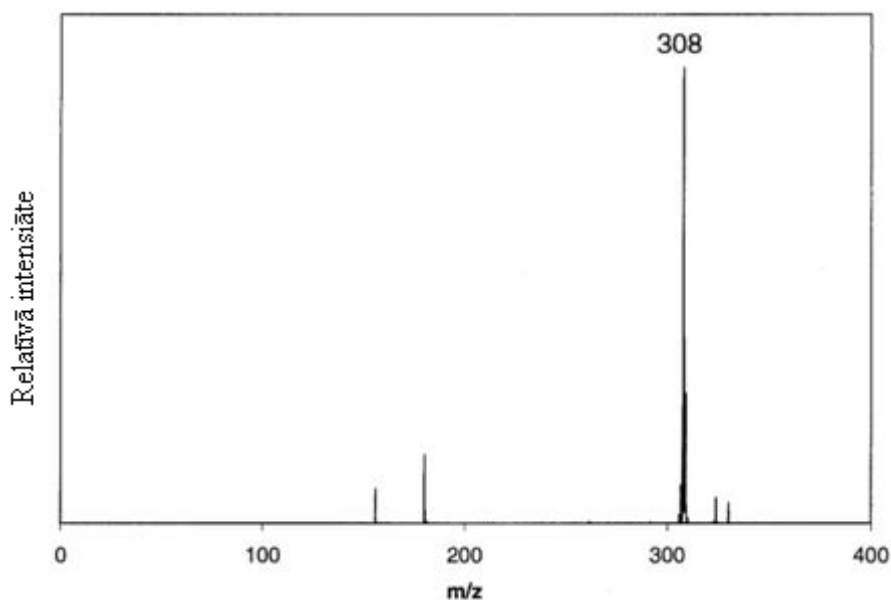


1.9.att. Pozitīvu jonu skābās zilās krāsvielas masas spektrs, izmantojot elektroizsmidzināšanas jonizāciju [23]

8. Ķīmiskā jonizācija atmosfēras spiedienā (APCI) - ļoti efektīva gāzes fāzes jonizācija, kas ļauj analizēt mazpolārus savienojumus. Ideāla ar ŠH/MS, labi savietojama ar MS/MS [23].

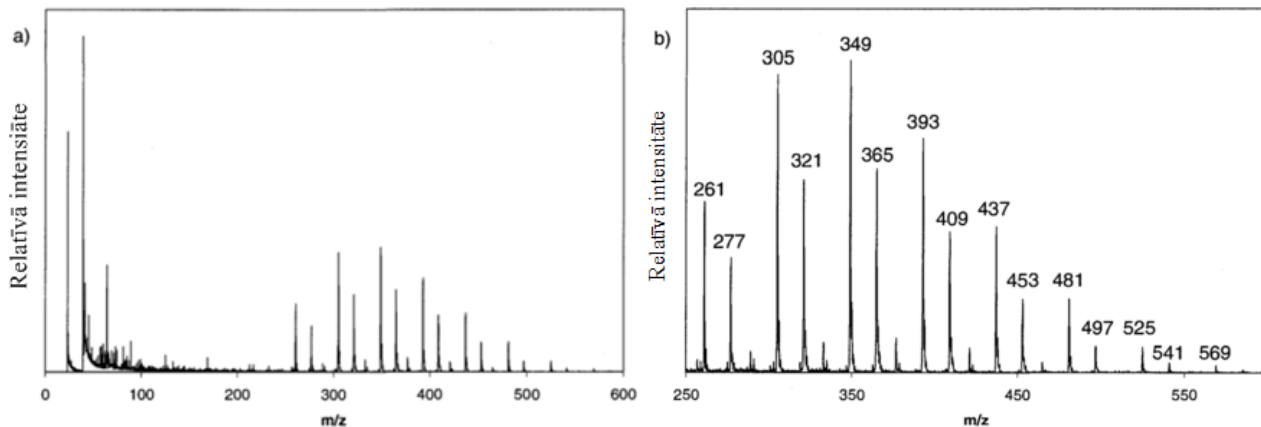
9. Matricas veicinātā lāzera desorbcija/jonizācija (MALDI) balstās uz matricas savienojuma lāzera enerģijas absorbciju. Metode kļuva ļoti populāra noteikšanas ātruma dēļ savienojumiem ar lielu molekulāru masu. Analīts tiek izšķīdināts šķīdumā, kas pārākumā satur matricu, parasti skābi, kas ir hromofora un absorbē lāzera enerģiju, rezultātā notiek analīta jonizācija un iztvaikošana [23].

Apstrādes rezultātā ar UV gaismu, rodas demetilētu savienojumu virkne, tai skaitā mono- līdz penta- demetilvioletās 10B atvasinājumi. Starp skābekļa savienojumiem ir daži N-oksīdi, kas tika identificēti pirmo reizi kā metilvioletās 10B sadalīšanas produkti, daži N-imido oksīdi un hidroksilamīna atvasinājumi. Veicot zīmogkrāsas izpēti ar masspektrometrijas metodi ir konstatētas vairāk nekā 30 metilvioletās krāsvielas produktu smailes. Jo vairāk ir demetilēta metilvioletā krāsviela, jo īsāku viļņa garumu tā absorbē, vai arī redzamo gaismu neabsorbē vispār. 1.10. att. var redzēt ar MALDI metodi iegūtu pigmenta sarkanās 3 krāsvielas masas spektru, ko ieguva Jamie D.Dunn un publicēja tēzē par krāsvielu identifikāciju [24; 25; 26].



**1.10.att. Pigmenta Sarkanās 3 krāsvielas masas spektrs, iegūts ar lāzera desorbcijas masspektrometrijas metodi [24]**

Jamie D.Dunn savā darbā iesaka pēc pilna masas spektra iegūšanas apskatīt to paplašinātā m/z apgabalā. Uzskatāms piemērs dots 1.11. att., kur redzams polietilēna glikola lāzera desorbcijas masas spektrs.



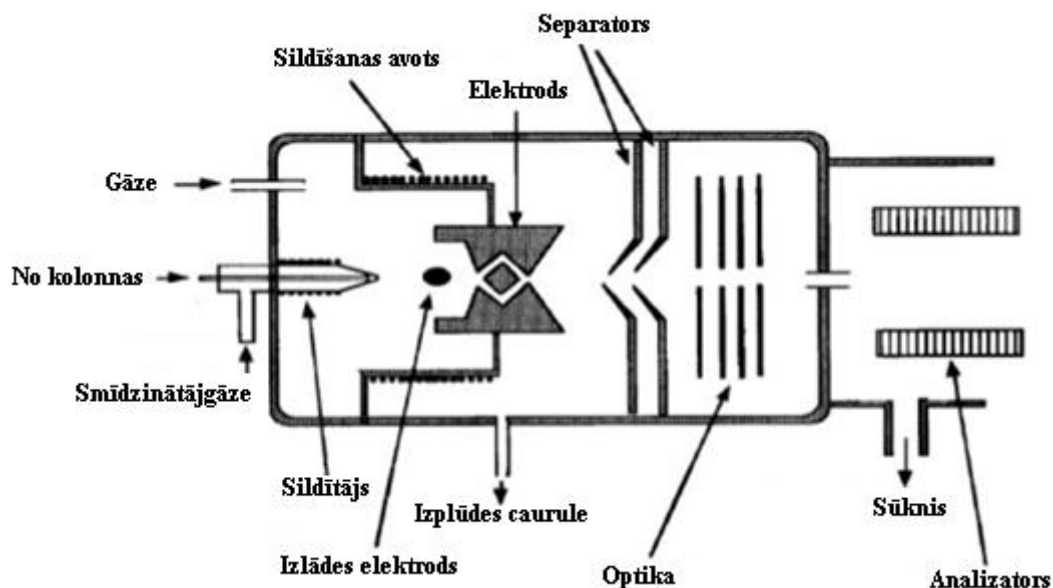
**1.11.att. Polietilēna glikola lāzera desorbcijas masas spektrs a) pilns m/z spektrs (0-600) un b) paplašināts m/z apgabals (250-600) [24]**

### 1.5.3. Šķidrumu hromatogrāfija – masspektrometrija

ŠH metode atdala vielas, bet nesniedz papildu inoformāciju par ķīmiskās vielas sastāvu. Tīrības noteikšanai un plašākas informācijas iegūšanai sāka lietot masspektrometra detektoru [27].

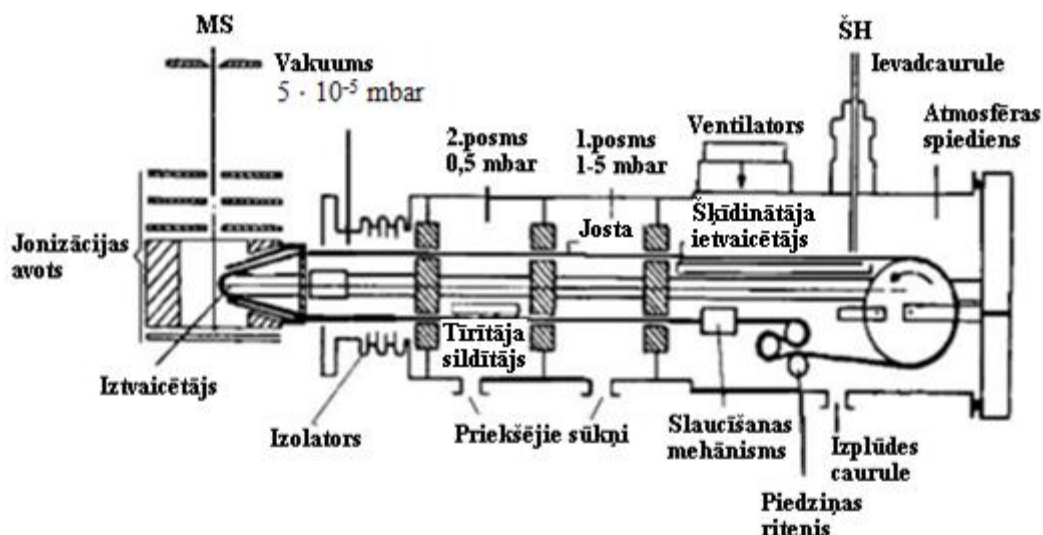
ŠH-MS ir augsti efektīvā šķidruma hromatogrāfija ar masspektrometrijas detektoru, kas ļauj iegūt spektru ar ļoti augstu izšķiršanu, nodalot visus jonus, kuriem ir dažādas masas. Ar ŠH-MS metodes palīdzību iespējams sasniegt precīzu vielu un piemaisījumu detektēšanu. ŠH-MS metodi izmanto termiski nestabilu un gaistošu savienojumu noteikšanai [28; 31].

Vienkāršākais veids, kā ieviest eluentu masspektrometrā ir sadalīt plūsmu. Ķīmiskā jonizācija ir vispiemērotākā šajā tehnikā, jo pie ķīmiskās jonizācijas spiediena apstākļiem, šķīdinātājs sasniedz ātrumu aptuveni 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Tas atļauj 10-20  $\mu\text{L}/\text{min}$  (1-2%) eluēšanu no AEŠH uz jonu avotu [32]. Schematisku attēlojumu var apskatīt 1.12. att.



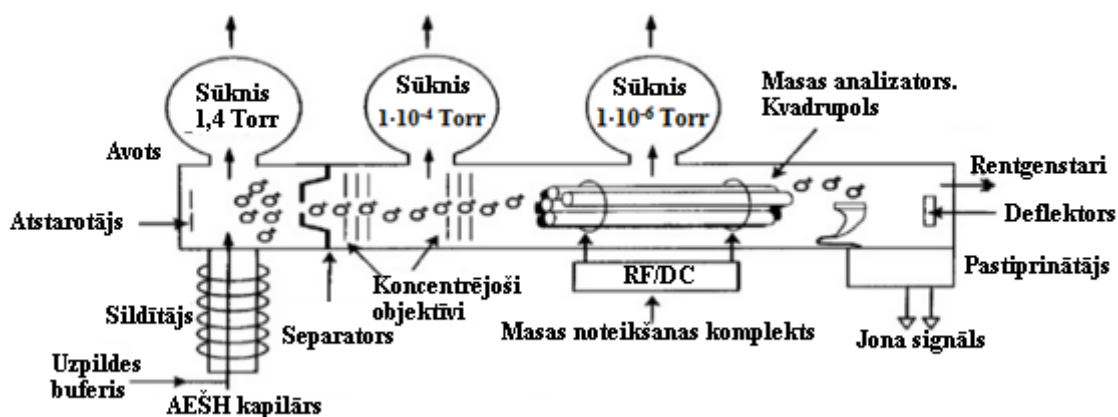
1.12.att. Ķīmiskās jonizācijas atmosfēras spiedienā (APCI) saskarne (interface) [32]

Joslas saskarne (*belt interface*) sastāv no papildu vakuuma kameras, kur notiek nepārtraukta eluāta padeve, šķīdinātāja iztvaikošana un izšķīdušās vielas iztvaikošana. Tāda saskarne ļauj nodot līdz pat 30-40% no izšķīdušās vielas no AEŠH uz jonu avotu. Atlikušais šķīdinātājs palīdz uzturēt vakuumu. Beigās paraugs tiek nogādāts uz jonu avotu, kur tas iztvaiko [32]. Skat. 1.13. att.



1.13.att. Kustīgās joslas saskarne (*moving belt interface*) [32]

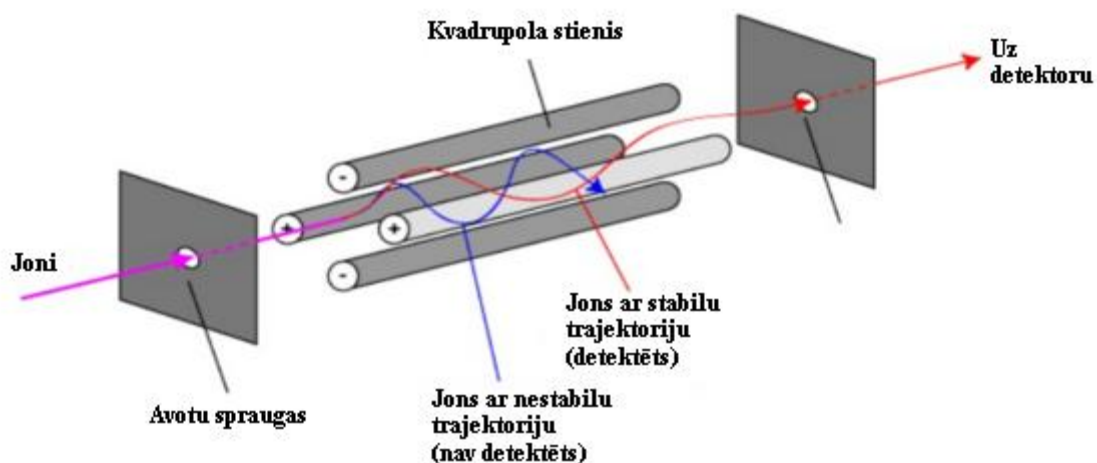
Termoaerosola iegūšana. Eluents no kolonnas tiek izvaicots un tvaika porcija tiek nodota uz masspektrometru un pārējais tvaiks tiek sūknēts uz atkritumiem. Rezultātā tiek veidota superjonu tvaika strūkļa, kas satur daļiņu miglu un šķīdinātāja pilienus. Izvaikošana norisinās ŠH bufera elektrolīta klātbūtnē, pilieni tiek uzlādēti. Beigās tie nonāk jonizācijas kamerā [32]. Skat. 1.14. att.



1.14.att. Termoaerosola ŠH/MS sistēma [32]

Masas analizatori novirza jonus pa izliektām caurulēm magnētiskajā laukā, pamatojoties uz kinētisku enerģiju, noteiktu pēc masas, lādiņa un ātruma. Magnētiskais lauks tiek skenēts, lai nomērītu atšķirīgus jonus. Izšķir sekojošus masas analizatorus – kvadrupols, jonu slazds, nolidojuma laika (*time of flight*), Furjē jonu ciklotrona rezonanse [32].

Kvadrupols ir lielisks risinājums augstas jutības sasniegšanai (identificēšana līdz 1000 vienībām). Masas analizators sastāv no četriem stieņiem, kas izvietoti paralēli. Šeit līdzstrāva un radiofrekvence rada svārstīgu elektrostātisku lauku starp stieņiem. Pamatojoties uz to var noteikt  $m/z$ . Joni pārvietojas pa kvadrupola asi ar korķviļņa trajektoriju kā parādīts 1.15. att. [32].



1.15.att. Jonu detektēšana kvadrupolā [32]

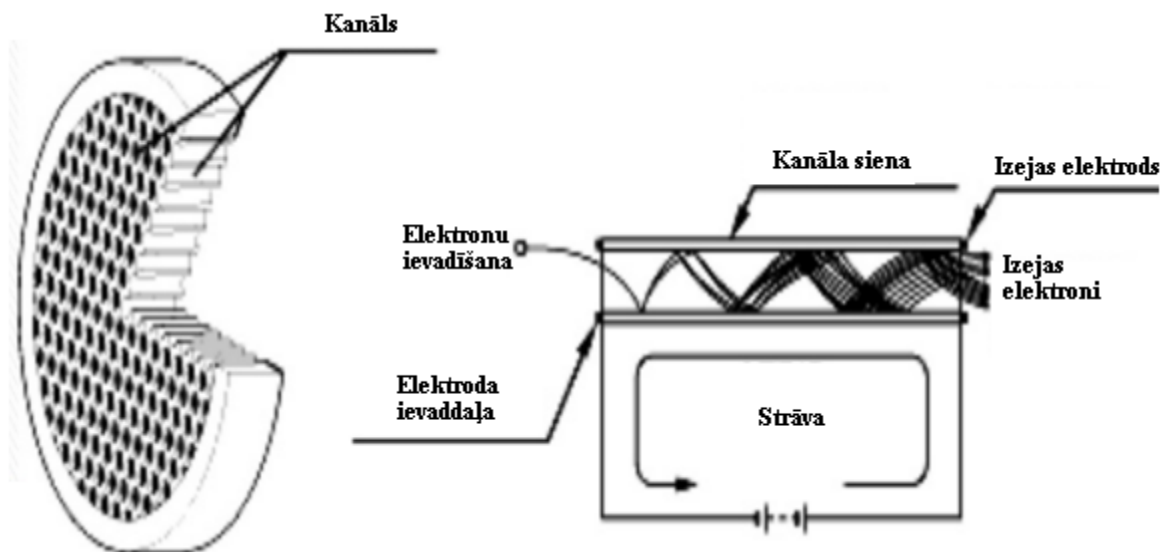
Nolidojuma laika analizatora pamatā ir vienkārša ideja – divu jonu ātrumi tiek veidoti ar vienveidīgu elektromagnētisku lauku pieliktu visiem joniem vienlaicīgi, izraisot to paātrinājumu pa nolidojuma cauruli. Vieglāki joni lido ātrāk un sasniedz detektoru pirmie, pēc tāda principa tiek detektēta jonu  $m/z$  attiecība [32].

Jonu slazda masas analizatori darbojas pēc līdzīga principa, sastāv no gredzenveida elektroda un diviem uzgaļiem, kas veido kameru. Maiņstrāvu un līdzstrāvu līdz ar radioviļņu potenciālu pielieto starp gredzenveida elektrodiem. Joni, nokļūstot kamerā, tiek iesprostoti ar elektromagnētiskā lauka palīdzību un joni svārstās koncentriskās trajektorijās. Procesu dēvē par rezonanses izsviedi [32].

Furjē jonu ciklotrona rezonanses masas analizatorā jonus ievadot, tie tiek iesprostoti cirkulārās labi definētās orbītās ar elektrisko un magnētisko lauku. Tie tiek ierosināti ar radiofrekvenci un rada strāvu. Šī strāva tiek pārveidota orbitālā frekvencē. Kustības leņķisku frekvenci sauc par ciklotrona frekvenci [32].

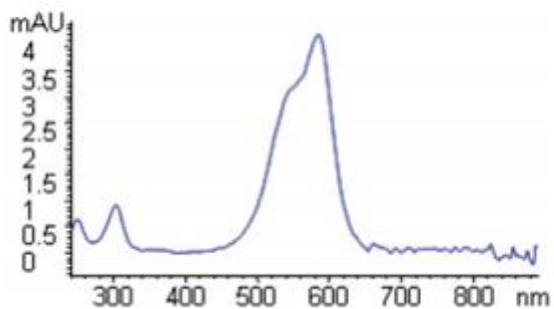
Detektori ŠH/MS mēdz būt fotoplates, Faradeja kolektori, elektronu pavairotājs, kanāla elektronu pavairotājs, mirgojoši detektori [32].

Fotoplatēm piemīt augstāka izšķirtspēja un lielāks ātrums nekā elektroierīcēm, t.i. tās var atklāt jebkuras masas jonus un nodrošināt apgrieztais ģeometrijas analizatoru. Skat. 1.16. att. [32].

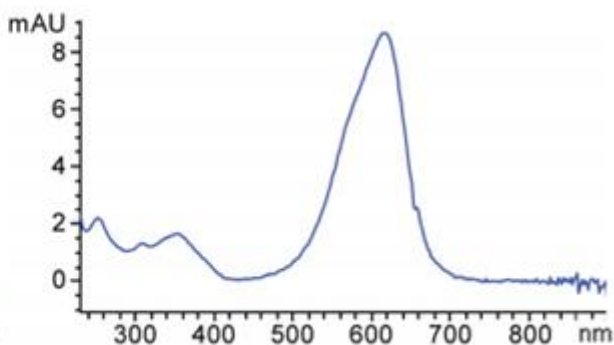


1.16.att. Fotoplates shematisks attēlojums [32]

Agilent oficiālā dīlera pētījuma rezultātā ar ŠH-MS sistēmu iegūti dažu krāsvielu spektri (skat. 1.17. un 1.18. att.), izmantojot UV detektoru un Agilent ZORBAX SB-Aq kolonnu ar parametriem 30 mm x 2,1 mm, 1,8  $\mu\text{m}$ , kā kustīgo fāzi izmantojot buferu A (amonija buferšķīdums ar pH 4.0) un buferu B (100% acetonitrils) [33].



1.17.att. Metilvioletās 2B krāsvielas spektrs.  $\lambda_{\text{max}}$ : 580 nm [33]



1.18.att. Bāziskās zilās B krāsvielas spektrs.  $\lambda_{\text{max}}$ : 616 nm [33]

## 1.6. Dokumentu novecināšana

Papīra novecošanās ir neatgriezeniskas materiāla īpašību izmaiņas. Eksistē daudzi faktori, kas paātrina vai palēnina šo dabisko procesu. Turklāt degradāciju izraisa dažādi faktori:

1. Fotoķīmiska ietekme. Par nozīmīgu rādītāju uzskata gaismas izturību, tas ir izturību pret dažāda veida fotoķīmiskām reakcijām, ko mēdz izraisīt tiešie saules stari, gaisma caur

logu, kā arī gaisma, kas atstarojas no baltām sienām un griestiem. Intensīva gaismas iedarbība var pilnīgi atkrāsot krāsainas bildes 50-200 stundu laikā. Papīra aizsargāšanu panāk ražošanas gaitā ievadot pildvielas, kas ierobežo gaismas staru piekļuvi papīra šķiedrām. Taču neatkarīgi no tā ar laiku papīrs noveco [35].

2. Temperatūras ietekme. Optimāla dokumentu uzglabāšanas temperatūra ir 16-18°C. Papīram ir sarežģīts sastāvs, tāpēc paaugstināta temperatūra aktivizē novecošanas ķīmiskas reakcijas. Temperatūras paaugstināšana par 10°C saīsina dokumenta kalpošanas laiku divas reizes. Nepārtaukta silta gaisa cirkulācija pasliktina dokumenta kvalitāti [35].

3. Apkārtējo faktoru ietekme - gaisa mitrums, ieteicamais ir 30-60%. Paaugstināts gaisa mitrums izraisa papīra deformāciju un sēņu pēlējumu, savukārt pazemināts gaisa mitrums – dokumentu trauslumu [35].

4. Bioloģiski kaitēkļi, piemēram, sēnes, kukaiņi, kā arī vides ekoloģija (gaisa piesārņojums, atmosfēras skābums, automobiļu izmeši) [35].

Papīra novecošanās ir sarežģīts process. Visi papīrā ietilpstošie komponenti ārējo faktoru iedarbībā var mainīties. Piemēram, lignīns, kā jau iepriekš minēts, viegli oksidējas gaismas, mitruma un gaisa iedarbībā; pildvielas, krāsvielas un balinātāji ar laiku zaudē savas īpašības, kas padara papīru nestabilu, reaģētspējīgu fizikāli-ķīmiskās reakcijās. Oksidējas arī papīra pamatkomponents – celuloze, kā rezultātā papīram zūd mehāniska izturība [35].

Patiesos datus par papīra sastāva izmaiņām iegūst pētījuma rezultātā, papīru ilgi glabājot normālos (dabiskos) apstākļos. Taču tas pieprasa pārāk daudz laika – gadus un pat gadsimtus. Tāpēc mūsdienu papīra izturības novērtēšanai izmanto mākslīgās (paātrinātās) novecošanas metodes, kas balstītas uz ārējo faktoru, piemēram, gaisa, siltuma un saules gaismas intensīvu iedarbību. Minētas dažas mākslīgās novecināšanas metodes:

1. UV degradācija, jeb „krāsns novecošanas metode” ir apstarošana ar ultravioleto gaismu, tiešo saules staru iedarbībā [35];

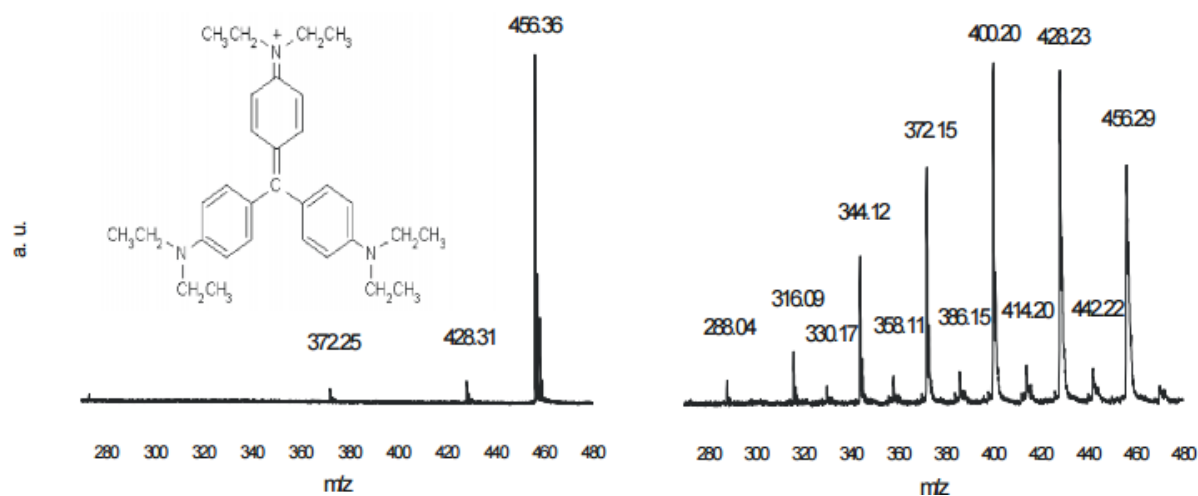
2. Termiska apstrāde pie paaugstināta mitruma. Spēcīga noārdīšanas spēja piemīt neredzamās spektra daļas stariem, it īpaši ultravioletiem ( $\lambda = 200-400$  nm). Tādu staru iedarbībā papīrs dzeltē [35].

Augu šķiedras papīra novecošanos paātrina paaugstināta skābekļa koncentrācija gaisā, it īpaši palielinoties mitrumam. Papīra kvalitāte pazeminās, uz to nokļūstot tiešiem saules stariem, kas oksidēšanas procesā kalpo par katalizatoru. Bez iepriekš minētiem faktoriem papīra kvalitāti negatīvi ietekmē paaugstināta temperatūra. Tās iedarbībā papīrs kļūst mazāk izturīgs [35].

## 1.7. Izmaiņas zīmogkrāsu ķīmiskajā sastāvā

Zīmogkrāsu izmaiņas laikā ietekmē: apstākļi, kuros tika glabāts dokuments ar zīmoga nospiedumu (gaisa mitrums, gaisa temperatūra, gaismas intensitāte), matrica (papīra kvalitāte). Mākslīgā novecošanās notiek ātri un intensīvi gaismas iedarbībā, mazāk intensīvi UV gaismas iedarbībā un ļoti lēni tā notiek, sildot krāsni [29; 36].

Tipiska degradācija novērojama joslu intensitātes samazināšanās, kas raksturojama ar metilgrupas zaudēšanu, skat. 1.19. att.



1.19.att. Violetās zīmogkrāsas MALDI-MS spektrs, kas uzņemts uzreiz (pa kreisi) un pēc 6 stundu gaismas iedarbības (pa labi) [36]

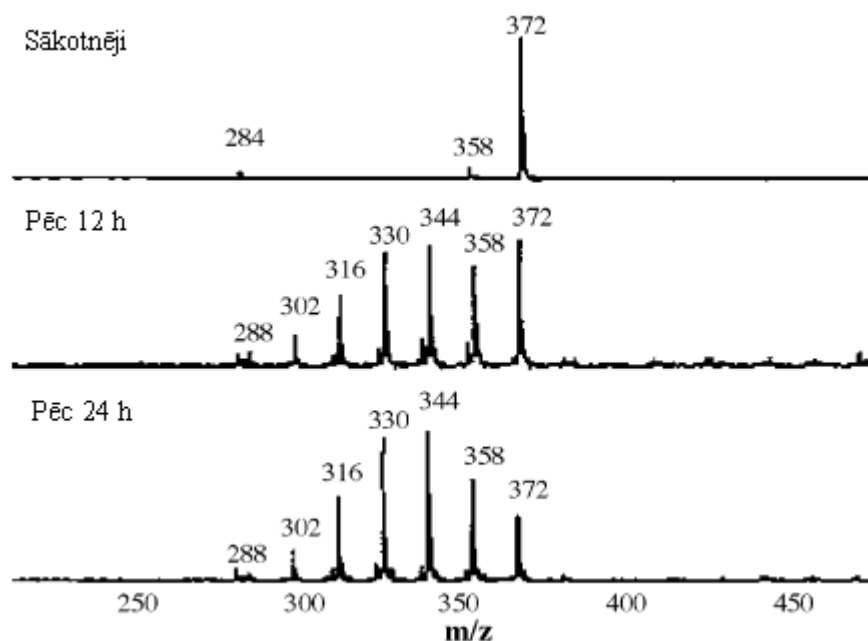
Līdzīgu eksperimentu veica *Biao Li* Kriminālistikas un Izmeklēšanas zinātnes projekta ietvaros, kur pārbaudīja UV gaismas ietekmi uz metilvioleto 2B krāsvielu 24 stundu laikā [16;36]. Metilvioletās 2B krāsvielas fotodegradācijas produkti pieejami 1.2. tabulā.

1.2. tabula

Metilvioletās 2B krāsvielas fotodegradācijas produkti [36]

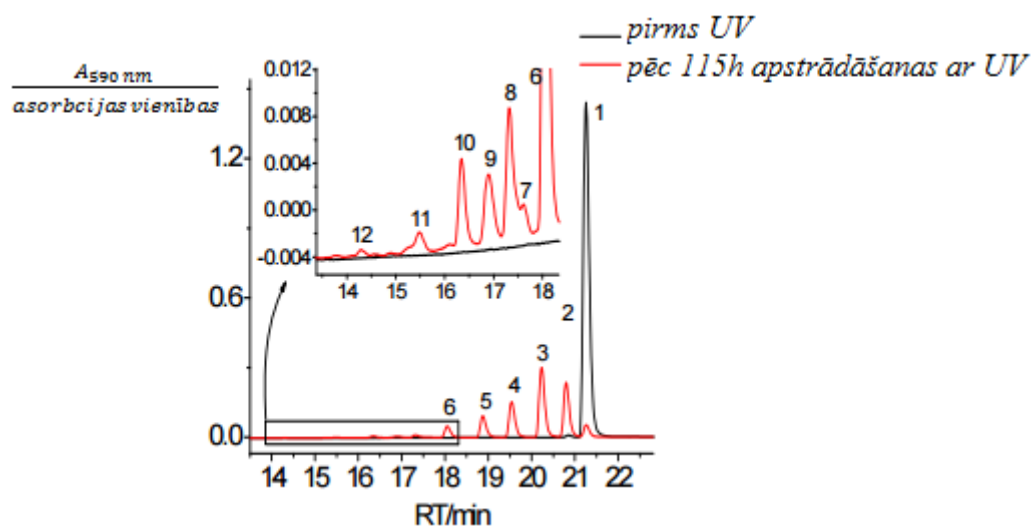
m/z	Struktūra
372	C*(Me) <sub>6</sub>
358	C*(Me) <sub>5</sub> H <sub>1</sub>
344	C*(Me) <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
330	C*(Me) <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
316	C*(Me) <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
302	C*(Me) <sub>1</sub> H <sub>5</sub>
288	C*H <sub>6</sub>

Eksperimenta gaitā pierādīja, ka, iedarbojoties ar UV gaismas stariem, savienojums zaudē metilgrupas. Metilvioletās krāsvielas masas spektri, kas iegūti 24 h pētījuma ietvaros ir pieejami 1.20. att. [36].



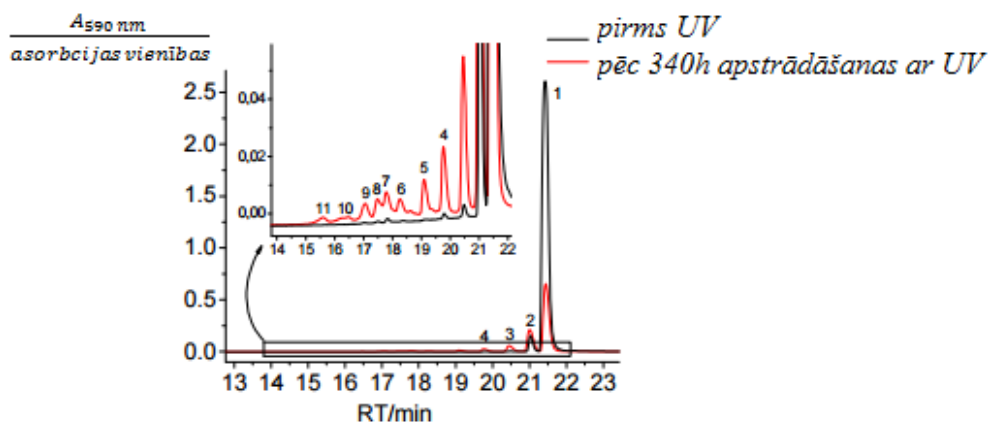
**1.20.att. Metilvioletās krāsvielas masas spektrs. Paātrinātās novecināšanas rezultāti UV iedarbībā [36]**

Sākotnējā spektrā var redzēt divus mazus signālus, kas atbilst krāsvielas demetilētajām formām. Pēc 12 stundu iedarbības parādās jau 7 tādi signāli. Var uzskatīt, ka krāsviela ir demetilēta. Salīdzinot izmaiņas pēc 12 stundām un pēc 24 stundām, jāatzīst, ka atšķirība nav liela, to var skaidrot ar faktu, ka zaudējot divas, trīs, vai vairākas metilgrupas, savienojums kļūst stabilāks un pretojas turpmākam demetilēšanas procesam. Eksperimentu turpināja, apstrādājot dokumentus ar UV gaismu vēl ilgāk – 115 h [36]. Ieguva hromatogrammu, kuru var apskatīt 1.21. attēlā.



1.21. att. Metilvioletās 10B krāsvielas ūdens šķīdumā hromatogrammas pirms un pēc 115 h apstrādes ar UV gaismu [36]

Pēc apstārošanas novēroja metilvioletās krāsvielas koncentrācijas samazināšanos un vismaz 11 degradācijas produktus – mono-, bis-, tri-, tetrademetilētu metilvioleto 10B krāsvielu. Savukārt, metilvioletās krāsvielas hromatogrammās pirms un pēc 340 stundām apstārošanas, ekstrakcijas gadījumā vērojama būtiska metilvioletās 10B krāsvielas koncentrācijas samazināšanās un intensitātes palielināšanās, kas norāda uz to, ka veidojas noārdīšanas produkti [36]. Skatīt attēlu 1.22.



1.22. att. Metilvioletās 10B krāsvielas, ekstrahētas no papīra hromatogrammas pirms un pēc 340 h apstrādes ar UV gaismu [36]

No 1.21. un 1.22. attēla var redzēt, ka demetilēšana izraisa aiztures laika samazināšanos, jo pieaug polaritāte (veidojas polāras molekulas). Pārbaudīts, ka vienādos degradācijas apstākļos metilvioletās 10B degradācijas produkti šķīdumā ir tādi paši kā uz papīra.

Fotoinducētās degradācijas pētījuma rezultāti cietā fāzē ar AEŠH metodi, izmantojot PDA detektoru, šķīduma hromatogrāfijas – masspektrometrijas (ŠH-MS) sniedz sekojošus datus: apstarošana ar UV gaismu metilvioleto 10B krāsvielu nomainīja no violetās krāsas uz sarkanu. Ar AEŠH un ŠH-MS iespējams noteikt degradācijas produktus. Tika novērota sērija ar demetilētiem produktiem, no metilvioletās 10B krāsvielas līdz pat pararozanilīnam (pilnīgi demetilēta metilvioletā 10B) [37].

1.3. tabulā apkopoti dati par identificētiem spektriem [37].

1.3. tabula

**Dati par krāsvielu degradācijas produktiem [37].**

Smailes Nr.	RT/min	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	Pozitīvs attiecinājums	Varbūtējs attiecinājums
1	21,26	588	Metilvioletā 10B	
2	20,79	582	Monodemetilēta metilvioletā 10B	
3	20,23	573	Bidemetilēta metilvioletā 10B	
4	19,54	570	Tridemetilēta metilvioletā 10B	
5	18,87	572	Tetrademetilēta metilvioletā 10B	
6	18,05	562	divu spektru pārklājums	
7	17,61	620		Pentademetilētā metilvioletā 10B
8	17,32	-		
9	16,89	597		Briljantzaļajai līdzīgs savienojums vai metilvioletās 10B N-oksīda atvasinājums
10	16,34	554		Pararozanilīnam līdzīgs savienojums
11	15,48	579		Briljantzaļajai līdzīgs savienojums vai metilvioletās 10B N-oksīda atvasinājums
12	14,29	543	Pararozanilīns	

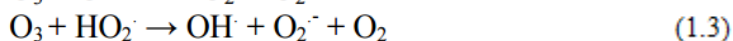
Tiesa, monodemetilēta metilvioletā 10B ir pentademetilēts pararozanilīns, bidedemetilēta metilvioletā ir tetrademetilēts pararozanilīns, tridemetilēta metilvioletā ir trimetilēts pararozanilīns un tetrademetilēta metilvioletā 10B ir bidedemetilēts pararozanilīns [38].

Par piemēru sārmaino krāsvielu sonokīmiskai degradācijai var minēt metilvioleto krāsvielu ūdens šķīdumos. Izpētīts, ka metilvioletās krāsvielas ultraskaņas noārdīšanās kinētika ir pirmās kārtas un noārdīšanās ātruma koeficients ir  $1,35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R=0,993$ ;  $n=8$ ) pie  $20 \pm 1$  °C. Konstatēts, ka palielinoties krāsvielas sākotnējai koncentrācijai degradācijas ātruma

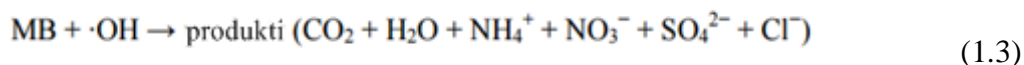
koeficients samazinās. Veikti pētījumi par temperatūras ietekmi uz ultraskaņas degradāciju un konstatēts, ka ultraskaņas degradācijas ātrums bija nemainīgs pie temperatūras 20 – 40 °C un ievērojami mainīgs, ja temperatūru papilielina līdz 80 °C. Izteiktāku degradāciju novēro skābā vidē nekā neitrālā vidē un bāziskā (pie pH>10 vismazākā degradācija) [38].

Metilēnzilās krāsvielas degradācija līdz acetāta joniem varētu būt saistīta ar inhibīciju radikāļu ķēdes reakciju, kas notiek lielākajā daļā šķīdumu [39].

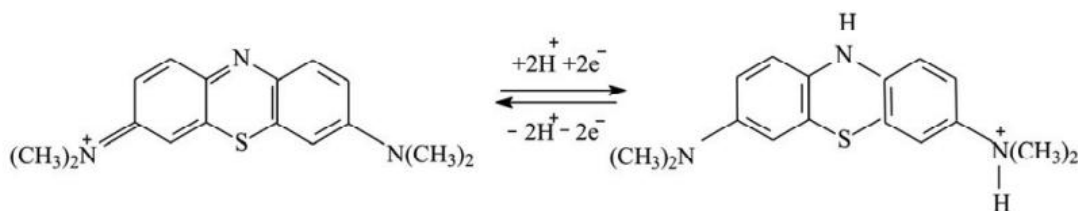
Publicētajā pētījumā secināts, ka pēc 5 minūšu apstrādes ar ozonu, metilēnzilās krāsvielas koncentrācija samazinājusies par 93%, 97% un 99% pie pH 9.7, 10.9 un 12.7 attiecīgi [40]. Ozonēšanas gaitā norit sekojoši procesi, skat. vienādojumus 1.2 un 1.3.



Var secināt, ka apstrādājot ar ozonu, metilēnzilā krāsvielas oksidējas. Organisko savienojumu (metilēnzilās krāsvielas) degradācijas rezultātā hidroksilradikāļi, kuri nāk no absorbētā ūdens vai absorbēto OH<sup>-</sup> jonu oksidēšanas, ir primāri oksidanti, un skābekļa klātbūtne var kavēt pārkombinēšanos elektronu pāriem. Pilna reakcija noved pie gala produktiem, kas ir attēloti reakcijas vienādojumā 1.3 [41]:



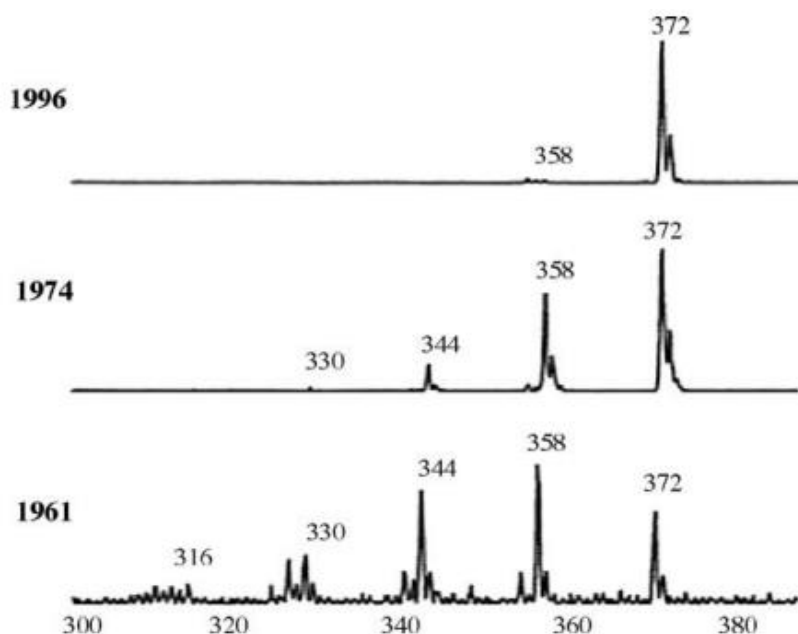
Metilēnzilās krāsvielas degradācijas norisi var apskatīt 1.23. attēlā.



1.23. att. Metilēnzilās krāsvielas degradācijas reakcijas vienādojums [42].

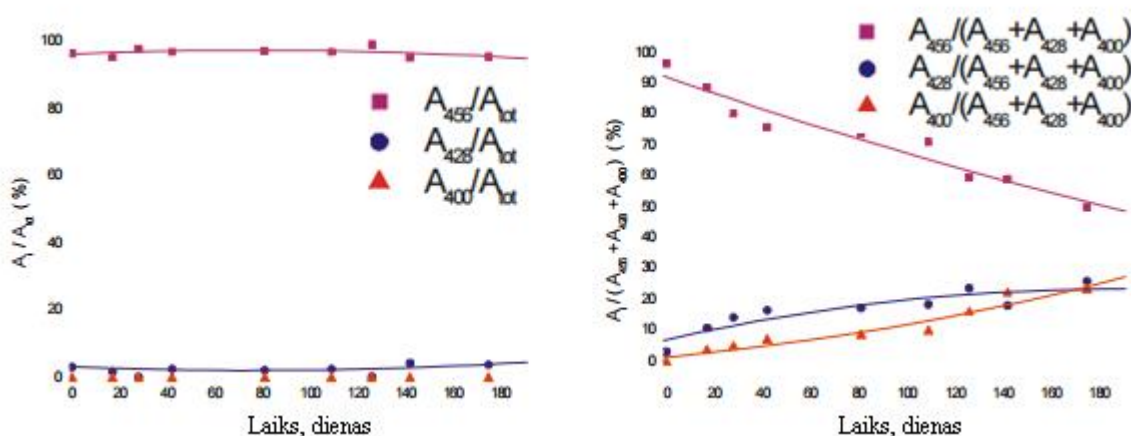
Krāsvielas izbalēšana notiek dēļ dubultās saites pārraušanas pie slāpekļa atoma [42].

Zinātniskos nolūkos pētīja arī dabīgi novecinātus - 1996., 1974. un 1961. gada dokumentus. Skat. 1.24. att.



1.24.att. Dabīgās novecināšanas pētījumi. Krāsvielu spektri no dažāda vecuma dokumentiem [36]

Līdzīgi mākslīgi novecinātiem paraugiem novēro demetilēšanas procesu. Dabīgās novecošanās rezultāti ir atšķirīgi atbilstoši glabāšanas apstākļiem. Zīmogkrāsām, kas glabātas tumšā, nenovēro izmaiņas pat pēc 175 dienām, savukārt sastāvs ievērojami mainās tām zīmogkrāsām, kas uzglabātas dienas gaismā pat tikai 14 dienas. Izmaiņas novērojamas vizuāli, arī ar neapbruņotu aci. Spektus skat. 1.25. att. [36].

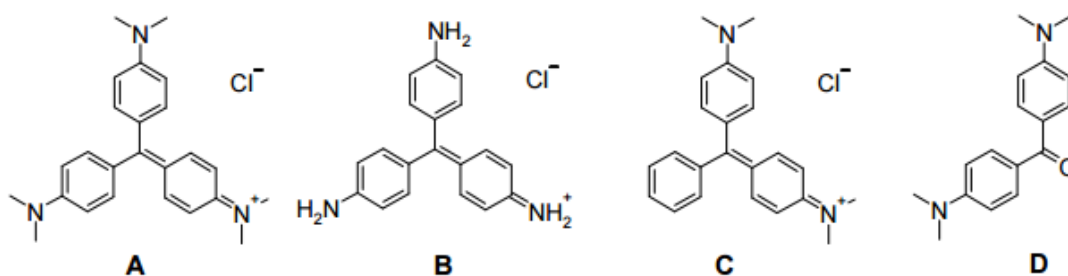


1.25.att. Dabīgā metilvioletās 2B krāsvielas degradācija, uzglabājot tumšā (pa kreisi) un dienas gaismā (pa labi) ( $M^+=456.3$  vienības,  $A_i$ : signāla laukums pie masas  $i$ ). Dažādu krāsu līnijas parāda dažādu signālu attiecību [43]

Eksperiments parāda, ka degradāciju stipri ietekmē gaismas iedarbība. Gaismas iedarbībā krāsvielas sadalās pakāpeniski, jo notiek oksidācija [43; 44]. Tika novērota būtiska atkrāsošanās metilvioletās 2B krāsvielas gadījumā redzamās gaismas iedarbībā.

Citā eksperimentā tika pierādīts, ka gaismas avota spektra diapazonam un dažādu maisījumu piedevu klātbūtnei ir nozīme krāsu maiņā. Nonāca pie secinājuma, ka krāsu maiņu ietekmē gumiarābiks. Ir nozīme arī papīra veidam, kāds tiek izmantots [37].

Metilvioletā ir sintētiska krāsviela, kuras pamatā ir triarilmetāna struktūra, jeb tā sastāv no tetra-, penta- un heksametilētā pararozanilīna. Metilvioletās krāsvielas izbalēšana un krāsas maiņa notiek salīdzinoši ātri, pēc apstrādes ar ultravioleto gaismu dažī toņi mēdz palikt brūni. No ķīmiskā viedokļa, krāsvielas degradē, zaudējot metilgrupas no aminoskābju grupām, kas ir saistītas ar fenolgredzenu, un pievienojot skābekli dažiem slāpekļa atomiem. Vairāku pētījumu ietvaros identificēja kristālvioletās krāsvielas noārdīšanās produktus [37]. Skat. 1.26. att.



1.26.att. Metilvioletās 10B krāsvielas struktūra vai heksametilpararozanilīns (A), pararozanilīns (B), briljantzaļā krāsviela (C) un Mihlera ketons (D) [37]

Metilvioletajai krāsvielai piemīt slikta gaismas izturība, it īpaši uz papīra un dabīgām šķiedrām, piemēram, kokvilnas, zīda un vilnas. Pie tam zīmogkrāsu veida maisījumi nav inerti pret gaismu, un krāsvielas-substrāta sistēma apgrūtina degradāciju gaismas ietekmē [37].

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Darbā izmantotie reaģenti un aparatūra

#### **Reaģenti:**

Krāsvielas –

Zila: *Victoria Blue B*, tīra, Acros Organics, CAS 2580-56-5;

Zila: *Methylene Blue*, tīra, Acros Organics, CAS 8004-87-3;

Violetā: *Methyl Violet B*, tīra, Acros Organics, CAS 548-62-9;

Violetā: *Methyl Violet 2B*, tīra, Acros Organics CAS 8004-87-3;

Bezeļļas zīmogkrāsas –

Melna: *Horse*

Zaļa: *Horse*;

Zila: *Office Point*, Artikul.Nr.1230000-07;

Violetā: *Рижская образцовая типография*;

Violetā: *Horse*;

Sarkanā: *Office Point*.

Šķīdinātāji –

Acetonitrils, AEŠH tīrs, ražots *Sigma-Aldrich*, >99,9, CAS: 75-05-8;

Ūdens dejonizēts;

Skudrskābe, AEŠH tīra, *Fisher Scientific*, CAS: 34-66-8.

Papīrs drukāšanai.

#### **Aparatūra un trauki:**

Analītiskie svāri *Precisa XB 220A*. Maksimālais pieļaujамais svārs 220 g, precizitāte ±0,1 mg.

Hromatogrāfs *Shimadzu LC20AD* pie parametriem:

detektors – UV/redzamās gaismas diožu matricas

kustīgās fāzes sūknis - *LC20AD*

injektors – *SIL20A*

kolonna – *Waters Symmetry C18*, 3,5 μm, 2,1x150 mm;

plūsmas ātrums – 0,4 mL/min;

termostāta temperatūra – 70 °C;

kustīgā fāze – A: dejonizēs ūdens (0,01% skudrskābe)

B: acetonitrils (0,01% skudrskābe);

noteikšanas diapazons: 200-400 nm (ultravioletā gaisma) un 400-700 nm (redzamā gaisma);

paraugu tilpums: 50 µL – 1000 µL;

injekcijas tilpums: 10 µL.

AEŠH iekārta – *Waters Alliance 2690*

Masspektrometrs – *Waters Micromass Quattro Micro API*

Masspektrometra skenēšanas diapazons – no 70 līdz 600 m/z vienībām

Kolonna – *Waters Symmetry C18*, 2.1×150 mm, 3 µm

Kolonnas temperatūra – istabas temperatūra

Kustīgā fāze – 0.01% HCOOH ūdenī (A) un 0.01% HCOOH acetonitrīlā (B)

Kustīgās fāzes plūsmas ātrums – 0.20 mL/min

Eluēšanas veids, gradienta apstākļi -

0 s – 20 % acetonitrila

10 min – 40 % acetonitrila

20 min – 100 % acetonitrila

25 min – 100 % acetonitrila

Parauga ievadīšanas tilpums – 2 µL

Elektroizsmidzināšanas jonu avota parametri:

Parauga jonizācijas režīms – EI+

Kapilāra spriegums – 3 kV

Konusa spriegums – 25 V;

Ekstraktora spriegums – 3 V

Jonu avota temperatūra – 100 °C

Desolvācijas temperatūra – 400 °C

Desolvācijas gāzes plūsmas ātrums – 400 L/St.

Kopējās jonu strāvas hromatogrammu apstrādā, izmantojot CODA algoritmu, kas ir iebūvēts MASSLYNX 4.1 programmā.

Ultraskaņas vanna *Selecta Ultrasons*;

Automātiska mikropipete *Biohit* 5-50 µL ar vienreizējas lietošanas uzgaļiem;

Automātiska mikropipete *Sartorius* 100-1000 µL ar vienreizējas lietošanas uzgaļiem;

B klases mērkolbas (25 mL, 10 mL, 5 mL), tumšā stikla pudelītes ar korķiem.

## 2.2. Paraugu sagatavošana

### 2.2.1. Nenovecināto zīmogkrāsu paraugu sagatavošana analīzei

Šķidru zīmogkrāsu paraugu sagatavošanai izmantoja 50 µL attiecīgās zīmogkrāsas, pārnesa hromatogrāfijas analīzei paredzētā tumšā stikla trauciņā, pievienoja 1 mL šķīdinātāja, kas sastāv no 20% acetonitrila un 80% ūdens (200 µL acetonitrila un 800 µL ūdens).

Sausus paraugus iepriekš nosvēra uz analītiskiem svāriem, atšķaidīja mērkolbās, lai panāktu koncentrāciju 1-2 mg/mL. Sausus paraugus atšķaidīja ar acetonitrilu. Analīzei sagatavoto šķīdumu atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni tilpuma attiecībās 1:1.

Zīmogkrāsas uz zīmogu spilventiņa metāliskā korpusā analīzei veica sekojošus sagatavošanas darbus: zīmogkrāsu no zīmogu spilventiņa pārnesa uz baltas A4 standarta papīra lapas (uzspieda ar baltu lapu uz zīmogu spilventiņa), ar šķērēm izgriezā ~1 cm<sup>2</sup> zīmogkrāsā iemērcētā papīra, pārnesa hromatogrāfijas analīzei paredzētajā trauciņā, ekstrahēja 20% acetonitrila un 80% ūdens šķīdumā (200 µL acetonitrila un 800 µL ūdens), ieliekot uz 15 min ultraskaņas vannā. Ekstrahēto šķīdumu pārnesa tīrā hromatogrāfijas analīzei paredzētajā trauciņā, lai tajā netiktu papīra gabaliņi.

AEŠH metode krāsvielu un zīmogkrāsu analizēšanai [45]:

Plūsmas ātrums: 0,4 mL/min

Gradients apstākļi:

0 s – 20% acetonitrila

10 min – 40% acetonitrila

20 min – 100% acetonitrila

25 min – 100% acetonitrila

### 2.2.2. Zīmogkrāsu paraugu mākslīga novecināšana

Šķidru zīmogkrāsu paraugus uznesa uz baltas A4 papīra lapas, uzpilot 10 µL katras zīmogkrāsas. Identiski sagatavoja 6 lapas. Sagatavotus paraugus mākslīgi novecināja: vienu lapu sildīja krāsnī 2 h pie temperatūras 100°C, otru lapu – sildīja krāsnī 1 h pie temperatūras 200°C, trešo – ozonēja 3 h, ceturto pakļāva UV gaismas ietekmei, piekto izvietoja tiešajos saules staros, sesto izmantoja izpētei svaigi sagatavotu.

### **2.2.3. Mākslīgi novecinātu zīmogrāsu paraugu sagatavošana analīzei**

Novecinātus paraugus izmantoja AEŠH un MS analīzei. Zīmogrāsu pilienus izgriezā ar skalpeli, ekstrahēja acetonitrila un ūdens maisījumā attiecībā 20:80, izturot 20 minūtes ultraskaņas vannā.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Krāsvielu analīze

Krāsvielas zīmogkrāsās identificētas salīdzinot atsevišķu krāsvielu spektrus un hromatogrammas ar zīmogkrāsu spektriem un hromatogrammām pēc izdalīšanās laika un smaīļu laukuma attiecībām. Par pamatkrāsvielām izvēlējās metilvioleto 2B, metilvioleto 10B, metilēnzilo un bāzisko zilo 2B. Kalibrēšanas grafikus konstruēja metilvioletajai krāsvielai 10B, metilvioletajai krāsvielai 2B un bāziskajai zilajai B krāsvielai.

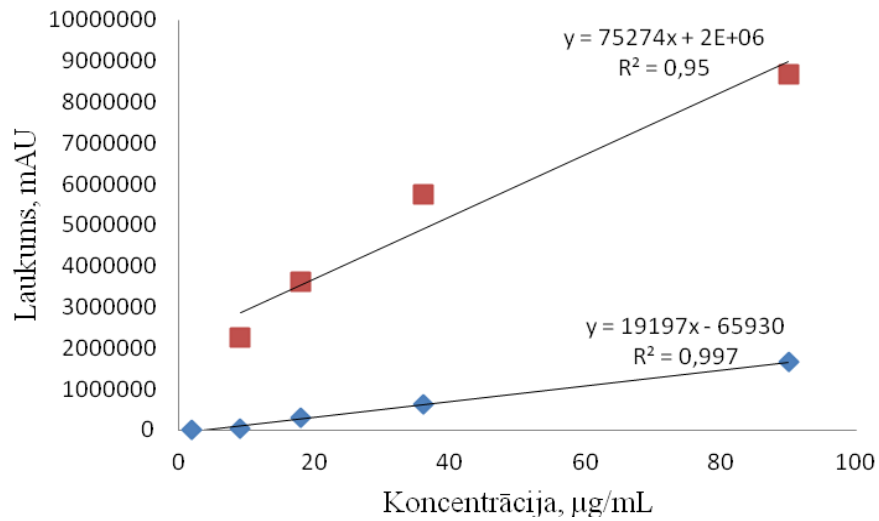
**Kalibrēšanas grafiks.** Kalibrēšanas grafika uzņemšanai sagatavoja paraugu sēriju ar dažādām koncentrācijām, hromatografēja, apstrādāja hromatogrammas, manuāli integrējot smaīļu laukumus, ņemot vērā katras smaīles absorbcijas maksimumu. Metilēnzilās krāsvielas hromatogrammā ir redzamas divas izteiktas smaīles, to laukumi arī tika ņemti vērā. Rezultāti par metilēnzilo krāsvielu apkopoti 3.1.tabulā.

3.1.tabula

**Metilēnzilās krāsvielas paraugu sērijas koncentrācijas un smaīļu laukumi**

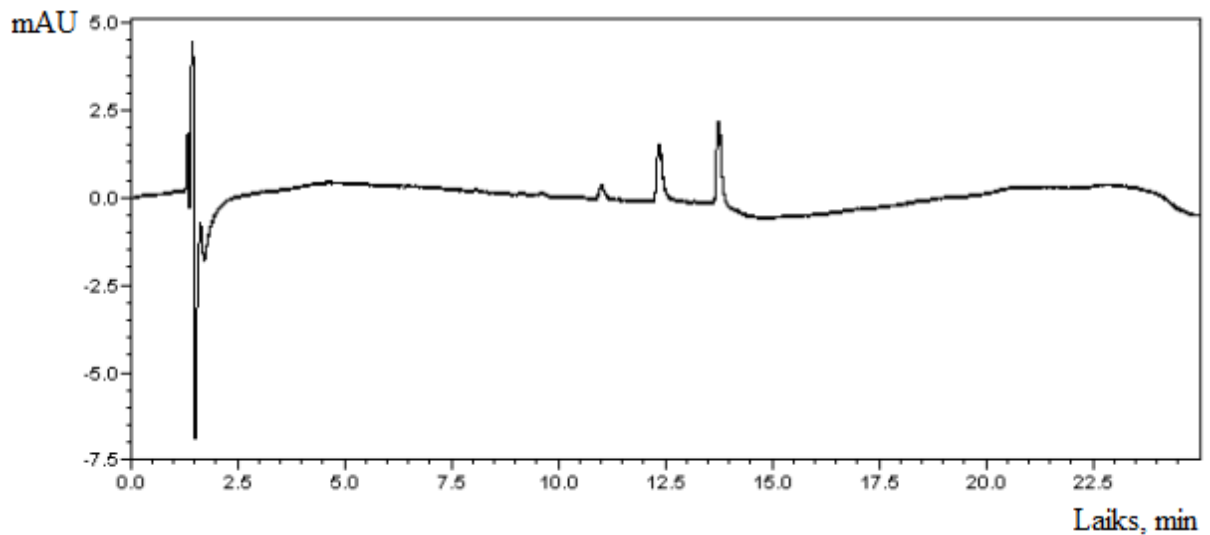
c, µg/mL	S <sub>1</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU
90	1661	8683
36	627	5749
18	309	3622
9	45	2250

Konstruēja kalibrēšanas grafiku  $A = f(c)$ , atliekot uz y ass koncentrācijas vērtības un uz x ass – smaīļu laukumu. 3.1. attēlā var apskatīt divus kalibrēšanas grafikus, jo krāsvielas hromatogrammās ir divas izteiktas smaīles.



3.1. att. Metilēnzilās krāsvielas kalibrēšanas grafiks. Smaļu laukums atkaībā no koncentrācijas

Līdzīgi apstrādāja datus par metilvioleto 2B krāsvielu (skat. 3.2. tabulu), kuru hromatografējot, iegūst 3 izteiktas smailes. Hromatogramma paraugam no paraugu sērijas ir apskatāma 3.2. attēlā.

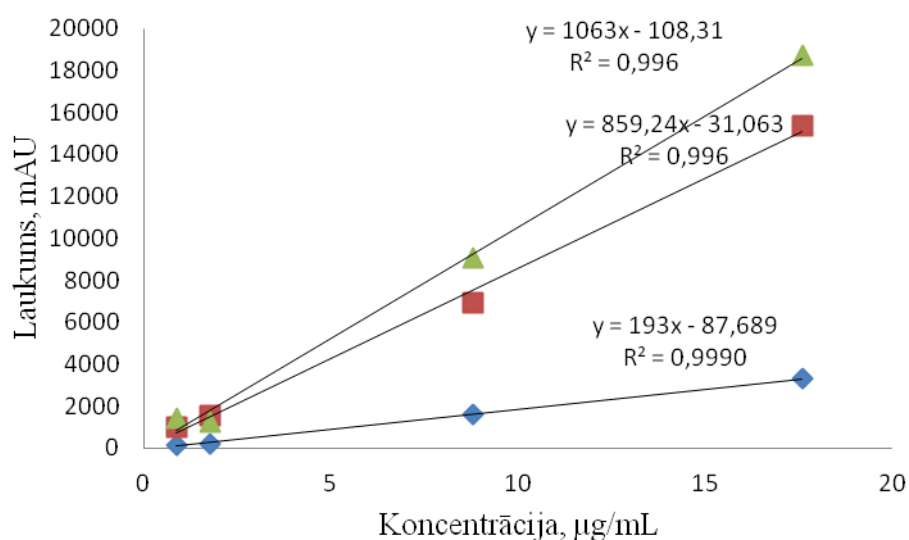


3.2. att. Metilvioletās 2B krāsvielas hromatogramma pie 663 nm

Metilvioletās 2B krāsvielas paraugu sērijas koncentrācijas un smaiļu laukumi

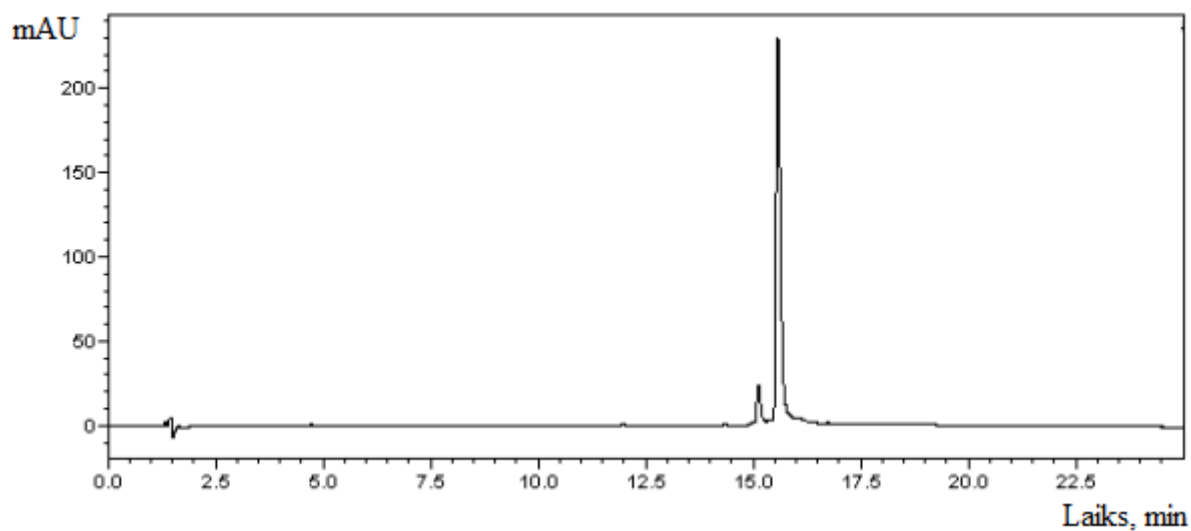
c, µg/mL	S <sub>1</sub> , mAU	S <sub>2</sub> , mAU	S <sub>3</sub> , mAU
17,60	3319	15367	18729
8,80	1596	6942	9036
1,76	197	1541	1222
0,88	142	978	1450

Izmantojot datus no 3.2. tabulas, konstruēja kalibrēšanas grafikus metilvioletajai 2B krāsvielai, ieguva 3 grafikus, skat. 3.3. attēlu.



3.3. att. Metilvioletās 2B krāsvielas kalibrēšanas grafiks. Smaiļu laukums atkarībā no koncentrācijas

Bāziskās zilās B krāsvielas iegūtā hromatogramma pieejama 3.4. attēlā, savukārt paraugu koncentrācijas un iegūto hromatogrammu smaiļu laukumi aprakstīti 3.3. tabulā.



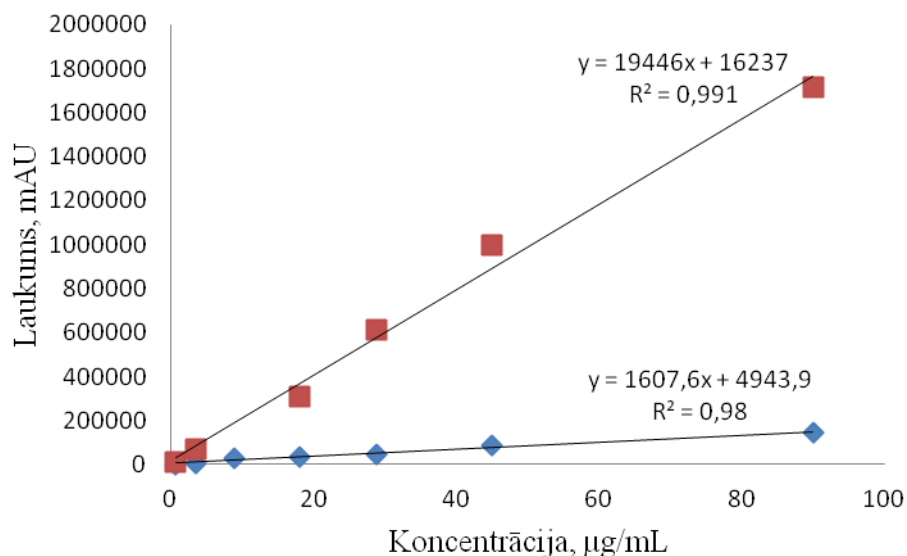
3.4. att. Bāziskās zilās B krāsvielas hromatogramma pie 663 nm

3.3.tabula

Bāziskās zilās B krāsvielas paraugu sērijas koncentrācijas un smaīļu laukumi

c, $\mu\text{g/mL}$	S <sub>1</sub> , $10^3$ mAU	S <sub>2</sub> , $10^3$ mAU
90	146	1713
45	86	999,8
28,8	47	610,6
18	34	309,7
9,0	29	-
3,6	5,6	69,5
0,72	1,1	13,9

Izmantojot datus no tabulām konstruēja kalibrēšanas grafikus bāziskajai zilajai B krāsvielai, skat. 3.5. attēlu.

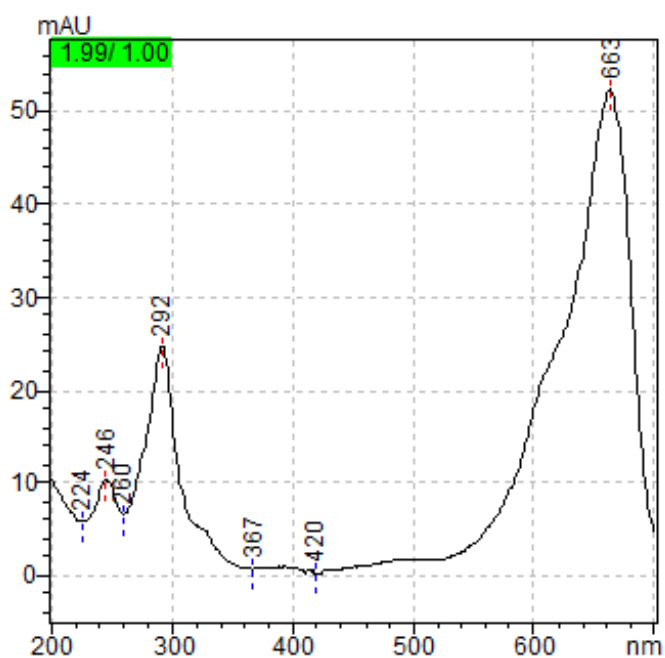


3.5.att. Bāziskās zilās B krāsvielas kalibrēšanas grafiks. Smaiļu laukums atkarībā no koncentrācijas

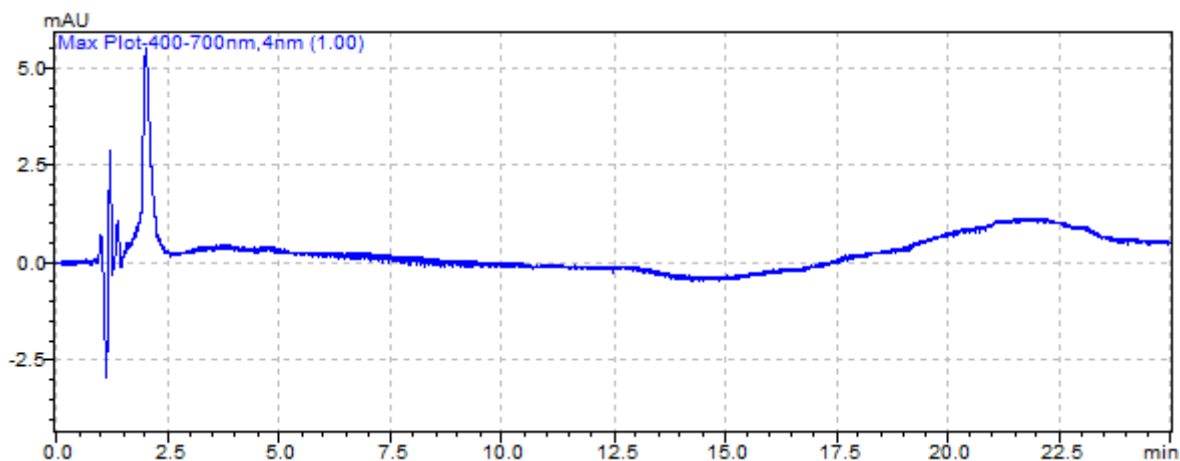
Kalibrēšanas grafikus izmantoja, lai noteiktu linearitātes diapazonu, koncentrācijas noteikšanas robežu. Visu 3 krāsvielu gadījumos iegūta lineāra sakarība smaiļu laukuma atkarībai no koncentrācijas, kas norāda uz to, ka koncentrāciju noteikšanas diapazons metilvioletajai 2B krāsvielai ir no 9 µg/mL līdz 90 µg/mL, metilvioletajai 10B – no 0,88 µg/mL līdz 17,60 µg/mL un bāziskajai zilajai B - no 0,72 µg/mL līdz 90 µg/mL.

Pamatkrāsvielu – metilēnzilās, metilvioletās 2B, metilvioletās 10B un bāziskās zilās B – spektri un hromatogrammas apskatāmi attēlos zemāk.

Metilēnzilās krāsvielas spektru var redzēt 3.6. attēlā, hromatogrammu – 3.7. attēlā.



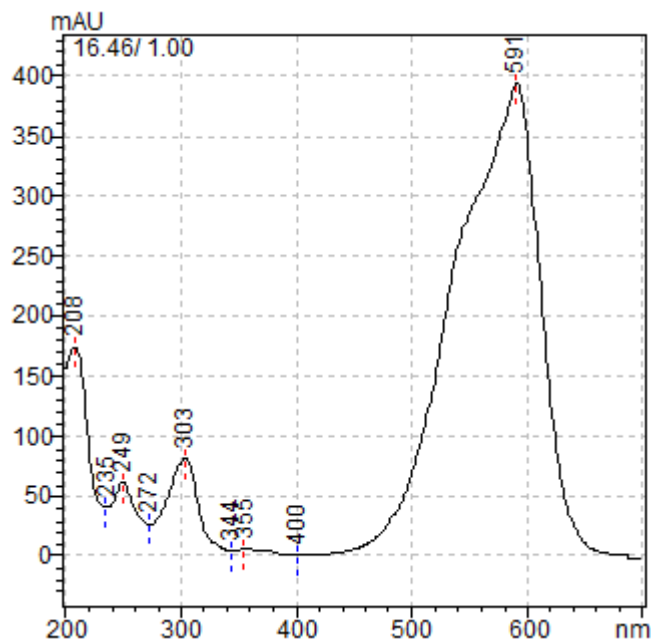
3.6.att. Metilēnzilās krāsvielas spektrs UV-RG apgabalā



3.7.att. Metilēzilās krāsvielas hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

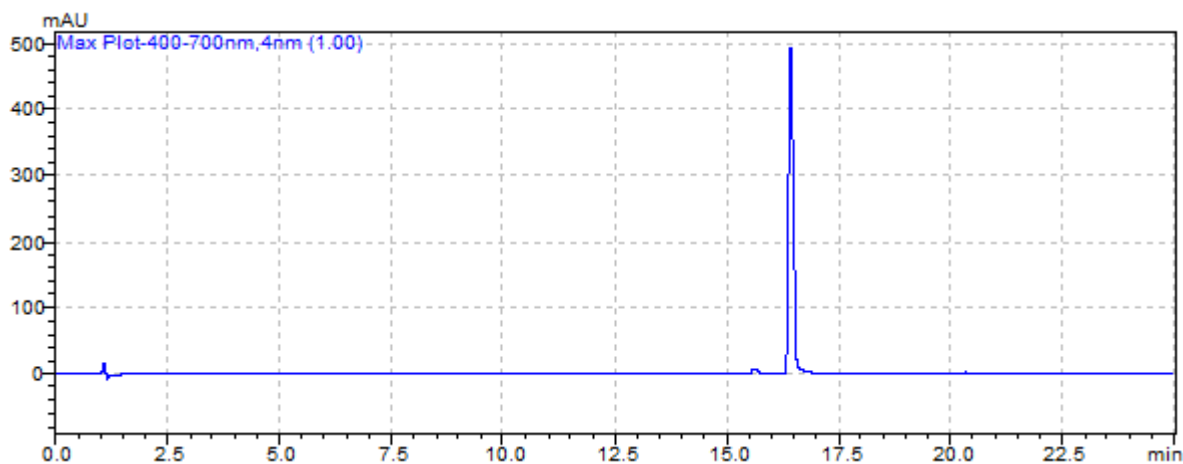
No iepriekš apskatītajiem attēliem var redzēt, ka metilēzilā krāsvielā izdalās 1,99 minūtē un tās absorbcijas maksimums ir pie viļņu garuma 663 nm.

Vairākas mazāk pamanāmas smailes tuvu metilēzilās smailei var piederēt krāsvielas homologiem, jeb ļoti līdzīgiem savienojumiem, kas izdalās nedaudz ātrāk vai vēlāk par pašu metilēzilo. Tas pats novērojams metilvioletās 10B krāsvielas gadījumā, skat. 3.8. un 3.9. att.



3.8.att. Metilvioletās 10B krāsvielas spektrs UV-RG apgabalā

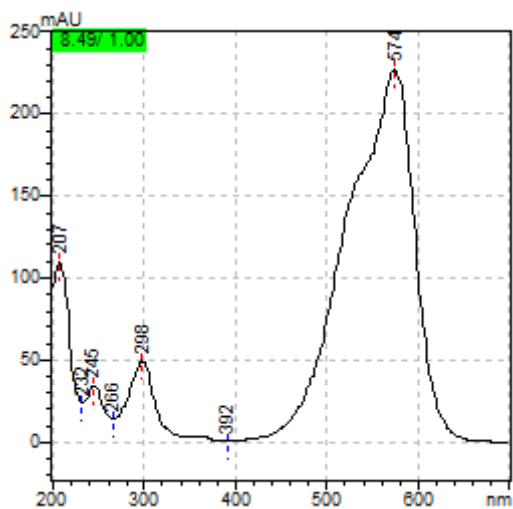
No spektra var redzēt, ka absorbcijas maksimums metilvioletajai 10B krāsvielai ir pie 591 nm, savukārt, smailes, kas ir pie mazākiem viļņu garumiem var piederēt krāsvielas sadalīšanās produktiem.



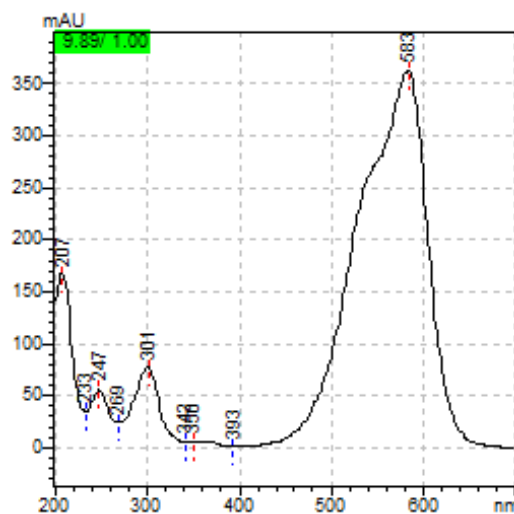
3.9.att. Krāsvielas metilvioletās 10B hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

3.9. attēlā redzamajā hromatogrammā var redzēt izteiktu smailei 16,46 minūtē. Spektri, kas apskatāmi 3.10.-3.12. attēlos pieder metilvioletai 2B krāsvielai.

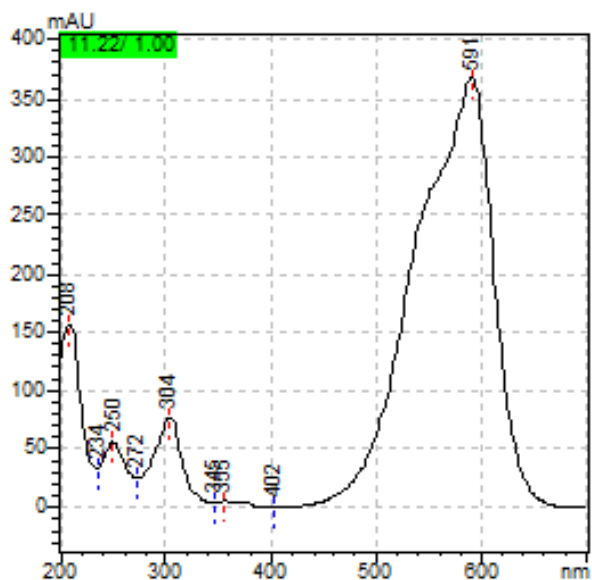
3.8. – 3.10.attēlos parādīti metilvioletās 2B krāsvielas spektri, 3.11.attēlā - metilvioletās 2B krāsvielas hromatogramma.



3.10.att. Metilvioletās 2B krāsvielas spektrs UV-RG apgabalā. Smaile 8,49 minūtē

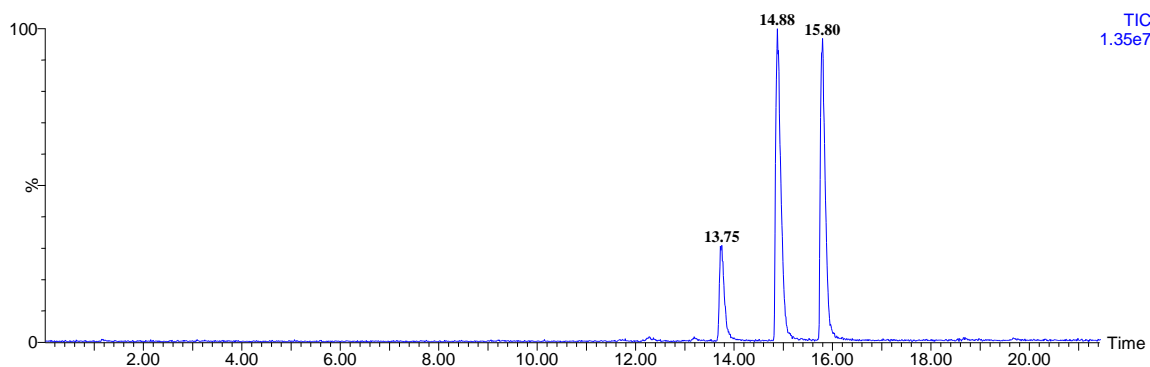


3.11.att. Metilvioletās 2B krāsvielas spektrs UV-RG apgabalā. Smaile 9,89 minūtē



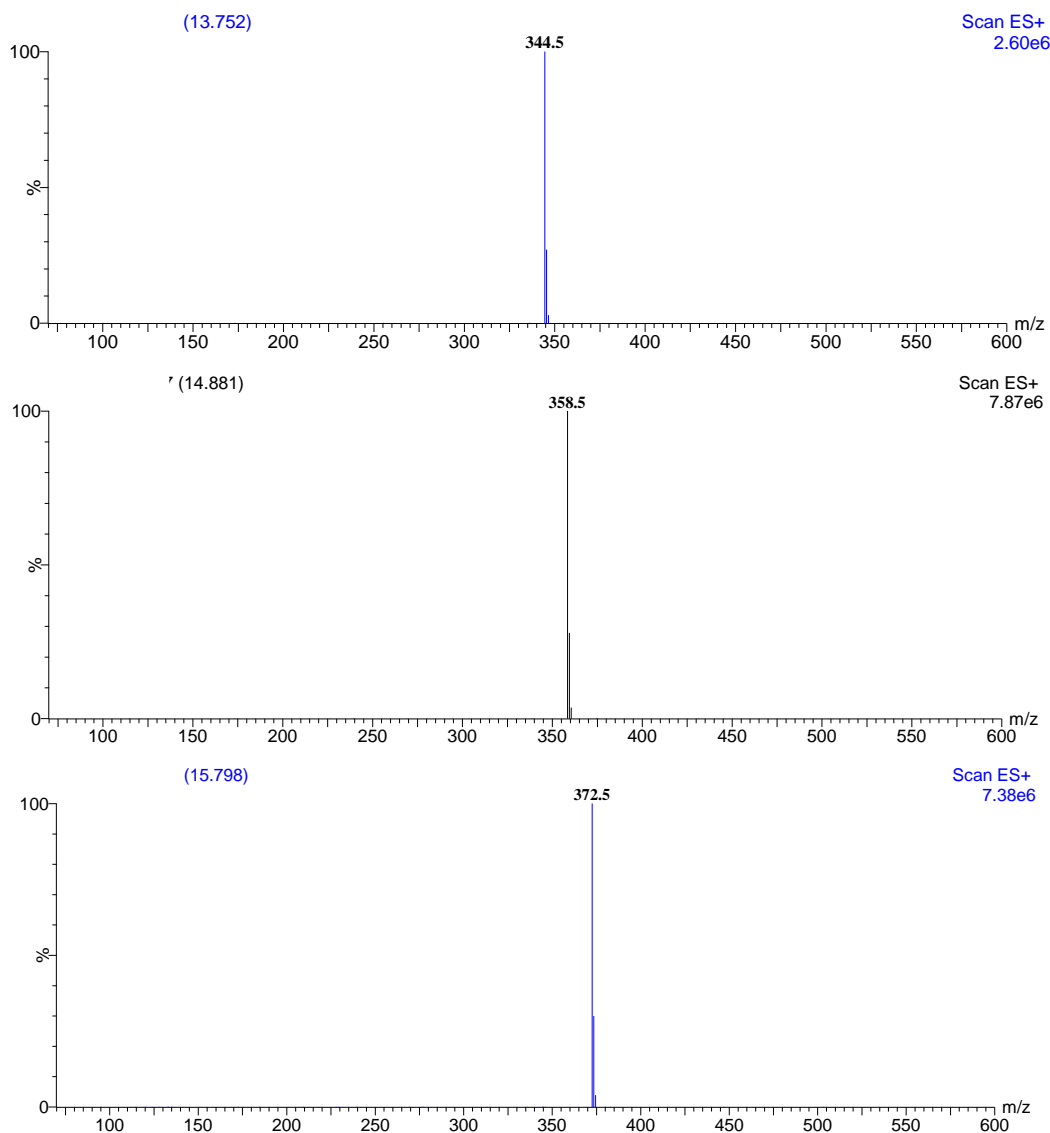
3.12.att. Metilvioletās 2B krāsvielas spektrs UV-RG apgabalā. Smaile 11,22 minūtē

3.13. att. redzamajā hromatogrammā var saskatīt trīs smailes, kas izdalās 13,75, 14,88 un 15,80 minūtē attiecīgi.



3.13.att. Metilvioletās 2B krāsvielas hromatogramma redzamās gaismas apgabalā

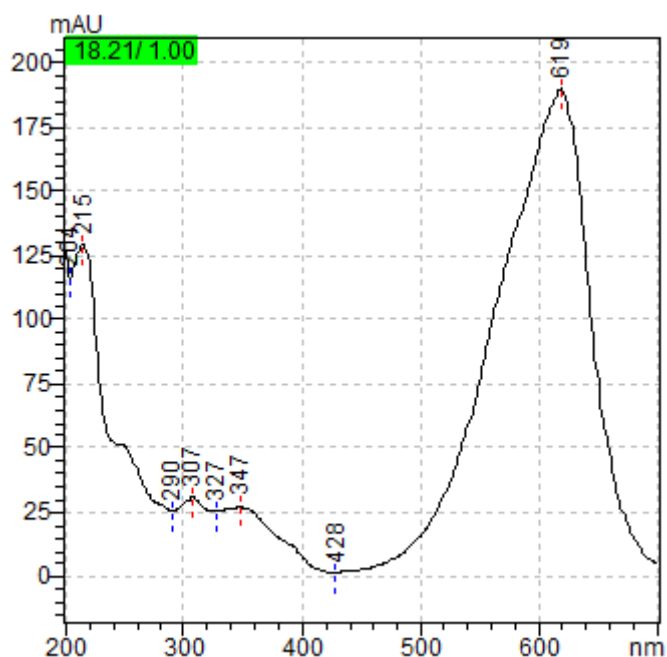
Iegūtie dati liecina, ka krāsviela, kuru var nopirkt kā „tīru” ir krāsvielu maisījums. Minētā fakta pārbaudei izmantoja masspektrometrijas metodi. Iegūto masas spektru var apskatīt 3.14. attēlā.



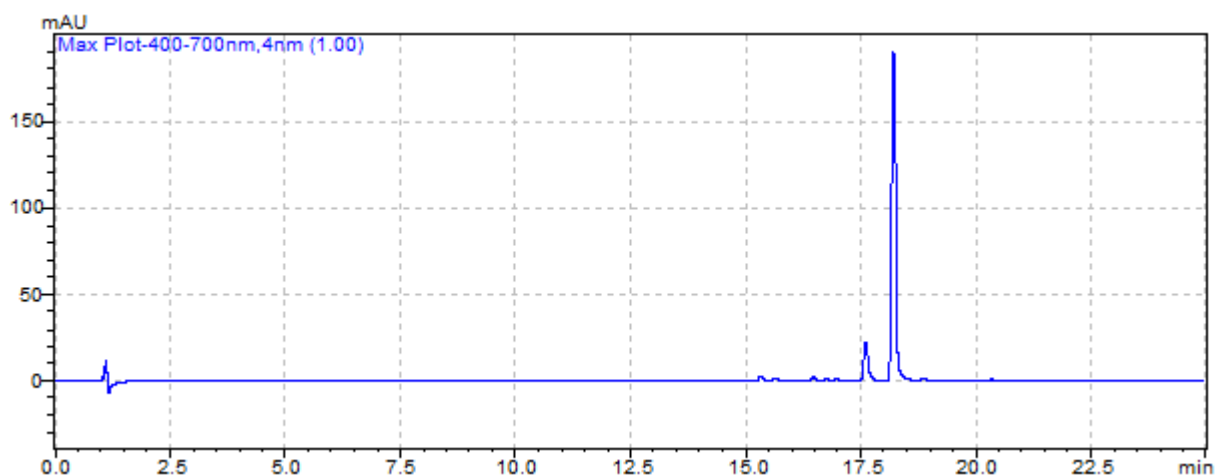
**3.14.att. Metilvioletās 2B krāsvielas smailes, kas izdalās 13,75, 14,88 un 15,80 minūtē masas spektrs**

Salīdzinot rokasgrāmatās pieejamos datus, kur minēts, ka metilvioletās 2B krāsvielas molmasa ir 393,5 g/mol ar masspektrometrijā iegūtajiem datiem, var izskaidrot trīs signālu rašanos polāru funkcionālu grupu atšķelšanos dēļ, tieši tādēļ rodas trīs signāli ar m/z vērtību, kas ir nedaudz mazākas par m/z vērtību 393,5. Jāatzīst, ka komerciāliem nolūkiem ražotas krāsvielas sastāv no krāsvielu maisījuma, piemēram, metilvioletā 2B krāsvielā šīs izpētes gadījumā var būt metilvioletās 2B un metilvioletās 10B maisījums.

Bāziskās zilās B spektrs ir pieejams 3.15. attēlā, savukārt tās hromatogramma – 3.16. attēlā.



3.15. att. Bāziskās zilās B krāsvielas spektrs UV-RG apgabalā



3.16. att. Bāziskās zilās B krāsvielas hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

Krāsvielu bāzisko zilo B rakturo hromatogrammā redzamā smaile, kas parādās 18,21 minūtē un ar absorbcijas maksimumu pie 619 nm. Pieņemams, ka blakus intensīvai smailei redzamā smaile pieder bāziskās zilās B krāsvielas homologiem.

Pamatkrāsvielu izdalīšanās laiki un absorbcijas maksimumi apkopoti 3.4. tabulā.

**Dati par krāsvielām – izdalīšanās laiki un absorbcijas maksimumi**

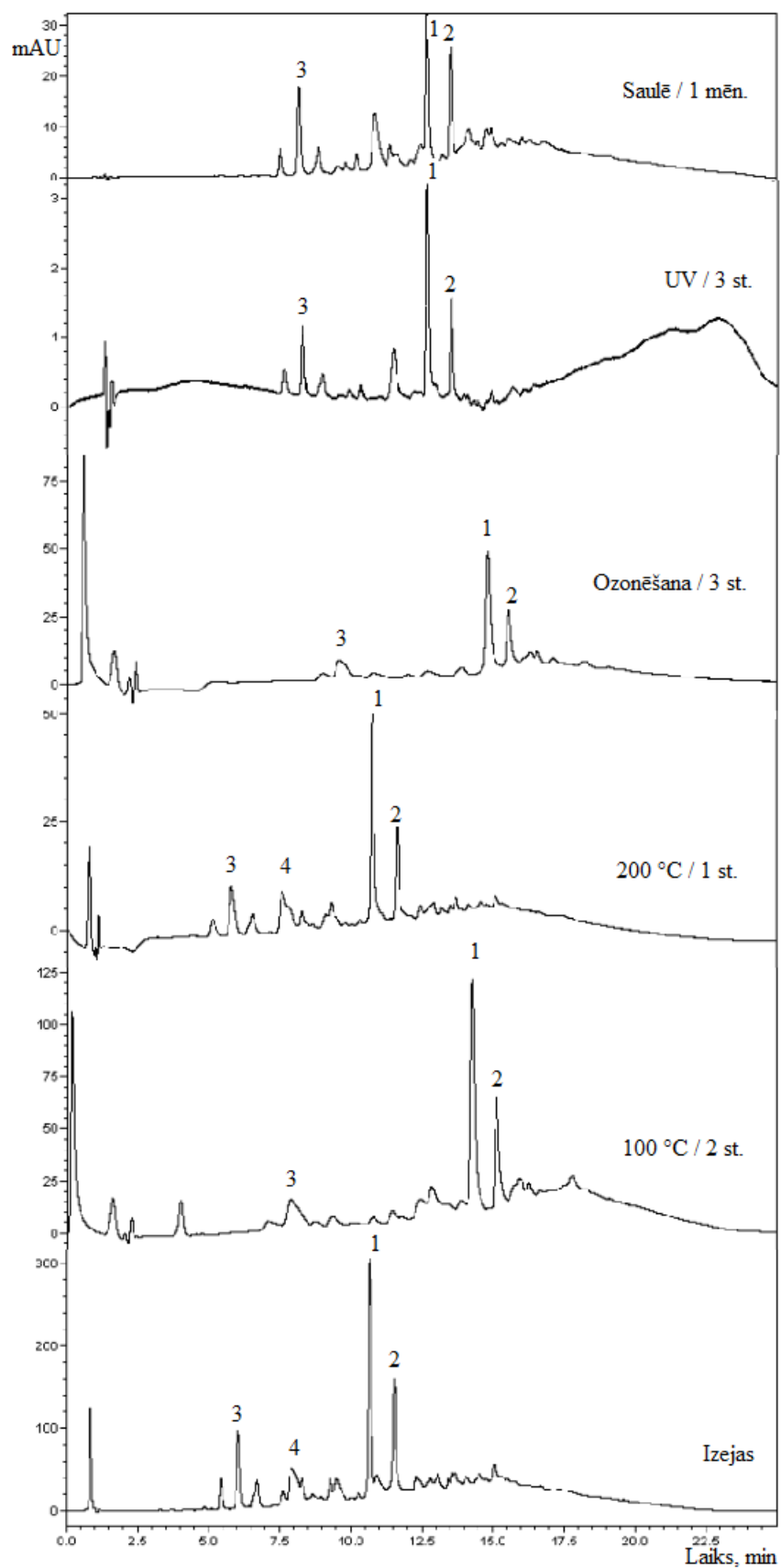
Krāsviela	Izdalīšanās laiks, min	Absorbcijas maksimums, nm
Metilēnzilā	1,99	663
Metilvioletā 10B	16,46	591
Metilvioletā 2B	8,49; 9,89; 11,22	574; 583; 591
Bāziskā zilā B	18,21	619

Dati no 3.4.tabulas tika izmantoti tālākai zīmogkrāsu izpētei.

### **3.2. Nenovecinātu un novecinātu zīmogkrāsu analīze**

Zīmogkrāsu paraugi tika analizēti uz viena veida balta biroja papīra ar masu 80 g/m<sup>2</sup>. Lai novērtētu nenovecinātu zīmogkrāsu aptuvenu sastāvu, melnai zīmogkrāsai *Horse* tika uzņemti masas spektri (skat. 3. pielikumu, 1.-11. attēlu).

Izmaiņas novecināto zīmogkrāsu paraugu sastāvā uzskatāmi atspoguļo melnās zīmogkrāsas *Horse* izpētes rezultāti hromatogrammās 3.17. attēlā.



3.17. att. Melnās zīmogrāsa *Horse*, kas tika apstrādāta dažādos apstākļos hromatogrammas pie 593 nm

Izmaiņas zīmogrāsu sastāvā novērtēja salīdzinot 3.17. attēlā ar cipariem 1, 2, 3 un 4 apzīmēto smaiļu laukumu attiecības. Smaiļu laukumi tika noteikti pie dažādiem viļņu garumiem atbilstoši katras smailes absorbcijas maksimumam. Iegūtos datus apkopoja 3.5. tabulā.

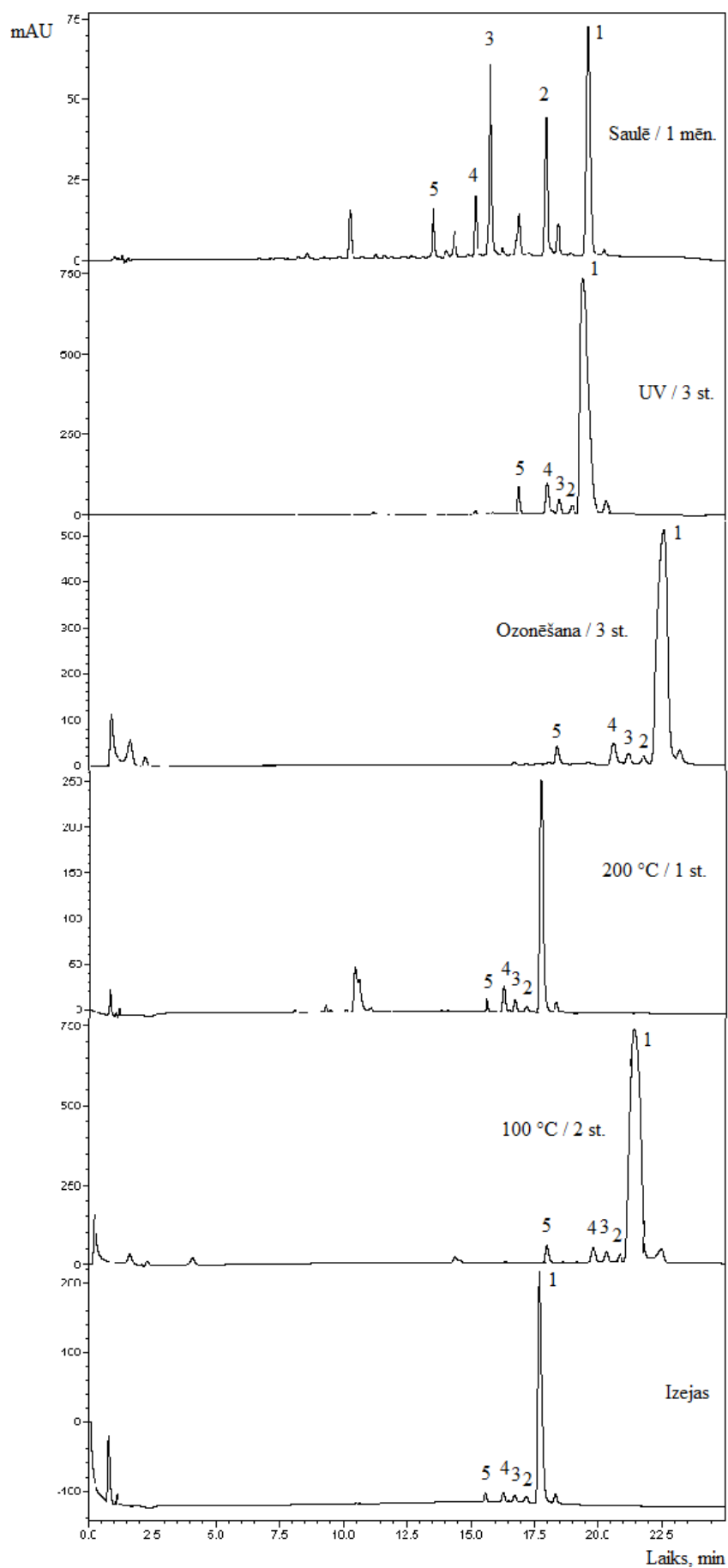
3.5.tabula

**Dati par melnu *Horse* zīmogrāsu – smaiļu laukumi un to attiecības pēc dažāda veida apstrādes**

Apstrādes veids	$S_1, 10^3 \text{ mAU}$	$S_2, 10^3 \text{ mAU}$	$S_3, 10^3 \text{ mAU}$	$S_4, 10^3 \text{ mAU}$	$S_1/S_2$	$S_1/S_3$	$S_1/S_4$
Saulē / 1 mēn.	3458	160,2	144,4		2,2	2,4	
UV / 3 st.	25,90	10,92	7,675		2,4	3,4	
Ozonēšana / 3 st.	509,5	211,7	135,5		2,4	3,8	
200 °C / 1 st.	458,8	210,2	146,4	185,2	2,2	3,1	2,5
100 °C / 2 st.	1148	546,1	341,6		2,1	3,4	
Izejas	1805	983,8	706,9	876,1	1,8	2,6	2,1

No tabulas datiem var secināt, ka gan  $S_1/S_2$ , gan  $S_1/S_3$ , gan  $S_1/S_4$  laukumu attiecība palielinājās visos degradācijas gadījumos, kas norāda uz to, ka produkts degradēja (piemēram, oksidējās vai demetilējās). Hromatografējot paraugu pēc degradācijas, lielākajā daļā gadījumos novēro produkta signāla intensitātes samazināšanos, bet degradācijas produkta signālu intensitātes palielināšanos.  $S_1/S_2$  gadījumā pēc termiskas apstrādes un dabīgās novecināšanas izmaiņas ir mazākas nekā pēc UV un ozona apstrādes.

Ilustratīvi parādītas violetās zīmogrāsmas *Horse* izmaiņas. Skat. 3.18. attēlu.



3.18. att. Violetās zīmogrāsas *Horse*, kas tika apstrādāta dažādos aspstākļos hromatogrammas pie 593 nm

Pēc ilustratīvas bildes var redzēt, ka smaile, kas parādās 17,5 minūtē vistuvāk atbilst krāsvielai metilvioletojai 10B. Hromatogrammās var redzēt, ka krāsvielas degradējās, par ko liecina jaunu degradācijas produktu veidošanās, kā arī izteiktāku smailu klātbūtne pēc novecināšanas. Dati par izmaiņām laukumā smailēs pieejami 3.6. tabulā.

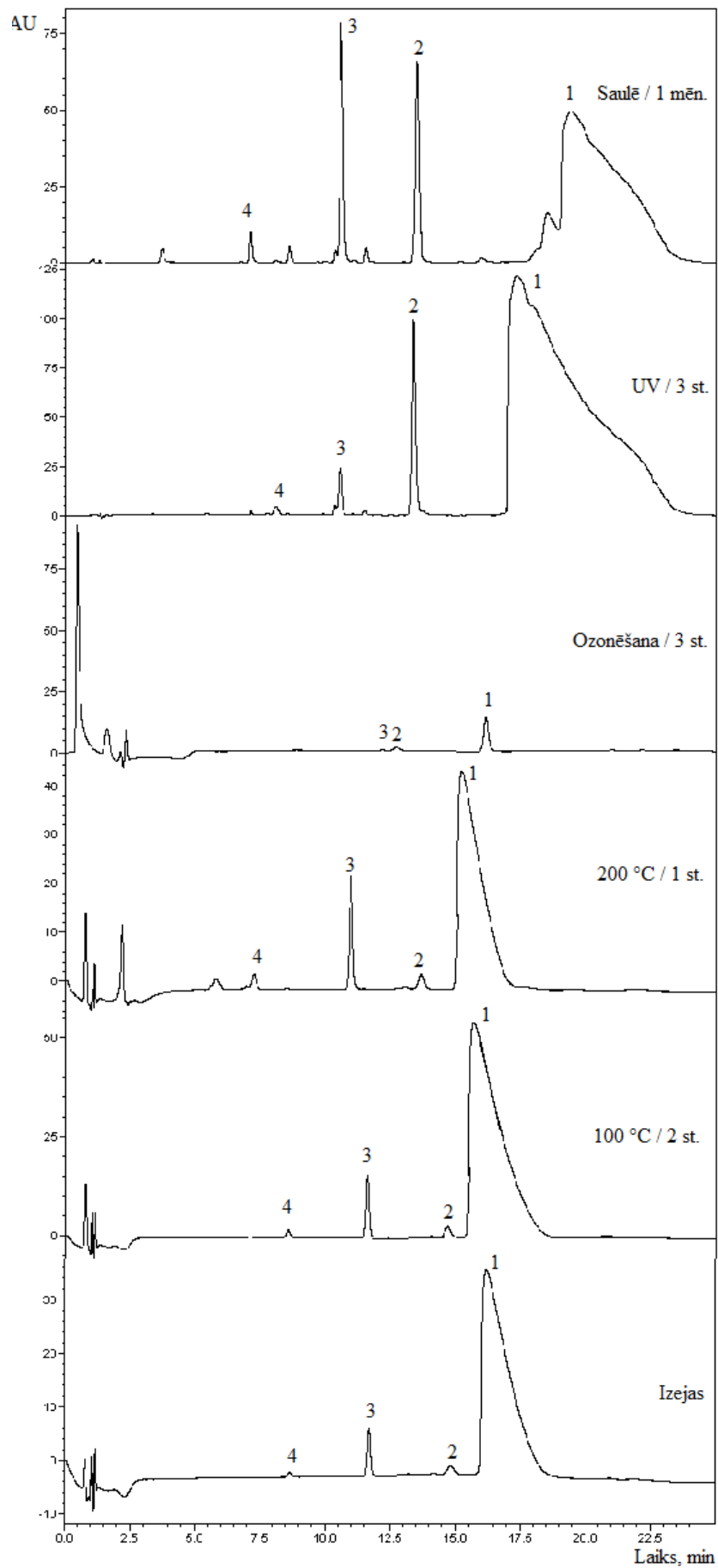
3.6.tabula

**Dati par violeto *Horse* zīmogrāsu – smailu laukumi un to attiecības pēc dažāda veida apstrādes**

Apstrādes veids	S <sub>1</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>3</sub> 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>4</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>5</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>3</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>4</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>5</sub>
Saulē / 1 mēn.	726,8	394,4	520,5	248,4	-	1,8	1,4	2,9	
UV / 3 st.	16241	-	-	864,9	424,7	-	-	18,8	38,2
Ozonēšana / 3 st.	13813	175,4	214,9	555,4	318,4	78,8	64,3	24,9	43,4
200 °C / 1 st.	2652	83,63	203,9	84,89	686,1	31,7	13,0	31,2	3,9
100 °C / 2 st.	2902	210,9	275,9	516,4	462,9	13,8	10,5	5,6	6,3
Izejas	3920	53,08	57,77	97,1	69,59	73,9	67,9	40,4	56,3

Augstāk minēto faktu par degradācijas produktu veidošanos apliecina 3.6. tabulas dati, kur var redzēt milzīgu atšķirību izejas paraugam un paraugam pēc dabīgas novecināšanas (saules ietekmē). Skaitliski vērtību starpība ir lielāka 40 reizes. Ļoti vāja degradācija novērojama ozonēšanas rezultātā (vidēji 1.2 reizes), stiprāka – termiskas apstrādes rezultātā (vidēji 5 reizes pie 100°C un 10 reizes pie 200 °C). Novecināto paraugu analīzes gaitā iegūti dati, kas atrodas lineāras atkarības no koncentrācijas robežās (tas tika pierādīts, uzņemot kalibrācijas grafikus).

Kā nākamo izvēlējās tā paša ražotāja zaļu zīmogrāsu. Tās hromatogrammas apskatāmas 3.19. attēlā.



3.19. att. Zaļās zīmogkrāsas *Horse*, kas tika apstrādāta dažādos apstākļos hromatogrammas pie 593 nm

Līdzīgi violetajai zīmogkrāsai, zaļās zīmogkrāsas hromatogrammās var redzēt vairāku izteiktāku signālu rašanos saules un UV starojuma ietekmē, kas liecina par degradācijas procesu. 3.7. tabulā apstrādāti dati par zaļās zīmogkrāsas smaiļu laukumiem.

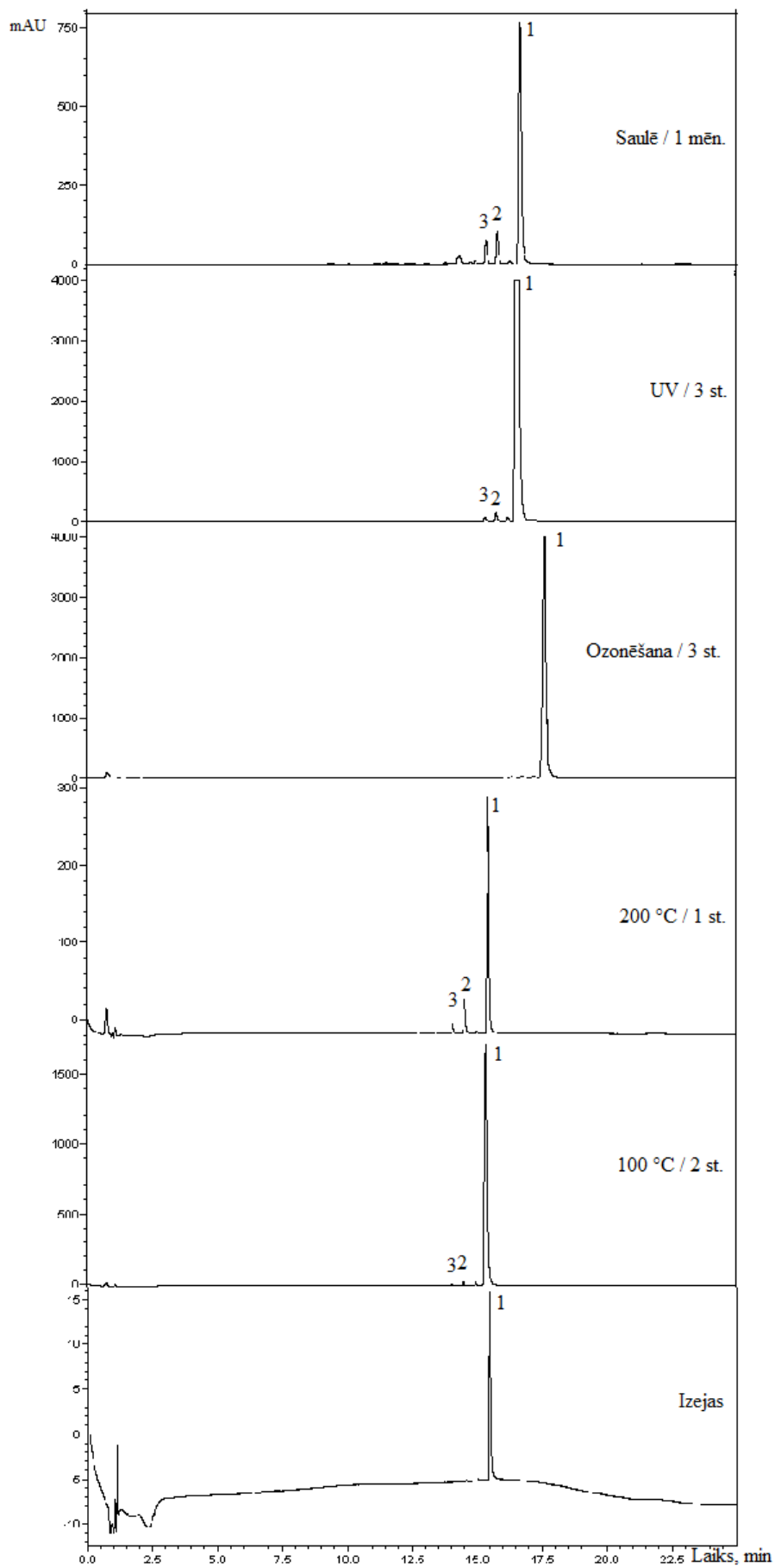
3.7.tabula

**Dati par zaļo *Horse* zīmogkrāsu – smaiļu laukumi un to attiecības pēc dažāda veida apstrādes**

Apstrādes veids	S <sub>1</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>4</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>3</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>4</sub>
Saulē / 1 mēn.	16025	-	97,63	712,9	-	164,1	22,5
UV / 3 st.	57373	1384	238,9	127,59	-	-	449,6
Ozonēšana / 3 st.	256,6	-	19,19	-	-	13,4	-
200 °C / 1 st.	6913	76,23	312,53	-	90,7	22,1	
100 °C / 2 st.	11568	75,23	205,84	13,05	153,8	56,2	886,5
Izejas	6637	42,42	107,78	-	156,5	61,6	

Gan pēc grafiskā attēlojuma, gan pēc skaitliskām vērtībām var redzēt, ka visizteiktāk degradācija notiek dabīgos novecināšanas apstākļos (saules ietekmē), jo signāli ar vāju intensitāti izejas parauga hromatogrammā pēc apstrādes ar saules stariem kļuva daudz intensīvāki, par ko liecina smaiļu laukumu skaitliskās vērtības.

Pētījumu turpināja ar citu ražotāju zīmogkrāsām. Identiski pētīja *Office Point* zilo zīmogkrāsu un hromatogrammas attēloja 3.20. attēlā.



3.20. att. Zilās zīmogkrāsas *Office Point*, kas tika apstrādāta dažādos apstākļos hromatogrammas pie 593 nm

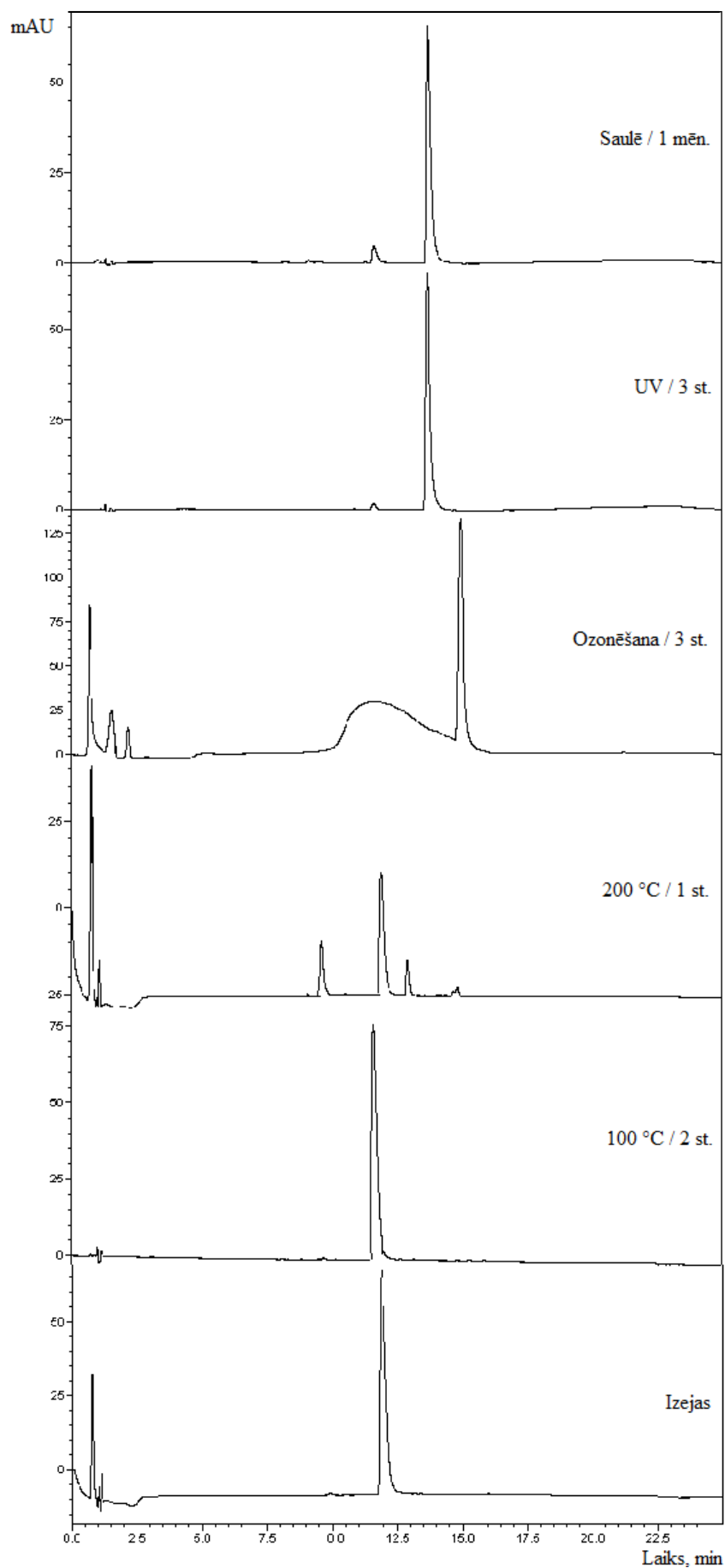
3.8. tabulā zilās *Office Point* zīmogkrāsas trīs izteiktu smaīļu laukumi.

3.8.tabula

**Dati par zilo *Office Point* zīmogkrāsu – smaīļu laukumi un to attiecības pēc dažāda veida apstrādes**

Apstrādes veids	S <sub>1</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>3</sub> 10 <sup>3</sup> , mAU	S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>3</sub>
Saulē / 1 mēn.	17007	208,05	-	81,7	-
UV / 3 st.	56311	832,49	466,37	67,6	120,7
Ozonēšana / 3 st.	37604	-	-		-
200 °C / 1 st.	1826,5	238,17	67,91	7,7	26,9
100 °C / 2 st.	17127	177,12	101,61	96,7	168,6
Izejas	117,79	-	-		-

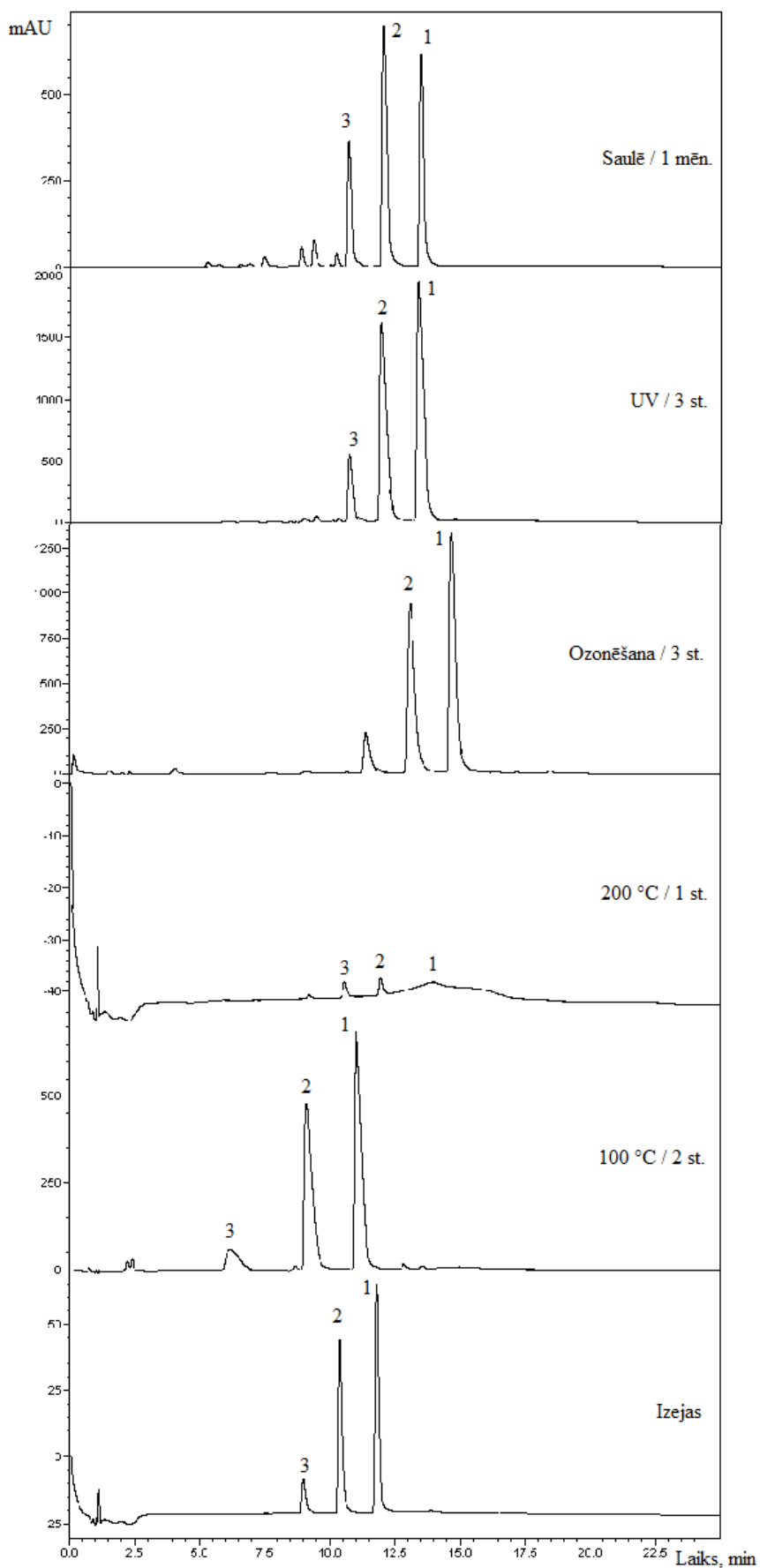
Izejas parauga hromatogrammā redzama tikai viena izteikta smaile, savukārt, pēc termiskās un UV apstrādes, kā arī saules ietekmē rodas papildu smailes, kas norāda uz dažu funkcionālu grupu atvienošanas. Līdzīga situācija novērojama ar sarkanu *Office Point* zīmogkrāsu. Skat. 3.21. attēlu.



3.21. att. Sarkanās zīmogrāšas *Office Point*, kas tika apstrādāta dažādos apstākļos hromatogrammas pie 593 nm

Izejas parauga hromatogrammā ir redzama viena izteikta smaile. Apstrādājot paraugu 1 stundu 200 °C, kā arī ozonējot un pakļaujot paraugu saules staru iedarbībai, rodas jauni produkti. Spriežot pēc hromatogrammām degradācija nenotiek, vai notiek nenozīmīgi, ja paraugu 2 stundas karsē 100 °C temperatūrā un ja to apstrādā ar UV starojumu.

Iepriekš minēto apstākļu ietekmi pārbaudīja uz violetās zīmogkrāsas *Рижская образцовая типография* (skat. 3.22. attēlu).



3.22. att. Violetās zīmogrāsas *Рижская образцовая типография*, kas tika apstrādāta dažādos aspstākļos hromatogrammas pie 593 nm

Violetās zīmogrāšas *Рижская образцовая типография* izejas parauga hromatogramma norāda uz metilvioletās 2B krāsvielas klātbūtni, jo zīmogrāšas izdalīšanās laiki atbilst minētās krāsvielas izdalīšanās laikiem – 8,49 min, 9,89 min un 11,22 min. Uzskatāms piemērs analizētās zīmogrāšas degradācijai ir hromatogramma pēc 1 stundas apstrādes 200 °C temperatūrā, kuras rezultātā notika pamatprodukta sabrukšana. Pārējo apstākļu ietekme apkopota, analizējot datus par smaiļu laukumiem, skat. 3.9. tabulu.

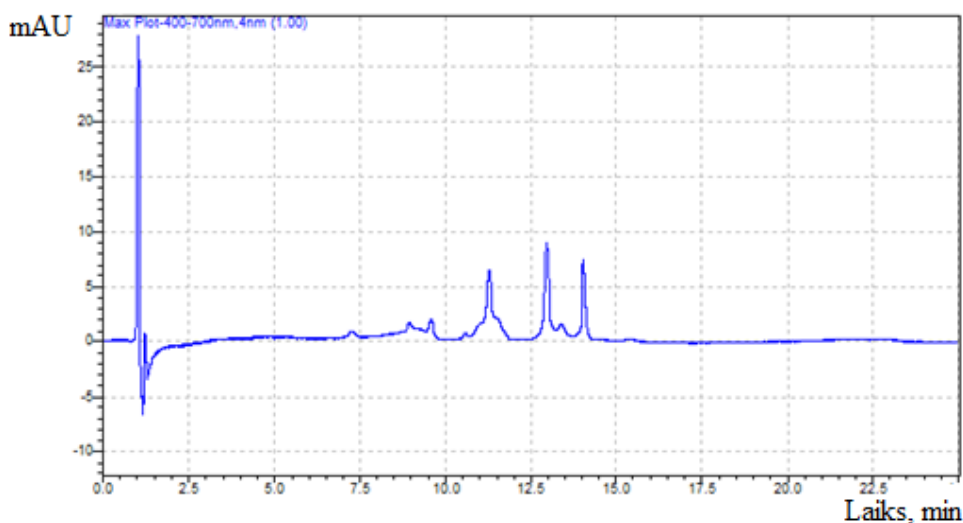
3.9.tabula

**Dati par violeto zīmogrāšu *Рижская образцовая типография* – smaiļu laukumi un to attiecības pēc dažāda veida apstrādes**

Apstrādes veids	S <sub>1</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>2</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> mAU	S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> /S <sub>3</sub>
Saulē / 1 mēn.	7092	5855	10008	1.2	0.7
UV / 3 st.	33213	29310	9611	1.1	3.5
Ozonēšana / 3 st.	21936	20700	6495	1.1	3.4
200 °C / 1 st.	-	-	-	-	-
100 °C / 2 st.	12964	11056	3581	1.2	3.6
Izejas	827,7	764	224	1.1	3.7

Vislielākās izmaiņas sastāvā novēro, apstrādājot paraugu 1 stundu 200 °C temperatūrā, jo pamatprodukts sabrūk, kā arī saules ietekmē, jo pamatprodukta signāla intensitāte samazinās un degradācijas produktu signālu intensitāte palielinās.

Darba ietvaros bija iespēja parbaudīt violetās zīmogrāšas *Рижская образцовая типография* izmaiņas sastāvā laikā gaitā dabīgos apstākļos (skat. 3.23. attēlu).



3.23.att. Violetās zīmogrāšas *Рижская образцовая типография* no 1981. gada dokumenta hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

Novērojams, ka novecināto zīmogrāsu smailes hromatogrammā nav tik intensīvas un novecinātas zīmogrāsas izdalās ātrāk. Trīs smaiļu izdalīšanās laiki ir 11,3 min, 13,0 min, 14,0 min attiecīgi. Dabīgi novecināto zīmogrāsu izdalīšanās laiku maiņa skaidrojama ar zīmogrāsu sastāva izmaiņām laikā un matricas efektu.

Analizēto zīmogrāsu UV spektri pieejami 2. pielikumā 1.-6. attēlā.

Citu rīcībā pieejamu zīmogrāsu no dažādiem ražotājiem hromatogrammas var apskatīt 1. pielikumā 1.-7. attēlā.

## SALĪDZINĀJUMS

Šī darba ietvaros eksperimentāli iegūtie dati par metilvioleto 2B krāsvielu, kuras hromatogrammā parādās trīs produkti ar  $m/z$  vērtībām 344,5, 358,5 un 372,5 attiecīgi, apstiprina 2005. gadā veiktā pētījuma rezultātus par metilvioleto 2B, kur ieguva hromatogrammu ar masspektrometrijas metodi svaigi pagatavotam metilvioletās 2B krāsvielas šķīdumam acetonitrilā ar produktiem, kuru  $m/z$  vērtības ir 284, 358 un 372 attiecīgi, kurus nopublicēja Siegel J., Alison J., Mohr D., Dunn J. Divu no trīs signāliem  $m/z$  vērtības ir identiskas. Signāls ar  $m/z$  vērtību 344 2005.gada pētījumā parādās pēc parauga apstrādes ar UV gaismas stariem. Signāla parādīšanos ar  $m/z$  344 šī darba ietvaros var skaidrot ar netīšu dienas gaismas iedarbību uz paraugu, kādēļ pamatprodukts demetilējās.

Šī darba ietvaros uzņemtie UV spektri, kur bāziskās zilās B krāsvielas absorbcijas maksimums ir 619 nm apstiprina publiski pieejamos datus par bāziskās zilās B krāsvielas UV spektriem, kur noteikts absorbcijas maksimums 616 nm. Nelielas atšķirības ir pieņemamas, lai parādītu iegūto datu pareizību un ticamību.

Neatkarīgās ekspertīzes rezultāti, kas pieejami publikācijā, parāda, ka krāsvielu degradāciju stipri ietekmē gaismas iedarbība. Gaismas iedarbībā krāsvielas sadalās pakāpeniski, jo notiek oksidācija. Līdzīgi neatkarīgās ekspertīzes rezultātiem arī šajā darbā tika novērota būtiska atkrāsošanās metilvioletās 2B krāsvielas gadījumā redzamās gaismas iedarbībā un konstatēti sadalīšanās produkti.

## SECINĀJUMI

1. Izvēlēti AEŠH metodes apstākļi, kuri ļauj iegūt ticamus un atkārtojamus datus par krāsvielām - metilvioleto 2B, metilvioleto 10B, metilēnzilo un bāzisku zilo B; Pielietotā metode ir ērti izpildāma jebkurā ar nepieciešamo aparātūru aprīkotā laboratorijā, metode ļauj pētīt dažāda vecuma, sastāva un stāvokļa zīmogkrāsas un sniegt atbildes uz jautājumiem par zīmogkrāsas vecuma pazīmēm. Krāsvielas iespējams identificēt pēc izdalīšanās laikiem.
2. Zīmogkrāsu degradēšanas pakāpe un pielietotās apstrādes destruktivitāte katrās zīmogkrāsas gadījumā atšķiras, kas norāda uz dažādu zīmogkrāsu ķīmiskā sastāva noturību.
3. Krāsvielu un to degradēšanas produktu (piemēram, homologu) smaiļu laukuma attiecība ir efektīvs parametrs degradācijas raksturošanai un var tikt izmantots zīmogu nospiedumu mākslīgās novecināšanas fakta pierādīšanai.
4. Visnoturīgākā pret ārējo faktoru iedarbību - optisko degradēšanu saules un UV gaismā, termisko degradēšanu un ozonēšanu ir melnā zīmogkrāsa *Horse*. Visvieglāk izmaiņām sastāvā pakļaujas zaļā zīmogkrāsa *Horse*. Visbūtiskākās izmaiņas zīmogkrāsu sastāvā novēroja dabīgās novecināšanas ietekmē (saules staru ietekmē). Vismazākas izmaiņas novēroja pēc apstrādes ar UV starojumu.

## **PATEICĪBA**

Vēlos izteikt pateicību darba konsultantam Vitālijam Freidenfeldam par organizatorisku palīdzību, vērtīgajām konsultācijām, metodiskiem ieteikumiem, sapratni, gatavību dalīties savā pieredzē un morālo atbalstu darba izstrādē. Paldies Jums par objektīvu darba kritiku un vērtīgajiem padomiem!

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Технологии, секреты, рецепты. <http://techno.x51.ru/index.php?mod=text&uitxt=73> (skatīts 30.04.2015.).
2. DriverAgent oficiālā mājaslapa. Ieteicamies papīra veidi drukāšanai. <http://driveragent.com/c/archive/5803cd92/image/83-41-60/HP-Deskjet-2540-All-in-One-Printer-series-Full-Feature-Software-and-Drivers> (skatīts 14.05.2016.)
3. Ichikawa, S.; Goto, K. Ink composition. US 6051629 A, Apr. 18, **2000**; *Chem. Abstr.* <http://www.google.com/patents/US6051629> (skatīts 30.04.2015.).
4. Ekotakas. Poliflock zīmola flokulanti. <http://www.ekotakas.lt/lv/produkcija/materiali/flokulanti> (skatīts 20.01.2016.)
5. Royal Society of Chemistry. Ink chemistry. *Issue*. March, **2003**. <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/March/inkchemistry.asp> (skatīts 20.01.2016.)
6. Waters, C.E. Quick-drying stamp pad inks. Washington; February, **1938**
7. Mahasin, F; Wafaa, A. Absorption spectrum of Crystal Violet in Chloroform solution and doped PMMA thin films. [tiešsaiste]. *Firenze*. **2012**, 360. [http://www.academia.edu/4378853/Absorption\\_and\\_Fluorescence\\_Spectra\\_of\\_Crystal\\_Violet\\_Doped\\_PS\\_and\\_PMMA\\_Blend\\_Films](http://www.academia.edu/4378853/Absorption_and_Fluorescence_Spectra_of_Crystal_Violet_Doped_PS_and_PMMA_Blend_Films) (skatīts 18.05.2015.).
8. Stains File. <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/basfuch.htm> (skatīts 18.05.2015.).
9. Oregon Medical Laser Center. <http://omlc.org/spectra/mb/> (skatīts 18.05.2015.).
10. Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/199699?lang=en&region=LV> (skatīts 05.06.2015.).
11. Santa Cruz Biotechnology. [http://www.scbt.com/display.php?search\\_catalog](http://www.scbt.com/display.php?search_catalog) (skatīts 05.06.2015.).
12. Abbey Color. Crystal Violet, Methyl Violet Dye. <http://www.abbeycolor.com/crystal-violet.php> (skatīts 05.06.2015.).
13. Valsts tiesu ekspertīžu birojs. Dokumentu ekspertīžu departaments. [http://vteb.gov.lv/dokumentu\\_eksp\\_departaments](http://vteb.gov.lv/dokumentu_eksp_departaments) (skatīts 15.05.2016.)

14. Brackett, J., Bradford, L. Comparison of Ink Writing on Documents by Means of Paper Chromatography. *Journal of Criminal Law and Criminology*. **1953**
15. Biao, L. Dating of Seals Produced with Stamp-Pad Ink Using Gas Chromatography Method. *American Academy of Forensic Sciences*. **2014**, Vol. 59, No. 5. p.1403-1408
16. Christie, W. Detectors for high-performance liquid chromatography of lipids with special reference to evaporative light scattering detection. [tiešsaiste]. Scotland, **1992**  
<http://lipidlibrary.aocs.org/topics/detect92/file.pdf> (skatīts 05.06.2015.).
17. Hitachi High-Technologies GLOBAL. HPLC basic course <http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/lc/basic/course7.html/> (skatīts 05.06.2015.).
18. Krol, M., Kula, A., Koscielniak, P. Application of MECC-DAD and CZE-MS to examination of color stamp inks for forensic purposes. September **2013**  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24314513> (skatīts 20.01.2016.)
19. Протасова, Л. Применение ВЭЖХ для криминалистических исследований чернил рукописных текстов. Новосибирск, **2004**, стр. 8-10
20. Chemical Ionization. p. 331 <http://www.ms-textbook.com/1st/downloads/chap7.pdf> (skatīts 20.01.2016.)
21. Peters, A.T., Freeman, H.S. Analytical Chemistry of Synthetic Colorants. Volume 2. Springer Science+Business Media. **1995**, 111 p.
22. Dunn, J. Detection and characterization of multiply-charged inorganic dyes by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry with 2-(4-hydroxyphenylazo)-benzoic acid and diammonium hydrogen citrate. A thesis. **2007**. UMI No. 1455723. p.23
23. Down, S. Fading dyes: Crystal violet degradation under UV light. **2013**.  
<http://www.spectroscopynow.com/details/ezine/13c4323303a/Fading-dyes-Crystal-violet-degradation-under-UV-light.html?tzcheck=1,1,1,1,1,1,1,1,1&&tzcheck=1> (skatīts 15.05.2016.)
24. Chen, H., Meng, H., Cheng, K. A survey of methods used for the identification and characterization of inks. *Forensic Science Journal*. November, **2002**; 1 : 1-14,  
<http://fsjournal.cpu.edu.tw/content/vol1.no.1/p1.pdf> (skatīts 20.01.2016.)
25. Moody, C. Black writing ink analysis by direct infusion electrospray mass spectroscopy. University of Central Florida, **2010**, pp.14-15

- [http://etd.fcla.edu/CF/CFE0003563/Moody\\_Christopher\\_M\\_201012\\_MS.pdf](http://etd.fcla.edu/CF/CFE0003563/Moody_Christopher_M_201012_MS.pdf) (skatīts 20.01.2016.)
26. Fabianska, E., Trzcinska, B. Differentiation of ballpoint and liquid inks – a comparison of methods in use. Cracow, **2001**, p.384 [http://www.forensicscience.pl/pfs/46\\_trzcinska.pdf](http://www.forensicscience.pl/pfs/46_trzcinska.pdf) (skatīts 20.01.2016.)
27. Гладышев, Д.Ю. Акт экспертного анализа ранее выполненного заключения эксперта. Бюро независимой экспертизы *ВЕРСИЯ*. Санкт-Петербург : **2013**, 5-6 стр.
28. Metabolite Services at JIC. LC-MS: Why use it, and what is it? <https://www.jic.ac.uk/services/metabolomics/topics/lcms/why.htm> (skatīts 20.01.2016.)
29. . Naveen, J. Liquid Chromatography-Mass spectrometry. Vignan pharmacy college <http://www.slideshare.net/rajusanghvi1/lcms-instrumentation?related=1> (skatīts 20.01.2016.)
30. Юридическая фирма. Экспертиза давности составления документа для суда. <http://kobzew.ru/sudebnye-resheniya/ekspertiza-davnosti-sostavleniya-dokumenta-dlya-suda.html> (skatīts 05.06.2015.).
31. Siegel, J., Alison, J., Mohr, D., Dunn, J. The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents. Forensic and Investigative Sciences Program, Indiana Univesrity, Purdue University. May, **2005**
32. Confortin, D., Brustolon, M., Franco, L., Neevel H., Bommel, M. Crystal violet: study of the photo-fading of an early synthetic dye in aqueous solution and on paper with HPLC-PDA, LCMS and FORS. Padova, Italy and Amsterdam, The Netherlands, **2010**.
33. Mohabansi, N.P, Patil, V.B., Yenkie, M. A Comparative Study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced ocidation process by using TiO<sub>2</sub>/ZnO photo catalyst. *Rasayan J.Chem.* **2011**; Vol.4.No.4. Nagpur <http://rasayanjournal.co.in/vol-4/issue-4/17.pdf> (skatīts 20.05.2016.)
34. Valdes, H., Farfan, V.J., Tardon, R.F., Zaror, C.A. Heterogeneous Catalytic Ozonation of Methylene Blue Using Natural Zeolite. Chile, **2007**. <http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=13097> (skatīts 20.05.2016.)
35. Zhao, Y.Y., Wang, T., MacGregor, S.J., Wilson, M.J., Timoshkin, I.V. Investigation of Plasma-Induced Methylene Blue Degradation Using Dielectric Barrier Discharge. United Kingdom. <http://gd2014.sciencesconf.org/28567/document> (skatīts 20.05.2016.)

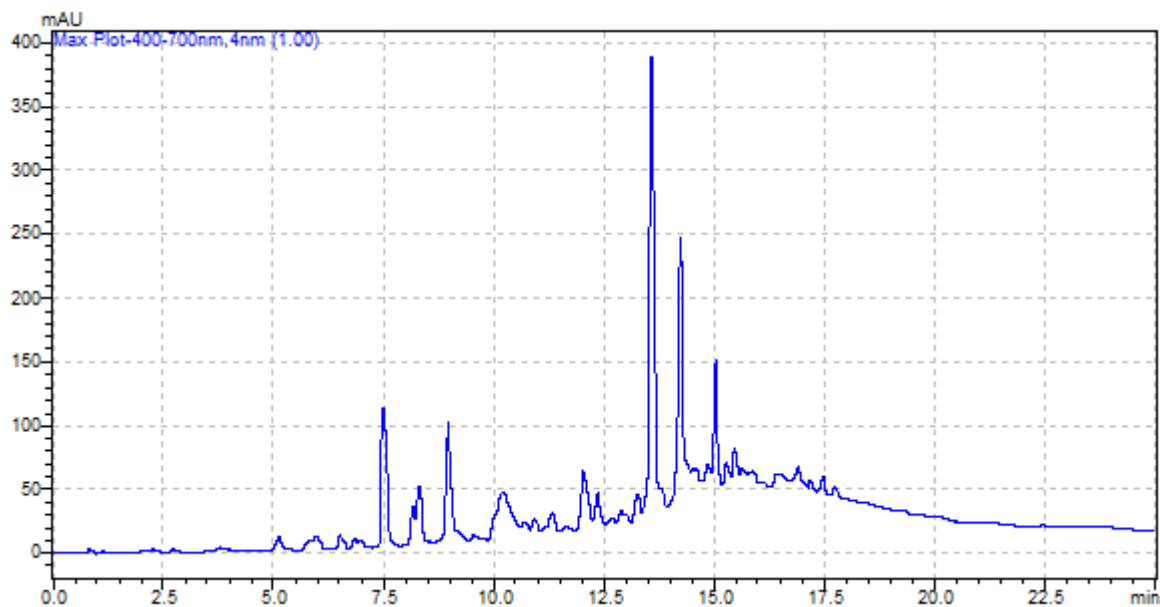
36. Zhao, Y.Y., Wang, T., MacGregor, S.J., Wilson, M.J., Timoshkin, I.V. Investigation of Plasma-Induced Methylene Blue Degradation Using Dielectric Barrier Discharge. United Kingdom. <http://gd2014.sciencesconf.org/28567/document> (skatīts 20.05.2016.)
37. Apostolescu, G., Cernatescu, C., Cobzaru, C., Tataru-Farmus, R. Studies on the photocatalytic degradation of organic dyes using CeO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxides. Romania, **2015**. No.2, 415-420. p.419
38. Weyermann, C., Kirsch, D., Andermann, T., Spengler, B. Analysis of the Degradation Process of Ballpoint Ink by Mass Spectrometry. Giessen University. Giessen
39. Независимая экспертиза. Автономная некоммерческая организация Консалтинговый центр. [http://anone.ru/ekspertiza\\_davnosti\\_dokumentov](http://anone.ru/ekspertiza_davnosti_dokumentov) (skatīts 05.06.2015.).
40. Freidenfelds, V. Valsts Tiesu Ekspertīžu Biroja izpētes metode: IM 15.01-5 „Dokumentu materiālu izpēte ar augstišķidrumu hromatogrāfiju”: VTEB, **2011**, v.1; 8. lpp.

*Maģistra darba izstrādē tika izmantoti materiāli no Kursa darba I un Kursa darba II.*

## PIELIKUMI

1.pielikums

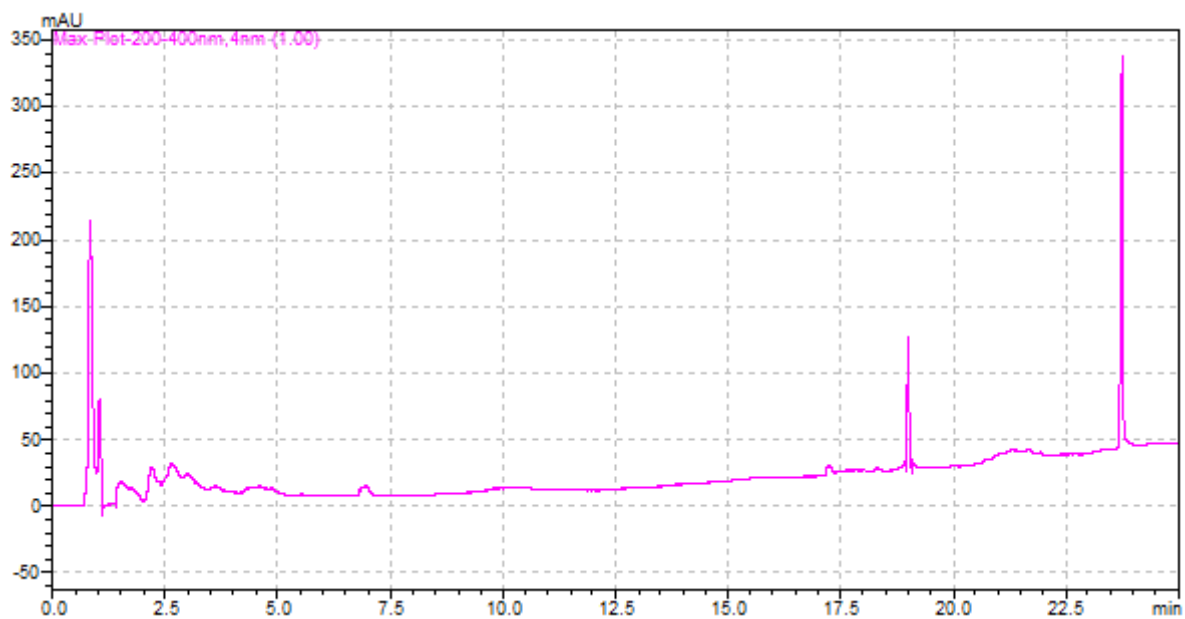
### Dažādu nenovecinātu zīmogrāsu hromatogrammas



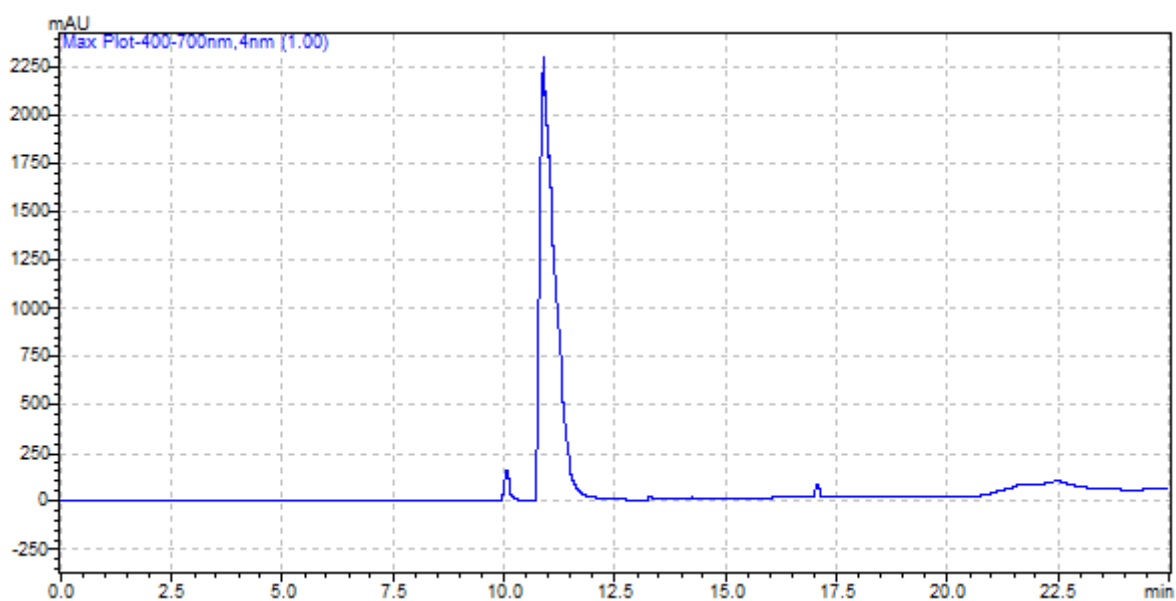
1.att. Melnās zīmogrāses *Gamma* hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos



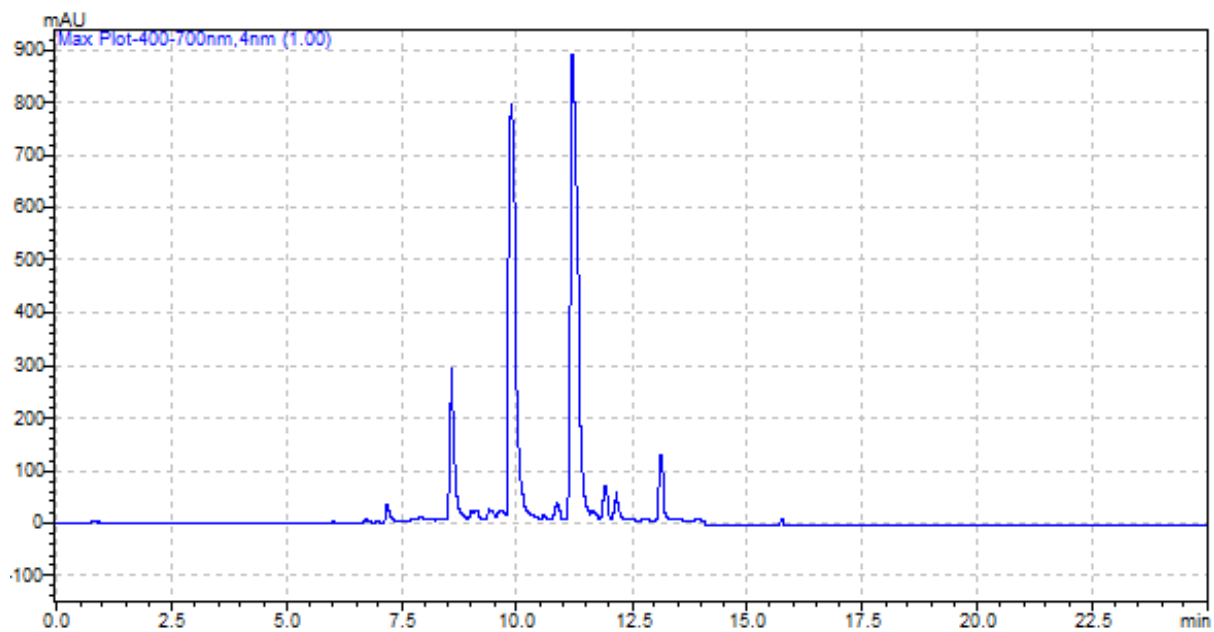
2.att. Melnās zīmogrāses *Donau* hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos



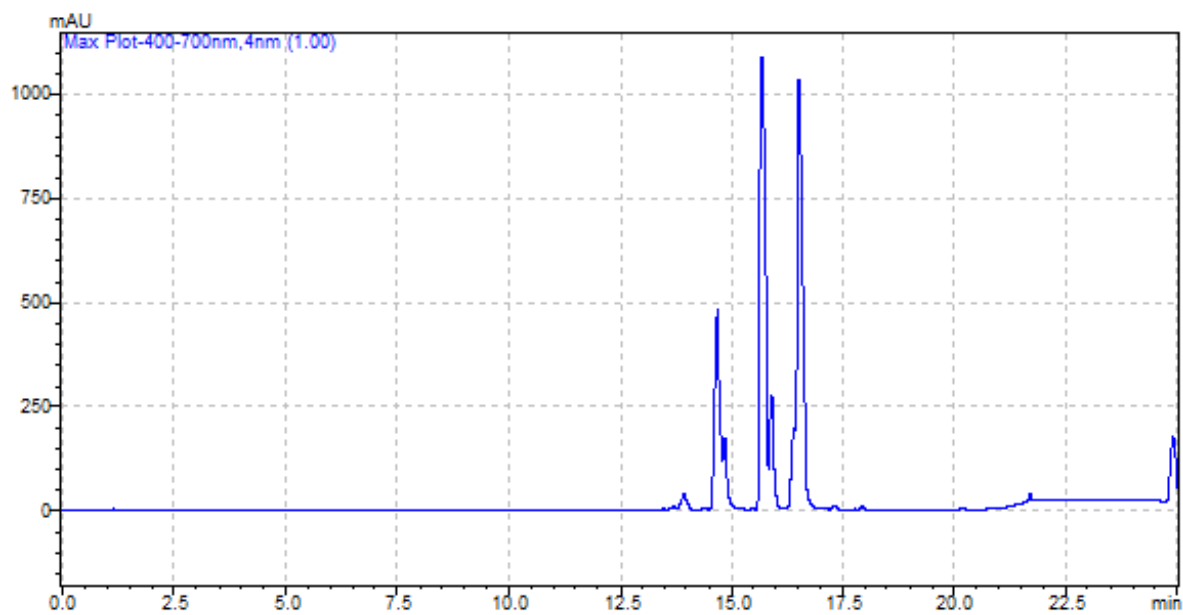
3.att. Melnās zīmogrāsas *Donau* hromatogramma ultravioletās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos



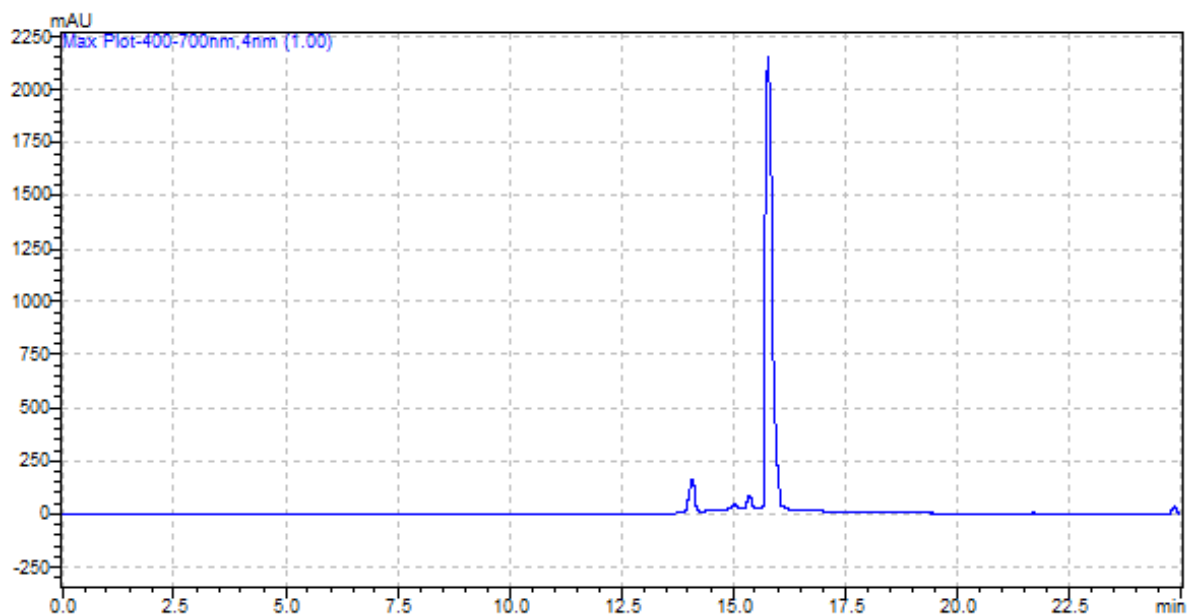
4.att. Zaļās zīmogrāsas no zīmoģu spilventiņa metāliskā korpusā hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos



5.att. Violetās zīmogrāsas *MuxumIpom* hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

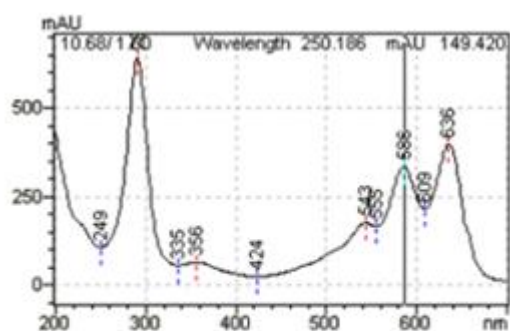


6.att. Melnās zīmogrāsas *Stanger* hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

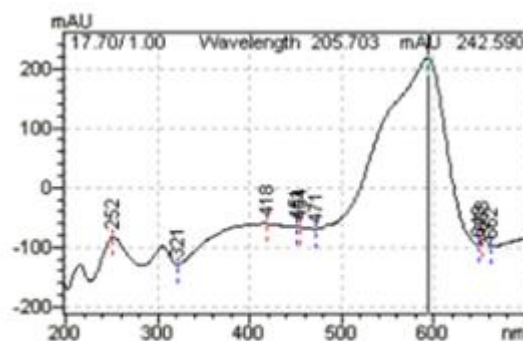


7.att. Sarkanās zīmogrāsas *Stanger* hromatogramma redzamās gaismas apgabalā, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos

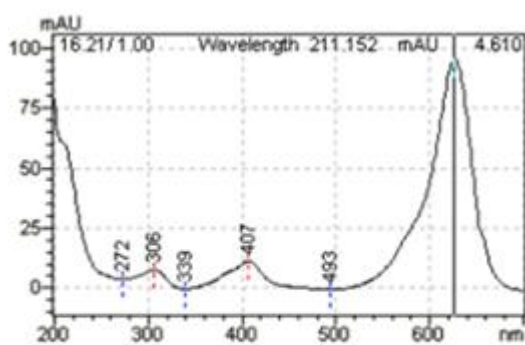
Analizēto zīmogrāsu UV spektri



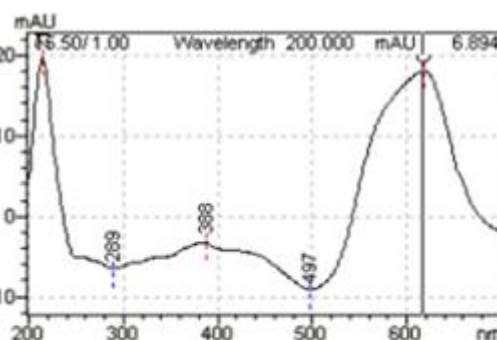
1. att. Melnās zīmogrāsas *Horse* UV spektrs



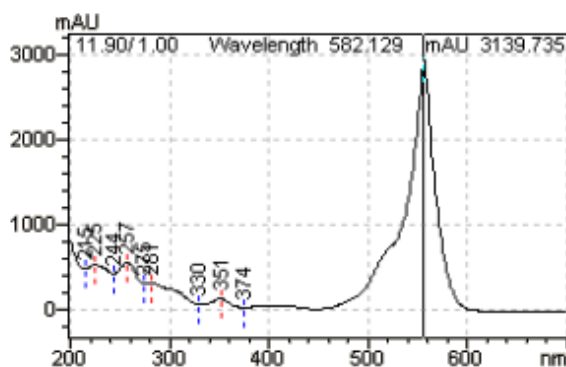
2. att. Violetās zīmogrāsas *Horse* zīmogrāsas UV spektrs



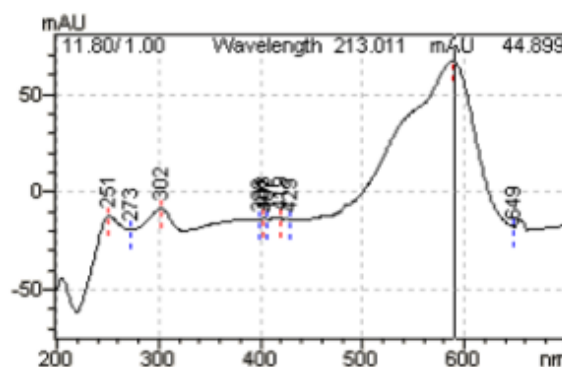
3. att. Zaļās zīmogrāsas *Horse* UV spektrs



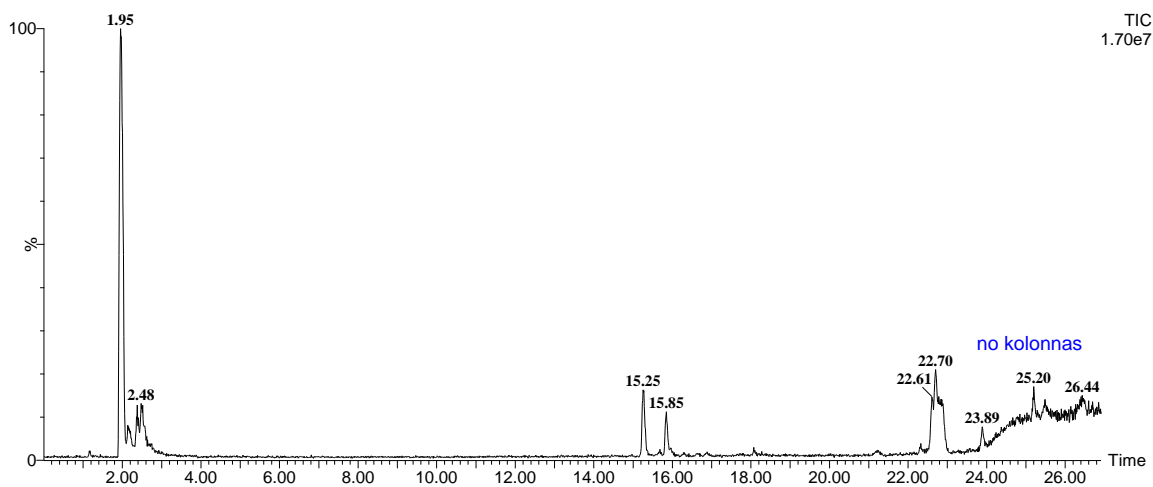
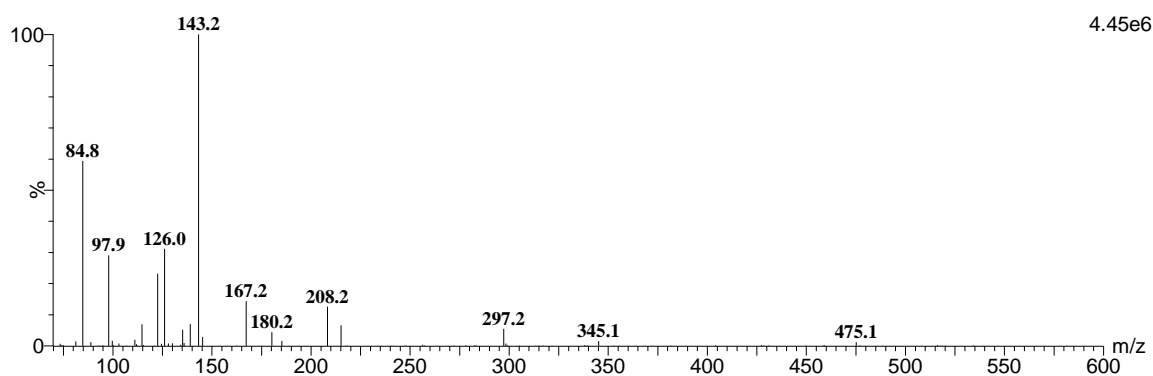
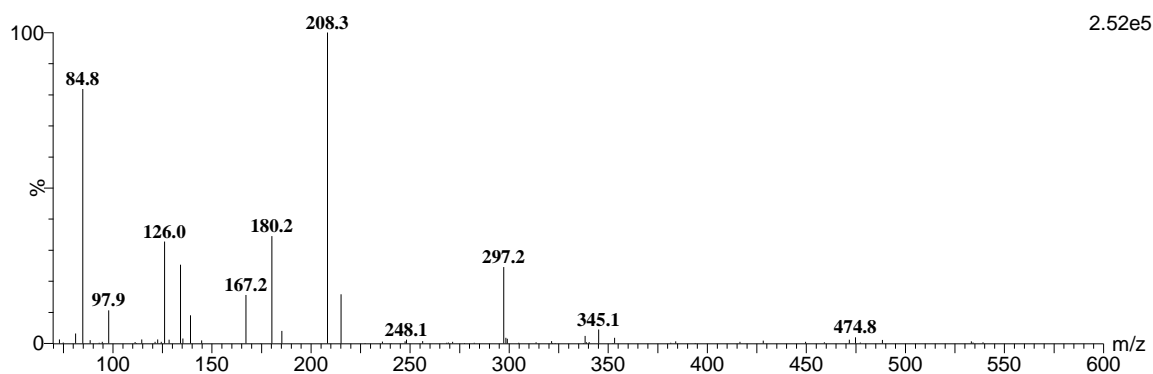
4. att. Zilās zīmogrāsas *Office Point* UV spektrs

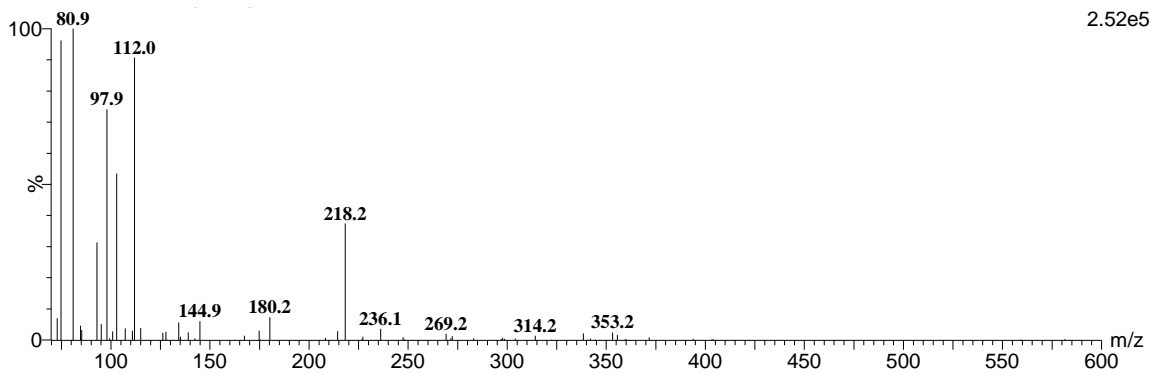


5. att. Sarkanās zīmogrāsas *Office Point* UV spektrs

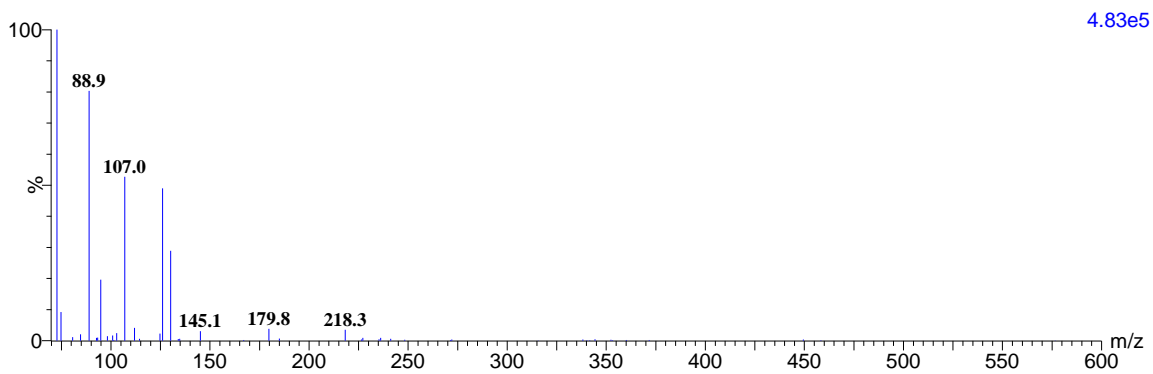


6. att. Violetās zīmogrāsas *Рижская образцовая типография* UV spektrs

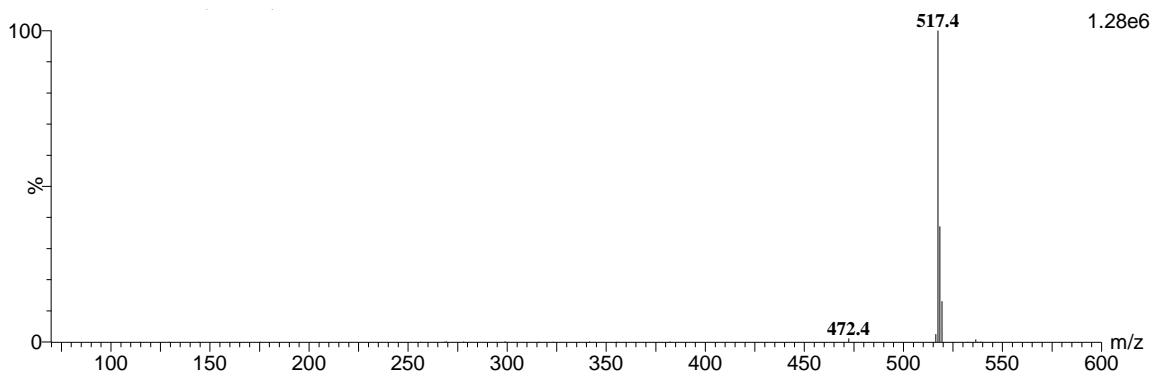
Melnās zīmogrāšas *Horse* hromatogramma un masas spektri1.att. Melnās zīmogrāšas *Horse* hromatogramma2.att. Melnās zīmogrāšas *Horse* masas spektri pie 1,96 min3.att. Melnās zīmogrāšas *Horse* masas spektri pie 2,16 min



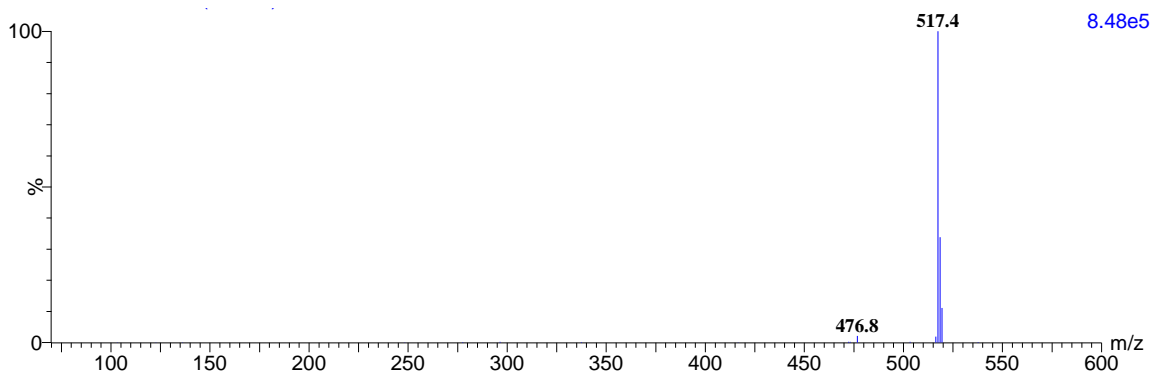
4.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 2,38 min



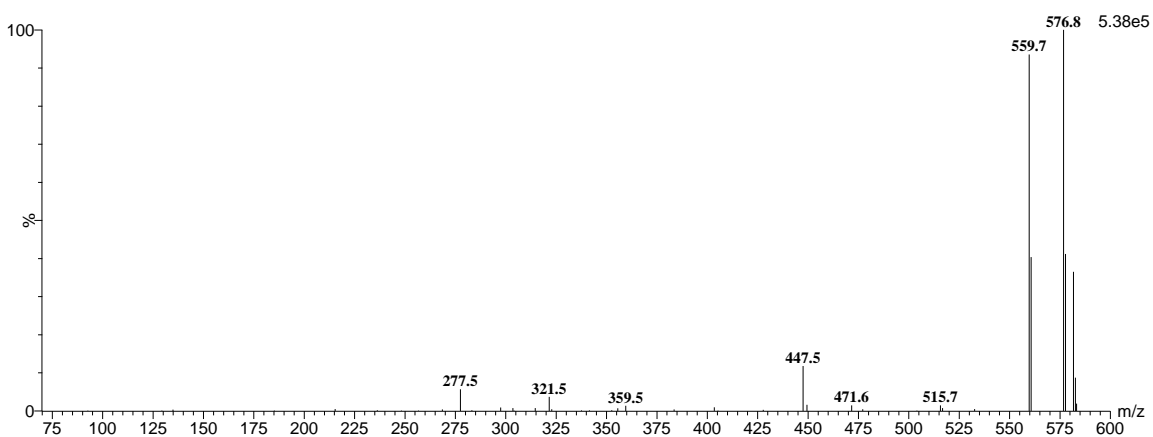
5.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 2,48 min



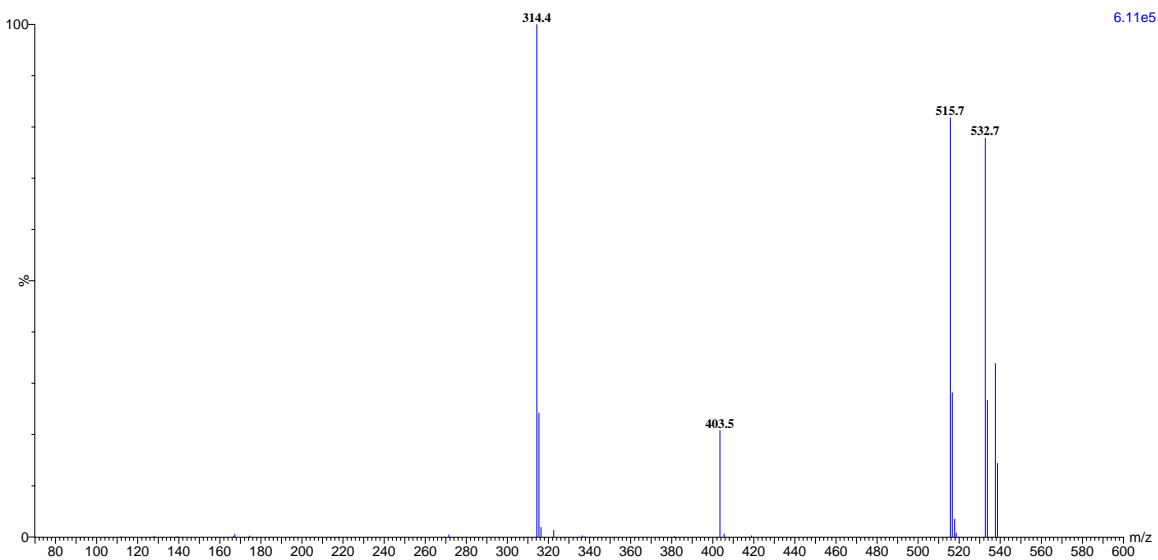
6.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 15,25 min



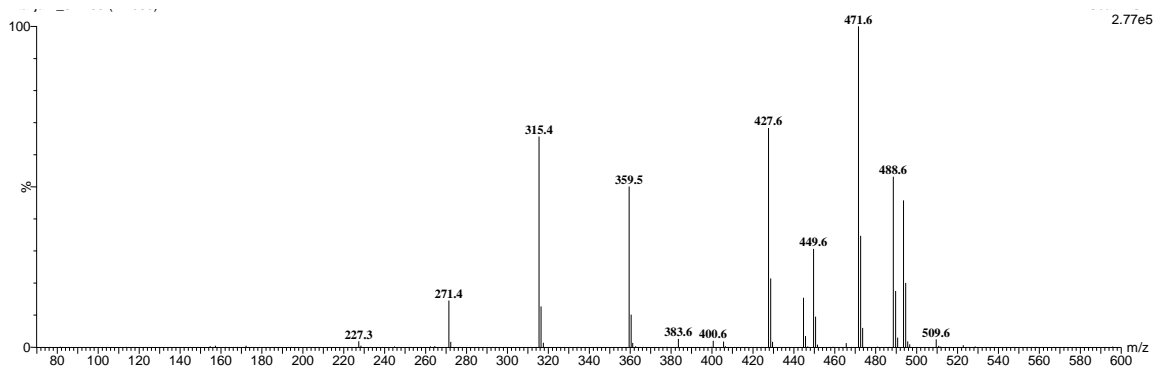
7.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 15,85 min



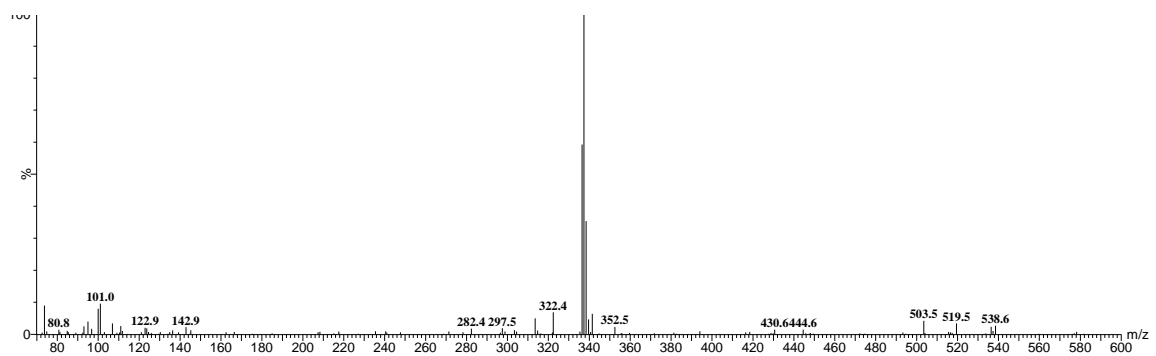
8.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 23,61 min



9.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 22,70 min



10.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 28,86 min



11.att. Melnās zīmogkrāsas *Horse* masas spektri pie 23,89 min

## REĢISTRĀCIJAS LAPA

Maģistra darbs „Zīmogkrāsas izpēte ar augsti efektīvās šķidrumu hromatogrāfijas metodi” izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst iesniegtajai izdrukai.

Autors: \_\_\_\_\_ Kristīne Juhņeviča

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr.ķīm., asoc. prof. Mekšs P.: \_\_\_\_\_ 2016.gada 30. maijā

Recenzents, Dr. ķīm., asoc. prof. Bartkevičs V.: \_\_\_\_\_  
(datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_  
(datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Vija Gutāne

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_  
(datums)

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_  
(paraksts) (atšifrējums)