

Study on Ink Composition and Writing Time of Black Signature Pen

Cheng Shen, Xinyu Shen, Chao Shen, Rui Zhu, Chenxi Zhang, Yahong Zhou*

Department of Criminal Science and Technology, Jiangsu Police Institute, Nanjing Jiangsu
Email: *zhouyahong@jspi.cn

Received: May 7th, 2019; accepted: May 22nd, 2019; published: May 29th, 2019

Abstract

In the inspection of various documents, the most common thing is the identification of black handwriting. However, whether the types of black writing are the same and whether the writing time is consistent in such identification have always been a concern. In this study, the black handwriting was detected by micro infrared spectrometer and micro spectrophotometer, which made the identification result more reasonable and scientific. In the experiment, 160 samples of black signature pens were divided into three categories by using polarizing microscope and micro infrared spectrometer. The absorption capacity of visible light of the three types of black signature pens' handwriting at different time periods is measured by a micro spectrophotometer, and the chromaticity analysis of the handwriting of the three types of black signature pens is carried out from the absorption curve, so that the rule of writing time of the three types of black signature pens is finally obtained.

Keywords

Black Signature Pen, Carbon Black, Crystal Violet, Writing Time

黑色签字笔墨水成分及书写时间的探讨

沈成, 沈鑫宇, 沈超, 朱瑞, 张晨曦, 周亚红*

江苏警官学院刑事科学技术系, 江苏 南京
Email: *zhouyahong@jspi.cn

收稿日期: 2019年5月7日; 录用日期: 2019年5月22日; 发布日期: 2019年5月29日

摘要

本研究采用显微红外光谱仪及显微分光光度计对黑色字迹进行检测, 使得鉴定结果更具合理性和科学性。

*通讯作者。

文章引用: 沈成, 沈鑫宇, 沈超, 朱瑞, 张晨曦, 周亚红. 黑色签字笔墨水成分及书写时间的探讨[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(3): 241-253. DOI: 10.12677/hjct.2019.93035

实验通过使用偏光显微镜以及显微红外光谱仪对实验中用到的160种样本黑色签字笔分为了三类。并通过显微分光光度计对该三类黑色签字笔笔迹在不同时间段的时候对可见光的吸收能力进行测量,并对测量所得结果进行色度分析,最终得到这三类黑色签字笔书写时间的规律,为经济类案件中黑色签字笔墨水字迹形成时间的鉴定提供一定帮助。

关键词

黑色签字笔, 炭黑, 结晶紫, 书写时间

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当前在很多涂改和伪造账单、支票、合同及遗嘱文件等方面纠纷的案件中,尤其在一些经济案件中表现更为突出,更多地涉及到对黑色字迹油墨种类及书写时间的检验。在侦查工作中,常遇到有些墨水书写材料被有意进行涂抹掩盖或使书写材料物质褪色等[1],或在法庭上伪造或涂改遗嘱、账本、借条、房地产契约合同等等案例[2],作案人或者是当事人经常会在事后通过伪造或者篡改文件的时间等内容来达到犯罪的目的,因此,如何对书写笔记的时间做出准确的鉴定就成为了破案的关键。

在科研人员不懈的努力下,过去半个多世纪时间里,国内外法庭科学的专家和学者们利用各种技术和不同的方法对黑色字迹检验和识别进行了大量研究工作,这项研究工作难度较大,主要是因为签字笔墨水中含有溶剂、染料、树脂、表面活性剂以及其他添加成分,组成成分十分复杂,并且字迹放置于空气中,比较容易受到温度、湿度、光照和氧气等因素的影响,而会发生氧化、分解、交联以及挥发等一系列物理化学变化,与此同时纸张种类、书写笔力等因素都在共同影响着签字笔墨水字迹形成时间的鉴定[3]。在各类文件检验中最常遇见的是黑色字迹书写文字的鉴定。而此类鉴定中书写黑色字迹的种类是否相同、书写时间是否一致等一直是众所关注的问题。本实验研究着重于对现在市面上的不同类黑色签字笔笔迹的成分和时间探讨,通过显微红外光谱仪分析不同种类的黑色签字笔墨水的红外光谱图进行分类,在时间检验中将采用显微分光光度计通过色差分析法对不同类的黑色签字笔的笔迹进行长时间研究,从而得出黑色签字笔字迹与时间之间的规律。该研究可以为以后的经济类案件中黑色签字笔墨水字迹形成时间的鉴定提供一定帮助,从而提高一定的破案概率。

2. 实验部分

2.1. 实验材料及样本制备

从市场购买多种不同品牌的常见黑色签字笔笔芯若干,并将签字笔编号后在相同的标准 A4 白纸上划线描点若干,作为光谱分析样本,并置于干燥避光条件下保存。样品名如表 1。

2.2. 实验仪器

2.2.1. 显微分光光度计

实验仪器为 CRAIC 公司的 CRAIC QDI2010 型紫外-可见-近红外显微分光光度计,显微分光光度计利用偏光显微镜提供的偏光技术和微观技术,研究通过使用波长 400 nm~700 nm 的透射光对写有样本笔迹

Table 1. Black signature pen collected in the experiment
表 1. 实验中收集的黑色签字笔

样本编号	品牌特征	产品编号	样本编号	品牌特征	产品编号
1	全针管 0.5	晨光 AGR640C2	81	半针管 0.5	晨光 AGR65280
2	全针管 0.5	晨光 AGR640C3	82	半针管 0.5	晨光 AGR65281
3	全针管 0.5	晨光 AGR640G0	83	按动子弹头 0.5	晨光 AGR67T02
4	全针管 0.5	晨光 AGR640J5	84	按动子弹头 0.5	晨光 AGR67T03
5	全针管 0.5	晨光 AGR640N4	85	按动子弹头 0.5	晨光 AGR67T34
6	全针管 0.35	晨光 AGR640N7	86	按动子弹头 0.5	晨光 AGR67T65
7	全针管 0.35	晨光 AGR640N8	87	子弹头 0.5	晨光 AGR67001
8	全针管 0.5	晨光 AGR640N9	88	子弹头 0.5	晨光 AGR67038
9	全针管 0.38	晨光 AGR640S6	89	子弹头 0.5	晨光 AGR67091
10	全针管 0.5	晨光 AGR640S9	90	子弹头 0.38	晨光 AGR68103
11	全针管 0.38	晨光 AGR640T7	91	子弹头 0.5	晨光 AGR68105
12	全针管 0.5	晨光 AGR640W3	92	半针管 0.5	晨光 AGR68107
13	全针管 0.35	晨光 AGR640Z1	93	半针管 0.5	晨光 AGR68187
14	全针管 0.5	晨光 AGR640Z8	94	按动全针管 0.5	晨光 AGR68004
15	全针管 0.5	晨光 AGR6400D	95	全针管 0.5	晨光 AGR640AC
16	全针管 0.38	晨光 AGR6400N	96	全针管 0.35	晨光 TGR6406U
17	全针管 0.5	晨光 AGR6400U	97	全针管 0.38	晨光 TGR6408W
18	全针管 0.38	晨光 AGR6400V	98	全针管 0.35	晨光 TGR6409W
19	全针管 0.5	晨光 AGR64007	99	半针管 0.38	晨光 TGR65255
20	全针管 0.35	晨光 AGR64018	100	全针管 0.35	晨光 FGR6407U
21	全针管 0.5	晨光 AGR64037	101	全针管 0.38	晨光 FGR6409T
22	全针管 0.5	晨光 AGR6401P	102	全针管 0.35	晨光 SGR66002
23	全针管 0.38	晨光 AGR6401R	103	全针管 0.35	晨光 SGR6408U
24	全针管 0.5	晨光 AGR6401T	104	全针管 0.35	晨光 QGR6409U
25	全针管 0.35	晨光 AGR6401W	105	全针管 0.35	晨光 AGR6408N(411)
26	全针管 0.38	晨光 AGR6401X	106	广东宝克文具	PS-1930
27	全针管 0.35	晨光 AGR6401Z	107	广博	ZX9T09D
28	全针管 0.5	晨光 AGR6402A	108	爱好 0.5	K16
29	全针管 0.35	晨光 AGR6402E	109	听雨轩	MR-664
30	全针管 0.38	晨光 AGR6402J	110	汕头市百通文具	BT666
31	全针管 0.38	晨光 AGR6402M	111	上海晨光文具	AGP61405
32	全针管 0.5	晨光 AGR6402P	112	义乌制笔厂	J505
33	全针管 0.35	晨光 AGR6402Q	113	广州现代美文具	GP3053

Continued

34	全针管 0.5	晨光 AGR6402W	114	真彩文具	GP532
35	全针管 0.5	晨光 AGR6402X	115	百乐 0.5 啫喱墨	BL-P50-B
36	全针管 0.38	晨光 AGR6402Z	116	派通速干	BLN105-A
37	全针管 0.5	晨光 AGR6403B	117	派通英纳杰 0.5	BLN75AW
38	全针管 0.35	晨光 AGR6403E	118	派通 0.5 速干防	BLP75-A
39	全针管 0.35	晨光 AGR6403M	119	缤乐美 0.5 意趣	L1-0.5
40	全针管 0.35	晨光 AGR6403Y	120	百乐 0.5 摩擦擦	LFB-20EF
41	全针管 0.5	晨光 AGR6403Z	121	三菱 0.38 啫喱笔	UM-151
42	全针管 0.5	晨光 AGR6404H	122	百乐 0.5 擦制威	BXRT-U5
43	全针管 0.38	晨光 AGR6404Y	123	派通 0.5 速干凝	BLN75-A
44	全针管 0.35	晨光 AGR6405U	124	百乐新威宝 0.5	BLN-UBG5
45	全针管 0.35	晨光 AGR6405X	125	百乐新威宝 0.5 走	BX-V5
46	全针管 0.38	晨光 AGR6406D	126	三菱水笔(UM-100)	UM-100
47	全针管 0.38	晨光 AGR6406Q	127	缤乐美 0.5 意趣	P1-0.5
48	全针管 0.35	晨光 AGR6406S	128	慕娜美 0.4 中性	02037-01
49	全针管 0.35	晨光 AGR6406T	129	派通 0.5 速干凝胶	BLN25-A
50	全针管 0.38	晨光 AGR6406V	130	百乐 0.5 啫喱笔	BL-G2-5B
51	全针管 0.35	晨光 AGR6406W	131	百乐 0.4 晶钻超	LHM-15CA-B
52	全针管 0.35	晨光 AGR6406Y	132	百乐 0.5 啫喱笔	BL-G3-5-B
53	全针管 0.3	晨光 AGR6407S	133	百乐 0.5 钢珠笔	BLLH-20CS-B-CHN
54	全针管 0.38	晨光 AGR6407W	134	百乐 0.5mmy 威宝	BXC-V5
55	全针管 0.35	晨光 AGR6407X	136	三菱 0.5 中性笔	UM151(0.5)
56	全针管 0.35	晨光 AGR6408A	137	斑马 0.38 真好	E-TTS1-CN-BK
57	全针管 0.28	晨光 AGR6408B	138	三菱 0.5 签字笔	UB-205
58	全针管 0.5	晨光 AGR6408R	139	派通 0.5 防水中	KL105-ACH
59	全针管 0.3	晨光 AGR6408S	140	百乐 0.38 啫喱	BL-G2-38-B
60	全针管 0.5	晨光 AGR6408Y	141	斑马 0.5 必备签	BE-100-BK
61	全针管 0.35	晨光 AGR6409E	142	晨光 0.5 优品陶	AGPA4901
62	全针管 0.38	晨光 AGR6409H	143	三菱 0.28 毫米	UM-151(028)
63	全针管 0.38	晨光 AGR6409N	144	百乐 0.4 摩擦擦	LF-22P4-B
64	全针管 0.38	晨光 AGR6409X	145	百乐 v5 威宝走珠	BXGPN-U5
65	全针管 0.35	晨光 AGR6409Y	146	百乐 0.5mm 威波走	BL-VB5 VBALL
66	子弹头 0.5	晨光 AGR670A4	147	三菱 0.38 按制啫	UMN-138
67	子弹头 0.5	晨光 AGR670B1	148	东亚 0.5MMYGEL	DONG-A-0.5

Continued

68	子弹头 0.5	晨光 AGR670B4	149	斑马签字笔 C-JB	JBI-CN-BK SX-60A5
69	子弹头 0.5	晨光 AGR670E6	150	百乐 0.4 超细钢	BLLH-20C4-B-CHN
70	子弹头 0.5	晨光 AGR670F2	151	斑马 0.3 顺利中	JJH15
71	子弹头 0.5	晨光 AGR670G4	152	东亚 0.4MYGEL	DONG-A-0.4
72	全针管 0.35	晨光 AGR66020	153	斑马 0.5 品红杆	JJZ49
73	全针管 0.38	晨光 AGR66023	154	斑马 0.5 真好中	JJSI-CN
74	全针管 0.35	晨光 AGR66026	155	东亚 0.38mm3-ZER	DONG-A-0.38
75	按动全针管 0.35	晨光 AGR66103	156	三菱按制原子笔	SN-101-FINE
76	按动全针管 0.5	晨光 AGR66118	157	斑马 0.4 顺利中	JJSI-BK
77	按动全针管 0.5	晨光 AGR66124	158	斑马 0.7 顺利中	JJBIS-BK
78	全针管 0.38	晨光 AGR64072	159	斑马顺利中中性笔	JJI5-BK
79	半针管 0.5	晨光 AGR65202	160	百乐 0.25 钢珠笔	BLLH-20C25-B-CH
80	半针管 0.5	晨光 AGR65238			

的白纸进行照射, 收集物质的微观光谱信息, 从而对黑色签字笔笔迹做出正确的分析和判断, 得到对应样本的色度信息, 对测量得到的色差通过绘制成表格的方式记录下来, 实验选用范围为 400~700 nm 之间的可见光区, 光源选择为透射光源。

2.2.2. 傅立叶变换红外光谱仪

FTIR (Fourier Transform Infrared) 傅立叶变换红外光谱仪(型号 NicoletN10)采集得到的干涉图信号经过傅立叶变换后得到光谱图信号(单光束光谱)。干涉光在分束器会合后通过样品池, 而后含有样品信息的干涉光会到达检测器, 再通过傅里叶变换对信号进行处理, 最终得到吸光度随波数或波长的红外吸收光谱图[4]。由于不同种类黑色墨水中不同高分子材质的红外谱图其基团的振动会影响吸收波长的红外光, 从而产生的红外谱图也会有差异, 因此可以通过红外谱图来确定黑色签字笔中的主要成分的种类。仪器波数选择为 0~4000 cm^{-1} , 光源选择为透射光。

3. 实验内容

3.1. 傅里叶红外光谱仪检测黑色字迹

红外光谱仪开机后, 用无菌棉签蘸取适量无水乙醇, 将红外光谱仪探测针头处擦净, 后将实验样本按照实验操作要求均匀放置于检测针头处, 并用旋钮压紧至适当程度, 打开 omnic 系统, 选取空气作为空白背景, 波数选择为 0~4000 cm^{-1} , 光源选择为透射, 检测 16 次为一组并取平均值, 得出不同样本的红外光谱图。

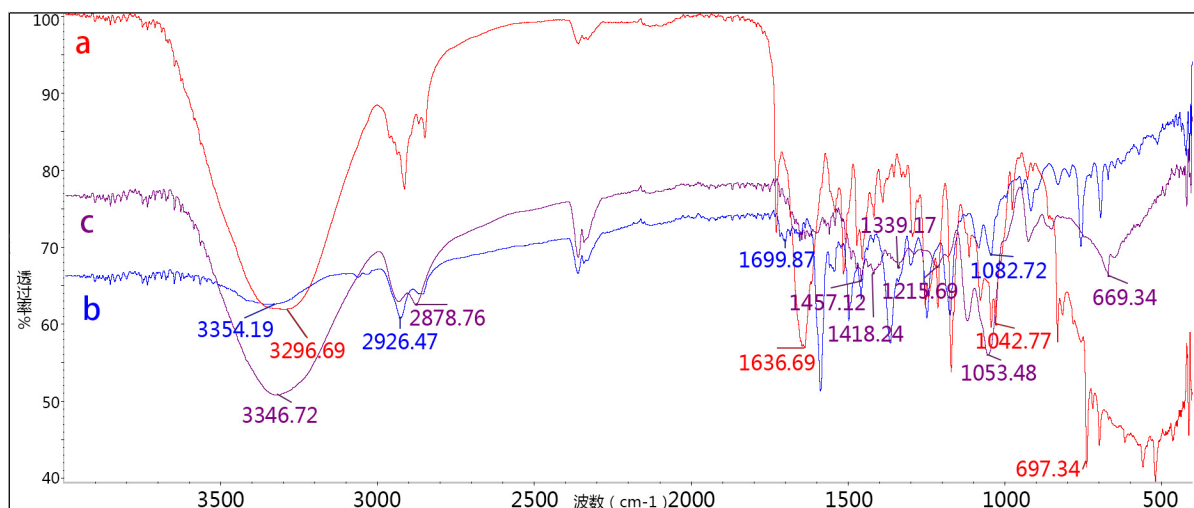
3.2. 显微分光光度计检测黑色字迹和色度分析

将显微分光光度计开机后预热 30 分钟后调整光源为透射光源, 并选择 400~700 nm 可见光范围内, 把写有墨迹的样本放置于显微分光光度计载物台上, 以透射光源去照射样本上的取样点, 分别取黑色背景, 空白背景与 5 次随机墨迹取样点, 通过计算机得出墨迹样本的显微分光光谱, 并计算出 5 次取样的色差平均值与最大最小值范围。不间断的进行检测, 并对所得结果进行色度分析。

4. 实验结果与分析

4.1. 傅里叶红外光谱实验结果与分析

根据文献资料显示黑色字迹的主要成分分为炭黑、结晶紫和炭黑与结晶紫混合三类, [5]故使用红外光谱仪对 160 种黑色墨迹样本进行偏光显微镜观察分析, 进行初步分类, 再分别对三类样品分别测定其红外光谱, 确定同一种分类内的样品特征是否相同。以 120 号样本、156 号样本和 160 号样本作为三类样本的典型红外光谱图进行分析, 见图 1。



a 为 120 号样本的红外吸收光谱图, b 为 156 号样本的红外吸收光谱图, c 为 160 号样本的红外吸收光谱图

Figure 1. Infrared absorption spectrum of sample No. 120, No.156 & No.160

图 1. 120 号、156 号和 160 号样本的红外吸收光谱图

如图 1 所示, 在 120 号样本的红外吸收光谱图中, 3296.69 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 120 号样本中含有 N-H 键; 3296.69 cm^{-1} 和 1636.69 cm^{-1} 两个区域同时存在吸收峰说明了 120 号样本中含有苯环; 1042.77 cm^{-1} 处的吸收峰说明了含有 C-N 键的存在, 697.34 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 120 号样本中含有双键; 因此, 可以说明 120 号样本的主要组成成分为结晶紫, 因为结晶紫学名为六甲基苄胺盐酸盐, 含有三个苯环和氨基等。

在 156 号样本的红外吸收光谱图中, 3354.19 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 156 号样本中含有羟基; 2926.47 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 156 号样本中存在有叁键或者累积双键的存在; 1699.87 cm^{-1} 处的吸收峰说明 156 号样本中存在双键; 1082.72 cm^{-1} 处的吸收峰说明 156 号样本中存在羟基。羟基的存在是因为厂家在黑笔中加入的润湿剂通常为乙二醇, 而其余的基团显然没有结晶紫的成分在内, 因此, 可以说明 156 号样本的主要组成成分为炭黑。

在 160 号样本的红外吸收光谱中, 3346.72 cm^{-1} 处存在的吸收峰说明了 160 号样本中含有 N-H 键; 3346.72 cm^{-1} 、 1457.12 cm^{-1} 和 1418.24 cm^{-1} 三个区域同时存在吸收峰说明了 160 号样本中含有苯环的成分; 1339.17 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 160 号样本中存在有甲基; 1215.69 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 160 号样本中有叔丁基的存在; 1053.48 cm^{-1} 处的吸收峰说明了 160 号样本中含有 C-N 键; 669.34 cm^{-1} 处存在的吸收峰说明了 160 号样本中存在有双键; 苯环的存在可以说明 160 号样本的组成成分中含有结晶紫的成分, 而其余的甲基、叔丁基、多种羟基的存在, 是由于炭黑是由许多烃类物质经不完全燃烧或裂解产生的, 而以上所说基团符合由烃类物质经不完全燃烧或裂解产生, [6]可以由此说明了 160 号样本的组成成

分同样含有炭黑的成分，因此 160 号样本的主要组成成分为结晶紫和炭黑相混合形成的。

实验结果表明，120 号样本为以结晶紫为主要组成成分的黑色签字笔；156 号样本为以炭黑为主要组成成分的黑色签字笔；160 号样本为以炭黑和结晶紫相混合为主要组成成分的黑色签字笔。三种成分的黑色签字笔的红外光谱图以图 2 图像为准进行成分分类，即 1~67 号；71~103 号；105 号；109 号；147 号；152~159 号样本均为以炭黑为主要组成成分的黑色签字笔；68~70 号；106 号；120~146 号；148 号样本是为以结晶紫为主要组成成分的黑色签字笔；104 号；107~108 号；149~151 号；160 号样本则是以炭黑与结晶紫混合物为主要组成成分构成的黑色签字笔，情况如表 2。

Table 2. Black signature pen sample classification

表 2. 黑色签字笔样品分类情况

主要组成成分	主要特征吸收峰(单位: cm^{-1})	样品号
炭黑	2500~2000	1~67;
	1660~1620	71~103;
结晶紫	3500~3150、	105;
	1650~1450、	109;
	1230~1030、	147;
	730~650	152~159;
炭黑与结晶紫相混合	3500~3150、	68~70;
	1660~1450、	106;
	1245~1255、	120~146;
		148;
		104;
		107~108;
		149~151;
		160;

4.2. 显微分光吸收光谱实验结果与分析

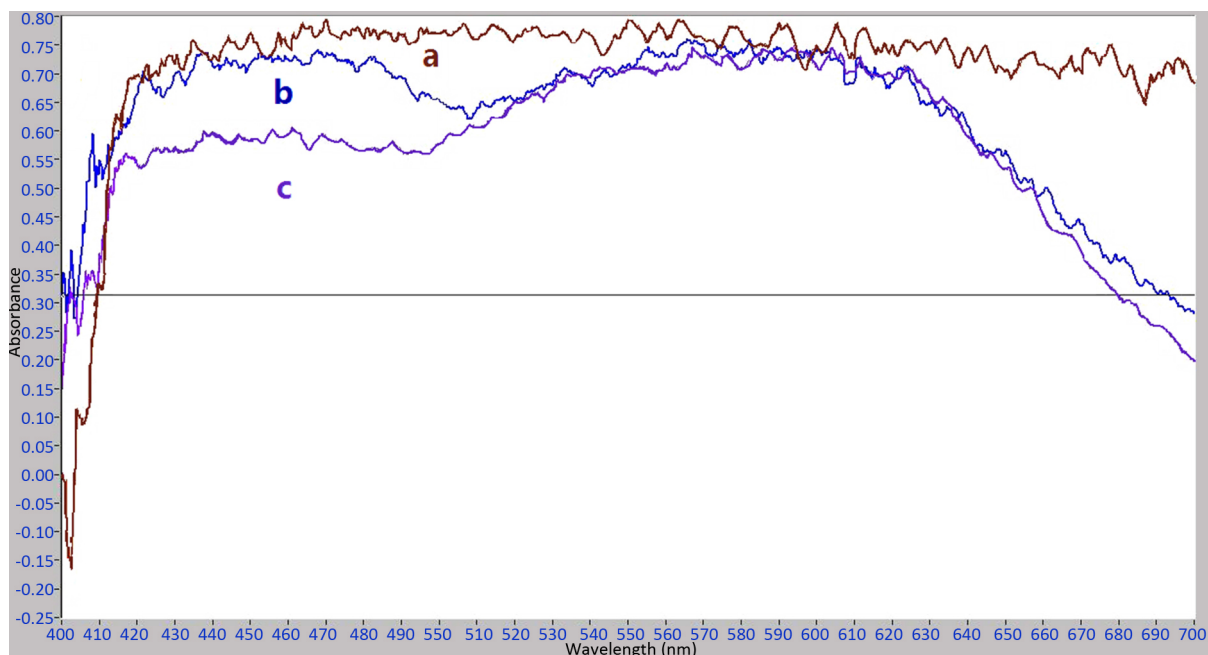
在显微分光光度计上对在相同条件下保存的 160 种不同样本的黑色签字笔笔迹，每份样本先在纸张空白处测定纸张背景的吸收曲线，再分别取 5 个不同采样点进行检测得到样本墨水对透射光的吸收曲线，根据前述红外吸收光谱实验得出的结论，分别在三种成分的墨水中各自选取 3 种墨水，以显微分光吸收光谱进行对比，如图 2。

从图 2 可以看出以 120 号样本为代表的炭黑为主要成分的墨水，其吸收光谱在近紫外区吸光率急剧下降，在可见光区吸光率差异不大基本呈平滑直线，由此可以猜测炭黑种类的黑色签字笔显微分光光谱图基本一致，成分差异不大，但是有部分曲线吸光率峰值存在差异，可能是由于样本背景的干扰和制样时的书写差异造成的非光滑曲线。以 156 号样本为代表的结晶紫为主要成分的墨水，其吸收光谱在近紫外区与炭黑相似，吸光率随着波长增大而逐渐增大，而其在近红外区的吸光率逐渐下降，且在 600nm~650nm 之间有吸收峰值。以 160 号样本为代表的炭黑与结晶紫混合的墨水，其吸收光谱与以结晶紫为主要成分的墨水基本相似，仅在近红外区有些许差异。

4.3. 三种不同黑色成分色差与时间的关系

根据上述的显微分光吸收光谱图，可以通过仪器自带的软件导出 160 个实验样本和空白纸张的 L、a、b 等色度数据，依照色度学的有关理论。

两个颜色($L_1^*a_1^*b_1^*$), ($L_2^*a_2^*b_2^*$)之间的颜色差异可以用色差 ΔE_{12} 表示，其大小为： $\Delta E_{12} = (\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2)^{1/2}$ ，(其中 $\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$; $\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$; $\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$)。据此，可计算出每两个样品间的色差，据此将上述共 160 个样本的色差制表并取出平均值[7]。



a 为 120 号样本的显微分光吸收光谱图, b 为 156 号样本的显微分光吸收光谱图, c 为 160 号样本的显微分光吸收光谱图

Figure 2. Microscopic spectroscopic absorption spectrum of No. 120, No. 156 & No. 160

图 2. 120 号、156 号和 160 号样本的显微分光吸收光谱图

针对三种不同成分的签字笔墨水分别进行间隔时间检验，并根据所得到的色差数据，可以建立相应的数学模型，以便于分析研究。见表 3。

Table 3. Color difference analysis of three types of black writing

表 3. 三类黑色字迹的色差分析

时间(天)	炭黑 ΔE	结晶紫 ΔE	混合 ΔE
1	8.5885	9.2833	12.3347
3	4.2835	6.3520	6.4868
5	3.8904	4.6732	4.4628
7	9.1928	4.8870	6.8257
15	7.8287	5.8858	6.6725
30	6.6147	6.8602	6.4041
45	6.6232	7.9617	6.1224
60	6.4537	9.1250	5.7078
75	5.9832	9.8656	5.4547
90	5.7866	9.8989	5.4475
120	5.7056	9.9290	5.2548
151	5.7096	10.3212	5.1688
181	5.7124	9.9622	5.1368
212	5.7132	10.2170	5.0775
242	5.4802	10.1369	5.0533

4.3.1. 主要成分为炭黑的黑色签字笔字迹色差随时间变化的规律

由表 3 中炭黑成分的色差数据作图, 利用 Excel 软件自带的功能分别对 1~7 天和 7~242 天的色差与时间为参数作拟合曲线, 见图 3、图 4。

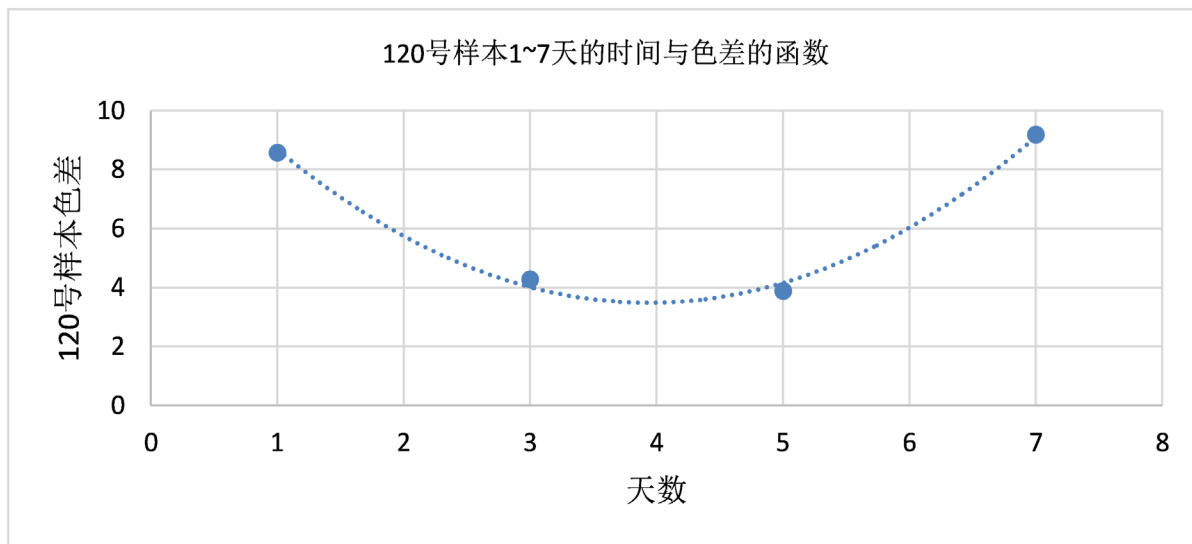


Figure 3. 1 - 7 days carbon black component writing color difference with time
图 3. 1~7 天炭黑成分字迹色差随时间的变化

图 3 所示函数为 $y = 0.6005x^2 - 4.7327x + 12.81$ ($R^2 = 0.993$).
其结果表明 1~7 天的函数能够极大程度拟合二次函数, 即

$$y = Ax^2 + Bx + C, (A > 0)$$

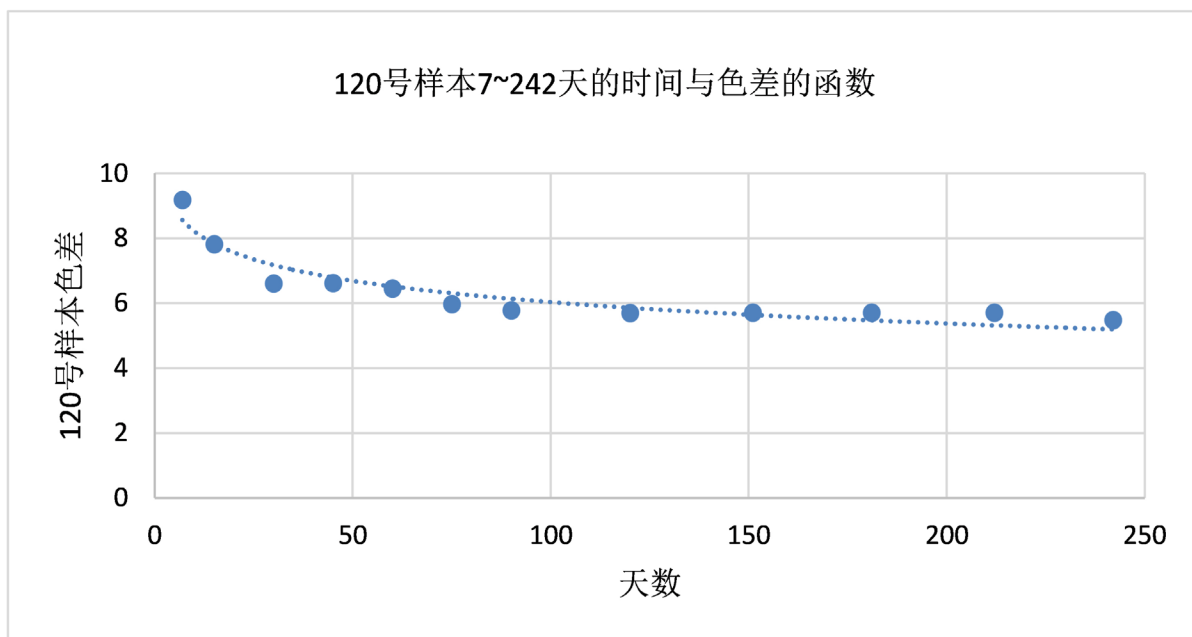


Figure 4. 7 - 242 days carbon black component writing color difference with time
图 4. 7~242 天炭黑成分字迹色差随时间的变化

图 4 所示函数为 $y = -0.95 \ln(x) + 10.409$ ($R^2 = 0.901$).

而 7~242 天的参数能较大程度拟合对数函数, 即

$$y = A \ln(x) + B, (A < 0)$$

其中, A, B, C 皆为函数的相关参数, y 为色差检测结果, x 为书写时间。

因此, 主要组成成分为炭黑的样本的色差随时间的变化趋势的特点为, 在 1~7 天内, 因为由于签字笔墨水的溶剂中的部分易挥发, 非染色成分会随着时间与气温等因素逐渐挥发, 这会使得墨迹的浓度相对升高, 与此同时, 墨水中的部分染色成分吸收空气中的水分发生降解, 故此染料的降解速度与溶剂中易挥发成分的挥发速度不同, 而在 7 天之后, 总体的色差最终趋于一个稳定值, 符合炭黑本身较为稳定的特性, 随着时间的逐步延长, 由于其他的辅助成分由于不稳定而减少, 而炭黑由于其本身的性质较为稳定故墨迹保存较好, 导致黑色色度逐渐增加, 最终趋于稳定。

4.3.2. 主要成分为结晶紫的黑色签字笔字迹色差随时间变化的规律

由表 3 中结晶紫成分字迹的色差数据作图, 利用 Excel 软件自带的功能分别对 1~7 天和 7~242 天的色差与时间为参数作出拟合曲线, 见图 5、图 6。

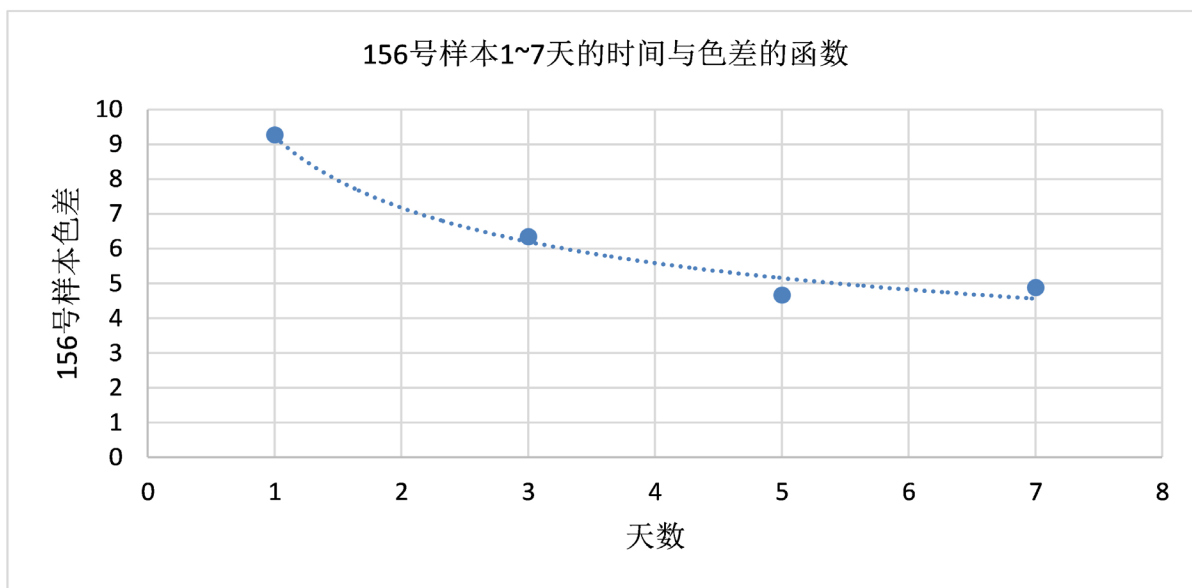


Figure 5. 1 - 7 days crystal violet component writing color difference with time

图 5. 1~7 天结晶紫成分字迹色差随时间的变化

图 5 所示函数为 $y = 9.2225x^{-0.361}$ ($R^2 = 0.950$)

其结果表明 1~7 天的函数能够极大程度拟合幂函数, 即

$$y = Ax^a, (A > 0)$$

图 6 所示函数为 $y = 1.6572 \ln(x) + 1.7634$ ($R^2 = 0.920$)

而 7~242 天的参数能较大程度拟合对数函数, 即

$$y = A \ln(x) + B, (A > 0)$$

其中, A, B 皆为函数的相关参数, y 为色差检测结果, x 为书写时间。

因此, 主要组成成分为结晶紫的样本的色差随时间的变化趋势的特点为, 在 1~7 天内, 由于结晶紫

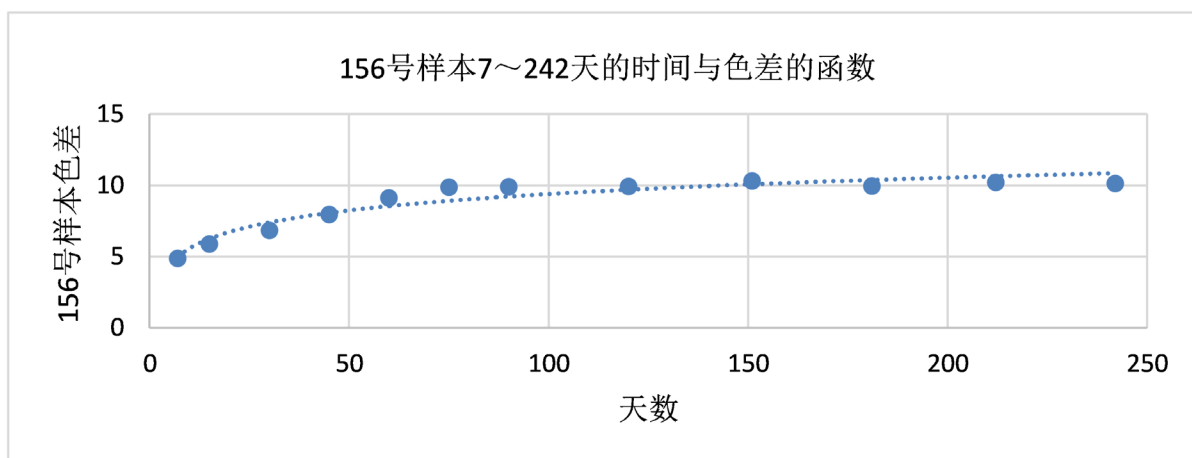


Figure 6. 7 - 242 days crystal violet component writing color difference with time

图 6. 7~242 天结晶紫成分字迹色差随时间的变化

染料逐步渗透到纸张内部,使得签字笔墨水的浓度会逐渐下降,随着时间推移结晶紫染料的降解速度渐渐趋于平缓,而在 7 天之后,结晶紫的溶剂挥发以及结晶水的流失,使得总体的色差平缓上升并逐步趋向一个平衡值,符合结晶紫本身的结构特性。

4.3.3. 主要成分为炭黑与结晶紫混合的黑色签字笔字迹色差随时间变化的规律

由表 3 中炭黑和结晶紫混合成分字迹的色差数据作图,利用 Excel 软件自带的功能分别对 1~7 天和 7~242 天的色差与时间为参数做出拟合曲线,见图 7、图 8。

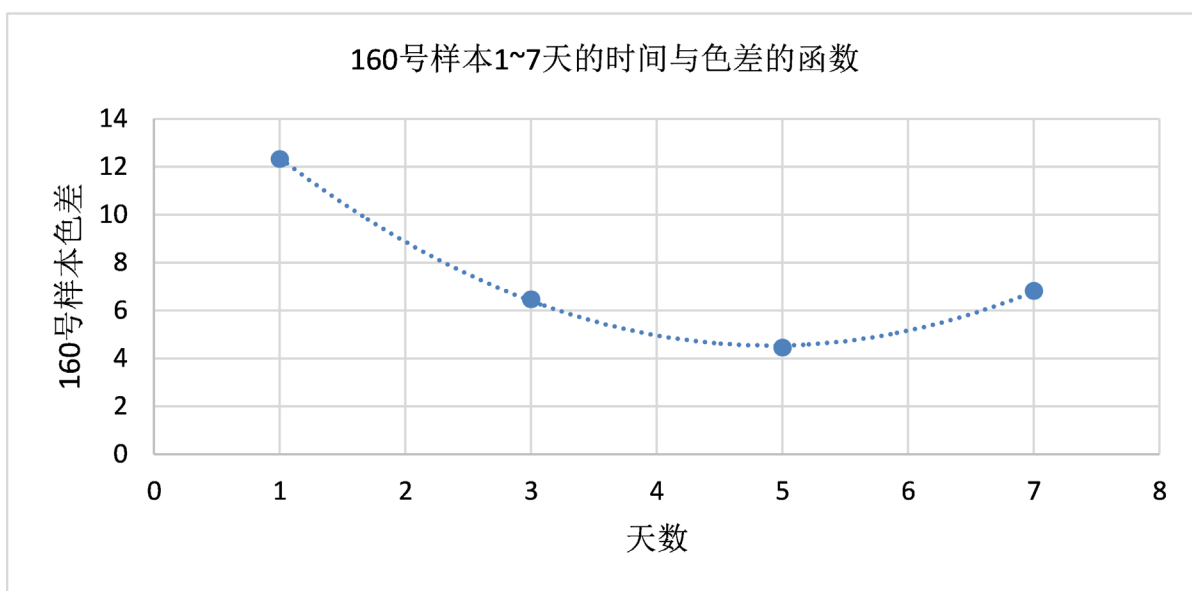


Figure 7. 1 - 7 days mixed composition writing color difference with time

图 17. 1~7 天混合成分字迹色差随时间的变化

图 7 所示函数为 $y = 0.5132x^2 - 5.033x + 16.883$ ($R^2 = 0.995$)

其结果 1~7 天的函数能够极大程度拟合二次函数,即

$$y = Ax^2 + Bx + C, (A > 0)$$

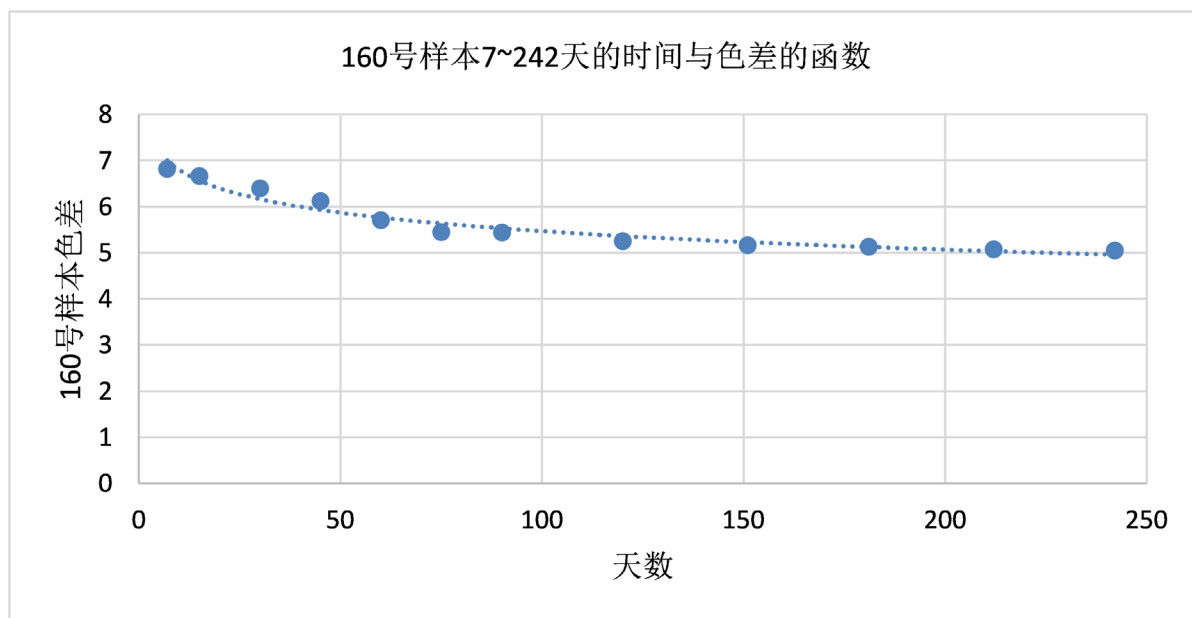


Figure 8. 7 - 242 days mixed composition writing color difference with time

图 8. 7~242 天混合成分字迹色差随时间的变化

图 8 所示函数为 $y = -0.577 \ln(x) + 8.1295$ ($R^2 = 0.955$)

而 7~242 天的参数能较大程度拟合对数函数, 即

$$y = A \ln(x) + B, (A < 0)$$

其中, A, B, C 皆为函数的相关参数, y 为色差检测结果, x 为书写时间。

因此, 主要成分中为炭黑和结晶紫混合的签字笔墨水的色差随时间的变化趋势特点较为接近炭黑墨水的参数, 推测是在进行显微分光实验操作的时候, 由于无法保证每次都取到同一个点, 而导致实验中所取的点中的位置结晶紫含量较高, 而有的点的位置炭黑的含量较高, 因此导致出现不易匹配的情况。

5. 实验结论

上述的实验表明市面上的黑色签字笔可以依据其墨水的主要组成成分分为三种: 炭黑、结晶紫以及炭黑和结晶紫混合, 且大部分主要是炭黑成分。由于主要成分相似的不同品牌签字笔在红外光谱图与显微分光吸收光谱图上特征相似, 可以应用于黑色字迹成分识别; 而主成分相同字迹的色差随书写时间的变化趋势有着相同的特点可以应用于书写时间的推断。在后期可以通过更多的数据模型, 并借此建立相应的数据库, 为测定三类黑色签字笔的书写时间提供依据。

基金项目

江苏省高等学校大学生创新训练项目(省级重点项目): 项目编号: 201710329008Z; 公安部软课题项目(2016LLYJJSST025); 江苏省教育厅自然科学重大项目(18KJA620001); 江苏警官学院科研创新团队(2018SJYTD03); 江苏省“十三五”一级学科省重点建设学科资助项目。

参考文献

- [1] 马妮, 朱蕴洁. 几种墨水材料的检验[J]. 江西公安专科学校学报, 2001(4): 64-66.
- [2] 王利华, 等. 蓝黑墨水字迹的 DSC 特征[J]. 中南民族大学学报, 2006, 12(25): 11-17.

-
- [3] 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.
- [4] 马非非, 王岩. 签字笔字迹中墨水溶剂残留量与书写时间的关系[J]. 湖北警官学院学报, 2014, 27(8): 174-175.
- [5] 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.
- [6] 徐媛媛, 王景翰. 墨水概述[J]. 广东公安科技, 2003(1): 24-27.
- [7] 罗雅琴, 蒋晓春. 用傅里叶变换红外光谱显微技术法鉴定纸张圆珠笔字迹及书写时间[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(6): 886-888.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjcet@hanspub.org