

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.S2.020

# 化学计量学在墨迹分析中的应用与进展

黄锐<sup>1a,2</sup>, 夏之宁<sup>1a,1b</sup>, 易旻<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 a. 生物工程学院; b. 化学化工学院 重庆 400030, 2. 西南政法大学刑事侦查学院, 重庆 401120)

**摘要:**墨迹分析是法庭物证分析的重要内容,不仅需要精密的现代化学分析仪器获取数据,更需要结合主成分分析、聚类分析、人工神经网络、模式识别等化学计量学方法解析数据。本文综述了化学计量学中试验设计与优化、信号处理、多元校正、模式识别以及数据库和专家系统等方法 and 理论在墨迹分析中的应用,并对该领域的研究前景进行了展望。

**关键词:**化学计量学;墨迹分析;模式识别;综述

**中图分类号:**O651 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)S2-0080-05

## Application and Development of Chemometrics in Ink Analysis

Huang Rui<sup>1a,2</sup>, Xia Zhining<sup>1a,1b</sup>, Yi Min<sup>2</sup>

(1a. College of Biological Engineering; 1b. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China; 2. College of Criminal Investigation Law, Southwest University of Political Science and Law, Chongqing 401120, P. R. China)

**Abstract:** Ink analysis is an important part of material evidence analysis in forensic science. It not only needs to acquire data by precise chemical analysis instruments, but also needs to parse data by the chemometrics methods such as principal component analysis (PCA), cluster analysis (CA), artificial neural networks (ANN) and pattern recognition and so on. The main applications of chemometrics in ink synthesis, including experimental design and optimization, signal processing, multivariate calibration, pattern recognition, database technology and expert system, have been reviewed. Furthermore, future trends of ink analysis are prospected.

**Key words:** Chemometrics; ink analysis; pattern recognition; review

在当今社会的各种纠纷和案件中,鉴别涉嫌的文书物证是否存在添加、涂改或者伪造是一项日益重要的检验工作,而文书检验的一项重要内容就是对墨迹的种类识别、成分分析和形成时间鉴定。尽管现代分析仪器的不断进步为物证

分析提供了丰富的手段(见表1),几乎涵盖所有光谱法、色谱法、质谱法及其相互联用技术,但如何运用各类分析手段建立更科学、更严谨的墨迹分析方法一直是物证技术工作者研究的焦点。

表1 文献报道的墨迹分析方法

	方法	研究内容	参考文献
光谱法	紫外可见光谱	UV-Vis	鉴别与形成时间研究
	红外光谱	IR	鉴别与形成时间研究
	荧光光谱	FL	鉴别与微量元素分析
	拉曼光谱	Raman	鉴别
色谱法	薄层色谱	TLC	鉴别与形成时间研究
	气相色谱	GC	形成时间研究
	高效液相色谱	HPLC	鉴别与形成时间研究
	毛细管电泳	CE	成分分析

收稿日期:2013-09-30

基金项目:重庆市科学委员会自然科学基金(CSTC,2008BB926),重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJ100102)

作者简介:黄锐(1982-),女,博士生,讲师,主要从事法庭化学分析研究,(E-mail)huangrui222@yahoo.com.cn.

续表 1

	方法		研究内容	参考文献
质谱法	场解析电离质谱	FD-MS	成分分析	[22]
	激光解吸质谱	LD-MS	成分分析	[23]
	电喷雾解吸电离质谱	ESI-MS	成分分析与形成时间研究	[24-25]
	电感耦合等离子体质谱	ICP-MS	微量元素分析	[26]
联用技术	气相色谱-质谱	GC-MS	形成时间研究	[27]
	高效液相色谱-质谱	HPLC-MS	成分分析	[28]
	凝胶渗透色谱-十八角激光散射	GPC-MALLS	成分变化规律	[29]
其他	扫描电子显微镜	SEM	微观形貌研究	[30]

化学计量学(Chemometrics)是化学、数学、统计学与计算机科学的接口,它运用数学、统计学、计算机科学以及其他相关学科的理论与方法,优化化学量测过程,并从化学量测数据中最大限度地提取有用的化学信息,已为其他学科,特别是分析化学、环境化学、药物化学、有机化学、化学工程等,提供了许多解决问题的新思路、新途径和新方法。化学计量学在实验设计、数据处理、信号解析、化学分类决策及预报方面有着出色的表现,如果将其引入检材纷繁复杂的墨迹分析

中,可以更加科学有效地消除背景干扰、分辨重叠信息、解析量测数据、揭示隐含信息(如结构、种类、性状等),从而对墨迹的种类、成分以及形成时间作出更加准确的预报。

近几年的文献报道显示,化学计量学量测过程的各种方法理论已经在墨迹分析中得到应用,粗略的对应关系如表 2 所示。本文就化学计量学中的试验设计与优化方法、信号处理与校正方法、模式识别技术、数据库与专家系统理论在墨迹分析中的研究进展进行了归纳和总结,以为同行提供参考。

表 2 化学计量学在墨迹分析中的应用对照表

化学计量学	墨迹分析	参考文献
采样理论与方法	提取方法研究	[31]
试验设计与优化	正交设计、均匀设计、神经网络等的应用	[32-34]
信号采集与处理	紫外导数光谱、傅里叶变换红外光谱等获取数据	[35-36]
信号校正与分辨	主成分分析、因子分析、线性判别等的应用	[4, 37-38]
化学模式识别与计算机模拟	聚类分析、图像识别、相似度评价等的应用	[14, 39-40]
化学数据库	墨迹样品库的建立	[41-42]
人工智能与专家系统	自动化识别系统的开发	[39]

## 1 试验设计与优化方法在墨迹分析中的应用

试验优化设计是化学计量学的重要组成部分,也是分析测试的关键步骤。试验设计是否合理直接关系到能否获得目标数据以及数据的质量。与其他分析领域一样,墨迹分析过程中有很多方法需要通过设计与优化试验来实现化繁为简、去粕留精,这方面的应用也有很多报道。

在薄层色谱法分析墨迹的过程中,需要选择展开剂体系和确定展开剂配比。黄娟娟等<sup>[32]</sup>利用均匀设计法和正交设计法安排实验,建立了可用于蓝色中性笔色痕种类鉴别的薄层色谱分析法。2009年,Neumann和Margot<sup>[43-45]</sup>用大量的篇幅详细综述了高效薄层色谱法在法庭科学中的应用与进展。李心倩等<sup>[46]</sup>选取乙腈加入量、pH值、流速作为3个主要影响因素,采用正交实验设计法从多种流动相体系中优选出了圆珠笔油墨字迹色痕的高效液相色谱分析条件。而相类似的高效液相色谱流动相体系的选择、毛细管电泳中缓冲溶液体系的选择等也可以采用试验设计与优化方法。王彦吉等<sup>[47]</sup>采用均匀设计方法对初步筛选的四硼酸钠缓冲体系、柱长(径)及电泳电压优化选择,快速地确定了毛细管电泳的最

佳实验条件。

相比于成熟的正交设计、均匀设计以及单因素轮换法,神经网络显得十分神秘。神经网络是由大量的简单计算—处理单元(神经元)构成的线性和非线性系统,具有学习、记忆、联想和计算功能,已经逐步应用到化学的各个领域,成为解决应用化学和理论化学问题的重要工具。2008年,Fakhari等<sup>[33]</sup>首次利用神经网络中多层感知器的反向传播算法优化实验条件,对笔墨染料进行了非水电泳研究,取得了良好的优化效果。

司法鉴定中的墨迹分析,检材量微小且很难复得,选择合适的试验设计与优化方法对节约检材、提高分析质量十分重要。但方法众多,既有非常成熟的单因素轮换法和正交试验设计,又有最新的人工神经网络法,物证技术工作者应该了解各方法的优缺点和适用范围,根据试验的具体情况进行选择。

## 2 信号处理方法在墨迹分析中的应用

由于检材的特殊性、多样性,在墨迹分析中常常出现分析信号被掩盖在谱图基线中或分析信号失真等问题,这些问

题的存在严重影响分析结果,并很可能导致假性结果。化学计量学中分析信号处理的目的是要将有用目标信号与仪器噪声分离,进而实现提高信噪比、改良信号质量、滤除噪声、消除随机误差等目的。通常采用的处理方法有数字滤波、数据平滑、求导、傅立叶变换及小波变换等。

王岩等<sup>[36]</sup>利用紫外可见光谱及导数光谱对国内外52种红色圆珠笔油墨的种类进行分析。在52种样品的紫外一可见吸收光谱中,根据峰位差异仅能分为3类,利用特征峰位的相对峰高比值法对3类样品的每一类分别进行分析鉴别,依然没有区分开的样品利用一阶导数光谱的R(吸光度最大值与最小值比值的绝对值)值法进一步鉴别。由于一阶导数是对紫外可见光谱图上的某些细微变化进行放大,而不同红色圆珠笔油墨的染料不同,所得到的一阶导数光谱图上的吸光度最大值与最小值比值的绝对值也不同,由此可以更好地对样品进行种类认定。

傅里叶变换是分析信号处理方法中较为成熟的一种,可以去除各种墨迹光谱图的噪音,获取相似光谱中被分解后具有不同频率成分的真实谱图。王俭等<sup>[35]</sup>系统解析了108种蓝色圆珠笔字迹色痕的傅立叶变换显微红外谱图,根据谱图的特征峰识别了油墨中的溶剂、色料、树脂等组分,为字迹色痕形成时间的无损分析奠定了基础。2001年,近红外傅里叶变换拉曼(NIR FT-Raman)光谱技术用于测定黑色签字笔墨迹,并依据拉曼的基团频率振动峰将墨迹分类的研究被报道<sup>[48]</sup>。2007年,黄涛宏等<sup>[49]</sup>在傅里叶变换红外(FTIR)显微镜上加用衰减全反射(ATR)物镜,利用物镜与纸面笔迹接触的ATR检测原理得到了圆珠笔迹和纸纤维的混合红外光谱,使用差谱法扣除纸纤维的红外光谱后得到圆珠笔迹的红外光谱,谱图中的3个强吸收峰分别都来源于三苯甲烷类染料,羰基吸收来自于油墨中油剂类的醇酸树脂,使用3D-Mapping软件显示了吸收峰在纸面上的强度分布。通过傅里叶变换红外和拉曼光谱信号获得墨迹清晰的光谱图,既提供了丰富的笔迹信息,又保护了被检样品的原始性,是实现物证无损检验的重要技术。

### 3 多元校正方法在墨迹分析中的应用

校正就是利用化学量测数据和已有知识构成一个模型,确定模型参数后以该模型去定量预测某些信息的方法,如定量分析中的标准曲线法就属于化学计量学的单变量校正范畴。多元校正分析是化学计量学的重要组成部分,分析化学中常运用多元校正理论解决多变量校正问题,即研究多组分不经分离或掩蔽进行同时测定的问题。它应用多元线性回归(MLR)、因子分析(FA)、主成分分析(PCA)、主成分回归(PCR)和偏最小二乘法(PLS)等多元统计方法,以化学量测数据构造多元校正模型,通过参数估计来表述分析对象的相关定量信息。

因子分析的实质是将变量进行组合,基于原始数据的相关关系,借助数学方法将一组包含众多关系复杂的变量分解为少量变量(因子)。主成分分析可从众多因子中找到起主导作用的若干因子,排除干扰因子,使分析更加简便、准确,已与多种仪器分析方法结合起来鉴别墨迹。Kher等<sup>[37]</sup>用主成分分析法对圆珠笔的红外光谱和高效液相色谱数据进行了分析,利用红外光谱能区分60.7%的样品对,而液相色谱能

区分96.4%的样品对;2008年,Adam等<sup>[4]</sup>通过多次测量的紫外可见光谱,用主成分分析法找出了3~4个独立成分表征墨迹,在其另一篇文献<sup>[38]</sup>中又结合原位发光光谱得到线性关系非常好的2个独立成分,同时得出油墨在书写过程中的不均一性会影响主成分分析的结论。近年来,质谱法因能够获取分子水平上的信息而备受法庭工作者的青睐<sup>[22-28]</sup>,Denman等<sup>[50]</sup>利用主成分分析法成功鉴别了45种墨迹中的41种,在不影响分辨率的情况下质谱还能明确给出具体化学成分结构,这是其他光谱和色谱法无法单独实现的。

由于墨迹成分的影响因素复杂多变且不可控,在实际检验分析中对结果的解析往往非常困难,多元校正理论的引入,可以直接对多组分的墨迹进行分析,节省分析时间,更最大限度地挖掘墨迹成分信息。

### 4 模式识别技术在墨迹分析中的应用

史晓凡等<sup>[16, 46]</sup>采用高效液相色谱法依据有色成分的差异对81种不同产地、不同牌号的蓝色圆珠笔进行了分类,依据所得色谱图中的峰数和峰形将样品分为6大类。此方法虽然能实现墨迹粗略分类,但仅凭人工直接观察谱图差异分类,结果粗糙,不能满足墨迹种类的细目识别要求。而模式识别技术为墨迹的细目识别提供了途径。

所谓模式识别,是一种借助数学方法和计算机技术来对样品的内部规律和隐含性质进行分析的综合技术,是根据研究对象特征或属性,利用以计算机为中心的机器系统运用一定的分析算法认定它的类别,可分为有管理识别方法、无管理识别方法等。

有管理识别方法的目的是形成数据的加权线性组合,使得同类检材之间的变异降到最小,同时放大不同种类检材之间的差异。因此要求每种检材的类别是已知的,然后将已知类别性质数据与光谱数据进行量化运算,常用的运算方法有判别函数分析、判别分析、标准差分析。Kher等<sup>[37]</sup>用线性判别分析法对圆珠笔的红外光谱和高效液相色谱数据进行了分析,利用红外光谱能区分62.5%的样品对,而液相色谱能区分97.9%的样品对;Thanasoulas<sup>[2]</sup>等结合主成分分析和判别分析细致鉴定了蓝色圆珠笔的可见光谱,并认为所建立的方法同样适用于其他检材的分析。

无管理识别方法通常用来揭示检材的相似性,是指在检材确切分类未知的情况下对数据进行表述的方法。聚类分析是无管理模式识别方法的典型代表,特别适用于样本归属不知道的情况,只要事先给定了样本与样本之间或样本与类之间或类与类之间的相似性量度即可进行。邹洪课题组<sup>[21, 40]</sup>在非水毛细管电泳法区分蓝色圆珠笔的研究中,依据所含的染料种类将120种圆珠笔分成了6大类,同一类笔又通过聚类分析计量学方法再次进行细致区分,重现性较好。

其他模式识别方法在墨迹分析中也得到了广泛应用。Djozan等<sup>[14]</sup>依据色差分析理论对41种蓝色圆珠笔的薄层色谱斑点进行了图像识别,能够达到92.8%的分辨率,分析结果可靠。王俭等<sup>[39]</sup>运用ATR技术对108种蓝色圆珠笔油墨的字迹色痕进行了系统分析,区分为18类;在此基础上,采用了模式识别进行研究,不仅实现了种类区分,而且达到了生产厂家、牌号及批次的认定(进一步分为53种)。由于该模式识别系统每间隔 $1\text{ cm}^{-1}$ 描述了光谱的吸光度值并进行

对比,所反映的光谱数据更精细,显著提高了分辨能力。吴国萍等<sup>[51]</sup>报道了图像识别技术结合显微漫反射光谱鉴别黑色中性笔墨迹的研究成果。暴仁等<sup>[52]</sup>采用光谱成像检验法,通过比较交叉点、纯印文色料、纯墨迹色料处的检验图像与反射曲线位置来判定印章印文与文字笔画交叉形成的时序关系。

综上所述,借助墨迹的光谱色谱指纹特征结合化学计量学中模式识别技术可用来研究墨迹分类情况,鉴别墨迹种属信息(品种、产地、厂家、批号等),为法庭鉴定中墨迹分析提供了新的思路和途径。

## 5 数据库与专家系统理论在墨迹分析中的应用

为了更好地帮助世界各地执法机构解决疑难案件的墨水比较及鉴定工作,墨水数据库的建立与检索方法以及化学人工智能和专家系统的研究受到重视。

墨水库法是根据书写文件使用的墨水、圆珠笔油的生产日期判断文件书写的时间,已被成功地应用于鉴定文件的形成时间,还有文件涂改案、凶杀案以及牵涉国家安全文件案。在 20 世纪 60 年代,瑞士苏黎世州的警察实验室建立了首个墨水、圆珠笔油标准样库,并参照标准样本来分辨墨水并确定圆珠笔墨水制造的最早时间。1988 年 7 月,美国联邦经济情报局建立了国际墨水样品库<sup>[42]</sup>,其中包括书写用、商标用、印刷用、打字机用、邮戳用的各类墨水样品 6 000 份以上。这种将可疑文件上的墨水字与标准墨水比对检验,可以提供该种墨水配方的最早使用日期,有时能给出精确的参考时间,但是它取决于墨水库中是否拥有该配方的墨水。墨水库法鉴定书写时间也存在一些问题,如可疑文件上的墨水可能不在库内,而又与库内的某一种墨水配方相近;文件上的墨水可能会发生退色等物理和化学变化而导致错误的结果等。

## 6 结 论

墨迹分析与其他物证分析一样,不仅需要精密的仪器分析技术获取稳定可靠的信号,还需要科学的统计分析方法解析数据,只有二者的有机结合才能达到法庭科学对墨迹鉴别的要求。大量文献资料也表明,化学计量学已渗入分析化学的众多领域,但在物证分析中的应用却刚刚起步。对于物证技术工作者来说,应充分认识到数据分析的重要意义,改变传统的化学计量学与物证分析无关的思想,充分应用现代仪器分析技术结合化学计量学处理,推动理论方法走向法庭物证分析的实际应用。

### 参考文献:

- [1] 贾献云,徐媛媛,王岩,等. 紫外-可见光谱法研究蓝色圆珠笔色痕自然老化规律[J]. 刑事技术, 2002, (6): 7-9.
- [2] Thanasoulis N C, Parisi N A, Evmiridis N P. Multivariate chemometrics for the forensic discrimination of blue ball-point pen inks based on their Vis spectra [J]. Forensic Science International, 2003, 138 (3): 75-84.
- [3] 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.
- [4] Adam C D, Sherratt S L, Zholobenko V L. Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra [J]. Forensic Science International, 2008, 174 (1): 16-25.
- [5] 罗雅琴,蒋晓春. 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]. 光谱学光谱分析, 2000, 20 (6): 886-888.
- [6] 张宣,孙素琴,王俭,等. 傅里叶变换红外光谱无损识别蓝色圆珠笔油墨染料组分[J]. 分析化学, 2001, 29 (2): 242.
- [7] Ferrer N, Anna V A. Fourier transform infrared spectroscopy applied to ink characterization of one-penny postage stamps printed 1841-1880[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 555 (1): 161-166.
- [8] 齐宝坤,程龙. 荧光光谱法分析黑色圆珠笔油墨字迹色痕[J]. 广东公安科技, 2004, 1: 22-23.
- [9] Dhara S, Misra N L, Maind S D, et al. Forensic application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for elemental characterization of ink samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65 (2): 167-170.
- [10] 徐彻,汤纯,杨延勇,等. 显微激光拉曼光谱法鉴别黑色圆珠笔油墨的初步研究[J]. 刑事技术, 2000, 16 (4): 244-245.
- [11] Lee A S, Otieno-Alego V, Creagh D C. Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2008, 39 (8): 1079-1084.
- [12] Geiman I, Leona M, Lombardi J R. Application of rRaman spectroscopy and surface-enhanced raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks [J]. Journal of Forensic Sciences, 2009, 54(4): 947-952.
- [13] 赵鹏程,王彦吉,崔岚,等. 薄层色谱法分析圆珠笔色痕形成时间[J]. 色谱, 2001, 19 (4): 382-384.
- [14] Djozan D, Baheri T, Karimian G, et al. Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis[J]. Forensic Science International, 2008, 179 (2): 199-205.
- [15] 王岩,姚丽娟,赵鹏程,等. 气相色谱法确定蓝色圆珠笔油墨字迹的形成时间[J]. 色谱, 2005, 19 (4): 202-204.
- [16] 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): 1765-1768.
- [17] Liu Y Z, Yu J, Xie M X, et al. Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1135(1): 57-64.
- [18] Wang X F, Yu J, Xie M X, et al. Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography [J]. Forensic Science International, 2008, 180(1): 43-49.
- [19] 张建华,王彦吉,罗国安,等. 胶束电动毛细管色谱法鉴别蓝色圆珠笔油墨[J]. 化学通报, 2002, (12): 827-830.
- [20] 黄晓晶,黎路,李鹏,等. 加压毛细管电色谱法在鉴别圆珠笔油墨中的应用[J]. 色谱, 2007, 25 (3): 437-438.
- [21] 王志勇,邹洪,叶能胜,等. 非水毛细管电泳法区分蓝色圆珠笔油墨的研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 112-115.
- [22] Sakayanagi M, Komuro J, Konda Y, et al. Analysis of ballpoint pen inks by field desorption mass spectrometry [J]. Journal of Forensic Sciences, 1999, 44 (6): 1204-1214.
- [23] Grim D M, Siegel J, Allison J. Evaluation of desorption/

- ionization mass spectrometric methods in the forensic applications of the analysis of inks on paper [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2001, 46 (6): 1411-1420.
- [24] Ifa D R, Gumaelius L M, Eberlin L S, et al. Forensic analysis of inks by imaging desorption electrospray ionization (DESI) mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2007, 132: 461-467.
- [25] Lalli P M, Sanvido G B, Garcia J S, et al. Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2010, 135: 745-750.
- [26] Maind S D, Kumar S A, Chattopadhyay N, et al. Analysis of Indian blue ballpoint pen inks tagged with rare-earth thenoyltrifluoroacetates by inductively coupled plasma-mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis [J]. *Forensic Science International*, 2006, 159 (1): 32-42.
- [27] Bügler J H, Buchner H, Dallmayer A. Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2008, 53 (4): 982-988.
- [28] Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, et al. Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography - mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1194 (2): 213-20.
- [29] Henniges U, Banik G, Reibke R, et al. Studies into the early degradation stages of cellulose by different iron gall ink components [J]. *Macromolecular Symposia*, 2008, 262 (1): 150-161.
- [30] Swider J R, Hackley V A, Winter J. Characterization of Chinese ink in size and surface [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4 (3): 175-186.
- [31] 梁鲁宁, 田丽丽, 杨爱东, 等. 定量转印技术确定圆珠笔字迹的相对书写时间 [J]. *刑事技术*, 2000, (6): 13-14.
- [32] 黄娟娟, 贺江南, 刘冬娴. 薄层色谱法鉴别黑色中性笔迹的种类 [J]. *中国司法鉴定*, 2007, (1): 24-27.
- [33] Fakhari A R, Breadmore M C, Macka M, et al. Non-aqueous capillary electrophoresis with red light emitting diode absorbance detection for the analysis of basic dyes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 580 (2): 188-193.
- [34] 黄娟娟, 贺江南. 蓝色中性笔迹种类的薄层色谱法分析 [J]. *中国人民公安大学学报*, 2007, (1): 1-4.
- [35] 王俭, 孙素琴, 张宣, 等. 蓝色圆珠笔字迹色痕 FTIR 光谱解析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20 (3): 326-328.
- [36] 王岩, 丰瑞良, 王景翰, 等. 紫外及其导数光谱法检验红色圆珠笔油墨 [J]. *广东公安科技*, 2004, (3): 26-29.
- [37] Kher A, Mulholland M, Green E, et al. Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, 40 (2): 270-277.
- [38] Adam C D. In situ luminescence spectroscopy with multivariate analysis for the discrimination of black ballpoint pen ink-lines on paper [J]. *Forensic Science International*, 2008, 182 (1-3): 27-34.
- [39] 王俭, 孙素琴, 罗国安, 等. 蓝色圆珠笔字迹色痕 ATR 谱与模式识别研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22 (6): 925-927.
- [40] Zou H, Wang Z, Ye N, et al. NACE discrimination of black ballpoint pen inks [J]. *Chromatographia*, 2008, 67 (5-6): 483-486.
- [41] Merrill R A, Bartick E G. Analysis of ballpoint pen inks by diffuse reflectance infrared spectrometry [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 1992, 37 (2): 528-541.
- [42] Moorea D S. Abnormalities encountered in infrared examinations of ball pen writing over correction fluid [J]. *Forensic Science International*, 1990, 45 (3): 265-271.
- [43] Neumann C, Margot P. New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC [J]. *Forensic science international*, 2009, 185 (1-3): 29-37.
- [44] Neumann C, Margot P. New perspectives in the use of ink evidence in forensic science Part II. Development and testing of mathematical algorithms for the automatic comparison of ink samples analysed by HPTLC [J]. *Forensic science international*, 2009, 185(1/2/3): 38-50.
- [45] Neumann C, Margot P. New perspectives in the use of ink evidence in forensic science Part III: Operational applications and evaluation [J]. *Forensic Science International*, 2009, 192 (1/2/3): 29-42.
- [46] 李心情, 王彦吉, 史晓凡, 等. 圆珠笔油墨字迹色痕的高效液相色谱分析方法 [J]. *分析化学*, 2004, 32(5): 657-660.
- [47] 王彦吉, 赵鹏程, 徐媛媛, 等. 区带毛细管电泳法分析黑色签字笔墨水字迹相对形成时间 [J]. *中国工程科学*, 2007, 9 (2): 25-29.
- [48] 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.
- [49] 黄涛宏, 吴天明. FTIR 显微镜/ATR 物镜法检测圆珠笔迹的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27 (11): 2200-2202.
- [50] Denman J A, Skinner W M, Kirkbride K P, et al. Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256 (7): 2155-2163.
- [51] 吴国萍, 赵瑜, 秦晋. 显微分光光度法与显微红外光谱综合方法在黑色中性笔字迹鉴定中的应用 [J]. *分析测试学报*, 2009, 28(9): 999-1003.
- [52] 暴仁, 张淙溪. 光谱成像检验法在朱墨时序鉴定中的应用 [J]. *中国司法鉴定*, 2008, (5): 36-38.