复写纸字迹色痕人工模拟老化规律的研究

史晓凡， 许英健， 王彦吉， 李心倩， 张海鹏

（中国刑事警察学院，辽宁 沈阳 110035）

关键词：高效液相色谱法（HPLC）；染料（dyes）；老化（aging）；复写纸（copying paper）

中图分类号：O658 文献标识码：B 文章编号：1000-8713（2007）01-0118-02 栏目类别：技术与应用

各种文件书写材料的种类、形成时间的鉴定研究是司法活动中十分关注的课题，曾建立了许多鉴定方法，如气相色谱法[1,2]、高效液相色谱法[3,4]、傅里叶红外光谱法[5,6]等。

复写纸是一种古老而特殊的书写材料，它是将多种蜡加热熔融后加入所需的着色剂，搅拌均匀得到复写纸涂料，然后将其均匀地涂于有一定吸油能力的原纸上晾干而成。复写纸常常被人们用于复写借据、收据、发票、记载账目等。因此复写纸字迹的鉴定也常常在一些经济案件的鉴定中出现。但关于复写纸字迹色痕种类及形成时间的研究报道却很少。本文在高效液相色谱法分析鉴别复写纸字迹种类的基础上，对复写纸字迹进行了加热、光照等人工模拟老化处理，并对老化后字迹中染料的峰面积比随时间的变化规律进行了探讨，从而为复写纸字迹形成时间的鉴定奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂、样品及色谱条件

日立 L-7100 液相色谱仪，L-7420 紫外-可见波长检测器，L-7300 柱温箱，D-7000 型 HPLC 管理系统；KQ-259B 超声波清洗器；UV-500 四波段紫外分析仪（上海恒光警用器材有限公司）。

甲醇、冰醋酸（分析纯），二次蒸馏水。所有溶液在使用前均经过 0.45 μm 滤膜过滤并超声脱气。

商品染料：结晶紫 5BN（C. I. 42555）、碱性艳蓝 B（C. I. 44045）（上海制笔化工厂提供）。复写纸：北京、上海、广州等不同产地、不同牌号的蓝色复写纸 19 种（表略）。

色谱柱：Waters Nova-pak C18（5 μm，3.9 mm × 15 cm）；检测波长：580 nm；流动相：甲醇-水-冰醋酸（体积比为 75∶25∶5），流速：1.0 mL/min。

1.2 实验方法

1.2.1 染料和复写纸字迹色痕的分析

分别用甲醇溶解商品染料和提取蓝色复写纸字迹色痕，所得染料溶液和复写纸字迹色痕提取液在选定的色谱条件下进行高效液相色谱分析。

1.2.2 光老化

分别将 19 种蓝色复写纸在纸张上画平行线制样，将制得的复写纸色痕用 UV-500 四波段紫外分析仪进行光照，间隔一定时间取样一次。分别剪取光照后的色痕 1 cm，加 100 μL 甲醇进行提取，所得色痕提取液待分析。

1.2.3 热老化

分别将 19 种蓝色复写纸色痕放在 115 ℃烘箱中进行加热，间隔一定时间取样一次。分别剪取加热后的色痕 1 cm，加入 100 μL 甲醇进行提取，所得色痕提取液待分析。

1.2.4 纸张的考察

用甲醇提取空白纸，所得提取液在“1.1”节条件下测定。

1.2.5 重现性考察

分别在 3#样品（黑蝶牌薄型复写纸）、4#样品（大陆牌薄型复写纸）的 5 处不同位置上取样进行提取，对所得提取液进行测定。

2 结果与讨论

2.1 光照、加热处理后染料峰面积的变化规律

研究结果表明，蓝色复写纸字迹中的有色成分经光照、加热处理后均发生了分解反应，各种染料的相对含量发生了变化，且不同种类的蓝色复写纸字迹中染料的分解变化规律相似。以峰 3 的峰面积为基准，则峰 1、峰 2、峰 5、峰 6 的相对峰面积随着加热、光照时间的增加而增大；峰 4、峰 7 的相对峰面积随着加热、光照时间的增加而减小；在峰 1 之前出现了不规则的小峰，这些不规则小峰的相对峰面积随着加热、光照时间的增加也在逐渐增大（见图 1）。

由于随着加热、光照时间的增加，峰 2 及不规则小峰的相对峰面积逐渐增大，峰 4 的相对峰面积逐渐减小，所以峰 4 与峰 2 峰面积的比值（A_4/A_2）在逐渐减小，曲线呈下降趋势；而不规则小峰的总的峰面积与峰 3 峰面积的比值（$A_{小}/A_3$）逐渐增大，曲线呈上升趋势（见图 2 及图 3）。

2.2 复写纸字迹中染料变化的机理

蓝色复写纸油墨中的着色剂是由结晶紫 5BN（C. I. 42555）、碱性艳蓝 B（C. I. 44045）等三芳甲烷类染料组成。将纯染料与蓝色复写纸油墨字迹提取液进行比对分析可知，图 1 中的峰 2、峰 3、峰 4 分别为碱性品蓝、甲基紫、结晶紫的色谱峰，峰 6、峰 7 与碱性艳蓝 B 相对应。实验结果表明，碱性艳蓝 B 比较稳定；结晶紫的稳定性则比较差，在加热、光照条件下，结晶紫逐渐发生分解反应，脱去一个或两个甲基变成它的同系物甲基紫和碱性品蓝。甲基紫生成后，又会继续脱去一个甲基生成碱性品蓝。碱性品蓝在一般存放条件下比较稳定，不分解。所以随着加热、光照时间的增加，峰 2 的相对峰面积逐渐增大，峰 4 的相对峰面积逐渐减小，而峰 3 的峰面积基本不变。结晶紫、甲基紫、碱性品蓝还可能进一步发生断裂，生成一些有色的小分子化合物，因此在主色谱峰之前出现了一些不规则的小峰，其总的峰面积也随着加热、光照时间的增加而增大。

2.3 复写纸字迹人工模拟老化实验的意义

当复写纸油墨在纸张上形成字迹后，油墨中的各种染料在空气中的氧气及光等的作用下，会发生一系列的氧化、分解等反应。这些变化从染料峰的峰面积可以反映出来，这为复写纸字迹形成时间的鉴定提供了依据。复写纸字迹中各

收稿日期：2006-03-21

通讯联系人：史晓凡，女，教授，Tel：（024）86982838，E-mail：ccpcsxf@yahoo.com.cn.

基金项目：国家高技术应用部门发展项目（计高技 No. 20012492）和公安部重点课题（No. 200119300007）.

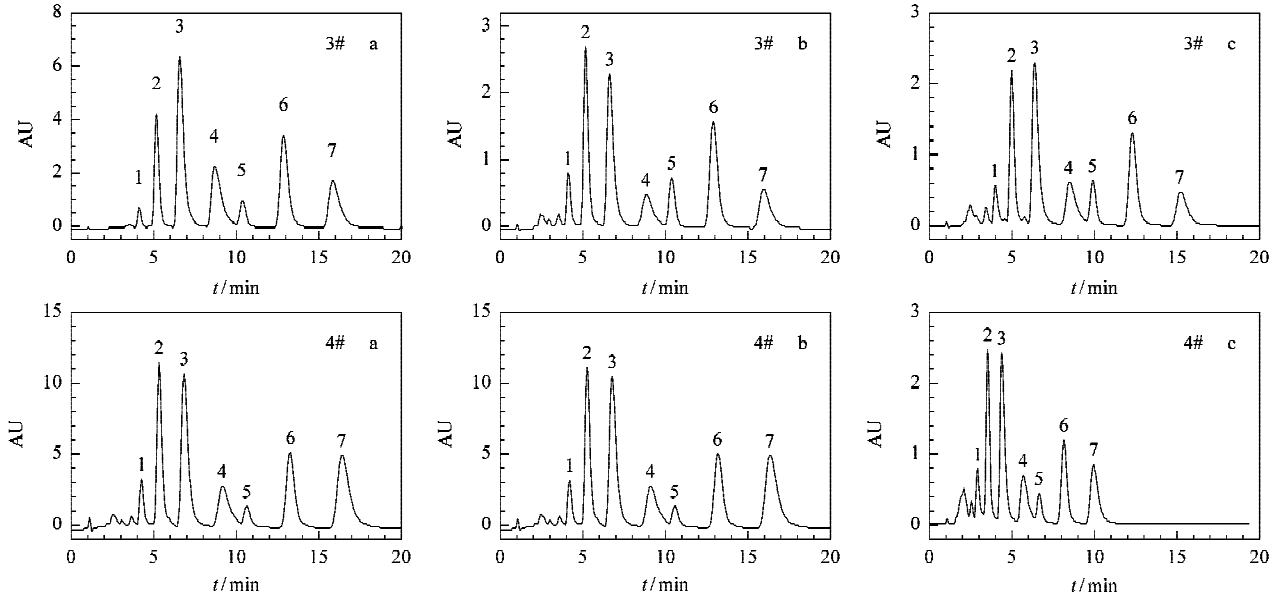

图 1　3#、4# 复写纸字迹色痕人工模拟老化处理前后的 HPLC 图

a. 老化前；b. 光老化 12 h；c. 热老化 11 h.

1. 结晶紫的小峰；2. 碱性品蓝；3. 甲基紫；4. 结晶紫；5. 未知的碱性染料；6 和 7. 碱性艳蓝 B.

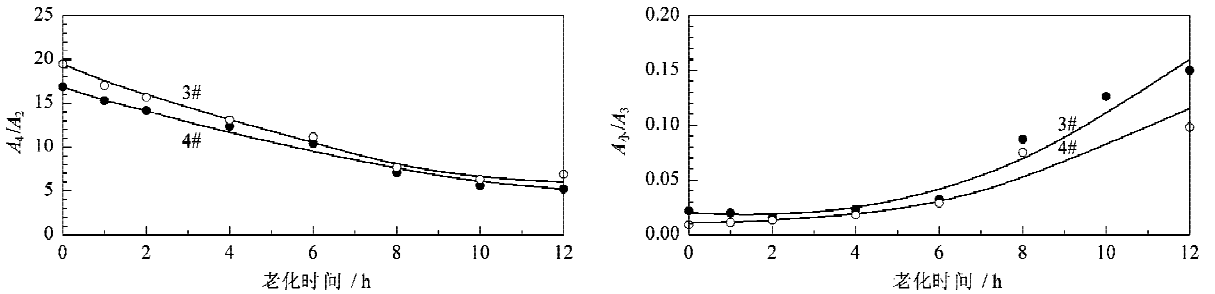

图 2　3#、4# 复写纸字迹色痕染料峰面积随光照老化时间的变化曲线

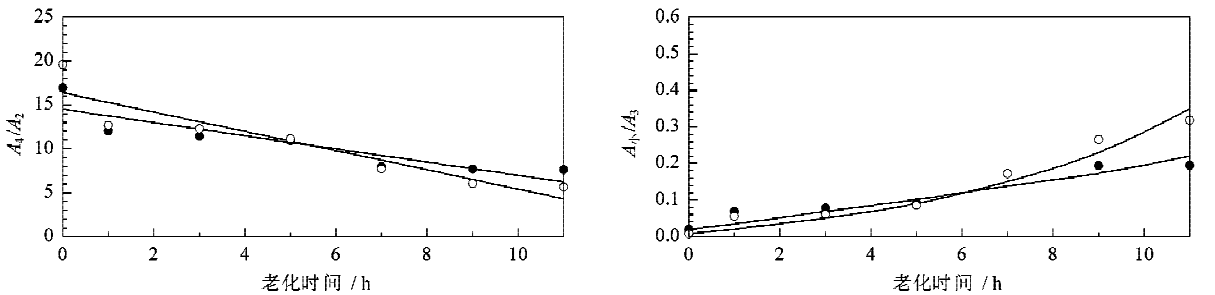

图 3　3#、4# 复写纸字迹色痕染料峰面积随加热老化时间的变化曲线

种染料在自然老化和人工模拟老化条件下的变化规律相同，只是人工模拟老化的条件更强烈一些，使染料的变化速度加快，从而为复写纸字迹形成时间的鉴定奠定了基础。

2.4　纸张影响及重现性的考察

实验结果表明，在人工模拟老化条件下，纸张对测定无影响。但蓝色复写纸字迹色痕的深浅常常受到书写力度、笔尖粗细等因素的影响。为消除各因素的干扰，研究中采用峰面积比作为鉴别的依据，并对重现性进行了考察。分别提取 3#、4# 样品 5 个不同位置的字迹色痕，平行测定 5 次，其峰面积比的相对标准偏差小于 3.89%。所以该方法的实验结果准确、可靠。

参考文献：

[1]　汪聪慧. 刑事技术，1995(6)：19

[2]　Larry F，Stewar M F S. J Forensic Sci，1985，30(2)：405

[3]　Tebbett I R，Chen C，Fitzgerald M，Olson L. J Forensic Sci，1992，37(4)：1 149

[4]　Lofgren B S，Andrasko J. J Forensic Sci，1993，38(5)：1 151

[5]　王俭，孙素琴，罗国安，冯计民，王志强，王彦吉. 高等学校化学学报，2001，22(6)：925

[6]　Merrill R A，Bartick E G. J Forensic Sci，1992，37(2)：528