

SCIEX 高分辨质谱在印章真伪鉴定中的应用

Application of SCIEX HRMS in Authenticity Identification of Stamp Traces

陈西¹, 曹淑瑞², 刘冰洁¹, 郭立海¹

Chen xi¹, Cao shurui², Liu bingjie¹, Guo lihail¹

¹ SCIEX中国; ² 西南政法大学

¹ SCIEX China; ² Southwest University of Political Science & Law

Key words: Stamp traces ; Authenticity; Pigments; HRMS

引言

印章代表了个人凭证、政府信用及身份的象征,在人们的社会和经济活动中承担了重要作用^[1]。近年来的经济犯罪中,伪造或挪用公章的手法时有发生,因此有必要对印章成分进行分析,据此辨别印章的真伪。当印章形成后,随着时间推移其主要色料会向纸张内部渗透,并可能与纸张发生相互作用,导致不同盖印时间的色料在被特定试剂萃取时萃取速率不同。根据此特性可对印章的生成的大致时间进行确定^[2],而印章萃取试剂和条件选择的前提是建立色料的定量方法,因此也需要先对印章中的色料成分进行鉴定。

印油产品以原子印油、光敏印油、回墨印油等为主,其主要色料成分为金光红、金光红C、酸性红R等^[3],且一种印油中并非只有单一成分色料,成分复杂多样,难以同时获得所有标准品。现有鉴定方法如薄层色谱法、高效液相色谱法等也存在分析时间长、通量低的问题^[4]。

本文介绍了一种基于SCIEX高分辨质谱系统对三类印油产品的成分进行分析的方法,此方法前处理简单,准确度高,能在短时间实现印油中色料成分的无标准品分析,为印章的真假鉴定提供了依据。

本方案技术特点和优势:

1. 前处理简单,适用范围广

印油溶解稀释后即可直接进样检测,检测色料无种类限制,适用于绝大多数市售产品。



SCIEX X500R QTOF 质谱系统

2. 无需标准品

方法依据化合物碎片信息,通过与SCIEX化工类二级谱库进行匹配和软件结构解析进行定性,无需提前购买大量标准品。

3. 可操作性强

SCIEX 高分辨质谱扫描速度快,一针进样可同时获得样品的大量一级和二级质谱信息,无需进行复杂的方法设置。SCIEX OS软件功能全面,界面简洁直观,短时间学习即可上手操作,降低了分析人员的操作难度。

实验方法

1. 液相条件:

色谱柱: C18 (100 × 3.0 mm, 1.7 μm)

流动相: A相: 5 mM乙酸铵水溶液 B相: 乙腈

流速: 0.3 mL/min;

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	70	30
1.0	70	30
10.0	5	95
17	5	95
17.1	70	30
20	70	30

2. 质谱方法:

离子源: ESI源, 正/负离子模式

TOF MS: 80-1000 Da TOF MS/MS: 50-1000 Da

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: 7

雾化气 GS1: 50 psi 辅助气 GS2: 50 psi

IS电压: 5500 V/-4500 V 源温度 TEM: 500°C

碰撞能量 (CE): 35 ± 15

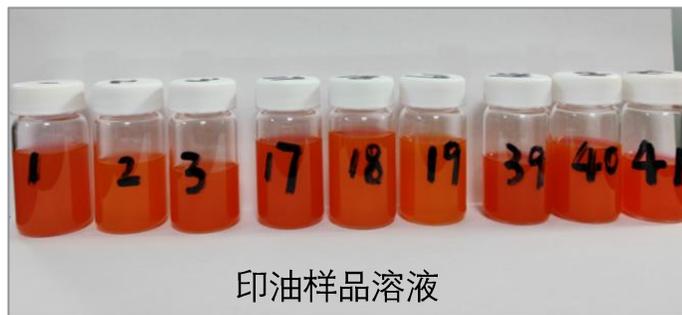
3. 样品的制备

本实验共收集4个品牌共9种印油 (图1)。原子印油样品取适量加丙酮溶解后再加甲醇稀释至适当浓度; 光敏印油和回墨印油样品取适量加二甲基亚砜 (DMSO) 溶解, 再加甲醇稀释至适当浓度。

结果与讨论

1. 数据处理流程

SCIEX OS软件内靶向 (Targeted) 和非靶向 (Non-targeted) 两种简单工作流程, 只需导入样品数据, 按照系统提示进行设置, 利用SCIEX专业的化工类二级谱库进行搜索就能快速进行批量数据处理。查阅文献可知部分常见染料信息^[3], 通过导入名称和分子式, 软件可将提取出的目标峰的一级质量数和同位素信息与理论值进行比较, 以质量偏差 < 2 ppm, 同位素偏差小于5%为标准进行判定, 并搜索二级谱库 (碎片匹配得分应大于70), 判定结果以“红绿灯”形式显示 (图2), 简单直观。



种类	品牌	编号
原子印油	A	1
	B	2
	C	3
光敏印油	A	17
	B	18
	C	19
回墨印油	B (回墨)	39
	D	40
	B (翻转)	41

图1. 样品收集情况

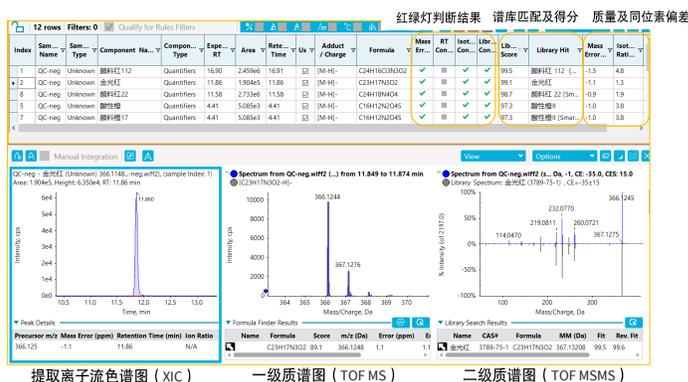


图2. 靶向数据处理结果

但是部分碱性染料以多种金属盐的形式存在, 且有多个电荷中心, 因此分子式和带电方式多样, 有机质谱仅鉴定酸基团。如图3所示, 胭脂红有三个负电荷中心, 以其铝盐为例, 在LC-MS系统中电离状态可能有 $[M-Al]^{-3}$ 、 $[M-Al+H]^{-2}$ 和 $[M-Al+2H]^{-1}$ 三种形式, 在不同色谱条件下优势电离方式可能不同; 而本例中金光红C以两个单体和钡离子成盐的形式存在, 在LC-MS系统中形成单体负离子。这类化

合物在靶向搜库时若无法事先对电离方式进行确认, 则无法通过靶向的方式鉴定, 因此可以尝试通过非靶向搜库的方式, 利用软件将所有峰提取出来, 直接与谱库进行匹配(图4)。

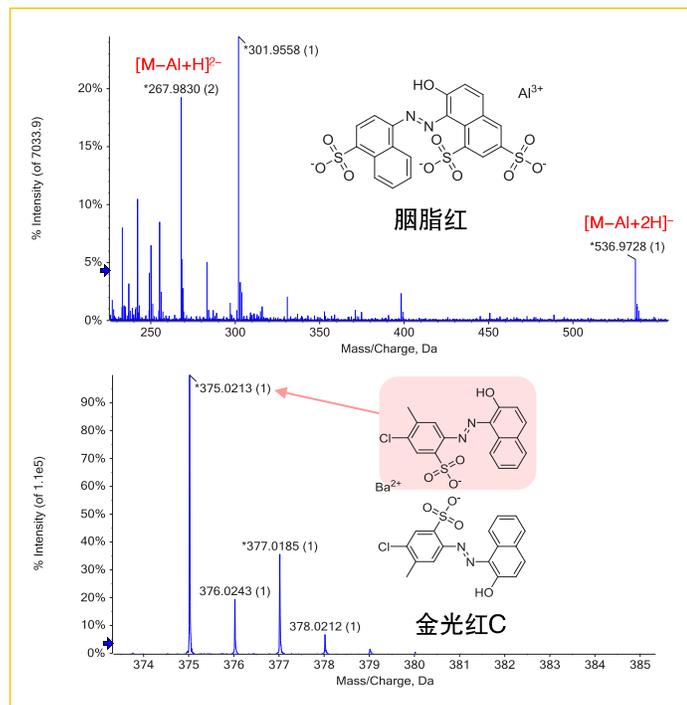


图3. 碱性染料典型电离方式

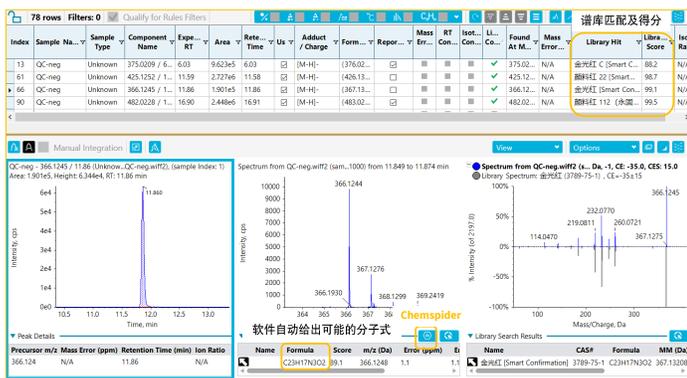


图4. 非靶向数据处理结果

染料种类繁多, 可能会存在谱库未收录的情况, 对于感兴趣但未匹配上谱库的色谱峰, 软件还可根据一级质谱信息计算出化合物可能的分子式, 分析人员可利用软件的Chemspider链接功能, 一键搜索网络数据库, 并且软件可根据化合物结构进行模拟的二级匹配, 匹配程度以百分比显示, 最高为100%(图5)。

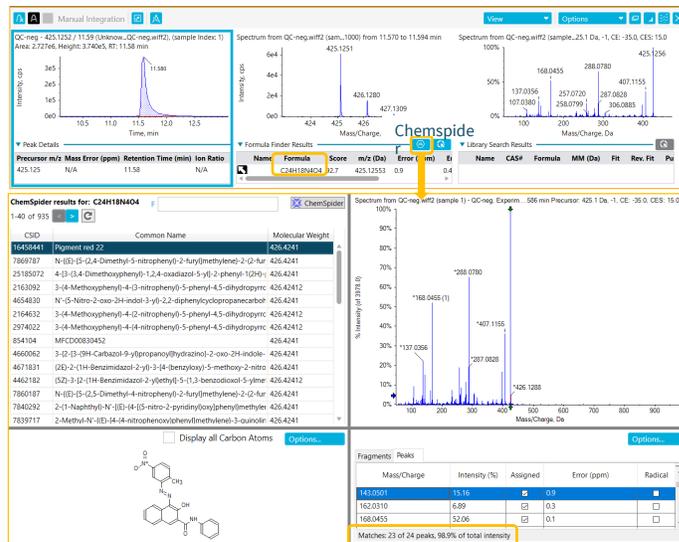


图5. 利用SCIEX OS软件进行Chemspider搜索结果: 以颜料红 22 为例, 软件模拟二级碎片的匹配程度为98.9%。

2. 实验结果

本实验共在9种印油中发现8种色料, 每种印油中均使用了1~3种色料, 且种类和数量均不同, 如表1所示, 其中使用频率最高的为金光红、颜料红112和颜料红22。根据此特征可进一步对文本材料中印章使用的种类和品牌进行鉴定。

总结

本文利用SCIEX高分辨质谱系统建立了对印油产品中的着色剂成分进行分析的方法。SCIEX高分辨质谱系统抗污染特性允许用户使用最简便的溶解稀释法进行前处理, 超快扫描速度一针进样同时获得样品中感兴趣化合物的一级和二级质谱信息, 降低了数据采集难度; 丰富的化工类二级谱库联合SCIEX OS软件帮助用户在没有标准品的情况下快速进行色料的鉴定, 使印章的真假鉴定工作更加省时省力。

表1. 样品成分分析结果

样品	金光红	金光红C	颜料红 112	颜料红 22	单偶氮颜料红	胭脂红	永固红 F4R	颜料橙73
1	√	-	-	√	-	-	√	-
2	√	√	-	√	-	-	-	-
3	√	√	-	√	-	-	-	-
17	-	-	√	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	√	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	√
39	√	-	√	-	-	-	-	-
40	√	-	√	√	-	-	-	-
41	-	-	√	√	-	√	-	-

参考文献

- [1] 朱毅, 李彪. 新型薄层色谱法区分光敏印油的实验研究. 广东公安科技, 2018年第三期
- [2] 张凌燕, 潘自勤等. 薄层色谱法鉴定原子印油印文盖印形成时间. 分析仪器, 2012年第1期
- [3] 邹积鑫, 王妍桉等. 印油印迹中色料成分的UHPLC 方法研究. 鉴定科学, 2013年第5期
- [4] 章晴, 邹积鑫等. 超高效液相色谱-质谱联用法与气相色谱-质谱联用法分析水性印油印记的主要成分. 色谱, 2010年第12期

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15822-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)