

气相色谱法确定蓝色圆珠笔油墨字迹的形成时间

王 岩<sup>1</sup> , 姚丽娟<sup>1</sup> , 赵鹏程<sup>1</sup> , 王景翰<sup>1</sup> , 王彦吉<sup>2</sup>

( 1. 中国刑警学院, 辽宁 沈阳 110035 ; 2. 中国人民公安大学, 北京 100038 )

摘要 选择适当的内标物,利用气相色谱法测定蓝色圆珠笔油墨中展色剂——苯甲醇和苯氧基乙醇这两种组分的含量(以峰面积计),以展色剂的峰面积、内标物的峰面积与紫外-可见光谱测得的参比物——墨水中的染料的吸光度值这三者之比为纵坐标,以字迹形成时间为横坐标,确定了字迹形成曲线,从而建立了确定字迹形成时间的方法。选择了不同种类的蓝色圆珠笔油墨进行检测,获得了良好的实验效果,为圆珠笔油墨字迹形成时间的推断建立了一种可靠而又系统的方法。该方法适用于实际办案。

关键词 :气相色谱法 ;紫外-可见光谱法 ;蓝色圆珠笔油墨 ;字迹形成时间 ;苯甲醇 ;苯氧基乙醇

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713( 2005 )02-0202-03

Determination of the Writing Age of Blue Ballpoint Ink  
by Gas Chromatography

WANG Yan<sup>1</sup> , YAO Lijuan<sup>1</sup> , ZHAO Pengcheng<sup>1</sup> , WANG Jinghan<sup>1</sup> , WANG Yanji<sup>2</sup>

( 1. China Criminal Police College , Shenyang 110035 , China ;

2. Chinese People 's Public Security University , Beijing 100038 , China )

**Abstract :** A method of identifying the writing age of blue ballpoint ink has been established for imperative demand of forensic laboratory. The content of the volatile component in blue ballpoint ink was determined by gas chromatography ( GC ). The absorbance of the dye in the blue ballpoint ink was measured by ultraviolet-visible spectrometry ( UV-Vis ). A writing age curve of the blue ballpoint ink has been established by the ratio of the content of the volatile components and the dye , based on the identification of 74 kinds of blue ballpoint inks , from both domestic and international origins. The change of benzyl alcohol or phenoxyethyl alcohol was tested with the writing age. Blue ballpoint inks of different kinds were detected and the repeatability of the experiment was investigated. The results indicated that the method is reliable and systematic , and especially suitable for practical cases.

**Key words :** gas chromatography ; ultraviolet-visible spectrometry ; blue ballpoint ink ; writing age ; benzyl alcohol ; phenoxyethyl alcohol

在经济案件的侦破中经常要求对发票、借条、公章等可疑文件上圆珠笔油墨字迹的形成时间进行鉴定。蓝色圆珠笔油墨的主要成分是染料、树脂和展色剂,国外专家采用了光谱<sup>[1]</sup>、色谱<sup>[2]</sup>等手段确定字迹的形成时间,其中 Aginsky 等<sup>[3]</sup>根据圆珠笔油墨中展色剂的挥发情况确定形成时间,但样品中展色剂的成分与国内产品不同;汪聪慧<sup>[4]</sup>利用气相色谱法( GC )研究字迹形成时间问题,但只限于少数样品在局部范围内讨论。我们<sup>[5]</sup>曾根据圆珠笔油墨中的挥发性组分(展色剂)——苯氧基乙醇与苯甲醇两者含量(以气相色谱峰的峰面积计,下同)之比随时间的变化确定字迹形成时间,但不适用于所

有样品;在文献[5]的基础上,以圆珠笔油墨中的染料作为内参比物、利用气相色谱法(以邻甲苯酚为内标物)<sup>[6]</sup>测得挥发性组分的含量,从而作出蓝色圆珠笔油墨字迹形成时间曲线。本文选择合适的气相色谱条件,在根据圆珠笔油墨中苯甲醇和苯氧基乙醇这两种组分对国内 74 种蓝色圆珠笔油墨种类认定<sup>[7]</sup>的基础上,以挥发性组分的峰面积、内标物的峰面积与紫外-可见光谱中测得的染料吸光度值这三者之比为纵坐标,以字迹形成时间为横坐标建立油墨自然老化时间曲线,以确定书写时间,获得了良好的实验效果,为书写时间的推断建立了一种可靠、灵敏而又系统的方法。该方法适用于实际办案。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂及样品

HP6890 型气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器。乙腈(特级色谱纯),甲醇(色谱纯),苯氧基乙醇、苯甲醇(上海笔芯厂提供),邻甲苯酚、对甲苯酚(化学纯)。蓝色圆珠笔油墨样品:1<sup>#</sup>,Zebra Jan-mee RB-100(日本);2<sup>#</sup>,Houdly 198KB;3<sup>#</sup>,Korea Pioneer 602 0.38(Mirae Co. J-203 Korea)。

### 1.2 色谱条件

色谱柱:FFAP 高惰性交联弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d. × 0.3 μm);柱温:60 ℃(1 min)  $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  220 ℃(10 min);检测器温度:280 ℃;汽化室温度:240 ℃;载气(N<sub>2</sub>)流速:2.0 mL/min;H<sub>2</sub>流速:35.0 mL/min;空气流速:350 mL/min;尾吹流速:2.0 mL/min;进样量:2 μL。

### 1.3 内参比物的选择实验

分别在1<sup>#</sup>样品同一笔画的不同位置及不同笔画上取7个部位,每一部位取2 cm长,用1 mL 甲醇提取10 min,对提取液进行紫外-可见光谱测定。

### 1.4 色谱内标物的选择实验

分别将1 μL 对甲苯酚和邻甲苯酚各自加入500 mL 乙腈中作为2种提取剂。取2 cm长的上述样品笔画,剪碎,置于2个生化试管中,分别加入100 μL 上述两种提取剂提取30 min,对提取液进行GC分析。

### 1.5 样品的测定

分别取上述3种样品在无荧光纸上均匀制样,在室内光线条件下进行自然老化,每隔半个月左右制样一次,共制取了10个月的样品。然后在所取的每一笔画上用注射针头扎取样品,每个样品取20点,置于生化试管中,以100 μL 乙腈(含邻甲苯酚)提取30 min,取提取液进行气相色谱分析;再向试管中加入900 μL 甲醇提取10 min后,用紫外分光光度计测定并记录665 nm(铜酞菁染料)及(或者)580 nm(三芳甲烷类染料)处的最大吸光度值;同时,取此种空白纸按上述方法提取,提取液做UV参比溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 确定字迹形成时间变化规律的依据

展色剂在油墨中的主要作用是溶解树脂,保持油墨的流动。在油墨书写在纸上的一段时间内,展色剂会不断地挥发,直到达到一定量为止,因此可以将展色剂含量的多少与字迹形成时间建立关系曲

线,以确定字迹的形成时间。为了消除书写力度不同、笔画粗细不同以及笔出油量不均匀等因素的影响,需要选择适当的内参比物;同时,为了消除进样量和仪器操作过程所带来的误差,还应选择适当的内标物。

#### 2.1.1 内参比物的选择

内参比物应该与展色剂存在同一体系(即圆珠笔油墨)中,并且在测定条件下比较稳定,因此选择圆珠笔油墨的染料成分作为内参比物。蓝色圆珠笔油墨的染料成分主要是铜酞菁和三芳甲烷类染料,有的不含铜酞菁,只含三芳甲烷类染料。由文献[6]的实验结果可看出铜酞菁和三芳甲烷类染料均可作为展色剂的内参比物。

#### 2.1.2 色谱内标物的选择

色谱内标物应与展色剂的相对分子质量和沸点相近、结构相似,且保留时间相近,但又能分开。实验表明,对甲苯酚与苯氧基乙醇无法分开,而邻甲苯酚的保留时间在苯甲醇与苯氧基乙醇之间(色谱图见文献[6]),当其在500 mL 乙腈中的含量为1 μL时,它的响应值与新鲜油墨中苯甲醇或苯氧基乙醇的含量相近;0.5 h以后其在500 mL 乙腈中的含量变为0.2 μL,响应值与书写0.5 h以后的油墨中苯甲醇或苯氧基乙醇的含量相近,可见邻甲苯酚是比较好的色谱内标物质。

### 2.2 字迹形成时间的确定

生产厂家不同、牌号不同的圆珠笔所用油墨的展色剂成分是不同的,常用的有苯甲醇、苯氧基乙醇、甘醇、二元醇等,目前在我国使用较多的是苯甲醇和苯氧基乙醇,有的油墨中只含有苯甲醇,有的二者同时含有。我们曾根据所含展色剂的种类及含量的不同将74种蓝色圆珠笔油墨分为3大类<sup>[7]</sup>,下面分别讨论其形成时间规律。

#### 2.2.1 第I类样品字迹形成时间的变化规律

第I类圆珠笔油墨中展色剂均含有苯甲醇和苯氧基乙醇,其中苯氧基乙醇组分的含量大于苯甲醇组分的含量,1<sup>#</sup>样品属于此类样品。表1是1<sup>#</sup>样品在几个月内苯氧基乙醇的峰面积(A)、邻甲苯酚的峰面积(B)、铜酞菁的吸光度值(C)以及这三者之比的数据。

以苯氧基乙醇的峰面积、邻甲苯酚的峰面积、铜酞菁的吸光度值这三者之比为纵坐标,以字迹形成时间为横坐标作图,见图1-a。可以看出,此类圆珠笔油墨样品形成时间的规律是:随着书写时间的增加,苯氧基乙醇的峰面积、邻甲苯酚的峰面积、铜酞菁的吸光度值这三者的比值是逐渐降低的;开始时曲线斜率较大,这是因为圆珠笔油墨初写在纸上时

表 1 1<sup>#</sup>样品在几个月内的苯氧基乙醇的峰面积、邻甲苯酚的峰面积、铜酞菁的吸光度值及其比值  
Table 1 Peak areas of phenoxyethyl alcohol (A), peak areas of orthocresol (B), absorbances of copper phthalocyanine (C) and their ratios of sample 1 in some months

Writing age/d	A	B	C	A/B/C
255	11.5	131.1	0.047	1.87
104	47.9	130.3	0.062	5.93
78	48.4	129.7	0.068	5.49
38	75.9	131.8	0.075	7.68
11	52.1	127.5	0.023	17.77

树脂未固化,展色剂易从表面挥发;随着时间的推移,曲线斜率变小,因为此时一部分树脂开始固化,展色剂从半固化的膜中挥发或扩散出去比较困难;

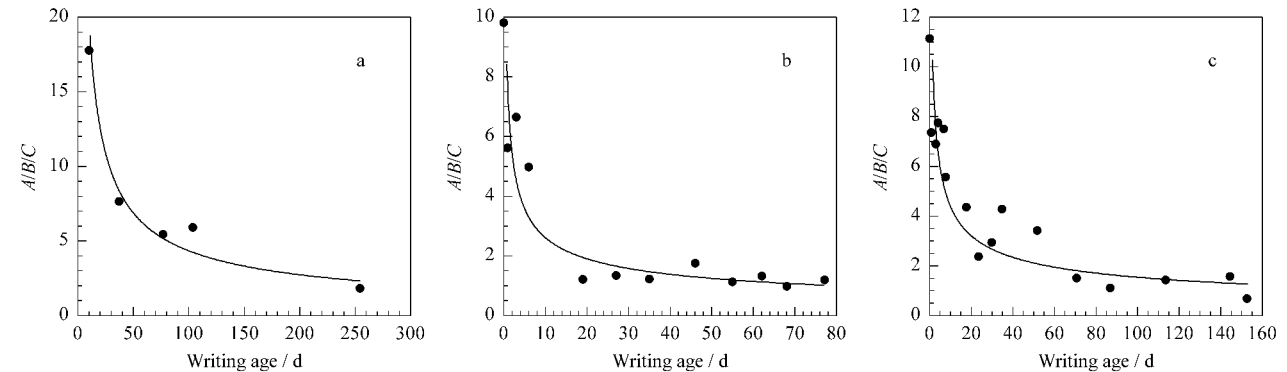


图 1 油墨中挥发性成分含量随时间的变化曲线

Fig.1 Age curves of contents of volatile components in ink vs writing age

a. sample 1. b. sample 2 ; c. sample 3.  
A : peak area of phenoxyethyl alcohol ( Fig 2-a ) or benzyl alcohol ( Fig 2-b , c ); B : peak area of orthocresol ; C : absorbance of copper phthalocyanine ( Fig 2-a , b ) or triphenylmethane dyes ( Fig 2-c ).

2.2.3 第Ⅲ类样品字迹形成时间的变化规律

第Ⅲ类样品是圆珠笔油墨中展色剂只含有苯甲醇 3<sup>#</sup>样品属于此类样品。此样品染料中不含铜酞菁,因此以三芳甲烷类染料作为参比物。根据实验数据,以苯甲醇的峰面积、邻甲苯酚的峰面积、三芳甲烷类染料的吸光度值这 3 个数据的比值为纵坐标,以形成时间为横坐标作图,见图 1-c。可以看出,此样品形成时间的规律也与第Ⅰ类和第Ⅱ类基本相同。

综上所述,3 类样品的字迹形成时间曲线的变化趋势基本相同,但由于油墨中所含展色剂的种类和含量不同,展色剂在笔画中达到平衡量的时间不同,因此其曲线出现拐点的时间不同。同时,实验结果表明,利用展色剂成分的变化研究书写时间适用于书写时间在 3 个月内的文字的鉴定。

2.3 实验的重复性

为了考察本实验方法的可靠性,我们对 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>样品 3 个不同书写时间的字迹进行了 5 次平行实验,结果表明,相对标准偏差均在误差容许范围之内,其重复性较好。1<sup>#</sup>样品的实验结果见表 2。

最后,树脂完全固化,形成较完整的膜,展色剂很难再扩散和逸出,其含量基本不再变化。

2.2.2 第Ⅱ类样品字迹形成时间的变化规律

第Ⅱ类样品中的展色剂也同时含有苯甲醇和苯氧基乙醇,但其中苯甲醇组分的含量大于苯氧基乙醇组分的含量,2<sup>#</sup>样品属于此类样品。根据实验数据,以苯甲醇的峰面积、邻甲苯酚的峰面积、铜酞菁的吸光度值这 3 个数据的比值为纵坐标,以字迹形成时间为横坐标作图,见图 1-b。从图 1-b 可以看出,此样品字迹形成时间的规律与第Ⅰ类基本相同,但比值下降更快,说明苯甲醇的挥发速度比苯氧基乙醇快。

表 2 1<sup>#</sup>样品的重复性实验结果

Table 2 Repeatability results of sample 1		
Writing age/d	Average value	RSD/%
97	5.45	6.42
83	5.28	3.62
4	17.25	2.23

参考文献:

[ 1 ] Cantu A. J Forensic Sci , 1988 , 33( 8 ) : 744  
[ 2 ] Merrill R A , Bartick E G. J Forensic Sci , 1992 , 37( 2 ) : 528  
[ 3 ] Aginsky V N. J Forensic Sci , 1993 , 38( 5 ) : 1 134  
[ 4 ] Wang Conghui. Criminal Technology ( 汪聪慧. 刑事技术 ) , 1995 , ( 6 ) : 19  
[ 5 ] Wang Yan , Li Jimin , Wang Jinghan , Wang Yanji. Journal of China Criminal Police College ( 王 岩 , 李继民 , 王景翰 , 王彦吉. 中国刑警学院学报 ) , 2003 , ( 3 ) : 62  
[ 6 ] Zhao Pengcheng , Wang Yan , Yao Lijuan , Li Jimin , Zhao Yanjun , Wang Jinghan. Journal of China Criminal Police College ( 赵鹏程 , 王 岩 , 姚丽娟 , 李继民 , 赵彦军 , 王景翰. 中国刑警学院学报 ) , 2003 , ( 1 ) : 54  
[ 7 ] Wang Yan , Li Jimin , Zhao Yanjun , Wang Jinghan , Wang Yanji. Chinese Journal of Chromatography ( 王 岩 , 李继民 , 赵彦军 , 王景翰 , 王彦吉. 色谱 ) , 2003 , 21( 4 ) : 438