第28卷,第10期
2008年10月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 28, No. 10, pp2348-2351
October, 2008

签字笔墨迹的光老化及书写时间变化规律的研究

赵鹏程[1,3], 王彦吉[2], 徐媛媛[1], 王景翰[1]

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

摘 要 利用日光和紫外光对黑色签字笔字迹样本进行了光老化处理, 通过区带毛细管电泳法分析了签字笔字迹墨水提取液, 二极管阵列检测器记录了 190～600 nm 波长范围内的物质吸收峰, 用电泳图中不同波长不同迁移时间的电泳峰面积之比对老化时间作图, 得出了墨水中不同染料间含量的相对变化关系相对于老化时间的变化规律。同时也对自然老化的签字笔样品随书写时间的变化规律进行了研究。

关键词 签字笔墨水; 毛细管电泳; 光老化; 书写时间
中图分类号: O644.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2348-04

引 言

可疑文件上字迹书写时间的检验一直是法庭科学领域中的热点和难点问题, 其根本目的就是对文件上的字迹墨水或油墨成分随书写时间的老化规律进行研究, 从而为揭示可疑文件的真实性提供科学依据。随着常用书写工具的不断变化, 针对相关检验技术的研究工作也在不断发展。在有关圆珠笔字迹油墨中溶剂和染料成分的光谱和色谱分析方法[1-3]及其书写时间变化规律[4,5]的研究报道中, 主要是以物质含量变化与书写时间建立的关系。20 世纪 90 年代, 一种新型书写工具出现了, 其结构与圆珠笔相似, 笔芯中装填水性墨水, 携带方便, 书写流畅, 在社会得到了普遍使用, 许多文件的签署都要求使用这种笔, 因此也习惯称之为签字笔。如何建立一种准确、可靠的签字笔墨水分析方法是对司法鉴定工作提出的新挑战。毛细管电泳法以其分析速度快, 需要样品量少, 分辨率高等优点被用于分析墨水的种类[6], 签字笔墨水的稳定性比较好, 正常保存条件下的变化十分缓慢, 如果要研究书写时间较长的字迹墨水的变化规律, 在制备时间上存在一定局限性, 因此大部分文献报道只限于对少量墨水样品的种类进行初步分析。利用人工老化方法对字迹样本进行处理, 加速字迹墨水中溶剂和染料成分的老化和分解, 研究其老化规律, 从而为字迹书写时间的研究提供指导方向, 这是比较通用的一种方法[7,8], 本文采用的是光老化的方法。光对签字笔墨水中染料成分的影响较大, 在光的照射下, 染料成分会发生光化学反应和分解反应。不同种类的签字笔墨水, 由于染料成分的种类、结构和性质不同, 对光的稳定性不同, 因此呈现不同的变化规律。同时还对书写时间在 2 年左右自然老化的签字笔样品的变化规律进行了研究, 得到了变化曲线。

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 190～600 nm, Pace Station Version 1.2 分析软件; 石英毛细管(河北永年光纤厂); UV-500 多波段紫外光源; 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; 各类黑色水性笔样品(略)。

1.2 实验方法

1.2.1 签字笔样本的光老化处理

首先用签字笔在纸张上画线制样, 然后把制好的样本分别利用阳光和紫外光源进行老化处理: 将制好的样本置于室内阳光充足的地方存放, 每隔几天时间取样, 备用; 将制好的样本置于 UV-500 多波段紫外光源下照射, 每隔 1 h 取样一次, 备用。

1.2.2 签字笔样本墨迹的提取

剪取 2 cm 长签字笔字迹笔画, 剪碎后置于 0.5 mL 离心试管中, 加入取 0.1 mL 的 0.5 %草酸氢钾提取剂并密封, 提

收稿日期: 2008-01-08, **修订日期**: 2008-03-28
基金项目: 国家高技术产业发展项目(计高技 No. 20012492) 和国家"十一五"科技支撑计划项目资助
作者简介: 赵鹏程, 1973 年生, 中国刑事警察学院法化系副教授 e-mail: zhaopch@sohu.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

取一段时间后取上清液进行毛细管电泳分析。

1.2.3　签字笔样本提取液的毛细管电泳分析

每次分析之前分别用 1 mol ·L^{-1} HCl, 纯净水, 1 mol ·L^{-1} NaOH, 缓冲溶液冲洗毛细管柱, 然后进行电泳分离。电泳分离条件为: 20 mmol ·L^{-1}四硼酸缓冲溶液 pH 8.5, 毛细管柱长度为 40 cm, 毛细管内径 100 μm, 恒温 25 ℃, 电泳分离电压为 15 kV, N_2 压力进样, 8 s。

2　结果与讨论

2.1　签字笔字迹墨水提取液的毛细管电泳分析

本实验所用毛细管电泳仪的二极管阵列检测器波长范围是 190～600 nm, 在使用直径为 50 和 75 μm 的毛细管柱时, 只在紫外区有组分的吸收峰, 这与检测器的灵敏度有很大关系。P/ACE 5510 毛细管电泳仪检测器是由检测光源通过石英毛细管的窗口而完成组分检测的, 根据吸光度理论, 检测光路长度与吸收强度成正比。电泳分离后物质的吸收信号强度与所用毛细管柱的管径成正比, 当采用直径 100 μm 的毛细管柱分离时, 增加了检测光路的长度, 可以提高吸收峰的信号强度, 这样在三维电泳图的紫外区和可见区的波长范围内都检测到较强的吸收峰(见图 1), 从而可以利用相对含量变化来分析签字笔墨水中有色染料成分随老化时间的变化关系。

2.2　黑色签字笔墨水字迹光老化变化规律研究

黑色签字笔墨水字迹中的着色剂在光的作用下会发生褪色现象, 其中以染料为着色剂的字迹受光的影响尤为明显。

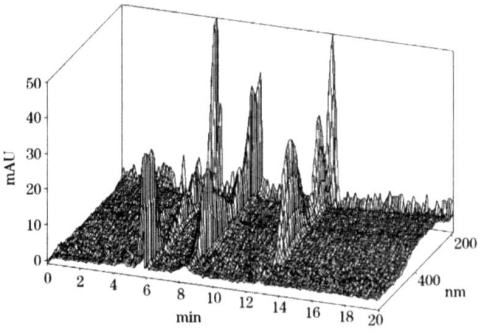

Fig. 1　Three dimensional electrophoretogram of ink extract of roller pen 48

毛细管电泳图可以同时给出迁移时间、吸收强度和吸收波长的三维立体信息(见图 1), 这为研究墨水不同物质的相对变化提供了可能。老化后的签字笔样本随着光照时间和光照强度的增加, 样本提取液在进行电泳分析时, 图中电泳峰出现了减弱或消失的现象, 这说明黑色签字笔墨水中的染料在光的作用下发生了光化学反应, 染料结构被破坏, 颜色消失, 所以图 1 中可见光区的电泳峰减弱或消失的比较明显(见图 2)。另外, 日光照射的强度要弱于多波段紫外光源, 签字笔字迹在日光老化 7 d(见图 2(a))和 18 d(见图 2(c))后的电泳图变化分别与经多波段紫外光源老化 2 h(见图 2(b))和 5 h(见图 2(d))相当。通过分析提取液中各成分相对含量与老化时间的关系可以揭示签字笔墨迹的光老化规律。

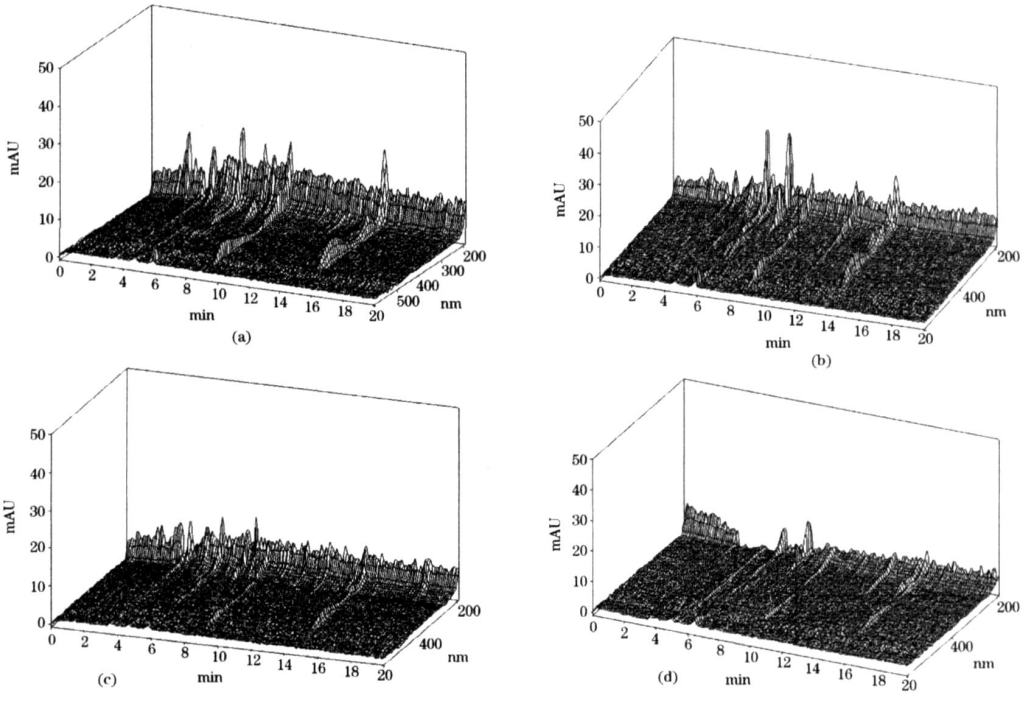

Fig. 2　Electrophoretogram of ink extract of roller pen 48 treated in different aging condition

(a): In sunlight for 7 days; (b): Irradiated for 2 h below multi wave length lamp;
(c): In sunlight for 18 days; (d): Irradiated for 5 h below multi wave length lamp

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在对光老化的签字笔墨水字迹老化时间进行定量分析时，为了消除取样量、书写力度、笔道粗细及出墨量等因素对书写时间分析可能造成的误差，采用同一波长或不同波长下不同迁移时间的染料 i 相对于染料 j 或几种染料含量之和的变化率(即电泳峰面积比)随时间的变化规律相对于老化时间绘制变化曲线(见图 3 和图 4)。染料成分的相对变化率，即 $R = A_{i(t,\lambda)}/A_{j(t,\lambda)}$，其中 R 为染料成分相对变化率，$A_{i(t,\lambda)}$ 和 $A_{j(t,\lambda)}$ 分别为染料成分的电泳峰面积，t 和 λ 分别为两种染料成分电泳峰的迁移时间和检测波长。黑色签字笔墨水字迹在自然光和强光下的变化趋势基本相同，但是曲线的变化速度明显不同，由于紫外光源的光线能量高，对染料的光效应大，染料发生光化学反应分解的速度快，而自然光照射条件下染料成分的变化相对缓和，强光照射几小时就可以出现自然光照射数天甚至数十天的变化效果。

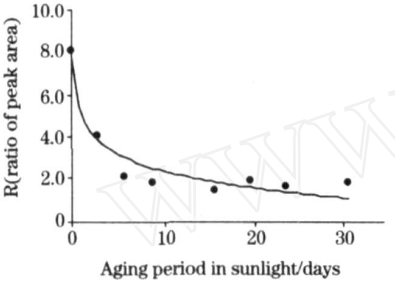

Fig. 3 Relative change ratios of dyes *vs.* age curves of dyes in black roller pen 1 ink entry after aging in sunlight

A_i(11 min, 580 nm)/A_j(6.8 min, 524 nm)

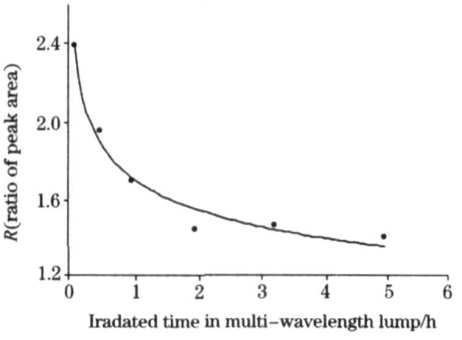

Fig. 4 Relative change ratios of dyes *vs.* age curves of dyes in black roller pen 41 ink entry after irradiated in multi-wave length lamp

A_i(7.8 min, 214 nm)/A_j(5.6 min, 600 nm)

2.3 签字笔字迹墨水自然老化规律的研究

光老化方式可以看成是自然老化的一种加速变化，采用相同的分析方法对自然老化条件下的签字笔墨水字迹进行研究，签字笔墨水中染料的相对含量变化可以分为迅速下降，缓慢下降和趋于平衡三个阶段(见图 5)。从变化曲线上可以看出，在 1 号和 48 号样本中，开始时染料 i 大量分解而染料 j 的分解速率较慢，曲线呈迅速下降趋势，150 d 之后染料 i 的分解速率逐渐减小，曲线也缓慢降低，最后当染料 i 和 j 的分解速率相近时，曲线进入平衡阶段。黑色签字笔字迹墨水中的染料成分主要受到空气中氧的破坏，它们可以直接参与染料激发态的氧化作用，或通过氧化作用使染料发生变化，也可以和染料分子激发态之间发生能量转移，能量转给氧分子转化成单态氧，这种单态氧进一步扩散并与染料作用而使其褪色，同时墨水中染料成分的含量不断减少，成为字迹形成时间鉴定的重要依据。

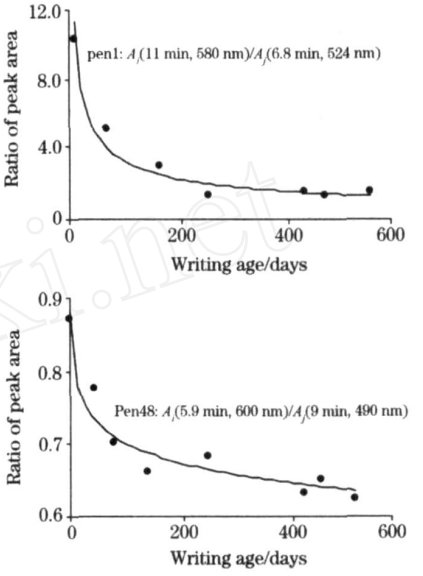

Fig 5 Relative change ratios vs. age curves of dyes in black roller pen ink entry

2.4 实验重现性考查

为考查方法的可靠性，分别选取相同书写时间不同笔划墨迹平行测定 5 次，电泳峰迁移时间的 RSD 均小于 0.02 %，不同电泳峰面积比的相对标准偏差也在误差允许的范围内，1 号水性笔墨水 524 nm 波长下 6.81 和 6.96 min 两个电泳峰面积比 RSD 为 0.17 %，对于相同书写时间的字迹分析结果差异很小，这说明本文所建立的分析方法是可靠的。

3 结 语

签字笔墨水中的染料成分在光的作用下发生了光化学反应，结构发生变化，生成浅色染料或无色物质，产生了褪色现象。书写时间较短的字迹墨层较厚，最初给人的直观感觉是颜色变化不明显，但由于生成的浅色染料与深色染料共存，对光线吸收谱带变宽，色泽出现陈旧感并失去光泽，之后随着更多浅色染料的生成，字迹就逐渐变色。光对染料的影响较大，染料的化学结构不同，相同的光照下变化不同。染料都是由碳、氢、氧、氮等元素组成的有机化合物，染料分子吸收光能之后被激发成激发态，处于激发态的染料分子与基态氧之间进行光氧化反应，这是字迹墨水中染料褪色的主要反应。染料分子结构的变化，必将引起染料颜色的改变或失色，导致签字笔墨水染料成分含量的降低，这也是黑色签字笔字迹墨水随书写时间发生变化的主要机理，可为研究

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

自然老化规律提供依据。

参 考 文 献

[1] WANG Jian, SUN Su-qin, LUO Guo-an, et al(王 俭, 孙素琴, 罗国安, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 834.
[2] WANG Jian, SUN Su-qin, LUO Guo-an, et al(王 俭, 孙素琴, 罗国安, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 326.
[3] LI Xin-qian, WAN Yan-ji, SHI Xiao-fan, et al(李心倩, 王彦吉, 史晓凡, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32: 657.
[4] 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.
[5] SHI Xiao-fan, LI Xin-qian, XU Ying-jian, et al(史晓凡, 李心倩, 许英健, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1765.
[6] Rohde E, McManus A C, Vogt C, et al. J. Forensic Sci., 1997, 42(6): 1004.
[7] Andrasko J. J. Forensic. Sci., 2001, 46(1): 21.
[8] Grim D M, Siegel J, Allison J. J. Forensic. Sci., 2002, 47(6): 1265.

Investigation of Accelerated Aging in Light and Writing Age of Roller Pen Inks

ZHAO Peng-cheng[1,3], WANG Yan-ji[2], XU Yuan-yuan[1], WAN Jing-han[1]
1. Forensic Chemistry Department of China Criminal Police College, Shenyang 110035, China
2. Chinese People Public Security University, Beijing 100038, China
3. Chemistry Department of North East Normal University, Changchun 130024, China

Abstract The aging of roller pen ink entries was accelerated in sunlight and ultraviolet, and the extracts of roller pen inks on paper were analyzed by capillary zone electrophoresis, photo diode array (PDA) detector. Scanning range of 190-600 nm was adopted in experiment and the change curves were obtained by the plot of the ratio of peak areas in electrophoretogram *vs.* accelerated aging. The rule of accelerated aging of roller pen ink was investigated by relative changes in content between different dyes in inks. In addition, the relative writing age of roller pen entries was investigated.

Keywords Roller pen inks; Capillary electrophoresis; Aging in light; Writing age

(Received Jan. 8, 2008; accepted Mar. 28, 2008)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net