

热重-质谱法研究蓝色签字笔墨水的为人老化

彭 奇¹, 林 祥², 张旭东¹, 陈瑞平¹, 张朝和²,
黄子祥¹, 林 旋¹, 杜少武¹

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002;

2. 福建省公安厅刑事科学技术研究所, 福建 福州 350001)

摘要:采用热重-质谱联用(TDG-MS)技术研究纸张上蓝色签字笔墨水在人为老化过程中组分的变化情况。热重-质谱联用仪跟踪分析了签字笔墨水中易挥发物质离子流的成分以及它们随时间的变化。研究了纸张上多种常用蓝色签字笔的墨迹在程序升温加热条件下的人为老化, 探讨总结了纸张载体上签字笔墨水在加热人为老化过程中的一些变化规律。该规律将为各种签字笔字迹相对书写时间检验鉴定方面的进一步研究提供科学依据。

关键词:热重; 质谱; 蓝色签字笔; 人为老化

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)04-0234-05

Artificial Ageing of Blue Gel Pen Inks on Paper by TDG-MS

PENG Qi¹, LIN Xiang², ZHANG Xu-dong¹, CHEN Rui-ping¹,
ZHANG Chao-he², HUANG Zi-xiang¹, LIN Xuan¹, DU Shao-wu¹

(1. *State Key Lab of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;*

2. *Forensic Science Institute, Public Security Bureau of Fujian Province, Fuzhou 350001, China*)

Abstract: TDG-MS was applied to study the composition changing of blue gel pen inks on paper during artificial ageing at the time of this study. Mass spectroscopy was used to track and analyze the components of ion current for those compositions volatilizing easily from the blue gel pen inks on paper in the experiment. Research on artificial ageing for serials blue gel pen inks on paper under different conditions was performed in this paper. One of the key probes, glycol was found in the experiment, and the time-dependent changing of glycol was studied in the artificial ageing experiment. Principles and rules for glycol changing in artificial ageing of blue gel pen inks on paper substrates were concluded and discussed as well. The principles and rules can be used in the further research on relative ageing of documents written by various gel pens.

收稿日期: 2008-12-19; 修回日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(20673117), 教育部留学回国人员科研启动基金, 福建省科技计划重点项目(2007Y0034)资助

作者简介: 彭 奇(1962~), 女(汉族), 福建人, 高级实验师, 从事质谱分析研究。

通信作者: 陈瑞平(1976~), 男(汉族), 福建人, 博士, 助理研究员。E-mail: rchen@fjirsm.ac.cn

Key words: TDG; MS; blue gel pen inks; artificial ageing

一直以来文件制成时间的检验鉴定在国内外都是法庭科学亟待解决的一个热点和难点问题^[1]。在许多刑事案件、经济案件和民事案件中,犯罪嫌疑人或当事人常常于事后用签字笔添加、涂改、伪造文件的内容和时间,以篡改事实、逃脱罪责。故法庭工作者在侦破或审理此类案件的过程中,就需要对可疑文件上各种笔书写字迹的墨迹成分异同以及形成时间等问题提出鉴定要求。20 世纪 30 年代以来,各国法庭科学工作者利用各种现代分析仪器对墨水字迹、圆珠笔油墨字迹书写形成时间进行了广泛研究,取得了一些成果^[1-3]。诸如运用气相色谱-质谱联用法^[4]、液相色谱法^[5]、紫外-可见分光光度法^[6-7]、薄层色谱法^[2]、傅立叶变换红外光谱法^[8-10]、拉曼光谱法^[11-13]等技术手段对不同字迹的墨料成分进行分析鉴定研究,确定所用字迹油墨的类别并判定文件制成时间。

签字笔自 20 世纪 80 年代在日本发明以来^[14],由于它们具有书写顺畅、价格低廉、色彩丰富、不易褪色等优点很快风靡世界,越来越多的运用到账目、字据、契约和遗嘱等文件的书写当中。法庭工作者也越来越需要对众多签字笔书写的文件真伪进行鉴别。国内外一些实验室利用显微拉曼、显微红外等光谱技术^[11-12, 15-17],以及高效液相色谱^[18]、质谱^[19]等手段对不同染料或者颜料的签字笔进行鉴定,已经取得一些研究成果。夏莉琳等^[20]使用热重直接测定可疑文件上墨迹在程序升温燃烧前后的热效应变化,从而确定文件制成的时间。本工作采用热重-质谱(TDG-MS)联用技术测定纸张上蓝色签字笔墨

迹在人为老化过程中质量的变化。同时使用质谱仪跟踪分析纸张上签字笔墨迹在加热过程中易挥发物质的成分,以及它们随时间的变化。这些变化反映了在加热条件下人为老化过程中纸张上蓝色签字笔墨水成分的变化。

1 实验部分

1.1 仪器设备及检测条件

STA449C-QMS403C 综合热分析质谱联用仪;德国耐驰公司产品。质谱部分使用 EI 电离,检测到的是失去一个电子的正离子分子碎片。实验是在空气状态下,加热样品从 35 ℃ 分别升温至 50、75 和 100 ℃,然后保持 150 min,升温速率为 30 ℃ · min⁻¹。

LCQ Deca XP 超高灵敏度多级离子阱质谱仪;美国 Thermo Finnigan 公司产品。使用 ESI 电离正电子扫描,本实验中为 Na⁺。毛细管温度 275 ℃,毛细管电压 15 V,喷雾电压 4.5 V,鞘气(氮气)流速 15 mL · min⁻¹,样品溶于水直接进样。

1.2 样品制备

收集市场上销售的不同品牌、系列的蓝色签字笔,共计 28 种,列于表 1。分别截取 10 mm × 10 mm 的复印纸,并在上面用蓝色签字笔均匀涂抹直径 2 mm 的圆圈墨迹,然后直接用于热重质谱实验。用离子阱质谱分析的试样需要将上述制备好的样品用 3 mL 水溶解,然后取溶液从六通进样口进样,每次 5 μL,流动相为 V(甲醇):V(水)=80:20 的混合溶液。

表 1 收集市场上销售的 28 种不同品牌、系列的蓝色签字笔

Table 1 28 kinds of blue gel pen inks purchased from market with different brands and series

厂商	品牌	颜色	系列
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	蓝色	MG-1530
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	蓝色	MG-6138
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	蓝色	G-5
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	蓝色	MG-6140
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	蓝色	AGR67017
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	蓝色	GR-223

续表

厂商	品牌	颜色	系列
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	墨蓝	P3718
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	纯蓝	K58
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	蓝色	P3718
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	纯蓝	0603
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	蓝色	1138B
上海乐美文具有限公司,广州分公司	真彩	纯蓝	668
上海乐美文具有限公司广州分公司	好拍档	蓝色	3638
乐美文具有限公司	真彩	蓝色	PL-2017
汕头市龙湖区文明文具制造厂	欧贝儿	蓝色	GP-136
汕头市龙湖区文明文具制造厂	欧贝儿	蓝色	GP-239
汕头市龙湖区文明文具制造厂	文明	纯蓝	GP-142
汕头市龙湖区文明文具制造厂	三星集	蓝色	GP-622
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	蓝色	MF-2901
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	天蓝	MF-2901
上海中韩晨光文具制造有限公司	晨光	墨蓝	MF-2901
汕头晨奇文具实业有限公司	晨奇	蓝色	GP-928
金万年实业发展有限公司(上海)	滑利	蓝色	G-005
贝发集团有限公司	贝发	蓝色	LAG-200061
泉州远太文化用品有限公司	好得利	纯蓝	YT-7219
泉州远太文化用品有限公司	好得利	晶蓝	YT-0202
深圳市永利实业有限公司	斑马	蓝色	BE-100
温州市爱好笔业有限公司	爱好	蓝色	1053

2 结果与讨论

把涂抹在复印纸上的蓝色签字笔墨迹放置于热重仪的坩埚中,以 30 ℃ · min⁻¹ 升温速率使坩埚从 35 ℃ 升至 100 ℃,保持 150 min。实验表明,涂抹了蓝色签字笔墨水的复印纸在不断加热的人为老化过程中产生质量的变化,示于图 1。实验中,热重结果显示,样品质量从升温时开始变化,约 2 min 后温度达到 100 ℃,变化明显,保持 100 ℃ 约 30 min,样品质量变化趋缓。保持 100 ℃ 约 150 min,样品的质量比开始试验时减少了约 5%,变化比较明显。

使用与热重联用的质谱仪跟踪样品逸出物质的离子流强度变化。质荷比-强度-时间三维图示于图 2,显示了质谱仪跟踪离子流的实验,其中 X 轴为质荷比,Y 轴为时间,Z 轴为相应离子流的绝对强度。由于是在开放体系空气气氛下加热样品,实验中检测到碎片的离子流大部分为水、二氧化碳、氮气、氧气等干扰物质。实验发

现,某种 m/z 61 的物质在保持温度为 100 ℃ 时不断从样品逸出,约 15 min 后达到最大值,保持 100 ℃ 约 50 min 后变化趋缓。 m/z 61 的离子流强度对应时间的变化示于图 3。直接使用离子阱质谱仪测定该蓝色签字笔墨迹的质谱,蓝色签字笔墨水的质谱图示于图 4,其中 m/z 146. 9 (62×2+23)的物质可以判定为乙二醇。为了验证 m/z 61 的正离子碎片来自乙二醇,直接在纸张上涂抹乙二醇,然后使用 TDG-MS 与上述热重-质谱联用实验相同的条件跟踪检测离子流。检测到的离子流中有 m/z 62 的正离子碎片,也有大量 m/z 61 的正离子碎片。结合离子阱质谱仪以及其他分析方法(FT-IR)可以推断,在质谱仪跟踪离子流实验中出现的 m/z 61 物质确实是乙二醇的碎片分子离子峰。

重复上述实验,使用离子阱质谱仪测定市场上收集的 28 种蓝色签字笔墨水的质谱。实验表明,这些签字笔墨水中都有 m/z 146. 9(或者

$m/z147.0$)的物质出现。为此,进一步使用与热重联用的质谱仪跟踪测定纸张上蓝色签字笔墨迹在程序升温加热条件下人为老化过程中离子流的成分,分析发现它们均有 m/z 61(或者 m/z 62)的物质出现,由此可以推断乙二醇是蓝色签字笔墨水配方中常用的成分之一。以上蓝色签字笔墨水人为老化跟踪实验发现乙二醇随加热温度及时间(即 m/z 61 或者 m/z 62 的物质)的变化:当程序升温加热纸张上蓝色签字笔墨迹,可以检测到越来越多的乙二醇逸出,保持 100 ℃

约 15 min 后,检测到的乙二醇逸出量达到最大值(即离子流强度达到最大值),随后乙二醇逸出的量开始减少,保持 100 ℃ 约 50 min,变化趋缓。程序升温加热纸张上蓝色签字笔墨迹到不同温度(分别为 100、75 和 50 ℃),跟踪监测到的乙二醇逸出量达到最大值的时间也有相应变化:使用较高温度加热样品,乙二醇逸出量较早达到最高值;而使用较低温度加热样品,乙二醇逸出量将推迟达到最高值,而且监测到的最高离子流强度低于使用较高温度加热样品时的数值。

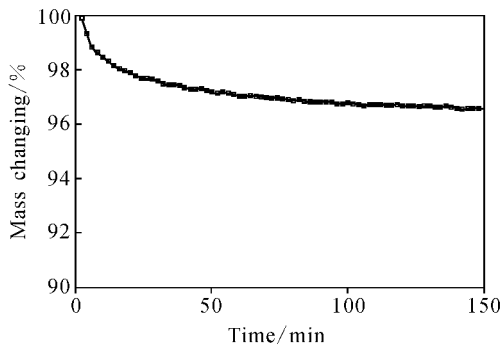


图 1 热重测试得到纸张上蓝色签字笔墨迹的质量变化

Fig. 1 The mass changing of a blue gel pen inks on duplicate paper detected by TDG

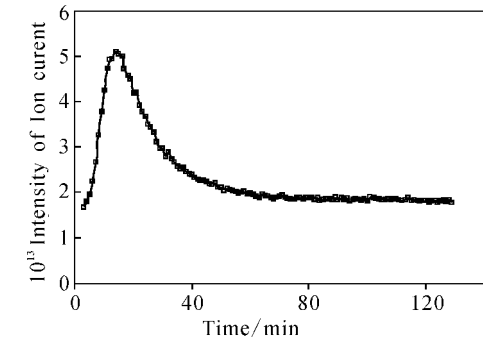


图 3 热重-质谱联用实验中得到 m/z 61 的碎片离子流强度变化

Fig. 3 The intensity of ion current for the composition with m/z 61 detected by TDG-MS

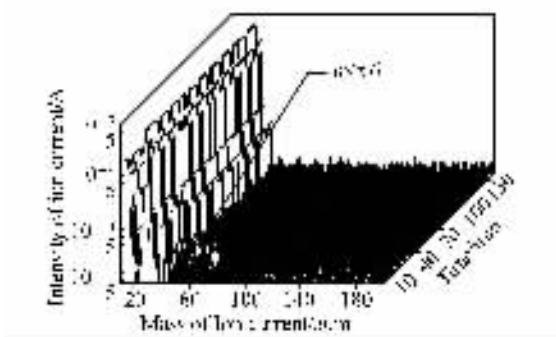


图 2 热重-质谱联用测试得到离子流的强度
Fig. 2 The intensity of ion current in the TDG-MS experiment

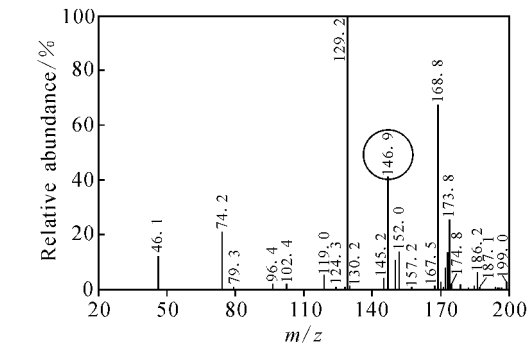


图 4 离子阱质谱仪测定蓝色签字笔墨迹得到的质谱图

Fig. 4 The mass spectrum of blue gel pen ink collected by ion trap mass spectrometer

3 结 论

热重-质谱联用技术可以用来研究纸张上蓝色签字笔墨水在人为老化过程中的变化。跟踪分析纸张上签字笔墨水成分中易挥发组分在高

温下随时间的变化,可以进一步发现这些签字笔墨水的人为老化规律。深入研究这些变化规律,可以为分析鉴定纸张上各种签字笔墨迹相对书写时间以及人为老化等问题提供重要依据。结

合其他的分析方法进一步研究纸张上蓝色签字笔等书写工具的墨迹中各种组分在人为老化过程的变化规律工作将在后续研究中继续进行。

参考文献:

- [1] 王世全. 文件制成时间鉴别方法的评价[C]//全国文件制成时间鉴定研讨会, 枣庄, 2007.
- [2] CHIAVARI G, MONTALBANI S, PRATI S, et al. Application of analytical pyrolysis for the characterization of old inks[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80:400-405.
- [3] FABIANSKA E, RZCINSKA B M. Differentiation of ballpoint and liquid inks - a comparison of methods in use[J]. *Problems of Forensic Sciences*, 2001, 46: 383-400.
- [4] WEYERMANN C, KIRSCH D, VERA C C, et al. A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper[J]. *Forensic Science International*, 2007, 168(2):119-127.
- [5] 史晓凡, 李心倩, 许英健, 等. 高效液相色谱法鉴定蓝色圆珠笔油墨字迹的书写时间[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26 (9): 1 765-1 768.
- [6] XU Y, WANG J, YAO L. Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-Vis spectrophotometer[J]. *Forensic Science International*, 2006, 162(1):140-143.
- [7] CRAIG D, ADAM C D, SHERRATT S L, ZHOLOBENKO V L. Classification and individualization of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-Vis absorption spectra[J]. *Forensic Science International*, 2008, 174 (1):16-25.
- [8] 罗雅琴, 蒋晓春. 用傅里叶变换红外光谱显微技术鉴定纸张圆珠笔字迹及书写时间[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20 (6): 886-888.
- [9] 王 俭, 孙素琴, 张 宣, 等. 蓝色圆珠笔字迹色痕 FTIR 光谱解析和组分剖析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20 (2):192-194.
- [10] 王 俭, 孙素琴, 罗国安, 等. 蓝色圆珠笔油墨紫外光照射变化的研究[J]. *分析化学*, 2000, 9 (28):1 107-1 109.
- [11] ZIEBA-PALUS J, KUNICKI M. Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks[J]. *Forensic Science International*, 2006, 158 (2): 164-172.
- [12] ZIEBA-PALUS J, BORUSIEWICZ R, KUNIKI M. PRAXIS—combined μ -Raman and μ -XRF spectrometers in the examination of forensic samples[J]. *Forensic Science International*, 2008, 175(1): 1-10.
- [13] ANDERMANN T. Raman spectroscopy of ink on paper[J]. *Problems of Forensic Sciences*, 2001, 46:335-344.
- [14] History of gel ink [EB/OL]. <http://www.sakuraofamerica.com/History>.
- [15] MAZZELLA W D, BUZZINI P. Raman spectroscopy of blue gel pen inks[J]. *Forensic Science International*, 2005, 152(2): 241-247.
- [16] YU J, ZHANG X, LI L, et al. Research on identification of red color pens using dispersive raman spectroscopy[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006, 25: 31-32.
- [17] 王志国, 孙素琴, 周 群, 等. 黑色签字笔墨水的 NIR FT-Raman 光谱法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 21 (6):794-797.
- [18] LIU Y, YU J, XIE M, et al. Classification and dating of black gel ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1 135(1): 57-64.
- [19] PAPSON K, STACHURA S, BORALSKY L, et al. Identification of colorants in pigmented pen inks by laser desorption mass spectrometry[J]. *Journal Forensic Sciences*, 2008, 53 (1): 100-106.
- [20] 夏莉琳. 中性墨水遗留时间的 TG-DSC 研究[C]//全国文件制成时间鉴定研讨会, 枣庄, 2007.