



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110806387 A

(43)申请公布日 2020.02.18

(21)申请号 201911105231.8

G01N 1/34(2006.01)

(22)申请日 2019.11.12

(71)申请人 中国刑事警察学院

地址 110035 辽宁省沈阳市皇姑区塔湾街
83号

(72)发明人 李宏达 吕荫妮 贾儒林 崔岚
赵鹏程 王岩 李心情 邹宁
龚力伟 彭举

(74)专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限
公司 21107

代理人 史力伏

(51)Int.Cl.

G01N 21/31(2006.01)

G01N 1/28(2006.01)

G01N 1/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

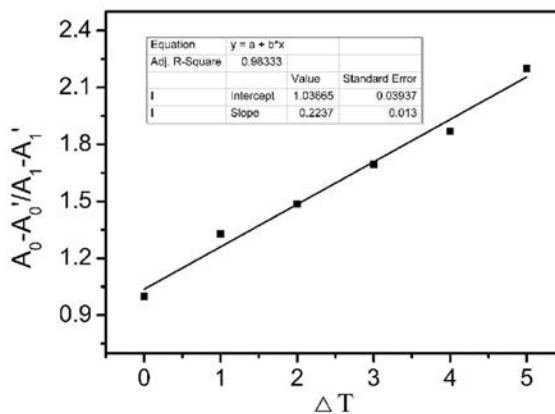
一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法

(57)摘要

本发明提供了一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法,通过公式

$$\Delta T = 4.47 \times \left(\frac{A_0 - A_0'}{A_1 - A_1'} \right) - 4.65$$
 计算出待测样

本与对比样本的字迹形成时间差值。本发明通过自身比较的方法可以排除外界环境对待测样本带来的干扰;采用固定的识别模型进行检测,有效的避免实验误差的影响;本发明可以准确判定近5年形成的新鲜字迹样本的形成时间,相对偏差为4.43%,5年以上的字迹形成时间判断的相对偏差为7.87%;测试数据准确、可靠。



1. 一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法, 其特征在于, 通过公式 $\Delta T = 4.47 \times \left(\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1} \right) - 4.65$ 计算出待测样本与对比样本的字迹形成时间差值;

其中: A_0 为新书写的字迹样本采用邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型测得的吸光度值;

A'_0 为新书写的字迹样本采用磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型测得的吸光度值; A_1 为待测样本采用邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型测得的吸光度值;

A'_1 为待测样本采用磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型测得的吸光度值。

2. 根据权利要求1所述的判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法, 其特征在于, 所述邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型的建立, 包括以下步骤:

在待测样本上打下20个墨迹点和20个空白点, 分别将其用50 μL 冰醋酸提取, 震荡后静置10分钟, 然后分别加入pH=4.5的HAc-NaAc缓冲溶液和24 μL 0.25%的邻菲罗啉溶液, 震荡后静置20min, 取上清液进行紫外可见分光光谱测试。

3. 根据权利要求1所述的判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法, 其特征在于, 所述磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型的建立, 包括以下步骤:

在待测样本取20个墨迹点, 滴入276 μL pH=4.5的HAc-NaAc缓冲溶液进行提取, 使得样本全部浸泡在缓冲溶液中, 静置24个小时; 然后, 在35 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴条件下加入5%的磺基水杨酸24 μL , 混匀, 显色20分钟; 最后, 待测样品进行涡旋、离心、提取上清液进行紫外可见分光光谱测试。

4. 根据权利要求1所述的判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法, 其特征在于, 所述 $\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1}$ 值小于2.2时, 表示新书写的字迹样本的形成时间与待测样本的字迹形成时间相距5年以内。

5. 根据权利要求1所述的判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法, 其特征在于, 所述 $\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1}$ 值大于2.2时, 表示新书写的字迹样本的形成时间与待测样本的字迹形成时间相距5年以上。

6. 根据根据权利要求1所述的判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法, 其特征在于, 所述方法能准确判定近5年形成的新鲜字迹样本的形成时间, 相对偏差为4.43%, 5年以上的字迹形成时间判断的相对偏差为7.87%。

一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法

技术领域

[0001] 本发明属于法庭科学物证化学分析领域,具体涉及一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法。

背景技术

[0002] 随着现代科学技术的快速发展,各种各样的犯罪手段逐渐出现在我们面前,其中包括利用伪造的书写文件作为犯罪工具的手段,所以利用文件检验来破获犯罪逐渐成为了一种常用的技术手段之一。在文件检验中,根据墨迹色痕鉴定文件的书写时间一向是困扰世界各国法庭科学家的技术性难题。世界上的许多专家对此问题花费了大量的时间进行研究,但是几乎没有新的进展。这其中包括的原因主要有:

[0003] 1、书写墨迹在纸张上具有稳定性,这种稳定性使墨迹在纸张上可以遗留很长的时间。造成这种稳定性的原因有很多种,如果我们想要研究墨迹的书写时间,则必须先对这种纸张墨迹稳定性的原因(主要包括墨水的主要成分,纸张的主要成分,书写的环境,条件等因素)进行深入研究。但是对于稳定性的研究是很复杂的,这就成为了我们研究的一个障碍。2、在大多数的检材中有时需要我们检测的且能够提取的文字笔画数量很少,文字笔画数量的不足导致我们选取的测试样品数量不够。3、由于书写墨迹的变化随着时间的增长有一定的规律,这种变化的规律与纸张的质量、质地、柔韧度、成分、书写的环境、书写的方法、提取检材的方法等有密切的联系,多种因素加在一起共同影响着书写墨迹的变化规律。由于这些因素的复杂性和多变性,所以在研究时很难达到我们预期的理想状态。4、在对这个问题进行研究时先要对它的原理和理论进行深入剖析,由于该问题研究的时间较短,进展缓慢,所以其理论还不成熟。^[2]对该问题在实践中的研究就很棘手。每种方法的背后都有一套深厚的理论,熟练掌握一种方法不仅要深入研究该理论,还要用实践去检验该理论是否成熟,这才是方法形成的过程,在这个形成方法的过程当中,经过一次又一次的实践才可以发现问题,并对该问题出现的原因和解决的方法加以分析并且总结出完善的方法,完善后的方法可以用于以后的案件中。所以对于墨迹书写时间的检验才会成为世界上的难题之一。

[0004] 在上世纪五十年代,鞣酸铁墨水一种常见的书写墨水,在伪造的旧文件中经常出现鞣酸铁墨水字迹色痕,因此,对于鞣酸铁墨水字迹色痕形成时间的检验尤为重要。目前判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法主要有化学褪色程度测定、硫酸盐扩散程度测定、溶解压印转印法、拉曼光谱法、X-ray荧光光谱法、电阻法等。这些检验方法受外界环境条件影响较大,方法精准性较差,有的检验方法较为粗糙,不适合使用在法庭科学中判定鞣酸铁墨水的字迹形成时间。因此开发一种可以准确、高效地判定鞣酸铁墨水字迹色痕形成时间的方法在文件检验领域具有重要的研究意义。

发明内容

[0005] 本发明主要针对鞣酸铁墨水中变黑成分(鞣酸亚铁变为鞣酸铁)的含量变化确定

文件的相对形成时间,进而确定判断文件的真伪。鞣酸铁墨水字迹色痕形成初期,大量的 Fe^{2+} 残留在纸张上,随着时间的推移 Fe^{2+} 在空气中逐渐被氧化为 Fe^{3+} 。本发明分别基于邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 和磺基水杨酸识别 Fe^{3+} ,构建两种特异性识别的化学传感器,监测鞣酸铁墨水迹色痕中变黑成分的含量变化,并成功的与已知时间样本进行比对检验确定了文件的相对形成的时间。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提出一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法。

[0007] 本发明通过以下技术方案实现发明目的:

[0008] 一种判断鞣酸铁墨水字迹形成时间的方法,通过公式 $\Delta T = 4.47 \times \left(\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1} \right) - 4.65$

计算出待测样本与对比样本的字迹形成时间差值;其中: A_0 为新书写的字迹样本采用邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型测得的吸光度值; A'_0 为新书写的字迹样本采用磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型测得的吸光度值; A_1 为待测样本采用邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型测得的吸光度值; A'_1 为待测样本采用磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型测得的吸光度值。

[0009] 进一步的,邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型的建立,包括以下步骤:在待测样本上打下20个墨迹点和20个空白点,分别将其用50 μL 冰醋酸提取,震荡后静置10分钟,然后分别加入 $\text{pH}=4.5$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液和24 μL 0.25%的邻菲罗啉溶液,震荡后静置20min,取上清液进行紫外可见分光光谱测试。

[0010] 进一步的,磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型的建立,包括以下步骤:在待测样本取20个墨迹点,滴入276 μL $\text{pH}=4.5$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液进行提取,使得样本全部浸泡在缓冲溶液中,静置24个小时;然后,在35 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴条件下加入5%的磺基水杨酸24 μL ,混匀,显色20分钟;最后,待测样品进行涡旋、离心、提取上清液进行紫外可见分光光谱测试。

[0011] 进一步的,当 $\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1}$ 值小于2.2时,表示新书写的字迹样本的形成时间与待测样本的字迹形成时间相距5年以内。

[0012] 当 $\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1}$ 值大于2.2时,表示新书写的字迹样本的形成时间与待测样本的字迹形成时间相距5年以上。

[0013] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:(1)本发明通过自身比较的方法可以排除外界环境对待测样本带来的干扰;(2)本发明采用固定的识别模型进行检测,有效的避免实验误差的影响;(3)本发明可以准确判定近5年形成的新鲜字迹样本的形成时间,相对偏差为4.43%,5年以上的字迹形成时间判断的相对偏差为7.87%;(4)本发明所使用的测试样本均为真实的形成时间样本,测试数据准确、可靠。

附图说明

[0014] 图1为邻菲罗啉与铁离子的紫外光谱图。

[0015] 图2为邻菲罗啉与不同浓度的二价铁离子的紫外吸收光谱图。

[0016] 图3为邻菲罗啉检测 Fe^{2+} 识别模型的流程图。

[0017] 图4为磺基水杨酸与铁离子的紫外吸收光谱图。

- [0018] 图5为磺基水杨酸识别三价铁离子的显色温度和显色时间关系图。
- [0019] 图6为磺基水杨酸检测Fe³⁺识别模型的流程图。
- [0020] 图7为历时蓝黑墨水字迹色痕样本中铁离子含量的变化规律图。
- [0021] 图8为样本的 $\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1}$ 与 ΔT 变化点图。

具体实施方式

[0022] 1. 实验仪器和材料

[0023] 1.1 实验仪器

[0024] 选用岛津公司UV-2550紫外分光光度计进行光谱测试,选用1.5mm手握式打孔器进行取样,选用PHS-25型pH计进行pH值测定。

[0025] 1.2 实验材料

[0026] 实验所使用的药品和试剂全部来源于国药控股(沈阳)有限公司。

[0027] 2. 实验部分

[0028] 2.1 试剂的制备

[0029] 质量分数0.25%的邻菲罗啉溶液的制备:用电子天平称取0.025g邻菲罗啉转移至10mL的容量瓶中,用1mL乙醇溶解并用吹风机加热至完全溶解,溶解后再加2mL的纯净水冷却至室温,最后用纯净水定容至10mL。

[0030] 5%磺基水杨酸的配制:准确称取5g的磺基水杨酸,加入100g的去离子水,搅拌使磺基水杨酸充分溶解。

[0031] 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 三价铁离子的配制:准确称取0.0217g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 加入50mL容量瓶中,然后用适量的去离子水进行溶解,之后加入半滴(1:1)盐酸,定容至50mL。

[0032] 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 二价铁离子的配制:准确称取0.0278g的硫酸亚铁于80mL的去离子水中,搅拌使二价铁离子充分溶解,转移至100mL容量瓶中定容。

[0033] pH=4.5, HAc-NaAc缓冲溶液的制备:用电子天平称取0.193g的冰醋酸并放置在100mL烧杯中,称取0.1465g的无水乙酸钠,转移至100mL烧杯中,用纯净水洗涤称量纸并用玻璃棒不断搅拌,加水至接近50mL时用pH计测量溶液pH,再滴入适量的NaOH溶液将溶液pH调至4.5,最后将配置好的缓冲液转移至50mL的容量瓶内。

[0034] pH=10的氨-氯化铵缓冲溶液的配制:取氯化铵5.4g,加去离子水20mL溶解后,加浓氨水35mL,再加去离子水稀释至100mL。

[0035] 2.2 样本制备

[0036] 不同年代的鞣酸铁墨水字迹色痕样本的制备:在A4空白纸上采用钢笔匀速书写间隔为1cm的直线。每月制样一次,样品年份从2013年3月-2018年12月。

[0037] 3. 识别模型的构建

[0038] 3.1 基于邻菲罗啉识别Fe²⁺化学传感模型的构建

[0039] 3.1.1 响应情况研究

[0040] 为了验证邻菲罗啉与铁离子之间的作用关系,我们取等量的Fe²⁺, Fe³⁺溶液,在同等条件下用紫外-可见分光光谱仪测量吸收光谱。如图1所示,只有二价铁离子溶液在515nm处有明显的吸收峰,而三价铁离子溶液在515nm处并无吸收峰,即使在二价铁离子和三价铁

离子共存情况下,邻菲罗啉对二价铁离子具有很好的响应能力,不受三价铁离子的干扰。因此,可以应用在二价铁离子和三价铁离子共存的复杂环境中检测二价铁离子的含量。

[0041] 3.1.2不同浓度的 Fe^{2+} 溶液的测定

[0042] 为了研究邻菲罗啉与二价铁离子之间的作用关系,我们对不同浓度的二价铁离子与邻菲罗啉的紫外-可见光谱进行了测试。分别移取0.2mL、0.4mL、0.6mL、0.8mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、3.0mL的二价铁的标准溶液($10\mu\text{g}/\text{mL}$)至5mL容量瓶中,加入 $\text{pH}=4.5$ HAc-NaAc缓冲溶液0.8mL,邻菲罗啉0.4mL,用纯净水定容至5mL,进行紫外-可见光谱测试。

[0043] 通过对上述测试溶液在515nm处的吸光度进行测量,我们发现随着二价铁离子的浓度逐渐增加,在515nm处的吸光度逐渐增强,结果如图2所示。另外,在515nm处的吸光度与二价铁离子的浓度呈现良好的线性关系(如图2插图所示, $R=0.9989$),线性方程为 $y=0.0051+0.19x$,计算得出最低检出限为 $0.032\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

[0044] 3.1.3提取剂的选择性

[0045] 鞣酸铁墨水字迹存在于纸张载体上,为了通过紫外-可见分光光谱测试邻菲罗啉与二价铁离子的作用情况,需要将墨迹提取下来进行检测。因此,我们选取了4种不同的提取剂(DMF、HCl、HAc、 H_2O)并保持其他条件不变的情况下对它们提取亚铁离子的效果进行比较,从而确定最佳的提取剂,结果如表1所示。

[0046] 表1不同提取剂的提取效果

[0047] 实验组	1	2	3	4
提取剂	冰醋酸	盐酸	水	DMF
515nm处吸光度	0.246	0.112	0.063	0.067

[0048] 实验结果表明:冰醋酸的提取效果最佳,在515nm处的吸光度在0.246左右,响应值最强,盐酸的提取效果次之,所以我们选用冰醋酸作为鞣酸铁墨水字迹色痕的提取剂。

[0049] 3.1.4测试环境的选择性

[0050] 由于在反应过程中往往会受到测试环境 pH 的限制,为了选择最佳的测试环境从而可以得到最佳的测试效果,我们选择了三种不同的测试环境($\text{pH}=4.5$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液、 $\text{pH}=7.4$ 磷酸一氢钠-磷酸二氢钠缓冲溶液、 $\text{pH}=10.08$ 碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液)并对其进行研究。

[0051] 通过比较在三种不同测试环境下515nm处的吸光度来确定该反应最佳的测试环境,结果如表2所示。在三种测试环境下,邻菲罗啉识别二价铁离子的能力都非常好,吸收强度都在0.24以上,变化不大。但是,由于选取HAc作为字迹色痕的提取剂,为了保持酸性的最佳提取效果,所以我们选用酸性测试溶液(加入 $\text{pH}=4.5$, HAc-NaAc缓冲溶液)作为实验的测试环境。

[0052] 表2不同 pH 环境下的提取效果

[0053] 实验组	1	2	3
测试环境的 pH 值	4.5	10.08	7.4
515nm处的吸光度	0.273	0.291	0.244

[0054] 3.1.5提取时间选择

[0055] 为了在实验中提取到足够的二价铁离子满足测试需求,我们对最佳的提取时间进行了研究。选取5组样品,分别加入等量的提取剂震荡后,分别静置3分钟、5分钟、10分钟、30

分钟、60分钟,保持其他条件不变的情况下进行紫外测试。结果如表3所示,随着提取时间的增加,在515nm的吸光度值逐渐增大。在提取时间为10分钟左右时,515nm处的吸光度值达到最大值,并且随着提取时间的继续增加也几乎不再变化。因此,我们选取10分钟作为我们的最佳提取时间。

[0056] 表3不同提取时间的提取效果

[0057] 实验组	1	2	3	4	5
提取时间 (min)	3	5	10	30	60
515nm处的吸光度	0.176	0.224	0.251	0.254	0.252

[0058] 3.1.6显色时间

[0059] 众所周知,在酸性条件下邻菲罗啉可以与二价铁离子形成稳定的粉红色络合物,这属于配合反应,为了让二价铁离子与邻菲罗啉能充分的进行反应,我们对其显色时间进行了研究。结果如表4所示,显色时间为20分钟时,在515nm处的吸光度达到最大值,随着显色时间的增加也几乎不再变化。因此,本实验选取显色20分钟作为最佳的显色时间。

[0060] 表4不同显色时间的提取效果

[0061] 实验组	1	2	3	4
显色时间 (min)	5	20	60	100
515nm处的吸光度	0.195	0.243	0.239	0.241

[0062] 3.1.7识别模式的构建

[0063] 由于墨迹色痕的书写时间检测受各种因素的影响比较大,为了在实验的过程中降低其他人为因素的影响,我们构建了最佳的识别模式。用1.5mm打孔器在待测样本上打下20个墨迹点和20个空白点,分别将其放入0.5mL的生化试管中,加入50 μ L的冰醋酸提取,震荡后静置10分钟,然后分别加入226 μ L pH=4.5的HAc-NaAc缓冲溶液和24 μ L 0.25%的邻菲罗啉溶液,震荡后静置20min,取上清液进行测试,平行测试5组,去除异常值,流程图如图3所示。

[0064] 3.2基于磺基水杨酸识别Fe³⁺化学传感模型的构建

[0065] 3.2.1磺基水杨酸与铁离子的作用研究

[0066] 为了研究磺基水杨酸与二价铁离子和三价铁离子的结合情况,我们对其进行紫外可见光谱测试。分别在四个生化试管中各加入5%的磺基水杨酸120 μ L,依次加入50 μ g \cdot mL⁻¹铁离子300 μ L,再依次用缓冲溶液(pH=4.5的HAc-NaAc缓冲溶液和pH=10的氨-氯化铵缓冲溶液)定容至3mL,进行测试。实验结果如图4所示,磺基水杨酸与三价铁离子在460nm处具有一个强的吸收峰,而磺基水杨酸与二价铁离子在460nm的吸光度值非常微弱。这意味着利用磺基水杨酸检测Fe³⁺不受Fe²⁺和测试条件(酸碱性)的干扰,可以应用于混合体系中测量Fe³⁺的含量。

[0067] 3.2.2提取剂选择

[0068] 为了更好的从载体中提取出有效的三价铁离子,我们分别采用醋酸和醋酸-醋酸钠缓冲溶液对鞣酸铁墨水字迹色痕进行提取。首先,用直径1.5mm小圆孔打孔器在A4纸的墨迹色痕上进行取样(20个墨点),放置在1.5mL生化试管中,分成两组,一组中加入50 μ L醋酸作为提取剂,另一组中加入276 μ L HAc-NaAc缓冲溶液作为提取剂,震荡摇匀后静置24小时,使其充分提取。提取完成后,加入显色剂磺基水杨酸24 μ L,用pH=4.5的HAc-NaAc缓冲溶液

补足体积至300 μ L,震荡摇匀后,取上清液进行紫外-可见分光光谱测试。实验结果如表5所示,在相同测试条件下,醋酸和HAc-NaAc缓冲溶液的提取液都获得了很稳定的吸收峰,变异系数都在允许的范围。但是采用醋酸提取的吸光度值比HAc-NaAc缓冲溶液提取的吸光度值小1.7倍左右,因此,加入pH=4.5的醋酸-醋酸钠缓冲溶液276 μ L提取24小时是最佳的提取条件。

[0069] 表5醋酸和醋酸-醋酸钠缓冲溶液提取的紫外吸收光谱数据

提取剂	吸光度	平均值	标准偏差	变异系数(%)
[0070] 醋酸	0.107	0.107	0.0033	3.08
	0.108			
	0.110			
[0071] 醋酸-醋酸钠缓冲溶液	0.105	0.183	0.0102	5.56
	0.109			
	0.101			
	0.165			
	0.183			
	0.193			
	0.186			
	0.192			
0.181				

[0072] 3.2.3显色剂用量选择

[0073] 为了研究显色剂用量对体系的影响,我们对其进行了紫外可见光测试。用打孔器在墨迹色痕上打下120个墨点,平均放入6个生化试管中(编号为1~6),依次加入醋酸-醋酸钠缓冲溶液300 μ L、288 μ L、282 μ L、276 μ L、270 μ L、264 μ L,再依次滴加磺基水杨酸溶液0 μ L、12 μ L、18 μ L、24 μ L、30 μ L、36 μ L,震荡摇匀后进行测试。结果如表6所示,随着显色剂用量的增加溶液体系的吸光度不断增大,当显色剂用量达到24 μ L时,吸光度值达到最大值,当继续增加显色剂用量时,吸光度反而下降。因此,确定显色剂0.5%磺基水杨酸溶液的用量为24 μ L。

[0074] 表6不同浓度的磺基水杨酸用量与吸光度值变化的数据

编号	磺基水杨酸/ μ L	吸光度
1	0	0
2	12	0.079
3	18	0.084
4	24	0.104
5	30	0.073
6	36	0.040

[0076] 3.2.4显色温度与显色时间

[0077] 为了研究磺基水杨酸与鞣酸铁墨水字迹色痕提取液中三价铁离子的显色情况,我们对其显色温度和显色时间进行了研究。我们分别选取在25 $^{\circ}$ C、30 $^{\circ}$ C和35 $^{\circ}$ C测试温度下,提取液与磺基水杨酸作用情况进行了测试。结果如图5所示,在显色温度为35 $^{\circ}$ C的条件下,显色时间为20分钟时,460nm处的吸光度达到了最大值,继续增加显色时间460nm处的吸光度

值也几乎不再发生变化。因此,我们选择在35℃条件下显色20分钟作为磺基水杨酸与鞣酸铁墨水字迹色痕提取液中三价铁离子的显色条件。

[0078] 3.2.5识别模型的构建

[0079] 为了降低外界人为因素的影响,更好的应用于实践中,我们构建了磺基水杨酸与鞣酸铁墨水字迹色痕提取液中三价铁离子的识别模型。首先,用直径1.5mm小圆孔打孔器在A4纸的墨迹色痕上取20个墨点于1.5mL的生化试管中,滴入276μL pH=4.5的HAc-NaAc缓冲溶液进行提取,使得样本全部浸泡在缓冲溶液中,静置24个小时;然后,在35℃的水浴条件下加入5%的磺基水杨酸24μL,混匀,显色20分钟;最后,待测样品进行涡旋、离心、提取上清液进行紫外可见分光光谱测试。

[0080] 4.历时与实际蓝黑墨水字迹色痕样本的测定

[0081] 为了进行实际样品的应用研究,我们分别对样品库中18年10月、17年11月、16年9月、15年9月、14年8月、13年10月的样品进行了研究,严格按照识别模型的方法进行测试,实验结果如图7所示。

[0082] 蓝黑墨水字迹色痕提取液中二价铁离子的含量随着时间的推移呈现逐渐减少的趋势(黑色点),蓝黑墨水字迹色痕提取液中三价铁离子的含量在书写时间为一年内时,随着时间的推移而不断增大(红色点),这是由于二价铁离子受到空气氧化后不断的转化为三价铁离子导致的;书写时间在超过一年之后,蓝黑墨水字迹色痕提取液的吸光度又随着时间的增加而减小,我们推测是由于铁离子的在载体上的提取率下降,导致提取液的吸光度值随着时间的延长而出现降低的趋势。因此,我们可以通过与同期样品进行双重比对检验,可以判断鞣酸铁墨迹色痕的形成时间。依据历时蓝黑墨水字迹色痕样本中变黑成分与时间的变化关系,以新书写字迹样本中二价铁离子含量和三价铁离子含量的差值与待测样本中二价铁离子含量和三价铁离子含量的差值进行比值作为纵坐标,以距检验时间的差值作为

横坐标,作样本的 $\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1}$ 与 ΔT 的变化点图(如图8所示),并获得拟合公式:

$$[0083] \quad \Delta T = 4.47 \times \left(\frac{A_0 - A'_0}{A_1 - A'_1} \right) - 4.65$$

[0084] 其中:

[0085] A_0 为新书写的字迹样本采用邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型测得的吸光度值;

[0086] A'_0 为新书写的字迹样本采用磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型测得的吸光度值;

[0087] A_1 为待测样本采用邻菲罗啉识别 Fe^{2+} 化学传感模型测得的吸光度值;

[0088] A'_1 为待测样本采用磺基水杨酸识别 Fe^{3+} 化学传感模型测得的吸光度值。

[0089] ΔT 为待测样本距检验时间的差值;

[0090] 实施例1

[0091] 选取形成时间于2018年4月的字迹样本作为待检字迹,下称检材1。

[0092] 采用本发明,其具体实施步骤中,选取“2019年11月”新书写的字迹样本,下称比对1;字迹样本按照上述识别模型进行测试,平行测试三组,实验测得,检材1中 A_1 为0.369, A'_1 为0.137;比对1中 A_0 为0.448, A'_0 为0.131。

[0093] 依据拟合公式可知 ΔT 为1.51,相对偏差为4.43%。说明检材1的形成时间距检验

时间约为1.51年,与真实的形成时间相接近。

[0094] 实施例2

[0095] 选取形成时间于2011年11月的字迹样本作为待检字迹,下称检材2。

[0096] 采用本发明,其具体实施步骤中,选取“2019年11月”新书写的字迹样本,下称比对2;字迹样本按照上述识别模型进行测试,平行测试三组,实验测得,检材2中 A_1 为0.188, A'_1 为0.069;比对2中 A_0 为0.448, A'_0 为0.131。

[0097] 依据拟合公式可知 ΔT 为7.37,相对偏差为7.87%。说明检材2的形成时间距检验时间约为7.37年,与真实的形成时间相接近。

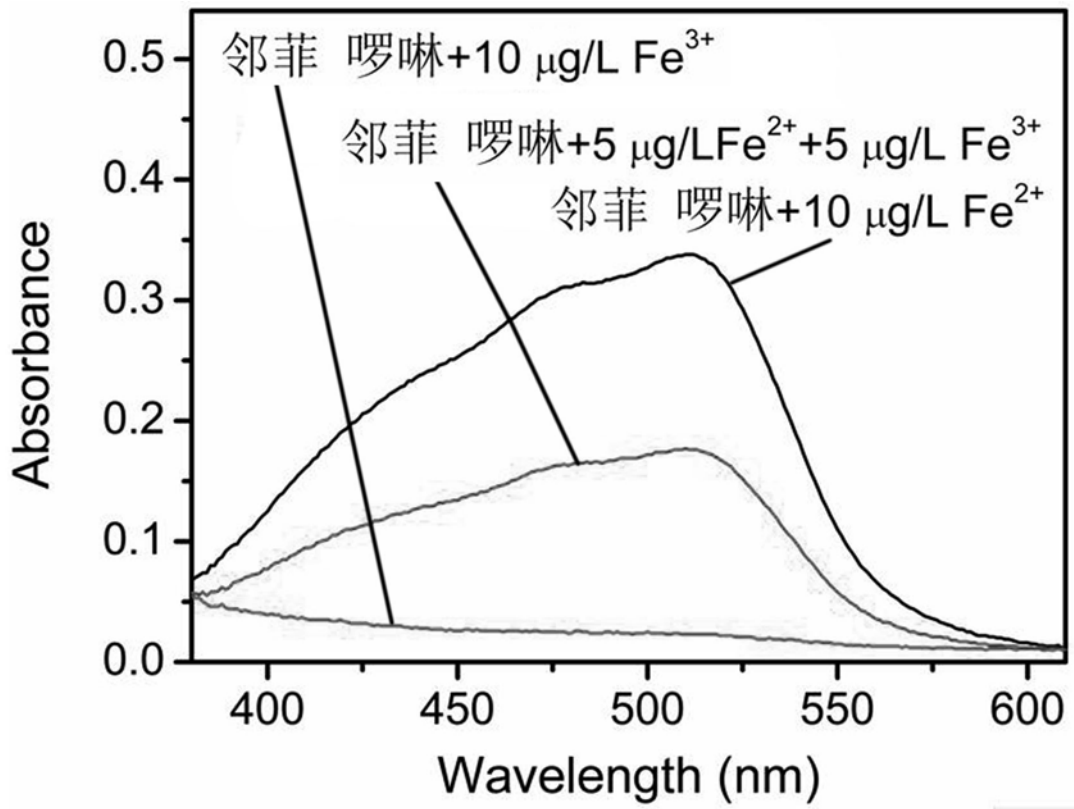


图1

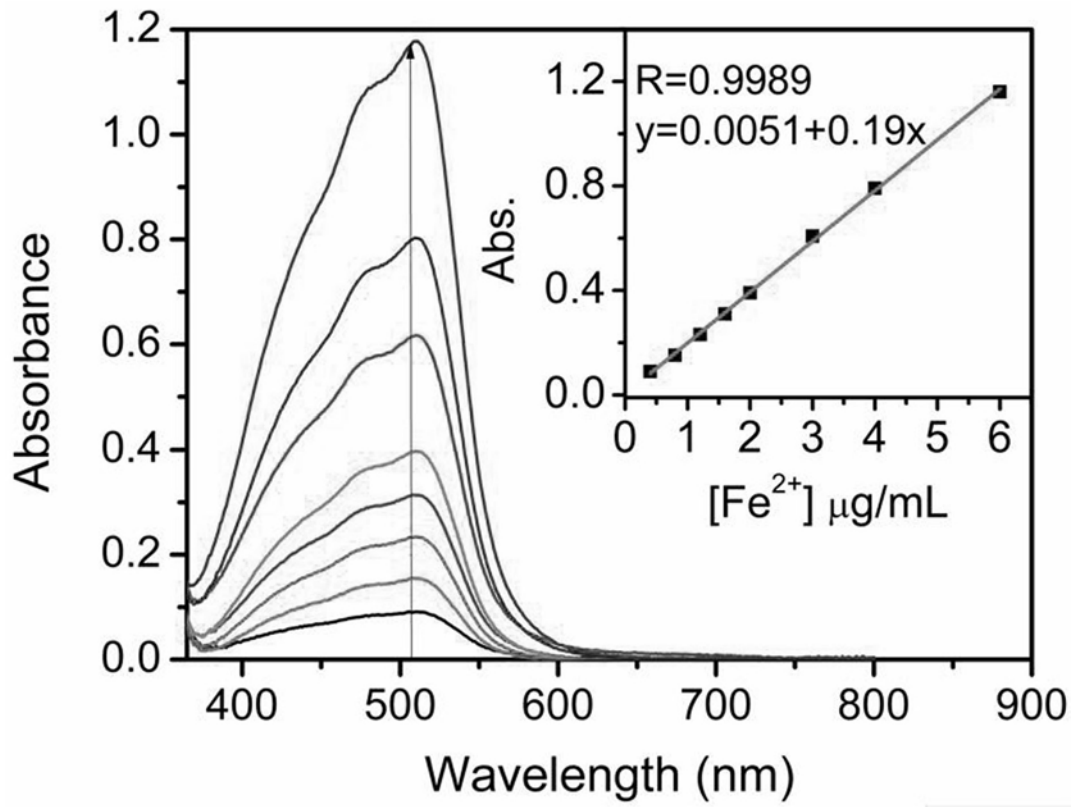


图2

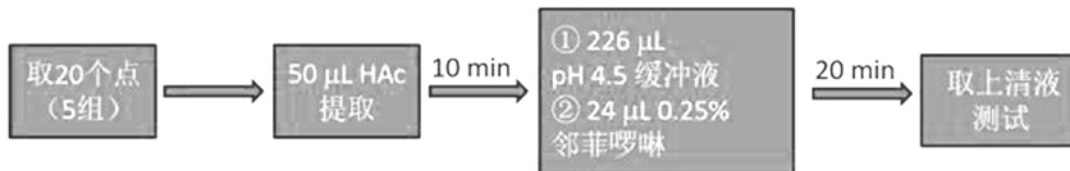


图3

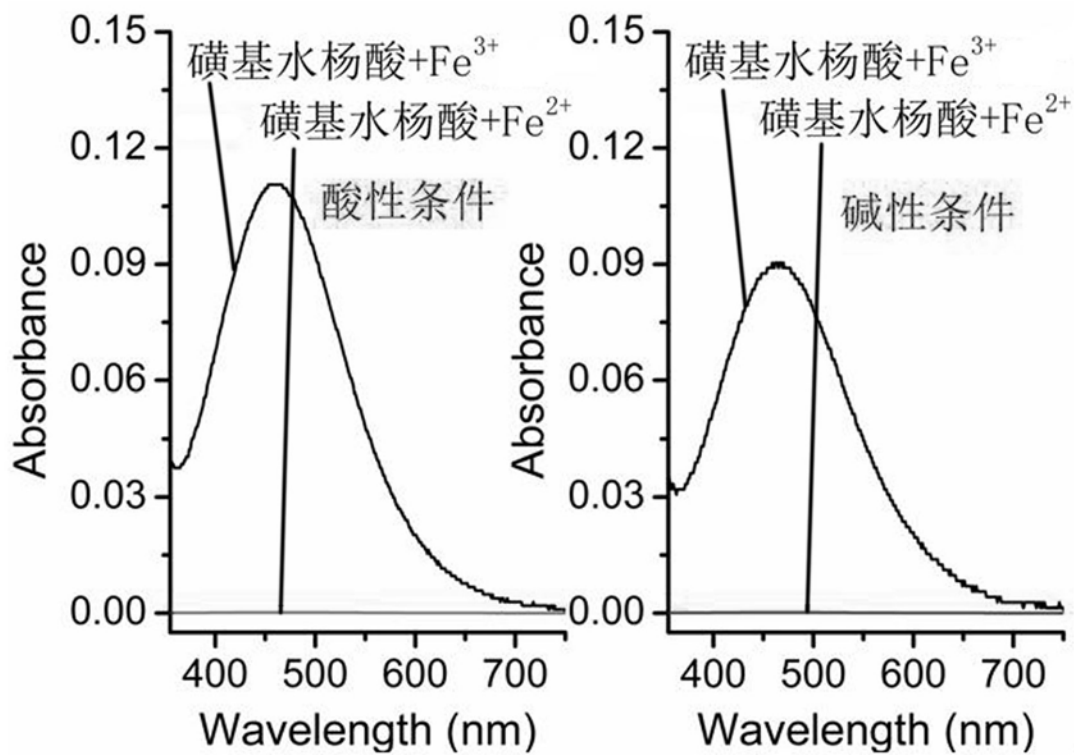


图4

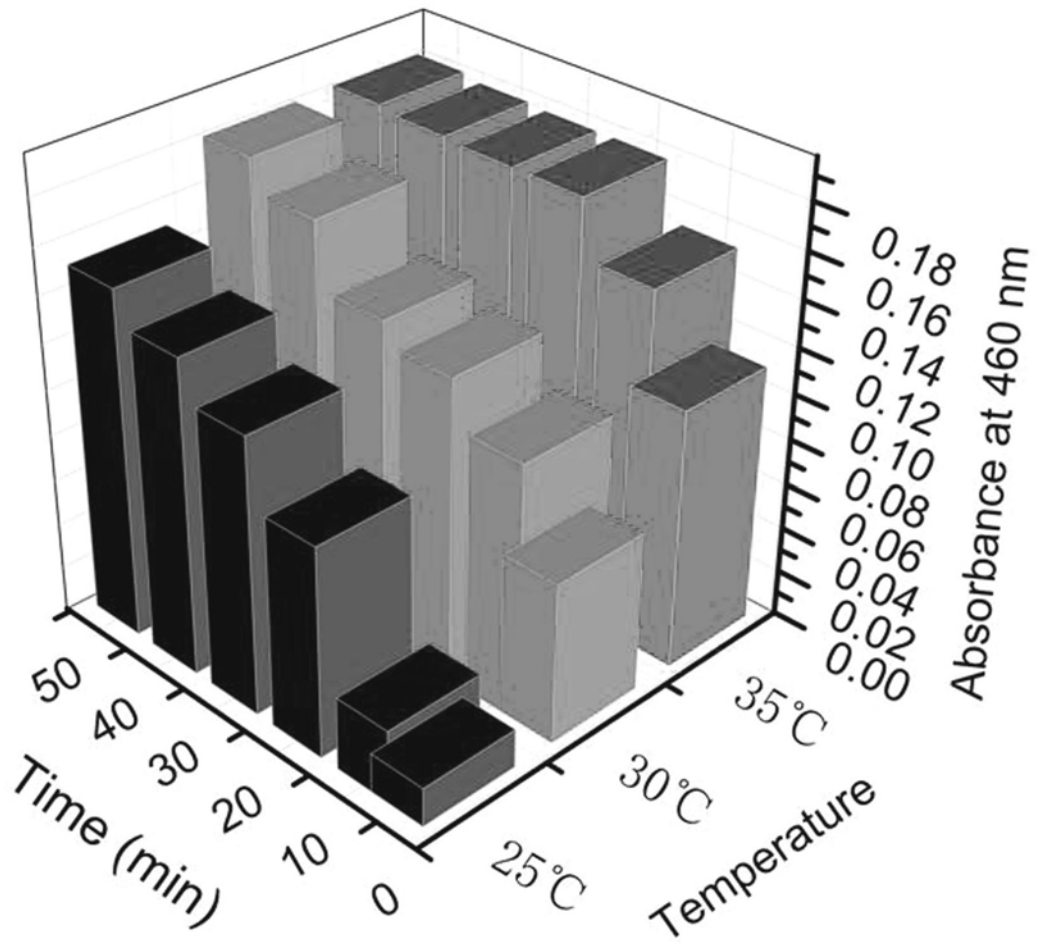


图5

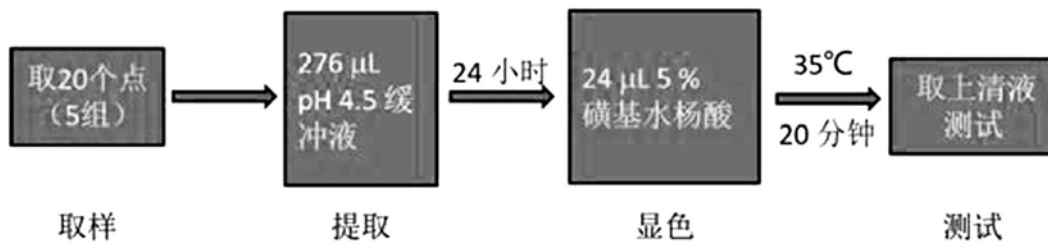


图6

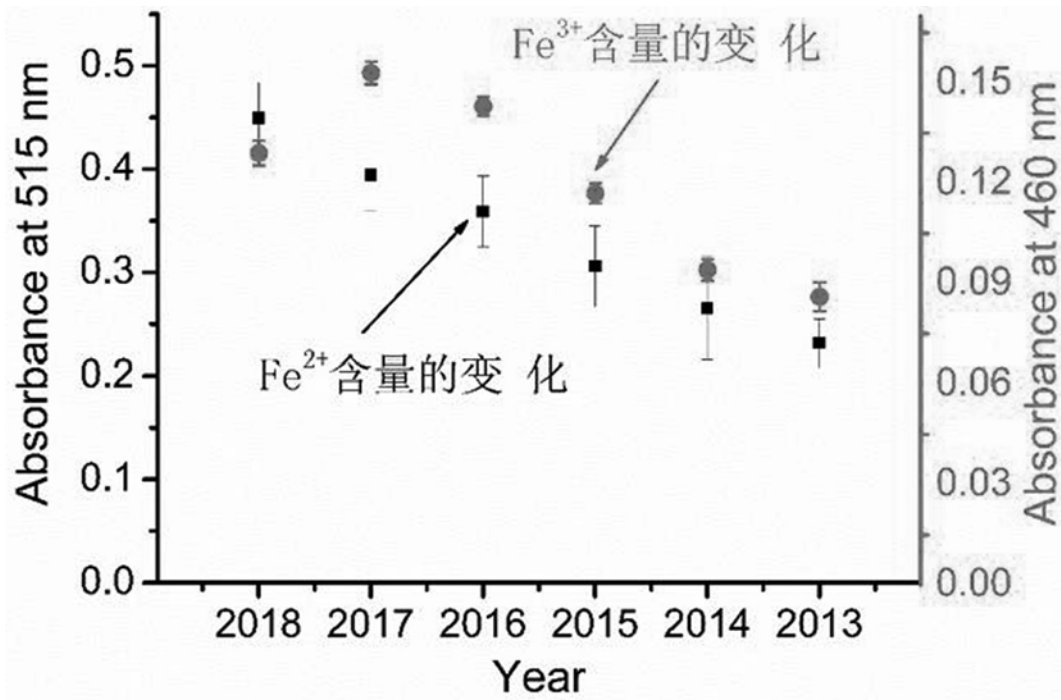


图7

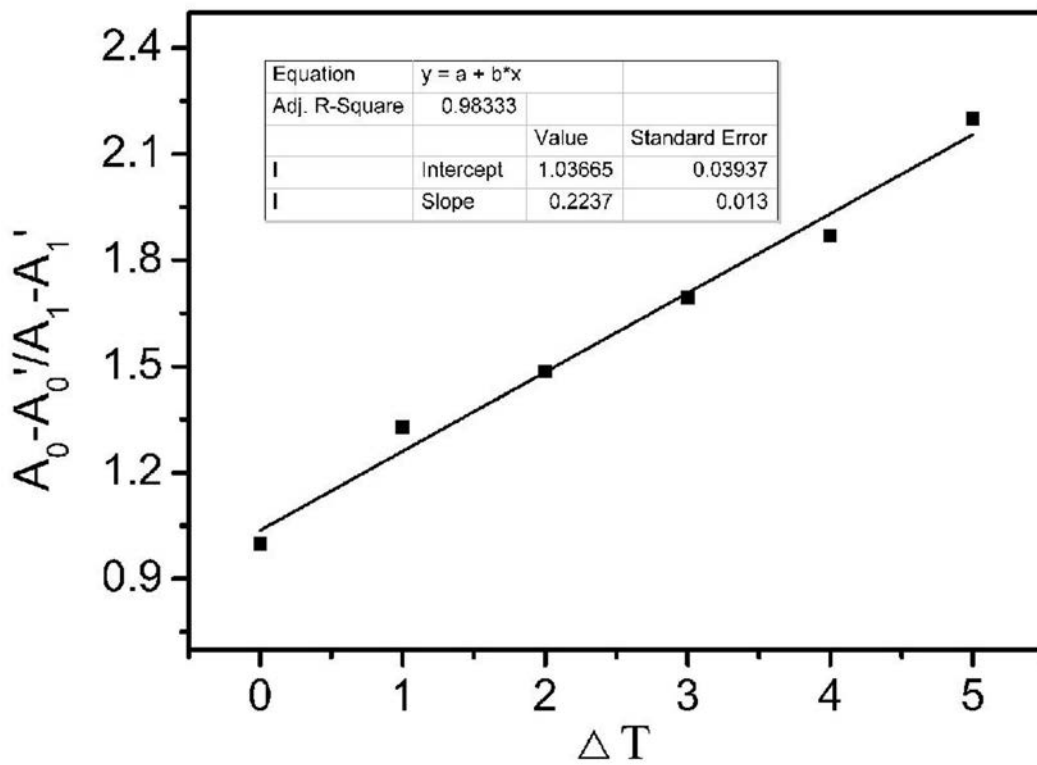


图8