

光二极管阵列检测毛细管电泳法分析滚珠水性笔墨水

赵鹏程^{1,3}, 王彦吉^{1,2*}

1. 东北师范大学化学学院, 吉林 长春 130024
2. 中国人民公安大学, 北京 100038
3. 中国刑事警察学院法化系, 辽宁 沈阳 110035

摘要 建立了利用毛细管电泳光二极管阵列检测器连续波长扫描分析滚珠水性笔墨水的方法。首先考查了缓冲溶液的类型、浓度、pH值, 以及电泳分离电压对分析结果的影响, 同时研究了管径分别为50, 75和100 nm的熔融石英毛细管对光二极管阵列检测器检测结果的影响, 实验表明毛细管内径的大小与检测器的吸光强度成正比, 在保证分离效果的前提下, 采用管径为100 nm的毛细管可以提高吸光信号检测强度, 因此在紫外和可见光的波长范围内都可以检测到吸收峰。实验确定浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH值为8.5的四硼酸钠作为缓冲溶液, 熔融石英毛细管从进样口至检测窗口的有效长度为40 cm, 内径为100 μm , 电泳分离电压为15 kV。利用光二极管阵列检测器在190~600 nm波长范围内进行连续扫描检测, 根据三维电泳图中紫外区和可见区电泳吸收峰的特征分析不同种类滚珠水性笔墨水。

关键词 光二极管阵列检测器; 紫外-可见波长; 毛细管电泳; 滚珠水性笔墨水

中图分类号: O657.8 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-1028-04

引言

在许多案件中, 犯罪嫌疑人通过伪造文件内容来达到犯罪目的, 准确鉴定可疑字迹墨水成分和形成时间在法庭科学领域中是非常有意义的工作。有关圆珠笔字迹成分分析的报道较多, 主要是分析字迹油墨中染料^[1-4]和溶剂^[5,6]成分的种类及其变化规律。滚珠笔是一种结构与圆珠笔相似的新型书写工具, 根据笔芯装填墨水的粘度大小, 可以分为滚珠水性笔和中性笔两类, 人们习惯称为签字笔。滚珠水性笔墨水的色料成分以染料为主, 中性笔墨水的色料成分以颜料为主。有关滚珠水性笔墨水的分析方法主要报道有色谱^[7-9]和光谱法^[10]。毛细管电泳(CE)是一种以毛细管为分离通道、以高压直流电场为驱动力, 通过紫外或可见光检测器对物质进行检测的一种分离分析技术, 比较适合对水性样品进行分离。有文献报道利用区带毛细管电泳(CZE)分析钢笔墨水^[11,12]、黑色水溶性墨水^[13,14]和圆珠笔油墨^[15]。多数滚珠水性笔墨水中的有色成分为有机染料, 染料在水溶液中有一定的溶解度和电离度, 并且在紫外区和可见区有吸收, 因此可以用CE法对其进行分析。本文利用CZE法对几十种滚珠

水性笔墨水进行了分析, 确定了最佳电泳条件, 并利用光二极管阵列检测器对电泳迁移物质进行了紫外和可见光区连续波长扫描检测, 通过不同检测波长下电泳峰的特征对滚珠水性笔墨水成分进行区分, 比单一的紫外波长检测获得更多的信息。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及样品

美国 Beckman P/ACE 5510 毛细管电泳仪, 光二极管阵列(PDA)检测器, 扫描波长范围为190~600 nm, Pace Station Version1.2 分析软件; 石英毛细管(河北永年光纤厂); 乙醇、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、1,4-二氧六环、冰乙酸、乙腈 0.5%草酸氢钾、四硼酸钠、盐酸、氢氧化钠(均为分析纯)、娃哈哈纯净水; 各类滚珠水性笔样品(略)。

1.2 实验方法

取2 cm长滚珠水性笔字迹笔画, 剪碎置于0.5 mL试管中备用。分别取0.1 mL的0.5%草酸氢钾、乙醇、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、1,4-二氧六环、冰乙酸、乙腈, 滴入制备好的样品中盖好试管盖密封, 提取一段时间后, 取上清液, 进

收稿日期: 2008-05-06, 修订日期: 2008-08-08

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAK07B05)资助

作者简介: 赵鹏程, 1973年生, 东北师范大学化学学院在职博士研究生 e-mail: zhaopch@sohu.com

*通讯联系人 e-mail: zpccpc@yahoo.com

行毛细管电泳分析,检测波长为190~600 nm。

2 结果与讨论

2.1 滚珠水性笔墨水字迹提取条件的选择

分别用不同溶剂对滚珠水性笔字迹墨水进行提取实验,从有色成分的提取效果来看,甲醇、乙腈和0.5%草酸氢钾提取效果最好,但是电泳实验中发现甲醇和乙腈提取液在进行电泳分离过程中会发生电流中断现象,所以确定0.5%草酸氢钾为提取剂。滚珠水性笔墨水只是物理吸附在纸张的表面,并没有与纸张纤维发生化学反应,所以可以在室温条件下进行提取,提取时间为10 min时染料成分提取不完全,20与15 min提取效果相同,进行CZE分析时电泳峰的峰面积几乎相等,所以确定最佳提取时间为15 min。

2.2 滚珠水性笔墨水紫外-可见波长连续扫描CZE分析条件的选择

在一定pH条件下,滚珠水性笔墨水中组分会发生电离,这些离子在高压直流电场的作用下迁移速度不同,从而实现墨水中混合成分的分离。实验表明,酸性缓冲体系不能使墨水中的所有成分都电离,主要是酸性染料成分分离不完全,在碱性缓冲溶液中分离效果大大改善。选用毛细管电泳中最常用的磷酸盐缓冲体系进行实验,初步确定最佳pH范围为8~9之间。磷酸缓冲体系电流过高,电泳分离运行不稳定,硼酸钠缓冲体系的分离效果较好,电泳分离稳定。

本文对初步筛选的四硼酸钠缓冲体系,柱长、内径及电压等进行优化选择,确定最佳实验条件为,20 mmol·L⁻¹四

硼酸钠pH 8.5,毛细管柱100 μm×40 cm,分离电压15 kV。本实验所使用的二极管阵列检测器的检测波长范围是190~600 nm,在使用直径为50 μm或者75 μm的毛细管柱时,分离组分只在紫外区有吸收,而用直径100 μm的毛细管柱分离时,紫外区和可见区都获得较强的吸收峰,而且各组分之间也都达到了逐一分离。根据吸光度理论,检测光路长度与吸收强度成正比,本实验所使用的Beckman P/ACE 5510毛细管电泳仪检测器的光路长度等于毛细管柱的直径,100 μm的毛细管柱增加了检测光路的长度,对电泳分离物质的吸光度有所加强,所以在可见区有吸收峰被检测出。通过紫外-可见连续波长扫描分析有色成分,对于排除纸张成分紫外吸收干扰是非常有利的。毛细管柱的长度影响组分的分离度及分离时间,柱长为40 cm或者50 cm时,墨水的分离效果都很好,为了减少分析时间,选择40 cm作为本实验的毛细管柱长。

2.3 紫外-可见连续波长扫描分析滚珠水性笔墨水电泳吸收峰

部分滚珠水性笔墨水在紫外区的电泳峰多于可见区,这主要是由于墨水中的染料成分比较复杂,其中既含有以染料为主的有色成分,同时还有其他无色的染料中间体成分,有色成分在可见光区可以产生吸收,但合成染料的原料和中间体的结构中共轭体系的长度不够,尚不能红移至可见区,所以其电泳迁移只在紫外区有吸收。

将不同滚珠水性笔墨水在214 nm的检测波长下进行电泳分析,根据电泳图中电泳峰数目把实验样品分为六大类。第一类有2个吸收峰,电泳迁移时间分别在6.4和12.9 min;第二类有3个吸收峰,电泳迁移时间分别在7.1,11.4

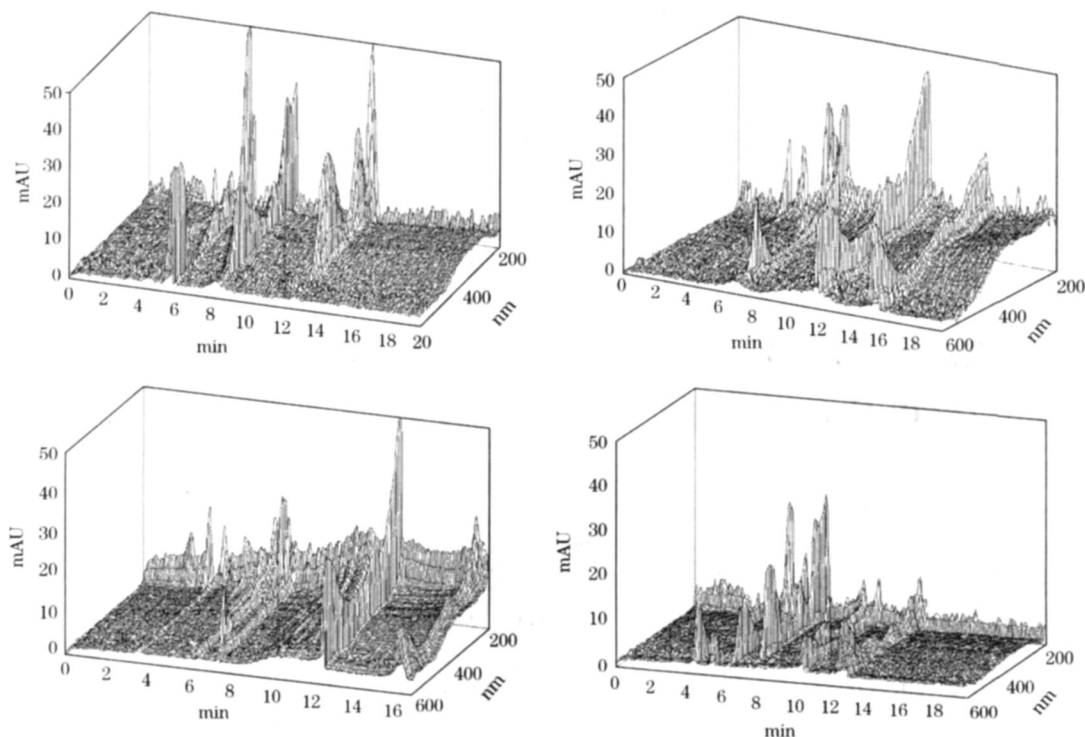


Fig 1 Electropherograms of 4 roller pen ink extracts scanned in UV-Visible wavelength

和 14.4 min; 第三类有 4 个吸收峰, 电泳迁移时间分别在 7.3, 11.4 min, 12.0 min 和 14.4 min; 第四类有 5 个吸收峰, 电泳迁移时间分别在 4.7, 5.8, 6.7, 11.4 和 14.4 min; 第五类有 7 个吸收峰, 电泳迁移时间分别在 6.0, 6.3, 6.7, 7.0, 10, 11.4 和 14.4 min; 第六类有 9 个吸收峰, 电泳迁移时间分别在 4.7, 4.9, 5.8, 6.0, 6.7, 8.2, 11.4, 13.9 和 14.4 min。

在 400~600 nm 检测波长范围内, 根据电泳图中电泳峰个数和最大吸收波长的不同将实验样品分为五大类: 第一类有 2 个吸收峰, 最大吸收波长均为 580 nm, 但迁移时间不同; 第二类有 3 个吸收峰, 最大吸收波长分别为 523, 580 和 580 nm; 第三类有 4 个吸收峰, 最大吸收波长主要出现在 420, 490, 563, 580 或 600 nm; 第四类有 5 个吸收峰, 最大吸收波长主要出现在 418, 524, 524, 580 和 580 nm; 第五类

有 6 个吸收峰, 最大吸收波长主要出现在 427, 490, 513, 570, 600 和 600 nm。

综合三维谱图中紫外区至可见区的电泳峰进行滚珠水性笔墨水的种类鉴别, 可以为鉴定提供更多的信息(见图 1)。

3 结 语

本文利用配有二极管阵列检测器的毛细管电泳仪对滚珠水性笔墨水进行连续波长扫描分析, 可以获得电泳迁移时间、吸收波长和吸收强度的三维坐标谱图, 根据紫外-可见区电泳迁移和光谱吸收强度对不同种类的样品进行了研究, 该方法操作简便, 结果准确可靠, 可以用于鉴别不同品牌的滚珠水性笔墨水。

参 考 文 献

- [1] WANG Jian, SUN Su-qin, ZHANG Xuan, et al(王 俭, 孙素琴, 张 宣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 326.
- [2] LI Xin-qian, WANG Yan-ji, SHI Xiao-fan, et al(李心情, 王彦吉, 史晓凡, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32: 657.
- [3] SHI Xiao-fan, LI Xin-qian, XU Ying-jian, et al(史晓凡, 李心情, 许英健, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1765.
- [4] Ashwini Kher, Mary Mulholland, Elinore Green, et al. Vibrational Spectroscopy, 2006, 40: 270.
- [5] WANG Yan, YAO Li-juan, ZHAO Peng-cheng, et al(王 岩, 姚丽娟, 赵鹏程, 等). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 2005, 23(2): 202.
- [6] B ügler J H, Buchner H, Dallmayer A. J Forensic Sci., 2008, 53(4): 982.
- [7] Jeffrey D Wilson, Gerald M, LaPorte. J. Forensic Sci., 2004, 49(2): 364.
- [8] ZHAO Peng-cheng, WANG Yan-ji, XU Yuan-yuan, et al(赵鹏程, 王彦吉, 徐媛媛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 2348.
- [9] Xu Y, Wang J, Yao L. Forensic Sci. Int., 2006, 162(1-3): 140.
- [10] Williams David Mazzella, Patrick Buzzini. Forensic Sci. Int., 2005, 152(2): 241.
- [11] Rohde E, McManus A C, Vogt C, et al. J. Forensic Sci., 1997, 42(6): 1004.
- [12] Vogt, C, Vogt, J, Becker, A, et al. J. of Chromatography A, 1997, 781: 391.
- [13] Fanali S, Schudel M. J. Forensic Sci., 1991, 36(4): 1192.
- [14] Zlotnick J A, Smith F P. Forensic Sci. Int., 1998, 92(2-3): 269.
- [15] Vogt C, Becker A, Vogt J. J. Forensic Sci., 1999, 44(4): 819.

Analysis of Roller Ball Pen Water Ink by Capillary Electrophoresis with Photodiode Array Detector

ZHAO Peng-cheng^{1,3}, WANG Yan-ji^{1,2*}

1. School of Chemistry of Northeast Normal University, Changchun 130024, China

2. Chinese People Public Security University, Beijing 100038, China

3. Forensic Chemistry Department of China Criminal Police College, Shenyang 110035, China

Abstract The analytical method of roller ball pen water inks was established by capillary electrophoresis with photodiode array (PDA) detector scanning in row. First test was for the type, concentration, pH value of buffer solution, as well as the impact of separation voltage of electrophoresis on the analysis results. The test results of PDA detector were studied by fused silica capillaries with diameters of 50, 75 and 100 nm. Experiments show that the capillary diameter is directly proportional to the intensity

of light absorption. With ensuring the performance of separation as the premise, using 100 nm diameter of the capillary increased the absorption intensity of signal detection, so the absorption peak can be detected in the range of ultraviolet and visible light wavelength. After optimizing conditions, 20 mmol \cdot L⁻¹ borate buffer at pH 8.5, 100 μ m \times 40 cm fused silica capillary column, separation voltage 15 kV, PDA detector and scanning range 190-600 nm were adopted in experiment. Different roller ball pen inks can be analysed from characteristics of electrophoresis absorption in three-dimensional electrophoregrams with scanning in row in UV-visible wavelength range.

Keywords Photo diode array detector; UV-Visible wavelength; Capillary Electrophoresis; Roller ball pen water ink

(Received May 6, 2008; accepted Aug. 8, 2008)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2009 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-5993，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行人，大 16 开本，288 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 35.00 元，全年 420 元；国内邮发代码 82-68，国外发行代码 M905。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CSCD，SCI，AA，CA，Ei，MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海工商广字第 8094 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号，光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chngpxygpfx@vip.sina.com；修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpkygpfx.com