

紫外可见光谱法和主成分分析对蓝色圆珠笔油墨分类的研究

王晓晖¹ 苏佳利¹ 邹洪¹ 刘克林²

(1.首都师范大学化学系 北京 100048)

(2.公安部物证鉴定中心 北京 100038)

摘要 采用薄层色谱法和紫外可见光谱法分析 34 支蓝色圆珠笔油墨。截取 400 ~ 700nm 之间的紫外可见光谱数据进行主成分分析。主成分分析表明主成分 1、2 和 3 的累积贡献率已达 96.5%，以主成分 1、2 对所有样品的得分值作图，对不同品牌的圆珠笔有很好的聚类作用。将主成分分析的分类结果同薄层色谱法的分类结果相比较，结果表明，采用主成分分析技术可以达到对蓝色圆珠笔油墨字迹的良好识别。

关键词 薄层色谱法 主成分分析 紫外可见 蓝色圆珠笔油墨

在一些刑事及经济纠纷案件中，经常遇到圆珠笔字迹真伪的鉴定。因此对圆珠笔墨迹种类分类的分析方法是十分必要的。目前，国内外法庭科学工作者对圆珠笔墨迹种类的鉴定已开展大量的研究工作，建立许多检验方法，如薄层色谱法 (TLC)^[1,2]、气相色谱法^[3]、高效液相色谱法^[4]等。化学计量学在很多领域有着广泛应用，其中已有主成分分析 (PCA)^[5,6] 应用于油墨的识别分类。本文通过对 17 个不同品牌共 34 支蓝色圆珠笔的紫外可见光谱数据进行主成分分析，对这些圆珠笔进行分类，其分类结果同薄层色谱法 (TLC) 分类结果相一致。

1 方法与技术

1.1 主成分分析

主成分分析是一种多元统计方法，其中心目的是将数据降维，以排除众多化学信息共存中相互重叠的信息。它是将原变量进行转换，使少数几个新变量是原变量的线性组合，新变量即为主成分 (PCs)。变换的结果是使第一个主成分 (PC) 含有最大的方差，第二个主成分 (PC) 含有次大的方差，依此类推。一般取前几个主成分，即将多维空间降为低维空间。

1.2 主成分数的确定

通过求变量的相关矩阵特征值和特征向量，根据特征值的大小来确定主成分个数。一般以特征值大于 1，前几个主成分累计贡献率大于 80% 为依据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

TU-1810PC 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器公司), CAMAG Reprostar3 薄层色谱软件,

winCATS 数码相机系统, 石英比色皿。实验用纸为复印纸 (百旺 A4 打印纸), 硅胶板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂), 薄层色谱展开缸, 玻璃点样毛细管 (内径 0.5 mm)。

甲基紫 (MV)、结晶紫 (CV)、碱性艳蓝 B (VBB)、碱性艳蓝 BO (VBBO)、磺化铜酞菁 (SCP)、罗丹明 B (RhB)、甲醇、乙腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、无水乙醇、冰醋酸等均为分析纯。取各标准品 0.1 mg 分别放入 10 mL 容量瓶中, 加入甲醇溶解, 定容至刻度。样品: 中国、日本、德国、中国香港以及中国台湾等地生产的 34 种市售蓝色圆珠笔。

2.2 实验方法

2.2.1 紫外可见样品的制备与测定 对每一品牌同一批次的 2 支圆珠笔各取样一次, 共得 34 个紫外可见光谱图。取样方式: 将样品圆珠笔芯在 A4 复印纸上划线, 书写时保持笔力均匀, 用洁净的手术刀截取长 5cm 宽 2mm 笔道, 剪碎放入小试管中, 加 5mL 提取剂 (乙腈: 水 = 70 : 30, V/V), 静置 10min。取上层澄清液转入一个 1.00cm 比色皿中做吸光度测量, 纸张提取液做空白。扫描范围 400~700nm, 间隔 1nm。

2.2.2 TLC 标准样品的制备与测定 用毛细管对各个标品溶液以及混标溶液进行点样, 点样体积约 5 μ L, 点样完毕后将硅胶板放入盛有展开剂 (正丁醇: 无水乙醇: 水: 冰醋酸 = 9 : 1 : 1 : 0.3) 的薄层色谱展开缸中展开。

2.2.3 TLC 样品制备与测定 将样品按编号顺序在无荧光纸上划线备检。取各种样品的笔道 1cm 长, 剪碎放入锥形小试管中, 分别加入 20 μ L 甲醇提取 10min, 用毛细管点样, 点样量约为 10 μ L。然后放入上述展开体系中展开, 展开剂前沿为 9cm。

3 结果与讨论

3.1 薄层色谱分析结果

按“2.2”实验方法对 34 支蓝色圆珠笔进行 TLC 分析,各化合物的 Rf 分别为:结晶紫 (Rf 0.38, 蓝紫色)、甲基紫 (Rf 0.49, 紫色)、碱性品蓝 (Rf 0.58, 浅紫)、碱性艳蓝 B (Rf 0.44, 浅蓝绿色), 碱性艳蓝 BO (Rf 0.65, 深蓝)、罗丹明 B (Rf 0.50, 粉红色) 和铜酞菁 (Rf 0.00, 铜绿色) (见表 1)。从表 1 中可以看出:根据油墨所含染料的不同, 34 支圆珠笔可分成 5 大类。

表 1 34 支蓝色圆珠笔的分类情况

类别	笔的编号	染料名称						
		SCP	TPR	MV	CV	VBB	VBBO	RhB
1	1、2、3、4、5、 6、7、8、9、10	+	+	+	+			
2	11、12、13、14、15、 16、17、18、19、20	+	+	+	+	+		
3	21、22、23、24	+	+	+	+			+
4	25、26、27、28	+	+	+	+			+
5	29、30、31、32、 33、34	+	+	+	+	+		+

注: SCP: 磺化铜酞菁, TPR: 碱性品蓝, MV: 甲基紫, CV: 结晶紫, VBB: 碱性艳蓝 B, VBBO: 碱性艳蓝 BO, RhB: 罗丹明。+ 指油墨中含有此种染料, 空格指油墨中不含此种染料。

3.2 紫外可见光谱的数据处理

为克服取样量差异所带来的影响, 使光谱具有可比性, 文中按式 1 对各个波长下吸光度值进行转换

$$\%A_K = \frac{A_K}{\sum_{i=400}^{700}} \times 100 \quad (1)$$

取 $\log_{10}(\%A)$ 作为原始变量以使数据正规化。然后对原始变量进行标准化预处理, 使各原变量的均值为 0, 均方差为 1, 以保持数据的相对稳定性并利于比较。数据的标准化及主成分分析均用 MATLAB6.5 软件编程处理。

3.3 紫外可见光谱图的分析

图 1 是 5 支蓝色圆珠笔油墨紫外可见光谱图。图 1 中显示, 圆珠笔油墨大体分为两大类: 圆珠笔 17、25 含有一单峰, 其最大吸收在 575 ~ 600 nm 之间; 圆珠笔 1、21 和 29 含有双峰, 第一个峰的最大吸收在 575 ~ 600 nm 之间, 第二个峰的最大吸收在 660 ~ 675 nm 之间。

利用油墨的紫外可见光谱图可对不同品牌的圆珠笔进行粗略的分类, 但要解不同品牌圆珠笔之间的相互差别, 则需要深入探索光谱图所包含的丰富信息, 对紫外光谱数据进行进一步的分析。

3.4 紫外可见光谱数据的主成分分析

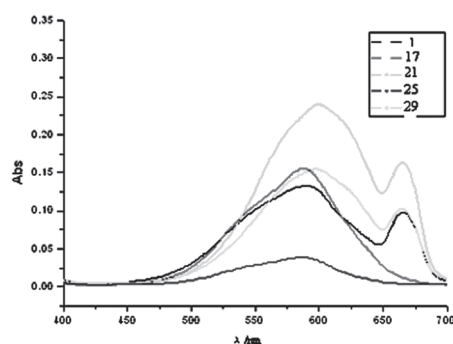


图 1 5 支代表性圆珠笔叠加谱图

为评估主成分分析-紫外可见光谱法识别不同品牌蓝色圆珠笔的可行性, 首先从全部样品中挑选出四个不同品牌共 8 支来进行主成分分析。经过计算, 前两个主成分描述 94.5% 的光谱特征, 包含绝大部分的光谱信息, 对 PC1、PC2 投影 (见图 2)。

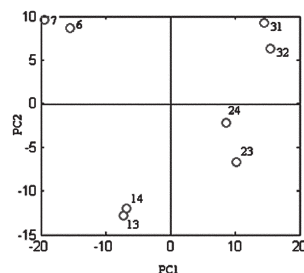


图 2 8 支圆珠笔油墨的主成分得分图

图 2 显示, 8 支圆珠笔明显分为四类, 6、7 两支样品位于得分图的左上区, 具有较正的 PC2 得分和较负的 PC1 得分, 31、32 两个样品位于图形的右上区, PC1 和 PC2 得分都比较大。因此, 仅通过 PC1 可以将 6、7 和 31、32 这两类样品明显区别开来。而 13、14 和 23、24 这两类样品则需要通过 PC1 和 PC2 两个主成分才能将它们分离开。8 支圆珠笔油墨样品紫外可见光谱的数据的主成分分析结果同薄层色谱分类结果完全吻合。

3.5 所有圆珠笔的主成分分析

对 17 个不同品牌的 34 支蓝色圆珠笔油墨 400~700nm 之间的紫外可见光谱数据采用主成分分析, 结果显示前 3 个主成分累积贡献率为 96.5%。因此, 前 3 个主成分基本包含圆珠笔油墨的绝大部分信息。前 3 个主成分的碎石图 (Scree) (见图 3)。

对前三个主成分分别进行投影, 发现主成分 1、2 的投影效果最好 (见图 4), 投影显示 34 支样品大致分为五类。1 ~ 10 号样品含有相同的染料成分聚在一起 (A 类), 这一类样品集中在图 4 的左下区, 有负的 PC1 的得分和负的 PC2 得分。B 类样品主要集中在 X 轴的上方并且具有正的 PC2 得分。D 类 (23、24、29 和 30 号样品) 和 E 类 (21、

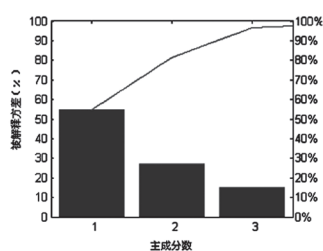


图3 碎石图 (Scree)

22、31 和 32 号样品) 都位于 Y 轴的右边且都具有较正的 PC1 载荷。A 类和 C 类样品主要是通过 PC2 识别开来, B 类、D 类和 E 类主要是通过 PC1 识别开来。从图 4 还可看出, A 类内的样品之间相互识别明显, 说明样品内油墨组分的含量差异比较大。D 类和 E 类则是两个较为紧凑的聚类, 说明这两类内的样品油墨成分含量非常相似。

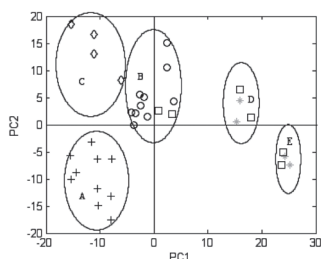


图4 34支圆珠笔油墨的主成分得分图

(+) 第一类的10支笔; (O) 第二类的10支笔; (*) 第三类的4支笔; (◇) 第四类的4支笔; (□) 第五类的6支笔)。

同薄层色谱分类结果对比发现, 采用主成分分析方法对 34 支蓝色圆珠笔油墨的分类同薄层色谱分类基本相一致, A 类对应第一类, B 类对应第二类, C 类对应第四类。而 D、E 两类同第三类和第五类不对应。

第五类样品的 6 个样品分别 (29、30、31、32、33 和 34) 聚在 3 个不同区域 (B、D 和 E3 类)。因为在紫外可见光谱吸收中, 由于分辨率较低的原

因, MV、CV、VBB 和 VBBO 这 4 种染料的紫外吸收只产生一个 580 nm 区域的吸收峰, 比较 21、22、31 和 32 四支圆珠笔的薄层色谱斑点个数、强度和比移值 (R_f) 大小发现, 21 号和 22 号样品不含有 VBB, 而 VBBO 处斑点颜色较深, 31 和 32 号样品中 VBB 的斑点颜色较浅而 VBBO 的斑点颜色较深。因此, 在这四支笔中 VBBO 对聚类起决定性作用。23、24、29 和 30 (D 类) 四支笔也是因为相同原因能够聚成一类。33 和 34 两个样品同 B 类样品聚成一类是因为这两支笔中 VBBO 的斑点颜色较浅而 VBB 的斑点颜色较深, 而 B 类中其它样品油墨内不含有 VBBO 而含有较多的 VBB。C 类中的四支样品 (25、26、27 和 28) 聚成一类, 则是因为这四支笔中都含有 RhB 这种染料。

4 结论

本文通过将蓝色圆珠笔油墨的主成分分析结果同薄层色谱分析相对比, 发现主成分分析用于蓝色圆珠笔油墨的紫外可见光谱数据可以达到对不同品牌的笔有良好的识别效果。

参考文献

- 1 黄娟娟, 贺江南, 刘冬娴. 中国司法鉴定, 2007, (1):24~2
- 2 Tsutsumi K, Ohga K. Anal.Sci, 1998, (14):269~274
- 3 张婧, 王炳娟, 邹洪. 气相色谱法鉴别圆珠笔油墨种类及其字迹形成时间的研究, 现代仪器, 2007, (4):25~27
- 4 Samanidou V F, Nikolaidou K I, Papadoyannis I N. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2004, (2):215~235
- 5 Thanasoulis N C, Parisi N A, Evmiridis N P. J.Frensic.Sci, 2003, (138):75~84
- 6 Adam C D, Sherratt S L, Zhlobenko V L.J. Forensic.Sci, 2007, 174:16~25

Characterisation of blue ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra

Wang Xiaohui¹ Su Jiali¹ Zou Hong¹ Liu Kelin²

(1.Chemistry department of Capital Normal University, Beijing 100048)

(2.Criminalistics Center of Public Security, Beijing 100038)

Abstract Thirty four blue ball-point pens inks were examined on the basis of UV-Vis spectrum with a view to achieving good discrimination between the absorbance value in the range of 400~700nm, after appropriate transformations, were used as variables in principal component analysis. The analysis suggested that the cumulate reliability of PC1, PC2 and PC3(the first three principal components) were more than 96%, and the 2-dementional plot was drawn with the scores of PC1 and PC2, which was a good clustering analysis for discrimination of these pens. Compared to the result of TLC, It was found the PCA could provide a good method for the discrimination of blue ball-point pen.

Key words Thin layer chromatography Principal component analysis UV-Vis spectrophotometer Blue ballpoint pen