



RRPG91020357(3) .P)

法務部法醫研究所

九十一年度委託專題研究計畫期末報告書

計畫編號：IFM91-F03

| | |
|------|---|
| 計畫名稱 | 中文：文書鑑定中原子筆墨水的染料劣化機制及改良後之絕對年代判定法對書寫時間判定之研究 |
| | 英文：A Research on the Fading Mechanism of Dyes in Writing Inks And Ink Dating by the Revised Absolute Aging Approach |

執行機關：中央警察大學

計畫主持人：陳虎生

E-MAIL 信箱：

連絡電話：03-3285187

傳真號碼：03-3275907

執行期限：91年2月1日至91年12月31日

計畫名稱：文書鑑定中原子筆墨水的染料劣化機制及改良後之絕對年代
判定法對書寫時間判定之研究

目 錄

| | 頁 碼 |
|-----------|-----|
| 一、目錄 | 267 |
| 二、計畫中文摘要 | 268 |
| 三、計畫英文摘要 | 269 |
| 四、計畫緣由、目的 | 270 |
| 五、研究方法 | 274 |
| 六、研究結果與討論 | 292 |
| 八、參考文獻 | 294 |

二、研究計畫中文摘要

關鍵字：薄層分析、液相層析、墨水年代判定、波高比值法、老化墨水、Victoria blue

本研究的成果顯現 TLC 的分離方法可以區別新鮮及老化的墨水。老化的墨水經 TLC 分離後會產生較多的色帶 (band)，且會有顏色或螢光的變化。惟其變化的程度，亦即老化時間的判定，則無法確定。

將 TLC 分離後的墨水成分括下再萃取，並以質譜儀分析，可以確認每一成分的分子量。研究結果顯示，新鮮與老化的墨水中主要的染料成分並沒有變化，僅在量上有些微的差異。老化墨水較新鮮墨水多產生出來的色帶成分分子量可以測量，但是否是由主要染料成分劣化分解而得，則必須先確知主要染料為何，始可由質譜資料予以分析及確認。本研究結果亦顯示，染料中之主成分的分子量相差十五，如 Victoria blue 的主成分分子量為 470、456、442 等，似乎在結構中相差一個甲基。此點似指出染料中存在著結構差異不大的不純物，因此亦有可能會造成鑑定上的困擾。

HPLC 分離墨水及染料並以 Photo diode array 檢測器檢測的結果顯示，新鮮及老化墨水及染料的成分在 580 nm 的吸收強度有很大的差異。以 Peak Ratio (波高比值法) 法可明確表示其間的差異，此應為墨水年代判定的極有潛力的方法。

三、計畫英文摘要

Keywords: *Thin-layer Chromatography, Liquid Chromatography, Ink dating, Peak Ratioing Method, Aged ink, Victoria Blue.*

The results of this research show that the thin-layer chromatography method is capable of distinguishing fresh from aged ink. Aged ink produces more bands of different colour and fluorescence after TLC separation. However, this method does not provide specific information for ink age determination.

Mass spectrometric analysis to the methanol extracts of the colour bands on the TLC plate after separation provides specific information of molecular weights of ink components. Main dye components of fresh and aged inks do not change with time, but slightly change in quantity. Analysis by HPLC coupled with photo diode array detection shows great intensity difference at 580 nm to dye components in fresh and aged inks. The Peak-ratio method shows even greater specific difference, therefore it could be regarded as a potential to ink dating.

一、前言

Triarylmethane 染料是一種最古老的合成染料，其顏色從紅色到黃綠色及藍紫色都有。其發色團(chromatographic system)包括有中央一個碳原子，其旁接上三個芳香環(aromatic rings)。顏色及其性質的變化則是依據助色團(autochromes)的數目及種類決定。助色團有-OH，-NH₂，-SO₃H 等，由此而決定染料是陰離子，陽離子，油溶性，或是水溶性等性質。他的耐牢性(fastness)不佳，尤其是耐光性(light fastness)。這些染料主要係應用在絲、棉、紙張、事務文具，原子筆墨水等之上。Rhodamine 6G、Rhodamine B、Methyl violet、Victoria blue、Crystal blue 等被廣用於藍、黑、紅墨水中。雖說其耐牢性差，但可提供極佳色相(hue)，故仍廣泛使用，有時為增強耐牢性，會添加一些其他的顏料(Pigment)以符合消費者之需要【1, 2】。

墨水年代鑑定是刑事鑑識中極為複雜的課題。過去這些年，也有專家學者發展出一些方法【3-14】。一般來說主要可分為兩種。一為相對時間(relative aging)判定方法，另一則為絕對時間(absolute aging)判定方法。一九九六年在 International Journal of Forensic Document Examiners 的期刊雜誌上，美國學者專家 Brunelle、Cantu、Lyter 等及俄羅斯的 Aginsky 曾對使用的方法的可靠性做了相當激烈的爭論。主要的議題就是染料萃取速率可靠性的問題(Reliability of extracting rate of dyes)【15-20】。Brunelle 及 Cantu 等的理論基礎為墨水之間各種成分會因時間老化而產生所謂 Cross-linking，polymerization 等作用而使得染料部分較難以溶劑萃取出來。所以可以染料從紙張上萃取的速率快慢來研判墨水書寫時間的先後，且美國有許多州也已接受此方法為法庭判決的依據。但是 Aginsky 則認為染料從紙張上萃取會受到紙張表面、墨水滲入紙張深淺等因素而變化，是以用此參數決定墨水書寫時間的先後是有問題的。

所謂相對時間(Relative aging)的判定係以一問題墨水的萃取率與一已知年代的參考樣本的萃取率相互比較而判定。其步驟為將紙張上之問題墨水先在適當的溶劑(不可太強亦不可太弱，因為太強與太弱均無法做有效的區別)中予以溶解一適當的時間，其溶解量為 A

(可以以適當的儀器測量)，取出此溶劑並將問題墨水揮發乾燥後再加入一較強之等量溶劑再萃取一適當的時間，將紙張上之染料予以全部萃取出。此時之溶解量為 B 。設定 $P=A/(A+B)$ ，則此問題文書之染料萃取率即為 P 。參考樣本以相同的步驟予以處理則可得另一 P_s 。以 P 與 P_s 相互比較即可判定問題文書與參考樣本的時間先後。此方法需有前提為 (1) 問題文書上與參考樣本上的墨水必須是同一廠牌、同一出產工廠、同一批次、同一染料成分；(2) 問題文書上與參考樣本上的墨水必須書寫在相同的紙張上；(3) 問題文書上與參考樣本上的墨水必須儲存在相同的條件之下。要符合這些條件非常的少，幾近於不可能。

所謂絕對時間 (Absolute aging) 的判定則是先將與問題文書上之墨水具有相同成分的樣本加速劣化 (老化, artificial aging) 直至不再變化，然後以問題墨水的萃取率與具相同成分加速劣化的樣本之萃取率差值相互比較而判定之。

其步驟為將紙張上之二問題墨水其中之一種先在適當的溶劑中予以溶解一適當的時間，其溶解量為 A ，取出此溶劑並將問題墨水揮發乾燥後再加入一較強之等量溶劑再萃取一適當的時間，將紙張上之染料予以全部萃取出。此時之溶解量為 B 。設定 $P=A/(A+B)$ ，則此問題文書之染料萃取率即為 P_1 。人工加速老化之相同成分的墨水樣本以相同的步驟予以處理則可得另一 P_0 。則 $\Delta P_1=P_1-P_0$ 即可求出。以相同的步驟對另一在同一紙張上的問題文書墨水以同樣的方法處理則可以得到 $\Delta P_2=P_2-P_0$ 。而後 ΔP_1 與 ΔP_2 相互比較即可判定此二問題文書墨水書寫時間先後。以此法鑑定較相對時間 (relative aging) 方法有幾個優點。(1) 此法不需要參考樣本；(2) 人工加速老化的墨水樣本只需要書寫在與問題文書墨水相同的紙張上即可，不需要所有的條件都相同，而這個需求較容易達成。

以上兩者比較之參數均是墨水中之染料在溶劑中之溶解率，而這正是 Aginsky 等一批學者專家所反對的。因為他們認為紙張表面狀況不同、墨水滲入紙張纖維的程度深淺不同等都會影響到溶劑的萃取量 (亦即在表面的染料分子較深層的染料分子容易萃取，而此與墨水的書寫時間沒有明確的關係)，是以此法不論是相對時間方法或是絕對時間方法均不準確。不過，雖然 Aginsky 所提出的疑問是有一些道理，但相對時間方法與絕對時間方法也決非一無可取。只要解決表面萃取不同的問題，相對時間方法與絕對時間方法也仍然是可以考慮的。

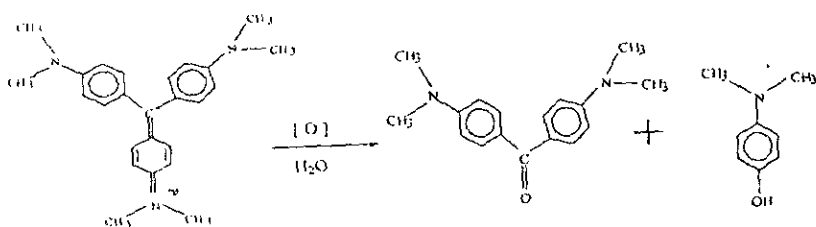
一般在原子筆墨水的成分中包含有三個主要部分，(1) 染料或顏料 (dyes or pigments)，(2) 展開劑 (vehicles)，(3) 添加物 (additives)。下表即可明確說明其原子筆的主要配方【21】。

表 1: 一種紅色原子筆的組成成分配方

| Components | Content in % (w/w) |
|--------------------------------|-----------------------|
| Oleic acid | 4.5 |
| Diethylene glycol | 7.0 |
| Phenyl methyl carbinol | 1.9 |
| Glyceryl mono-ricinoleate | 4.1 |
| Hexylene glycol | 22.2 |
| 50% santolite MPH/cellubego | 14.6 |
| Spirit sol. Fast red G | ---- |
| Spirit sol. Fast red 3 R | 14.5 |
| Rhodamine B base | 5.2 |
| Azosol Fast Red 3 BA | 1.31 |
| Ink red G | 17.7 |

其中展開劑在墨水書寫到紙張上時大部分會揮發掉，只有一小部分會存留下來。添加物則會硬化，形成一層薄膜。染料部分則附著於紙張纖維或薄膜中。墨水年代鑑定時，根據文獻的報導，大概都著眼於兩大部分。一為展開劑的變化，另一則為染料的變化。又由於展開劑可能在短時間就會揮發大部分，可以判斷的年代相對較短，於是染料就變成判斷墨水年代的主要選擇了。

大部分的筆跡，如果放在桌上並經陽光照射，墨水的顏色都會變淡，此即退色。如以 triphenylmethane violet dye (通常為 methyl violet 或是 crystal violet) 為例，其退色的可能反應如下：



由以上所述，綜合而論，原子筆墨水中包含有一些較不穩定會退色的染料如 triphenylmethane，同時也會加入一些較為穩定而不太會退色的顏料如 phthalocyanine 等。基於此事實，吾人可以說，在原子筆書寫到紙張上後，有一部分的染料會隨著時間而逐漸退色，但是也有一部分的顏料比較不會受時間的長短而有所改變。因此，這種變化提供了我們可以辨識墨水年代的契機。

首先，吾人可以針對容易退色的染料著手。方法上是以各種會使染料退色的因素先使染料人工加速老化，然後比較未人工老化及已人工老化染料兩者之間的差異。可使用的適當儀器包括有 thin-layer chromatography, high performance liquid chromatography, 以及 ESI Mass spectrometry。TLC 及 HPLC 可以將以溶劑萃取下來的染料作最佳的分離，質譜儀則可以測知所分離的各成分的分子量，繼而可以由各成分的分子量確認染料分子退色的反應機制。

其次，以先前所討論過的絕對時間 (absolute aging) 判定方法以判定墨水書寫的時間。前曾提及絕對時間 (absolute aging) 判定方法有因紙張表面不同而影響染料萃取率的缺點，所以為了排除這個瑕疵，萃取的方法係直接以強的溶劑將染料從紙張上全部萃取下來，比較的參數則以原染料分子的量與染料分子分解後的反應物的量的比值。設以人工老化的墨水中之染料分子與染料分子分解後的反應物的量的比值已不再變化時的值為 P_0 。不同時間書寫其墨水成分相同的兩個字跡 A 與 B，以同樣的處理方法可得兩個比值 P_A 與 P_B 。同時亦可計算出 $\Delta P_A = P_0 - P_A$, $\Delta P_B = P_0 - P_B$ 。比較 ΔP_A 及 ΔP_B 二值的大小即可判定書寫的先後。相同的概念及方法也可以應用到在墨水中的易退色的染料與不易退色的顏料之間的比較以得書寫時間先後的判定。

二、實驗

二、一 實驗材料與設備

1、墨水樣品

取市面上暢銷的五種廠牌的藍色原子筆(ballpoint pen)作為研究分析的對象，其編號如下：藍色原子筆：

- (1) BU-1: S. K. B. SB-1000
- (2) BU-2: PILOT BPS-GP-EF=L
- (3) BU-3: Class-mate 615
- (4) BU-4: Pentel BK83F-C
- (5) BU-5: O. B. office ball #100

黑色原子筆：

- (1) BK-1: S. K. B. SB-1000
- (2) BK-2: PILOT BPS-GP-F-B
- (3) BK-3: Class-mate 820
- (4) BK-4: Pentel BK83F-A
- (5) BK-5: O. B. Sleek Line #1500

2、Ethyl acetate, ethanol, n-butanol, methanol, Victoria Blue, Pic B-7 等,均購自 Taiwan Alps Chem. Co., Ltd.

3、實驗中所使用之 water 均經 Milli-Q-Plus 過濾及去離子化。

4、實驗中所使用之不含螢光之 TLC (thin-layer chromatography)板均購自 Taiwan Merck 公司。

5、HPLC 系統為 Waters 600 pump, 717 autosampler, Waters Novapak C-18 Column (150 × 3.9 mm, i. d.) 及 Waters 996 photodiode array 檢出器。

6、質譜儀為 Agilent 1100 Mass Spectrometer。

二、二 實驗步驟

1. 墨跡前處理

1.1 Fresh ink: 以上列的藍、黑色原子筆分別於白色影印紙上均勻塗佈一 1cm×3cm 之墨水區塊，待其自然風乾。

1.2 Accelerated aging ink:

以上列的藍、黑色原子筆分別於白色影印紙上均勻塗佈一 1cm×3cm 之墨水區塊，

待其自然風乾後，置於烈日下連續曝曬以加速墨水的老化，曝曬時間分別為 3、6、9、12、15 及 18 個小時，標示方式以曝曬 3 小時之 1 號黑色墨水為例：BK-1(A3)。製作完成之樣本則放置於黑暗之抽屜中，以避免受到不當的老化影響。

為了減少紙張因素對墨水分析的影響，我們將新鮮墨跡與預備老化之墨跡均書寫在同一廠牌的白色影印紙上。經過老化的墨跡和新鲜墨跡置於同處比較時，可看出兩者間已有明顯的顏色差異，連紙張經曝曬後的顏色也與曝曬前有明顯差異。

2. 墨水樣品的製備，

2.1 Fresh ink:

將上述經自然風乾後的新鮮墨跡區塊(1cm×3cm)剪下，置入 eppendorf 中，加入 0.5mL 之 methanol 以萃取紙張上的墨水。並於 eppendorf 上分別標示為 BU-1、2、3、4、5(藍色原子筆)及 BK-1、2、3、4、5(黑色原子筆)。於平常需置於避光處存放以避免其它光線之影響。

2.2 Accelerated aging ink:

將經過不同時間曝曬過後的老化墨跡區塊(1cm×3cm)剪下，置入 eppendorf 中，加入 0.5mL 之 methanol 以萃取紙張上的墨水。並於 eppendorf 上依曝曬時間分別標示為 BU-1(A3)、BU-1(A6)、BU-1(A9)等等依此類推。於平常需置於避光處存放以避免其它光線之影響。

3、TLC 展開

3.1 TLC 板之前處理：

取 5cm × 7cm 之 TLC plate，溶劑展開距離為 4 公分，先以空白片跑一次 solvent system 展開劑；將雜質除去，再置入 70°C 烘箱中除去吸附在板上的水分，於烘箱中至少 3 小時才用於墨水分離。

3.2 用於 TLC 展開的 solvent system

準備 6× 5cm 的 TLC 板，離版底部 1cm 處，以鉛筆畫一直線。TLC 分析前先將展開劑倒入展開槽內靜置 30 分鐘以使展開槽內之蒸氣壓達到平衡，此次實驗每次點於 TLC 板上

的墨水樣品量固定為 $2\mu\text{l}$ ，每次點樣前需待前一次點上之墨水已風乾後再點。每片 TLC 板於展開一公分後即取出風乾再置入展開槽中重新展開，以得較佳之展開結果。所有的 band 的 Retention factor (Rf) 均記錄之，並紀錄顏色，及以 366nm 紫外光照射下的螢光顏色。以備以後的計算與分析。

本次實經一連串試驗後，選擇了較適合之 solvent system 共兩種，分別如下：

solvent system I : ethyl acetate: ethanol: water = 70:35:30

solvent system II : n-butanol: ethanol: water = 50: 10: 15

4. TLC 分析：

TLC 分析前先將展開劑倒入展開槽內靜置 30 分鐘以使展開槽內之蒸氣壓達到平衡，此次實驗每次點於 TLC 板上的墨水樣品量固定為 $2\mu\text{l}$ ，每次點樣前需待前一次點上之墨水已風乾後再點。每片 TLC 板於展開一公分後即取出風乾再置入展開槽中重新展開，以得較佳之展開結果。所有的 band 的 Retention factor (Rf) 均記錄之，以備以後的計算與分析。

5. 各種原子筆墨水與染料的比對：比對墨水及染料的 Rf 值，顏色及螢光。
6. ESI 質譜分析：甲醇樣品萃取液以 $0.48\mu\text{L}/\text{min}$ 注入 ESI LC/MS 中，分子量掃描範圍 100 至 2000 Da。
7. HPLC 系統分離：原子筆墨水的樣品的準備各種原子筆墨水均在紙張上劃線，以自製打孔機將每種墨水均打 15 孔 (0.1mm) 分別放入試管中。每一管加入 $20\mu\text{l}$ 甲醇在室溫下超音波萃取六分鐘。萃取液分別放入乾淨的試管中。
8. 萃取時間的最佳化：將墨水樣品分別打孔五組，每組 15 孔，並分別放入試管中。每個試管加入 $20\mu\text{l}$ 甲醇萃取。萃取時間每組分別為 1、3、6、9 及 12 分鐘。萃取液均分別注入 HPLC 系統予以分析。結果分別紀錄之。
9. 打孔紙張量的最佳化：將墨水樣品分別打孔五組，各組打孔數分別為 2、5、10、15 及 20 孔，並放入不同的試管。其餘步驟如步驟十一。結果分別紀錄之。
10. HPLC 分離系統的最佳化：樣品準備如步驟九。系統以 peak resolution 計算以得最佳的溶劑、水相的 PH 值等。對於鹼性染料使用 ACN, THF 及 5Mm Pic B-7 水溶液，pH 調

整 4-8 為最佳。最佳化係改變溶劑系統之溶劑含量，以求出 Peak Resolution。

11. HPLC 分離及 Photodiode array 檢測：HPLC 分離樣品的系統為 C-18 管柱 (150×3.9mm i.d)。HPLC 分離系統尚包括 Waters Pump，及 667autosampler.
12. 波高比值計算：墨水及染料樣品以 HPLC 分離及 pda 偵測。在 photodiode array 圖譜上每一成分會以波型式顯現。如圖譜上有四個波，波高比值以下列方式計算 peak1/peak2、peak2/peak3、peak3/peak4.
13. 檢量曲線之建立
14. 人工老化墨水老化與未老化墨水的比較：各種人工老化的墨水均以 HPLC 分離，pda 偵測。Pda 圖譜上每一成分波之波高的比值均予以計算。如有三個波，則比值為 peak1/peak2、peak1/peak3、peak2/peak3，首先比較人工老化圖譜上是否有新生成之波，再者即比較多波高之比值之變化情形，結果記錄之。
15. 存在於墨水中之 pda 干擾物之評估：以 10 μ l 甲醇萃取 15 孔之空白紙張，萃取液注入 HPLC 予以分離並經 pda 檢測，並觀察是否有足以影響判斷的干擾物出現
16. 書寫墨水時間 (aging) 的判定

三、結果與討論

三、一 TLC 分析之結果

1. 新鮮及老化墨水經 TLC 分離後各色帶的數目及螢光反應比較的結果：

使用 solvent system I (ethyl acetate: ethanol: water = 70:35:30) 之 TLC 實驗結果並未達良好之分離效果，故並未記錄其各個 band 之 Rf 值。老化 15 小時的藍色墨水樣品和新鮮的五種藍色墨水樣品的 TLC 分析結果作比較，並將此實驗的 TLC 板於波長 366nm 之紫外光光源下檢查其螢光反應。其螢光處之顏色及 Rf 值之結果如表一。

表一：新鮮及老化十五小時的五種藍色墨水的螢光比較結果：

| | | | | | | |
|--------------|---|---|---|---|---|-------|
| 新鮮墨水種類 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Rf=0.63 | + | - | + | - | + | 藍紫色螢光 |
| Rf=0.77 | + | + | + | + | + | 黃綠色螢光 |
| Rf=0.99 | + | + | - | + | + | 弱黃色螢光 |
| 老化十五小時後之墨水種類 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Rf=0.63 | - | - | - | - | - | 藍紫色螢光 |
| Rf=0.77 | + | + | + | + | + | 黃綠色螢光 |
| Rf=0.99 | + | + | - | + | + | 弱黃色螢光 |

1, 2...表示為墨水的種類； +表示有螢光反應； - 表示無螢光反應

新鮮墨水在 Rf 值為 0.63 處編號 1, 3, 5 的三種墨水有藍紫色的螢光反應，但是經十五小時人工加速老化後，此藍紫色的螢光即消失。至於 Rf 值為 0.77 處之黃綠色螢光及 Rf 值為 0.99 處之弱黃色螢光，新鮮及老化之墨水均沒有差別。

使用 solvent system II (n-butanol: ethanol: water = 50: 10: 15) 之分離效果比 solvent system I 為佳，但由於老化 15 小時後的樣品褪色太厲害，經展開後的 band 顏色會太淺而無法辨別，故改採用老化 9 小時的樣品（藍色和黑色墨水）和新鮮的樣品（藍色和黑色墨水）作 TLC 分析的比較。展開後的 TLC 板於波長 366nm 之紫外光光源下檢查其螢光反應。墨水分離之 band 的編號由展開起點處起算，依序為 band 1、band 2、band 3...，而每一編號墨水之分離情形如下所述。所有的 Rf 值皆經三次重覆實驗後，取其平均而得，於小數點後第三位四捨五入。

藍色原子筆墨水的 TLC 展開及螢光分析結果列於表二至表六。

表二：藍色 1 號墨水以 TLC 展開之 Rf 值及螢光的結果：

BU-1: S. K. B. SB-1000

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BU-1 (F) | 0.596 | 0.656 | 0.719 | - | - |
| BU-1 (A9) | 0.570 | 0.641 | 0.726 | 0.819 | 0.926 |
| 備註 | | | | | 黃色螢光 |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BU-1(F)的 Band 4 為幾不可見的淡藍色，故在此不計入結果。

表三：藍色 2 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光的結果：

BU-2: PILOT BPS-GP-EF-L

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BU-2 (F) | 0.578 | 0.644 | 0.711 | 0.781 | - |
| BU-2 (A9) | 0.619 | 0.683 | 0.758 | 0.808 | 0.939 |
| 備註 | | | | | 黃色螢光 |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水

表四：藍色 3 號墨水以 TLC 展開之色帶之 Rf 值及螢光的結果：

BU-3: Class-mate 615

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BU-3 (F) | 0.544 | 0.630 | 0.733 | 0.811 | - |
| BU-3 (A9) | 0.589 | 0.652 | 0.730 | 0.830 | 0.937 |
| 備註 | | | | | 黃色螢光 |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BU-3(F)的 Band 4 本身為淡紫色，但具微弱螢光。

表五：藍色 4 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光的結果：

BU-4: Pentel BK83F-C

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| BU-4 (F) | 0.600 | 0.667 | 0.747 | 0.825 |
| BU-4 (A9) | 0.608 | 0.692 | 0.739 | 0.817 |
| 備註 | | | | 老化後加深 |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BU-4 (F)的 Band 4 為很淡的粉紅色，經老化後之 BU-4 (A9)的 Band 4 則為較深的粉紅色。

表六：藍色 5 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光的結果：

BU-5: O.B. office ball #10

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BU-5 (F) | 0.594 | 0.664 | 0.744 | 0.833 | - |
| BU-5 (A9) | 0.604 | 0.670 | 0.748 | 0.848 | 0.937 |
| 備註 | | | | | 黃色螢光 |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BU-5(F)的 Band 4 具微弱螢光。

藍色一號墨水新鮮與老化九小時的結果比較，老化的 TLC 分離 band 較新鮮的多出兩個，Rf 值為 0.82 及 0.92；藍色二號則多一個，Rf 值為 0.94；藍色三號多出一個，Rf 值為 0.94；藍色四號數目相同；藍色五號多出一個，Rf 值為 0.94。是以以此系統以 TLC 分離藍色墨水時，老化的墨水會比較新鮮的墨水有較多的會產生螢光的 band。這似乎是可以用來作為判別墨水老化的方法之一。

又黑色原子筆墨水的 TLC 展開及螢光分析結果列於表七至表十一。

表七：黑色 1 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光反應的結果：

BK-1: S. K. B. SB-1000

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| BK-1 (F) | 0.593 | 0.667 | 0.759 | - |
| BK-1 (A9) | 0.589 | 0.663 | 0.759 | 0.837 |
| 備註 | | | | |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水。

表八：黑色 2 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光反應的結果：

BK-2: PILOT BPS-GP-F-B

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BK-2 (F) | 0.478 | 0.526 | 0.611 | 0.708 | 0.919 |
| BK-2 (A9) | 0.489 | 0.537 | 0.641 | 0.744 | 0.922 |
| 備註 | 黃色螢光 | | 黃色螢光 | | |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BK-2 (F)和 BK-2 (A9)的 Band 1 並無肉眼可見的顏色，但具有強烈黃色螢光；而 Band3 的黃色螢光甚至比 Band 1 的螢光更為強烈。

表九：黑色 3 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光反應的結果：

BK-3: Class-mate 820

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BK-3 (F) | 0.570 | 0.667 | 0.767 | - | - |
| BK-3 (A9) | 0.496 | 0.585 | 0.663 | 0.759 | 0.830 |
| 備註 | | | | | |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BK-3 (A9)的 Band 1 為很微弱的淡藍色。

表十：黑色 4 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光反應的結果：

BK-4: Pentel BK83F-A

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BK-4 (F) | 0.575 | 0.642 | 0.722 | 0.806 | 0.919 |
| BK-4 (A9) | 0.583 | 0.650 | 0.719 | 0.803 | 0.919 |
| 備註 | | | | 老化加深 | |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BK-4 (F)的 Band 4 為很淡的粉紅色，經老化後之 BK-4 (A9)的 Band 4 則為較深的粉紅色。

表十一：黑色 5 號墨水以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光反應的結果：

BK-5: O.B.Sleek Line #1500

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 | Band 5 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BK-5 (F) | 0.530 | 0.604 | 0.681 | 0.767 | - |
| BK-5 (A9) | 0.496 | 0.600 | 0.659 | 0.752 | 0.822 |
| 備註 | | | | | |

(F)為新鮮墨水；(A9)為人工老化九小時的墨水；BK-5 (F)的 Band 1 無法和 Band 2 完全分離，而 BK-5 (A9)的 Band 1 則為很微弱的淡藍色。

黑色一號墨水新鮮與老化九小時的結果比較，老化的 TLC 分離 band 較新鮮的多出一個，Rf 值為 0.83；黑色二號數目相同；黑色三號多出兩個，Rf 值為 0.76 及 0.83；黑色四號數目相同；黑色五號多出一個，Rf 值為 0.82。此結果與藍色墨水不同的是黑色墨水經老化後所多之 band 均無螢光反應。以此溶劑系統用 TLC 分離黑色墨水時，老化的墨水會比較新鮮的墨水有較多數目的 band。這似乎亦可以用來作為黑色墨水判別年代的方法之一。

除了上述十種墨水之外，本實驗亦準備了墨水中常有的顏料成分 Victoria Blue(VB) 作為比對的參考依據。將 Victoria Blue 粉末以適量甲醇溶解後均勻塗佈在白色影印紙上，製備流程和日光曝曬過程完全和標準墨水樣品的製備流程一樣，其 TLC 分析結果如表十二。

表十二：Victoria Blue 以 TLC 展開之色帶 Rf 值及螢光反應的結果：

| 墨水編號 | Band 1 | Band 2 | Band 3 | Band 4 |
|---------|--------|--------|--------|--------|
| VB (F) | 0.607 | 0.719 | 0.826 | 0.930 |
| VB (A9) | 0.617 | 0.717 | 0.839 | 0.936 |
| 備註 | | | 藍色螢光 | 黃色螢光 |

(F)為新鮮染料；(A9)為人工老化九小時的染料；VB (F)的 Band 3 和 Band 4 幾近無色，

但分別具有藍色和黃色的弱螢光，而經老化之 VB (A9)的 Band 3 則為淡藍紫色。

Victoria Blue 染料之新鮮與老化九小時後之 TLC 分離色帶之數目與顏色及螢光反應的比較結果均相同，僅只在螢光反應顏色上有些為差異而已。

三、二 以 Electro-spray Mass Spectrometer (電灑質譜儀) 對 TLC 展開之色帶的成分分析的結果

各五種藍色及黑色墨水經前節所述之 TLC 展開方法分離之色帶，用刀片括下後分別放入 eppendorf 之中。將 200 μ L 的甲醇加入每一 eppendorf 中萃取六分鐘後將上清液取出並放入另一 eppendorf 之中，再以 1000g 的離心，取上清液以作為質譜儀檢測的樣本。藍色墨水成分的質譜檢測的結果列於表十三。藍色墨水成分的質譜檢測的結果列於表十四。

表十三：藍色墨水 TLC 分離之成分以質譜儀檢測的結果

| Fresh ink | | | Aged ink | | |
|-----------|------|------|----------|------|------|
| Bu-1 | Band | M.W. | Bu-1 | Band | M.W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 358 | | 2 | 358 |
| | 3 | 456 | | 3 | 344 |
| | 4 | 478 | | 4 | 330 |
| | 5 | | 5 | | |
| Bu-2 | Band | M.W. | Bu-2 | Band | M.W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 358 | | 2 | 358 |
| | 3 | 456 | | 3 | 456 |
| | 4 | 478 | | 4 | 478 |
| | 5 | | 5 | 241 | |
| Bu-3 | Band | M.W. | Bu-3 | Band | M.W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 470 | | 2 | 470 |
| | 3 | 456 | | 3 | 456 |
| | 4 | 429 | | 4 | 429 |
| | 5 | | 5 | --- | |
| Bu-4 | Band | M.W. | Bu-4 | Band | M.W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 358 | | 2 | 358 |
| | 3 | 344 | | 3 | 344 |
| | 4 | 330 | | 4 | 330 |
| | 5 | | 5 | --- | |
| Bu-5 | Band | M.W. | Bu-5 | Band | M.W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 358 | | 2 | 358 |
| | 3 | 344 | | 3 | 344 |
| | 4 | 127 | | 4 | 127 |
| | 5 | | 5 | 241 | |

M.W. =Molecular weight ; ---表示無法檢測

表十四：黑色墨水 TLC 分離之成分以質譜儀檢測的結果

| Fresh ink | | | Aged ink | | |
|-----------|------|-------|----------|------|-------|
| Bk-1 | Band | M. W. | Bk-1 | Band | M. W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 358 | | 2 | 358 |
| | 3 | 344 | | 3 | 344 |
| | 4 | 330 | | 4 | 330 |
| | 5 | | 5 | | |
| Bk-2 | Band | M. W. | Bk-2 | Band | M. W. |
| | 1 | 274 | | 1 | 274 |
| | 2 | 372 | | 2 | 372 |
| | 3 | 358 | | 3 | 358 |
| | 4 | 429 | | 4 | 429 |
| | 5 | 241 | 5 | --- | |
| Bk-3 | Band | M. W. | Bk-3 | Band | M. W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 372 | | 2 | 372 |
| | 3 | 358 | | 3 | 358 |
| | 4 | --- | | 4 | 344 |
| | 5 | | 5 | 464 | |
| Bk-4 | Band | M. W. | Bk-4 | Band | M. W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 358 | | 2 | 358 |
| | 3 | 344 | | 3 | --- |
| | 4 | 127 | | 4 | --- |
| | 5 | 345 | 5 | --- | |
| Bk-5 | Band | M. W. | Bk-5 | Band | M. W. |
| | 1 | 372 | | 1 | 372 |
| | 2 | 372 | | 2 | 372 |
| | 3 | 358 | | 3 | 358 |
| | 4 | --- | | 4 | 344 |
| | 5 | | 5 | --- | |

M. W. =Molecular weight ; ---代表濃度太低無法檢測。

由表十三的結果看起來似乎是各各藍色墨水不論是新鮮的或是人工老化的成分並沒有改變。因為老化的因素而新產生的色帶有的是因濃度太低而無法偵測，另可以檢測的則還必須先確實知曉墨水所含染料成分，否則仍不易瞭解其來源。

五種黑色墨水的情形與藍色墨水相同，不論是新鮮的或是老化，主要的成分並沒有改變。同時因為老化的因素而新產生的色帶大部分因濃度太低而無法偵測，可檢測的部分也是必須先知道墨水中所含染料成分，否則要說明其來源亦是困難。

本研究中亦就染料 Victoria blue 作了分析，其結果列於表十五。

表十五：染料 Victoria blue 經 TLC 分離之成分以質譜儀檢測的結果

| Fresch VB | Band | M. W. | Aged VB | Band | M. W. |
|-----------|------|-------|---------|------|-------|
| | 1 | 470 | | 1 | 470 |
| | 2 | 456 | | 2 | 456 |
| | 3 | 442 | | 3 | 442 |
| | 4 | | | 4 | 241 |

M. W. =Molecular weight

染料 Victoria blue 新鮮及老化的成分均沒有變化，band 4 的濃度較其他的三個 band 要明顯低，所以訊號較多雜訊，不過仍然可以分辨。

染料及藍黑墨水新鮮和老化的樣本的質譜分析顯示，主要的成分並沒有變化。尤其是染料 Victoria blue 經 TLC 分離顯現有四個 band，且經質譜分又分別具有不同的分子量，是可以斷言染料中含有四種成分。再由各成分分子量為 470，456，442 來檢視，每個均相差 14，似乎均是一個 CH₃ 甲基的差異。可能的解釋是染料在製作過程中無法求其精純，而產生了如此的差異。

三、三 以 HPLC 分離，並以 Photo dyode array 檢測的結果

將上有藍色一號墨水的紙張以打孔機打下 150 個直徑 0.8mm 的圓孔，放入 eppenndorf tube 中，以 HPLC 級的甲醇 100 μ L 予以萃取六分鐘後，取其上清液以此定為 2 units。再以甲醇將此 2 units 的液體稀釋至 0.031, 0.062, 0.125, 0.25, 0.5 及 1.0 之溶液。用 photo dyode array 檢出器檢測各溶液之 peak 4 的 580 nm 的強度並畫出一檢量曲線。此檢量曲線在濃度為 0.031 至 2.0 units 的範圍內 $r > 0.999$ 。

新鮮與老化的藍黑色墨水及染料 Victoria blue 以 HPLC 分析是選用 C-18 逆相管柱，溶劑系統為 tetrahydrofuran : acetonitril: water+0.005M Pic B-7 (11:79:10)，檢測器為 Photo dyode array，掃描範圍為 200 - 800 nm。所有的結果均列於表十七至表二十七。

表十七：藍色一號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 4.093 | 25317 | 1 | 3.525 | 12441 |
| 2 | 4.793 | 109304 | 2 | 4.108 | 17227 |
| 3 | 5.710 | 87203 | 3 | 4.858 | 13566 |
| 4 | 6.667 | 63286 | 4 | 5.732 | 9526 |
| | | | 5 | 6.758 | 4397 |

表十八：藍色二號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 0.893 | 87590 | 1 | 0.893 | 94185 |
| 2 | 4.760 | 10185 | 2 | 4.742 | 8481 |
| 3 | 5.667 | 6156 | 3 | 6.758 | 16358 |
| 4 | 10.943 | 94707 | 4 | 8.025 | 20011 |
| 5 | 14.227 | 7337 | 5 | 10.975 | 82494 |
| | | | 6 | 14.225 | 6136 |

表十九：藍色三號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 4.056 | 24672 | 1 | 3.005 | 8594 |
| 2 | 4.753 | 68407 | 2 | 3.538 | 9752 |
| 3 | 5.653 | 74908 | 3 | 4.122 | 12481 |
| 4 | 6.603 | 51553 | 4 | 4.888 | 8327 |
| | | | 5 | 5.822 | 6084 |
| | | | 6 | 6.788 | 2211 |

表二十：藍色四號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 4.178 | 39583 | 1 | 3.078 | 24915 |
| 2 | 4.826 | 193190 | 2 | 3.612 | 33460 |
| 3 | 5.795 | 122046 | 3 | 4.178 | 53563 |
| | | | 4 | 4.912 | 54391 |
| | | | 5 | 5.845 | 18374 |

表二十一：藍色五號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 4.190 | 22388 | 1 | 3.068 | 14898 |
| 2 | 4.873 | 98080 | 2 | 3.585 | 22362 |
| 3 | 5.740 | 148710 | 3 | 4.152 | 39930 |
| 4 | 6.690 | 84449 | 4 | 4.855 | 44836 |
| | | | 5 | 5.802 | 38539 |
| | | | 6 | 6.718 | 18618 |

表二十二：黑色一號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 0.953 | 615350 | 1 | 3.118 | 30820 |
| 2 | 4.937 | 49524 | 2 | 3.635 | 43028 |
| 3 | 5.687 | 324675 | 3 | 4.202 | 72187 |
| | | | 4 | 4.902 | 103613 |
| | | | 5 | 5.785 | 106493 |

表二十三：黑色二號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 0.910 | 1138867 | 1 | 0.923 | 479665 |
| 2 | 4.110 | 148963 | 2 | 4.207 | 61336 |
| 3 | 4.427 | 220828 | 3 | 4.523 | 89723 |
| 4 | 4.760 | 250917 | 4 | 4.890 | 90622 |
| 5 | 5.593 | 143208 | 5 | 5.757 | 50295 |

表二十四：黑色三號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 0.938 | 787815 | 1 | 0.953 | 692471 |
| 2 | 4.222 | 8491 | 2 | 3.120 | 34260 |
| 3 | 4.905 | 64445 | 3 | 3.637 | 42187 |
| 4 | 5.638 | 408332 | 4 | 4.203 | 74236 |
| | | | 5 | 4.887 | 115301 |
| | | | 6 | 5.770 | 128274 |

表二十五：黑色四號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 0.922 | 270832 | 1 | 0.910 | 329452 |
| 2 | 3.322 | 36747 | 2 | 1.410 | 116869 |
| 3 | 4.188 | 47764 | 3 | 3.293 | 36769 |
| 4 | 4.855 | 181841 | 4 | 4.127 | 121283 |
| 5 | 5.738 | 101049 | 5 | 4.793 | 202970 |
| | | | 6 | 5.693 | 86350 |

表二十六：黑色五號（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 0.937 | 803592 | 1 | 0.938 | 517359 |
| 2 | 4.203 | 9312 | 2 | 2.772 | 17668 |
| 3 | 4.853 | 72205 | 3 | 3.638 | 34839 |
| 4 | 5.570 | 419044 | 4 | 4.205 | 55722 |
| | | | 5 | 4.905 | 74933 |
| | | | 6 | 5.772 | 73768 |

表二十七：染料 Victoria blue（新鮮與老化）pda 的檢測結果

| Fresh | | | Old | | |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| No. of Peak | Retention Time | Peak Height | No. of Peak | Retention Time | Peak Height |
| 1 | 5.700 | 83388 | 1 | 4.123 | 21060 |
| 2 | 6.400 | 388591 | 2 | 4.948 | 48803 |
| | | | 3 | 5.628 | 148510 |
| | | | 4 | 6.548 | 202398 |

由表十七至二十七的結果得知新鮮的與老化的墨水及染料產生了變化。這些變化包括有 peak 數量的增加、peak height 的變大或變小。如果以 peak ratio 的方式表示將會更加的清楚。現以藍色一號墨水為例，將各各 peak 加以比較，求其比值予以觀察。其結果如表二十八。

表二十八：藍色一號墨水（新鮮及老化）各 peak 相互比較的結果

| 藍色一號墨水 | Ratio | |
|---------------|-------|-------|
| | Fresh | Aged |
| Peak 1/Peak 2 | 0.231 | 1.269 |
| Peak 1/Peak 3 | 0.290 | 1.808 |
| Peak 1/peak 4 | 0.400 | 3.917 |
| Peak 2/Peak 3 | 1.253 | 1.423 |
| Peak 2/Peak 4 | 1.727 | 3.085 |
| Peak 3/Peak 4 | 1.377 | 2.166 |

Peak 1: Retention time 4.093 min; Peak 2, R.T. 4.793 min; Peak 3, R.T. 5.710min;
Peak 4, R.T. 6.677 min

除了藍色一號墨水外，其他的墨水及染料等的 Peak ratio 的比較結果也都有相同的變化。是以對於墨水時間的判定似乎可以以 Peak Ratio 的比較值當作鑑定的參數。

四、結論

墨水的年代判定一直是一個在文書鑑定上惱人的問題。由於墨水中所加入的染料、添加劑、展開劑等等都是出產廠商的機密，所以成分資料極不易獲得。所以有關於墨水的鑑定大概都是以嚐試及錯誤的方法獲得結果。本研究僅就可能產生出的現象作一分析，期能獲取一滿意的結果。

本研究的成果顯現 TLC 的分離方法可以區別新鮮及老化的墨水。老化的墨水經 TLC 分離後會產生較多的色帶 (band)，且會有顏色或螢光的變化。惟其變化的程度，亦即老化時間的判定，則無法確定。

將 TLC 分離後的墨水成分括下再萃取，並以質譜儀分析，可以確認每一成分的分子量。研究結果顯示，新鮮與老化的墨水中主要的染料成分並沒有變化，僅在量上有些微的差異。老化墨水較新鮮墨水多產生出來的色帶成分分子量可以測量，但是否是由主要染料成分劣

化分解而得，則必須先確知主要染料為何，始可由質譜資料予以分析及確認。本研究結果亦顯示，染料中之主成分分子量相差十五，如 Victoria blue 的主成分分子量為 470、456、442 等，似乎在結構中相差一個甲基。此點似指出染料中存在著結構差異不大的不純物，因此亦有可能會造成鑑定上的困擾。

HPLC 分離墨水及染料並以 Photo diode array 檢測器檢測的結果顯示，新鮮及老化墨水及染料的成分在 580 nm 的吸收強度有很大的差異。以 Peak Ratio (波高比值法) 法可明確表示其間的差異，此應為墨水年代判定的極有潛力的方法。

参考文献

- 【1】 Colour Index, 3rd Edition, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1971
- 【2】 Abrahart EN, Dyes And Their Intermediates, 2nd Edition, London, 1977
- 【3】 Mitchell CA, "Inks, Their Composition and Manufacturer," C. Griffin & Co., London, 1937.
- 【4】 Kikuchi Y, "Examination of the Age of the Writing in Blue Black Inks," Police Science Laboratory Report, Vol.12, No.3, 1959, p.379.
- 【5】 Sen NK and Ghosh PC, "Dating Iron-Base Ink Writings on Documents," Journal of Forensic Science, Vol. No. 4, 1971, P. 511.
- 【6】 Aginsky VN, "Some New Ideas for Dating Ballpoint Ink - A Feasibility Study," Journal of Forensic Sciences, Vol 38, No. 5, 1993, P. 1134.
- 【7】 Wang S, "Determining the Age of Handwriting by the Degree of Sulfate Diffusion," Vol.3, Proceedings of 13th Meeting of the International Association of Forensic Sciences, Dusseldorf, 1993, p.263.
- 【8】 Brunelle RL and Cantu AA, " A Critical Evaluation of Current Ink Dating Techniques," Journal of Forensic Sciences, Vol.32, No.6, 1987, p.1522.
- 【9】 Brunelle RL, " Ink Dating-The State of the Art," Journal of Forensic Sciences, Vol.37, No.1, 1992, p.113.
- 【10】 Aginsky VN, "A Microspectrophotometric Method for Dating Ballpoint Inks - A Feasibility Study," Journal of Forensic Sciences, Vol.40, No.3, 1995, p.475.
- 【11】 Aginsky VN, "Dating Ballpoint Inks - A Microspectrophotometric Determination of Age Changes in Ink Dye Composition," Vol.3, Proceedings of 13th Meeting of the International Association of Forensic Science, Dusseldorf, 1993, p.274.

- 【12】 Brunelle RL, Breedlove CH and Midkiff CR. "Determining the Relative Age of Ballpoint Ink Using A Single Solvent - Extraction Technique," Journal of Forensic Sciences, Vol.32, No.6, 1987, p.1511.
- 【13】 Brunelle RL and Huy L, "Determining the Relative Age of Ballpoint Ink Using A Single Solvent Extraction, Mass-Independent Approach," Journal of Forensic Sciences, Vol.34, 1989, p.1166.
- 【14】 Stewart LF, "Ballpoint Ink Age Determination by Volatile Component Comparison -- A Preliminary Study," Journal of Forensic Sciences, Vol.30, No.2, 1985, p.405.
- 【15】 Brunelle RL, A Sequential Multiple Approach to Determining the Relative Age of Writing Inks, International Journal of Forensic Document Examiners, Vol.1, No.2, 1995, p. 94-98.
- 【16】 Cantu AA, A Sketch of Analytical Methods for Document Dating. Part I, The Static Approach : Determining Age Dependent Analytical Profiles, International Journal of Forensic Document Examiners, Vol. 1, No. 1, 1995, p. 40-45.
- 【17】 Haris JS, Dating A Questioned Document: A Case Study, International Journal of Forensic Document Examiners, Vol. 4, No. 3, 1989, p. 244-272.
- 【18】 Stewart LF and Fortunato SL, Distinguishing Between Relative Ink Age Determinations and the Accelerated Aging Technique, A Discussion of Dynamic Methods for Determining the Age of A Writing Ink on A Document, International Journal of Forensic Document Examiners, Vol. 2, No. 1, 1996, p. 10-15.
- 【19】 Aginsky VN, Accelerated Aging -- Its Use in Methods for Dating Ink, International Journal of Forensic Document Examiners, Vol.2, No. 3, 1996, p. 179-180.

【20】 Aginsky VN, 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 Components Than Dyes, International Journal of Forensic Document Examiners, Vol. 4, No. 3. 1998, p. 214-230.

【21】 Brunelle RL and Reed RW, Forensic Examination of Ink and Paper, Charles C Thomas, Springfield, Ill., USA, 1984.

主持人簽章：

日期： 年 月