

# 高效液相色谱法鉴定蓝色圆珠笔油墨字迹的书写时间

史晓凡<sup>1</sup>, 李心倩<sup>1</sup>, 许英健<sup>1</sup>, 王景翰<sup>1</sup>, 王彦吉<sup>2</sup>

1. 中国刑事警察学院, 辽宁 沈阳 110035

2. 中国人民公安大学, 北京 100038

**摘要** 由圆珠笔油墨形成的契约、合同、收据和借条等可疑文件的真伪及形成时间的鉴定是目前法庭科学实验室经常遇到的问题, 因此建立一种简便、灵敏和准确的检验圆珠笔油墨字迹色痕的异同及形成时间的方法是十分必要的。文章介绍了一种可以检验圆珠笔油墨的种类及形成时间的方法。这种方法是依据高效液相色谱法分析圆珠笔油墨中染料种类及染料随时间的变化关系来确定圆珠笔油墨字迹的异同及书写时间, 染料随时间的变化可以通过相应的色谱峰的峰面积比计算而得。

**主题词** 高效液相色谱法; 圆珠笔油墨; 种类; 书写时间

**中图分类号:** O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1765-04

## 引言

圆珠笔于20世纪30年代末出现, 1945年正式投入市场, 由于它携带方便、色泽鲜明、字迹较稳定, 所以很快便受到人们的青睐, 各种帐目、收据、契约和遗嘱等常常都用它来书写。因此, 在一些刑事案件和经济案件中, 当事人常常于事后用圆珠笔添加、涂改、伪造文件的内容和时间, 达到逃脱罪责、篡改事实的目的。在侦破此类案件的过程中就需要对可疑文件上圆珠笔油墨字迹的异同及形成时间进行鉴定。所以圆珠笔油墨书写字迹的真伪及形成时间的鉴定是备受关注的。

近百年来国内外法庭科学工作者一直在关注、探索文字书写时间的鉴定工作。对一些人们所常用的书写工具, 如圆珠笔、钢笔等形成的色痕种类、书写时间的鉴定开展了大量的研究工作, 建立了一些鉴定方法, 如样品库法<sup>[1]</sup>、溶剂提取法<sup>[2]</sup>、FTIR<sup>[3, 4]</sup>、色谱法<sup>[5-8]</sup>和显微分光光度法<sup>[9]</sup>等。但在研究中会遇到了一些难以解决的问题。因为圆珠笔油墨的组成复杂, 有低分子溶剂, 高分子树脂及染料, 当圆珠笔油墨字迹一旦书写在纸张上, 这些组分就将暴露在空气中, 不可避免地要受到温度、湿度、光线和氧气等的作用。在这些因素作用下, 它们可能出现挥发、氧化、分解和交联等一系列化学反应。同时干扰因素也很多, 如纸张的干扰、书写笔力、保存条件的影响等。因此关于圆珠笔油墨字迹形成时间的鉴定一直是困扰法庭科学工作者的一大难题。在这种情况下建

立准确、可靠和有效的鉴定圆珠笔油墨字迹的真伪及形成时间的方法是十分必要的。我们利用高效液相色谱(HPLC)法对蓝色圆珠笔油墨字迹的种类及相对形成时间的鉴定开展了研究, 建立了一套系统的检验方法(色谱仪附有紫外检测器, 检测波长为580 nm)。利用该方法可以快速、准确地鉴定可疑文件中由蓝色圆珠笔油墨形成的添加字迹、涂改字迹及字迹的相对形成时间。最小检材用量为0.2 cm长的字迹色痕。从这里可以看出, HPLC法是一种有效的检测方法<sup>[10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甲醇、乙腈、冰乙酸(均为分析纯)和二次蒸馏水。

### 1.2 样品

81种不同产地, 不同牌号的蓝色圆珠笔。

### 1.3 仪器及分析条件

日立L-7100液相色谱仪, L-7420紫外检测器, L-7300柱温箱, D-7000型HPLC管理系统, 色谱柱: C<sub>18</sub>色谱柱(Water), 检测波长: 580 nm, 柱温: 30 °C, 流动相: 乙腈: 水: 冰乙酸(60: 40: 0.5), KQ-259B超声波清洗器(昆山市超声波仪器厂)。

### 1.4 字迹的提取

将81种不同产地, 不同牌号的蓝色圆珠笔油墨分别在纸张上画线制样, 然后用取样器取出0.2 cm长的蓝色圆珠笔油墨字迹, 放入小试管中, 加入10 μL的提取剂(乙腈: 水

收稿日期: 2005-02-28, 修订日期: 2005-06-16

基金项目: 国家高技术产业发展项目(计高技20012492)和公安部重点课题(200119300007)资助

作者简介: 史晓凡, 女, 1955年生, 中国刑事警察学院化学系教授

(60: 40)), 室温下提取 10 min, 所得提取液待分析。

### 1.5 字迹提取液的 HPLC 分析

将上述 81 种不同产地、不同牌号的蓝色圆珠笔油墨字迹的提取液在 1.3 节所述的条件下进行高效液相色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蓝色圆珠笔油墨字迹种类的鉴定

#### 2.1.1 通过蓝色圆珠笔油墨的染料成分鉴定其种类

蓝色圆珠笔油墨中的有色成分是由不同的有机染料组成的, 常用于圆珠笔油墨的有机染料有结晶紫 5BN、碱性艳蓝 B 和铜酞菁等。不同厂家生产的不同牌号的圆珠油墨中所用

的染料不同, 其染料的中间产物和副产物也不相同, 而这些差异必然在其色谱图中通过峰数、保留时间、峰面积等反映出来, 所以可以根据圆珠笔油墨有色成分的高效液相色谱分析结果进行圆珠笔油墨种类、生产厂家和牌号的分析鉴定。

通过对市售的 81 种不同国家和地区生产的蓝色圆珠笔油墨字迹提取液的 HPLC 分析, 根据所得色谱图中的峰数和峰形可将其分为 6 大类。其中 I, II, III, IV 类样品的保留时间在 15 min 以内; 第 V, VI 类样品的最后一个组分的保留时间约为 22 min。并且各类之间在峰数、峰形和峰面积比上也各有差异, 见图 1(图中纵坐标为色谱峰的峰强, 单位为 MAU, 以下的图也是如此)。

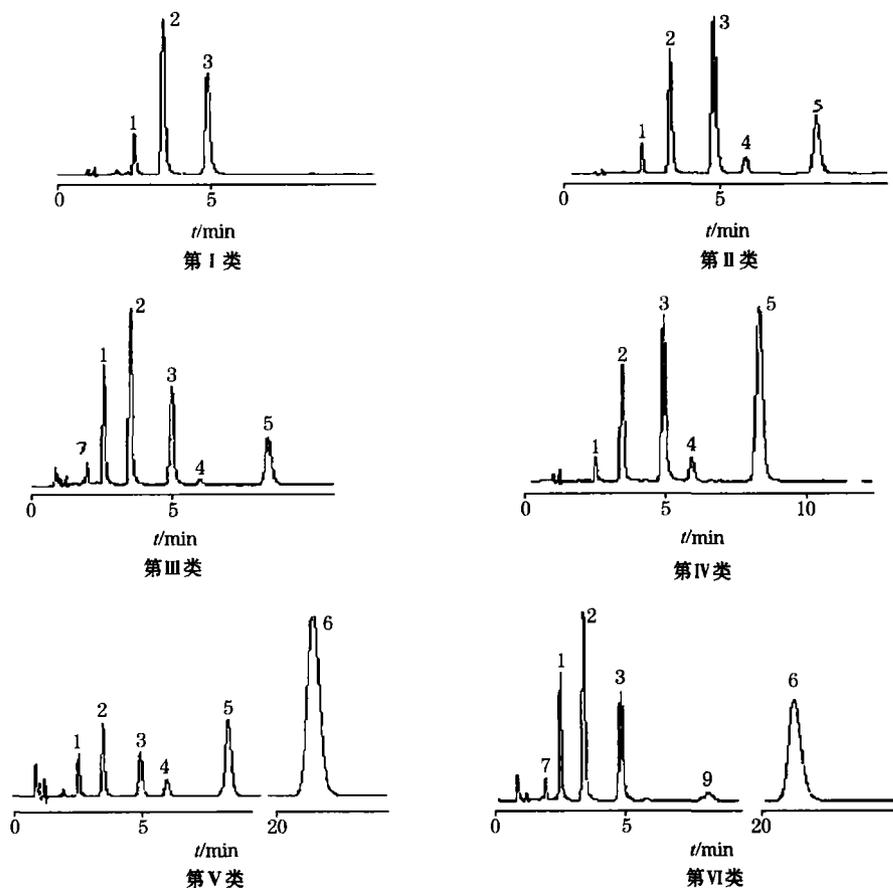


Fig 1 High performance liquid chromatography of 6 types of blue ballpoint pen inks

#### 2.1.2 HPLC 法分析圆珠笔油墨中染料成分的依据

蓝色圆珠笔油墨所使用的三芳甲烷类染料属于阳离子型或称碱性染料, 主要品种有: 甲基紫、结晶紫、碱性品蓝和碱性艳蓝等。这类染料是叔胺类化合物, 结构相近。如碱性品蓝、甲基紫和结晶紫三者之间只差 1 个、2 个甲基, 其非极性部分的总表面积依次减小, 保留值也依次减小, 碱性艳蓝 B 在它的分子中含有萘环其表面积更大, 保留时间更长。因此出峰顺序依次为碱性品蓝、甲基紫、结晶紫和碱性艳蓝 B。这就是通过 HPLC 法可以将这些染料分离的基本原理。

#### 2.1.3 离子抑制色谱体系中酸度的影响

该体系的分离是采用离子抑制色谱法。由于蓝色圆珠笔

油墨所使用的三芳甲烷类染料属于阳离子型染料, 在流动相体系中易发生离解生成离子, 所以需要在流动相中加入酸, 改变流动相体系的 pH 值, 从而抑制染料的离解, 增强其在  $C_{18}$  色谱柱上的吸附能力, 增加分离的选择性。三苯甲烷类染料中苯环上带有仲氨基或叔氨基, 其  $pK_a$  值一般为 3~5 之间, 当加入适量的乙酸恰可使流动相的  $pK_a$  值比分离组分小 2 个单位, 可以得到满意的分离。因此流动相的三个因素中, 酸的加入量是一关键因素。实验结果表明, 流动相的 pH 值对分离度和分析时间有较大的影响, 酸加入过多, 色谱峰重叠且峰数减少, 有色成分未得到充分分离; 加入量过少, 虽然峰数增多, 但保留时间太长, 峰形变宽。

2.1.4 蓝色圆珠笔字迹色痕油墨种类鉴定的意义

通过圆珠笔油墨种类的鉴定可以达到鉴定可疑文件中涂改字迹和添加字迹的目的,同时也为进一步检验字迹的形成时间奠定了基础。

2.2 依据染料的变化确定字迹的相对形成时间

2.2.1 通过染料的分解确定字迹的相对形成时间

通过对照比较纯染料与圆珠笔油墨字迹提取液的 HPLC 色谱图可知:圆珠笔油墨字迹提取液色谱图中的 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 和 A<sub>3</sub> 三个色谱峰分别对应于碱性品蓝、甲基紫和结晶紫 3 种染料,不同牌号的圆珠笔油墨中均含有这 3 种三芳甲烷染料;而峰 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 则是染料艳蓝 B 及同系物的峰,峰 C 是一未知染料,见图 2。圆珠笔油墨中含有的三芳甲烷类染料一般情况下每年可分解 1%,即随字迹形成时间的变化而发生变化,这一特点是通过圆珠笔油墨字迹提取液中的染料变化确定字迹形成时间的理论基础。

2.2.2 三芳甲烷染料随时间分解的机理

蓝色圆珠笔油墨字迹中三芳甲烷类染料的变化机理为结晶紫的峰即 A<sub>3</sub> 的峰面积随时间的变化逐渐减少,纯染料结晶紫在人工老化时,这个峰的变化更为明显,这是因为它随时间在逐渐分解,分解时脱去 1 个和 2 个甲基,变成它的同

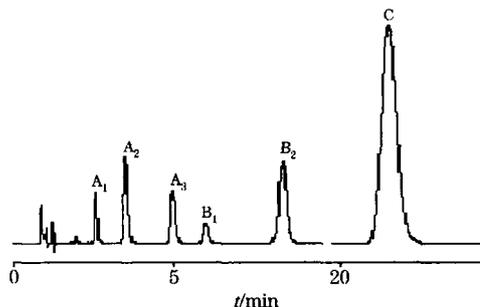
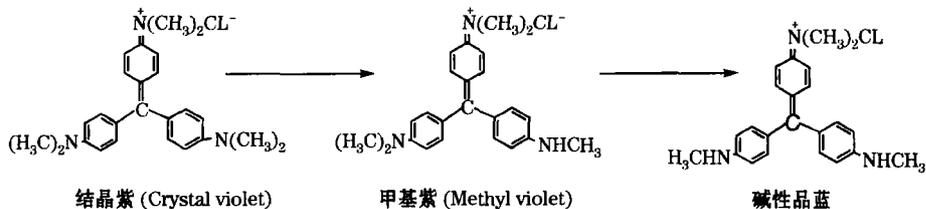


Fig 2 High performance liquid chromatography of the blue ballpoint pen inks

系物—甲基紫和碱性品蓝; A<sub>2</sub> 峰随时间的变化是先升高,达到一定值后又开始下降,这个峰对应于甲基紫,是由结晶紫脱去 1 个甲基后形成的,开始时它只生成,其量在升高,尚未分解,达到一定量后开始分解,脱去 1 个甲基变成碱性品蓝,所以量在减少; A<sub>1</sub> 峰是与碱性品蓝对应,在一般存放条件下比较稳定,不分解,它是由前两者分解而来,所以其量在逐渐增加,峰面积逐渐增大。见图 3, 图 4。反应式表示如下(见 Scheme 1)。



Scheme 1 The structural formula

在存放的过程中各组分的百分含量在不断发生变化,即每个峰面积所占总面积百分比要发生变化,因而可以通过各

峰峰面积占总面积百分比变化与时间的关系作图,确定书写时间。

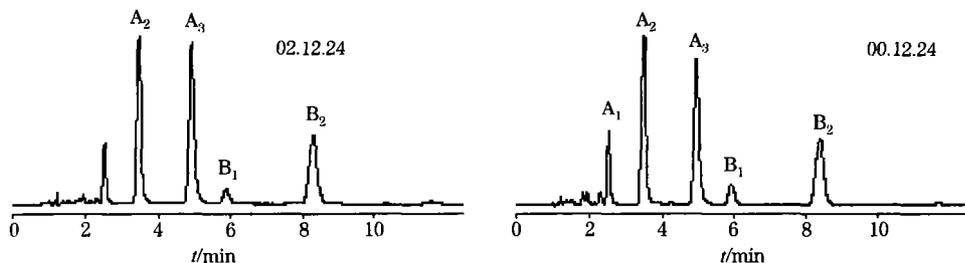


Fig 3 High performance liquid chromatography of the different writing age 37#

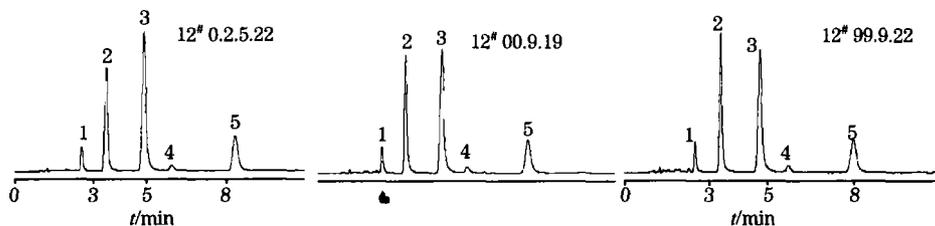


Fig 4 High performance liquid chromatography of the different writing age 12#

### 2.2.3 依据染料的变化确定字迹的相对形成时间

在对不同书写时间的圆珠笔油墨的字迹中各染料的含量进行测定时,为消除取样量、书写力度、笔画轻重等因素的影响,利用各峰的峰面积比或通过归一化处理,计算各峰面积占总面积百分比的变化来确定书写时间,即各峰的面积之和为 100,各组分的含量等于各峰峰面积占总面积的百分比,见图 5。

碱性品蓝、甲基紫和结晶紫的 3 个峰的量分别为

$$A_1\% = A_1 / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$$

$$A_2\% = A_2 / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$$

$$A_3\% = A_3 / (A_1 + A_2 + A_3) \times 100\%$$

碱性艳蓝 B 的 2 个峰的量分别为

$$B_1\% = B_1 / (B_1 + B_2) \times 100\%$$

$$B_2\% = B_2 / (B_1 + B_2) \times 100\%$$

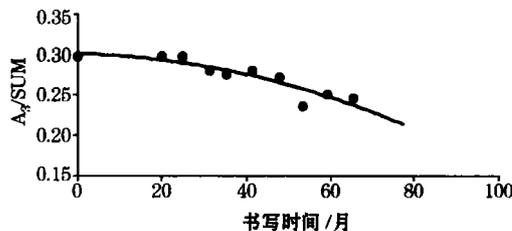


Fig 5 Relationship between ratio of peak area and writing age of "fenghua sample"

依据圆珠笔油墨字迹中染料成分随时间的变化规律,可以鉴别圆珠笔油墨字迹的相对形成时间是否相同,即在有对比样品时可以与样本比较字迹形成时间是否相同,也可以确定二者形成的先后顺序。

### 参 考 文 献

- [1] Stewar L F. J. Forensic Sci., 1985, 30(2): 405.
- [2] Brunelle R L. J. Forensic Sci., 1998, 43(2): 655.
- [3] WANG Jian, SUN Sur-qin, LU O 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.
- [4] WANG Jian, SUN Sur-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.
- [5] Aginsky V N. J. Forensic Sci. 1993, 38(5): 1131.
- [6] Cheng K C. International Journal of Forensic Examiners, 1998, 4(4): 323.
- [7] WANG Cong-hui, et al(汪聪慧, 等). Forensic Science and Technology(刑事技术), 1995, (6): 19.
- [8] LI Xir-qian, WANG Yarr-ji, SHI Xiaofan, et al(李心倩, 王彦吉, 史晓凡, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(5): 657.
- [9] Zeichner A. J. Forensic Sci., 1988, 33(5): 1171.
- [10] SUN Jing guo, YAO Guo-wei, OU Yur-xiang(孙京国, 姚国伟, 欧育湘). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1148.

## Determination of Writing Age of Blue Ballpoint Pen Inks by High Performance Liquid Chromatography

SHI Xiaofan<sup>1</sup>, LI Xir-qian<sup>1</sup>, XU Ying-jian<sup>1</sup>, WANG Jing-han<sup>1</sup>, WANG Yarr-ji<sup>2</sup>

1. China Criminal Police College, Shenyang 110035, China

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

**Abstract** As it is a frequently encountered problem in the laboratory of forensic science nowadays to distinguish whether the questioned documents, such as deeds, contracts, and receipts, written in ballpoint pen inks are true or not, and identify the writing age of them, it is very essential to establish a simple, sensitive and accurate method to examine the similarities and differences of the ballpoint pen inks and identify the writing age. The present paper introduces a technique that allows identifying the kind and the writing age of the blue ballpoint pen inks. The technique is based on using a high performance liquid chromatographic method for distinguishing the similarities and differences in dyes of blue ballpoint pen inks and determining changes in dyes of blue ballpoint pen inks developed with age, and these changes can be evaluated by the ratio of peak areas.

**Keywords** High performance liquid chromatography; Ballpoint pen ink; Kind; Writing age

(Received Feb. 28, 2005; accepted Jun. 16, 2005)