

## 毛细管电泳法分离和区分水溶性钢笔墨水

强 洪 王志勇 邹 洪

(首都师范大学化学系 北京 100037)

**摘 要** 建立用毛细管区带电泳法分析鉴定纸上水溶性钢笔墨水的方法。研究从纸张上提取墨水的最佳条件。使用 100 mmol/L 硼砂缓冲体系 (外加体积分数为 20% 甲醇) (pH 8.00), 电压 30kV, 柱温 25℃, 检测波长为 214nm, 对市售的 21 支水溶性钢笔样品得到很好的鉴别。

**关键词** 毛细管电泳 钢笔墨水 墨水分析

在刑事和经济案件中常常会涉及到可疑文件的书写时间的鉴定, 所以常常需要对墨水的书写时间进行分析和判断文件的真伪。由于墨水组成成分的复杂, 所以对于油墨(水)的书写时间的鉴定工作仍不完善, 尚未建立成熟、可靠的系统鉴定方法。现有的研究方法主要有: 化学方法<sup>[1]</sup>、薄层色谱法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3]</sup>、液相色谱法<sup>[4]</sup>和色谱联用法<sup>[5]</sup>等。其中最常用的仍是薄层色谱法, 很多研究所涉及的都是圆珠笔墨水的鉴定, 因为至少有 80% 的案例与圆珠笔墨水有关<sup>[6]</sup>, 而钢笔墨水的分析鉴定要少一些。在墨水真伪和书写时间的鉴定分析中, 毛细管电泳是相对较新的一种分析技术, 它具有强大的分辨力, 所需的样品量小, 无疑是一种很有潜力的技术<sup>[7]</sup>。本文建立用毛细管区带电泳法分析鉴定纸上水溶性钢笔墨水的方法, 研究从纸张上提取墨水的最佳条件, 对市售的 21 支水溶性钢笔样品得到很好的鉴别。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和设备

P/ACE™ MDQ 全自动高效毛细管电泳仪, 配有全波长扫描二极管阵列检测器 (190nm ~600nm), 32 Karat 软件控制仪器操作和数据采集 (美国, Beckman 公司); 未涂层石英毛细管柱 (河北永年光纤厂), id 75 μm, 实际长度 57cm, 有效长度 50cm; 高纯水器 (江苏金城国胜实验仪器厂); 超声波清洗器 (A to Science); pH S-3 型酸度计 (上海精密科学仪器有限公司); 自制取样器, id 0.75mm。

### 1.2 试剂和样品

甲醇和乙腈为色谱纯; 盐酸、氢氧化钠、硼酸、十二烷基硫酸钠 (SDS)、乙醇、醋酸、乙酰丙酮、β-环糊精为分析纯。所用水为二次蒸馏水; 0.1 mol/L

HCl 和 0.1 mol/L、1 mol/L NaOH 溶液用于调节背景支持电解质 (BGE) 的酸度; 所有溶液均用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。墨水样品 (见表 1)。

表 1 水溶性钢笔墨水样品

墨水编号	墨水品牌	墨水颜色	生产厂家
K1	英雄牌	蓝黑	上海墨水厂
K2	北京牌	蓝黑	北京市墨水厂
K3	鸵鸟牌	蓝黑	天津墨水厂
K7	奥林丹牌	蓝黑	上海奥林丹文化用品公司
K8	老板牌	蓝黑	贵州博士化工有限公司
K9	达克斯牌	蓝黑	上海达克斯文具办公用品公司
K10	北京牌	蓝黑	北京市墨水厂
K12	白云牌	蓝黑	广州金箭办公用品制造厂
L1	鸵鸟牌	纯蓝	天津墨水厂
L4	奥林丹牌	纯蓝	上海奥林丹文化用品公司
L5	达克斯牌	纯蓝	上海达克斯文具办公用品公司
L6	北京牌	纯蓝	北京市墨水厂
M1	鸵鸟牌	碳素	天津墨水厂
M3	奥林丹牌	碳素	上海奥林丹文化用品公司
P1	达克斯牌	红色	上海达克斯文具办公用品公司
P2	北京牌	红色	北京市墨水厂
N2	奥林丹牌	纯黑	上海奥林丹文化用品公司
N3B	DUKE 牌	黑色	上海金皇冠金笔有限公司
N4	白云牌	纯黑	广州金箭办公用品制造厂
NA4	威雅牌	黑色	上海派克笔有限公司
NA5	鳄鱼牌	纯黑	欧洲鳄鱼 (香港) 国际集团

### 1.3 样品制备

1.3.1 纯墨水样品 取不同品牌墨水样品 10 μL, 用水稀释至 950 μL, 加 40 μL (4 mmol/L) BGE, 摇匀, 进样。

1.3.2 纸张上的墨水字迹样品 用灌有不同品牌墨水样品的钢笔在 A4 静电复印纸上划线, 用取样器从笔迹上捅取 6 片, 放入 10mL 离心管中, 加入 30 μL 提取剂, 在室温下超声 2 min, 4000rpm 下离心 5 min, 取 20 μL 于微量进样瓶中进样。

## 1.4 电泳条件

操作电压 30 kV, 正向电泳, 检测波长 214nm, 压力进样 0.5 psi × 5s, 柱温 25℃。每日早晨按 0.1 mol/L NaOH 3 min, H<sub>2</sub>O 3 min, BGE 3 min 的顺序清洗毛细管至基线平稳。为保证最佳分离效果, 每次进样前按以下程序预冲洗毛细管: 0.1 mol/L NaOH 3 min, H<sub>2</sub>O 3 min, BGE 3 min, 并在分离条件下平衡 5 min; 每种样品平行测定二次, 更换样品时更换 BGE。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BGE 的选择

墨水是由不同化合物组成的复杂混合物。随墨水颜色和书写工具的不同, 其化学组成可能不完全相同。现代的墨水包含合成酸性或碱性染料、无机和有机色素、表面活性剂、抗氧化剂、树脂、粘度调节剂、润滑剂、二元醇、甘油等成分, 并且这些成分在不同品牌墨水中的含量也不尽相同。

为得到更好的分离效果, 分离应在碱性 BGE 中进行。为此配制 pH 分别等于 7.50、8.00、8.50 和 9.00 的 60 mmol/L、80 mmol/L 和 100 mmol/L 和 120 mmol/L 硼砂缓冲溶液。随着 BGE pH 的上升, 电流从 10 μA 上升至 65 μA, 样品 K8 所有成分分离所需的时间从 12 min 增加到 22 min, 峰形逐渐变宽, 分离效率降低。说明 BGE 的 pH 值越大, 毛细管内壁硅羟基所带电荷越多, 电渗流迁移率随之增大, 反而不利于带负电荷的组分的分离(见图 1)。

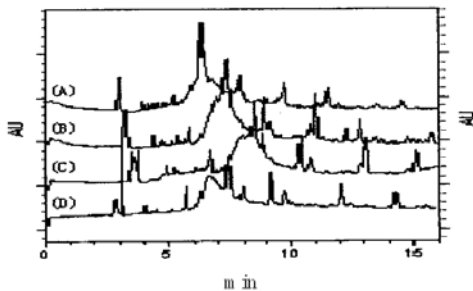


图 1 样品 K8 在不同 pH 条件下的电泳图  
(A) pH = 7.50; (B) pH = 8.00; (C) pH = 8.50;  
(D) pH = 9.00。BGE 浓度为 100 mmol/L。

当 BGE 的浓度低时, 产生的电流小, 分离时间短; 随着 BGE 浓度的增加, 电流逐渐增大, 分离时间相应增加, 分离效率逐渐提高, 当 BGE 浓度的增加到 100 mmol/L 时分离效率最高, 而 120 mmol/L 时分离效率反而下降(见图 2)。由于分离效率高、分离时间短并且信号强度高, 最后选用 pH = 8.00 的 100 mmol/L 硼砂缓冲溶液。

### 2.2 有机添加剂

在 BGE 中使用添加剂可改变毛细管壁与溶液

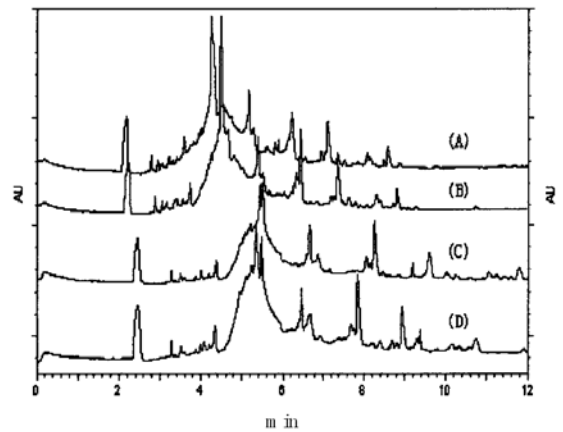


图 2 样品 K8 在不同 BGE 浓度下的电泳图  
(A) 60 mmol/L; (B) 80 mmol/L; (C) 100 mmol/L;  
(D) 120 mmol/L。BGE 的 pH = 8.00。

双电层的厚度, 进而改变电渗流, 从而改变分离效率。为进一步提高样品的分离效率, 向 BGE 中添加甲醇。加入 10% (V/V) 甲醇时, 无明显变化; 加入 20% (V/V) 甲醇时分离效率明显增加, 峰形也变得较好; 加入 30% (V/V) 甲醇时峰形变得非常宽, 分离时间增加到 20 min。最后向 BGE 中添加 20% (V/V) 甲醇。

### 2.3 提取剂的选择

分别考察醋酸、乙酰丙酮、甲醇、乙醇、乙腈的 1+1 水溶液对纸张上墨水样品的提取效率。用 0.5 mol/L 醋酸和 1% 乙酰丙酮提取时提取液颜色很深, 但未能检测到墨水成分; 甲醇和乙醇水溶液的提取效率较好, 但检测到的峰的数量和峰高不如乙腈水溶液好。所以选择 1+1 乙腈水溶液作为提取纸张上墨水字迹的提取剂。图 3 给出在以上最佳分离条件下得到的从纸张上提取个别墨水样品字迹电泳图。

## 3 结论

除 K1 以外的所有 K 类墨水的组成基本相同, 只是其中组分的含量不同; 除 L1 以外的其它 L 类墨水的组成完全相同, 但组分的含量不同; P1 与 P2

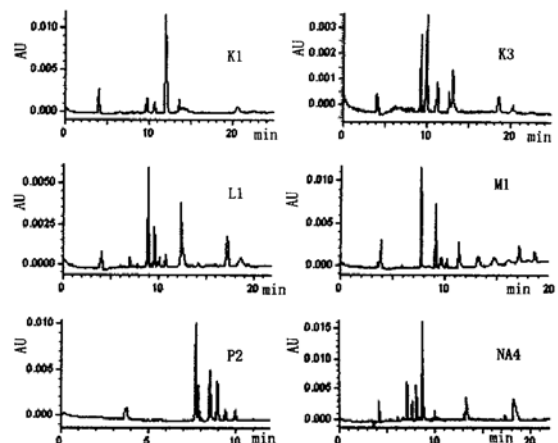


图 3 最佳分离条件下分离的几种不同品牌墨水字迹的电泳图

的组成完全相同,组分的含量不同;而其它所有品牌的墨水的成分完全不相同。

用毛细管区带电泳法分离和区分 21 种不同品牌的水溶性钢笔墨水。结果显示,可区分所有 21 种品牌的墨水,操作简便,灵敏度和重现性好,为法庭科学上区分不同品牌的墨水提供可靠的信息。

#### 参考文献

- 1 Cantu A A et al On the relative aging of ink - the solvent extraction technique, Journal of Forensic Science, 1987, 32 (5):43~45
- 2 李继民 薄层色谱及其扫描法鉴别蓝圆珠笔油墨的种类,中国人民公安大学学报(自然科学版),2003,38(6):22~24
- 3 汪聪慧 气相色谱法测定圆珠笔墨水的相对书写时间,刑事技术,1995,6:19~22
- 4 Cheng, Kun-Chi; Pu, Chang-En Identification of ball-

point inks in forged writing strokes on documents by HPLC: differentiating similarly colored inks suspected to be used on altered handwritten entries, International Journal of Forensic Document Examiners, 1998, 4 (4): 323~328

- 5 Aginsky V N Measuring Ink Extractability as a function of Age - Why the Relative Aging Approach is unreliable and Why it is more correct to Measure Ink volatile component than Dyes, International Journal of Forensic Document Examiners, 1998, 4 (3): 214~230
- 6 Andrasko J HPLC Analysis of Ballpoint Pen Inks Stored at Different Light Condition, Journal of Forensic Science, 2001, 46 (1): 21~30
- 7 Vogt C, Vogt J, Rohde E, et al Separation, comparison and identification of fountain pen inks by capillary electrophoresis with UV - Visible and fluorescence detection and by proton - induced X - ray emission, Journal of Chromatography A, 1997, 781: 391~405

### Separation and comparison of fountain pen inks by capillary electrophoresis

Qiang Hong Wang Zhiyong Zou Hong

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

**Abstract** A method of identification for fountain pen inks on papers with capillary zone electrophoresis was established in this study. The optimum condition of extracting inks from papers was studied. 21 kind different fountain pens have been well identified with a buffer solution of 100mmol/L borate - pH8.00 and 20% (in volume) methyl alcohol, when the voltage is 30kV, the column temperature is at 25°C and measuring wavelength is 214nm.

**Key words** Capillary electrophoresis Fountain pen Ink analysis

(上接第 38 页)

#### 参考文献

- 1 云南省药物研究所 灯盏细辛化学成分的研究(第一报),中草药通讯,1976,11:11~14
- 2 张人伟等 灯盏花黄酮类成分的分离鉴定,中草药,1988,19(5):7~9
- 3 王桂霞 灯盏花素药理及临床研究[J],时珍国医国药,

1999,10(8):639

- 4 中华人民共和国卫生部药品标准 WS<sub>3</sub>-B-2516-97
- 5 李守拙,潘海峰 HPLC 测定半枝莲中野黄芩苷的含量[J],中草药,2003,34(2):183~184
- 6 华捷,陈超等 HPLC 法测定灯盏花素片含量[J],海峡药学,2002,14(1):30~31

### Determination of scutellarin in breviscapin tablets by RP-HPLC

Zhang Xiaoyu<sup>1</sup> Li Qi<sup>1</sup> Yang Bikun<sup>1</sup> Liu Gang<sup>1</sup> Zhang Hong<sup>3</sup>

(1 College of Life Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

(2 Institute of Phytochemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

**Abstract** To establish a method for determination of scutellarin in Breviscapin Tablets; A comparative study on scutellarin in Breviscapin Tablets on C18 (250mm × 4.6mm, 5 μm) with methanol:glacial acetic acid (40:60) (v/v) as mobile phase, at a flow rate of 1.0 mL/min, at 40°C and UV detection at 335nm. The calibration curve of scutellarin was in good linearity over the range of 0.39~3.9 μg (R = 0.9999, n = 7). The average recovery was 97%~99%, with precision (RSD) 1.97.

**Key words** Breviscapin tablets Scutellarin RP-HPLC