

文章编号:1004-5929(2016)03-0245-07

国产与进口黑色签字笔墨迹的拉曼光谱比较分析

连园园^{1,2,3*}, 梁鲁宁⁴

(1. 2011 司法文明协同创新中心, 北京 100088; 2. 中国政法大学教育部重点实验室, 北京 100088;
3. 法大法庭科学技术鉴定研究所, 北京 100192; 4. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038)

摘 要:近几年,文件检验类案件数量呈增长趋势,而在篡改文件和书写时间的检验过程中,经常涉及对黑色签字笔油墨的鉴定。为了为广大文件检验工作者在日常工作中遇到涉及黑色签字笔油墨的案件鉴定提供思路,也为普通老百姓在日常生活中使用黑色签字笔时提出注意事项。本研究采用拉曼光谱技术对常见的 62 支国产黑色签字笔和 42 支进口黑色签字笔进行比较分析。结果表明:采用 785 nm 的激发光和 532 nm 的激发光对 104 支黑色签字笔进行拉曼光谱检验,可以得到不同品牌型号黑色签字笔油墨的拉曼光谱图;根据特征拉曼峰的不同,62 支国产黑色签字笔被分为 3 类,42 支进口黑色签字笔被分为 10 类,每种黑色签字笔的特征谱峰出现位置的重复性好。大多数国产黑色签字笔油墨都含碳,很难得到良好的区分,而大多数进口黑色签字笔油墨为染料,较容易进行区分。

关键词:国产黑色签字笔;进口黑色签字笔;拉曼光谱;比较分析

中图分类号:D918.92 文献标志码:A doi:10.13883/j.issn1004-5929.201603009

Comparative Analysis on Black Gel Pen Made in China and Other Countries by Raman Spectroscopy

LIAN Yuan-yuan^{1,2,3*}, LIANG Lu-ning⁴

(1. 2011 Collaborative Innovation Center of Judicial Civilization, Beijing, 100088;
2. Key Laboratory of Evidence Science (China University of Political Science and Law), Ministry of Education, Beijing 100088, PR China; 3. Fada Institute of Forensic Medicine & Science, Beijing, 100192; 4. The Ministry of Public Security Material Evidence Identification Center, Beijing, 100038)

Abstract: In order to help the document examiners in their daily work on cases involving black gel pen inks, comparative analysis was done on 62 black gel pens made in China and 42 black gel pens made in other countries by using Raman spectroscopy technology. It shows that, all of the 104 black gel pens can get their own Raman spectra under 785 nm or 532 nm exciting light. According to different characteristics of Raman peaks, the 62 black gel pens made in China can be divided into three categories, 42 black gel pens made in other countries can be divided into ten categories. The inks of most black gel pens made in China are carbon, so it is hard to get good distinguish. While the inks of most black gel pens made in other countries are dye, and it is much easier to be distinguished.

Key words: black gel pen made in China; black gel pen made in other countries; Raman spectroscopy; comparative analysis

1 引言

近几年,文件检验类案件数量呈增长趋势,就

我所而言,2010-2014 五年间,共受理文件检验类案件达 1713 起。其中篡改文件检验 98 起,书写时间检验 97 起。而在篡改文件和书写时间的检验

收稿日期:2015-07-13; 修改稿日期:2015-11-20

基金项目:中国政法大学青年教师学术创新团队资助项目(1000-10814344)

作者简介:连园园,女,讲师,主要从事文件检验和微量物证检验方面的科研、教学及鉴定工作。E-mail:sophie028@foxmail.com

过程中,经常涉及对黑色签字笔油墨的鉴定,因此,对黑色签字笔油墨的研究是文件检验工作者的重点之一,而同时,也是难点之一。本文采用拉曼光谱技术对常见的国产黑色签字笔和进口黑色签字笔进行比较分析,以期为广大文件检验工作者的日常工作提出思路,也为普通老百姓在日常生活中使用黑色签字笔时提出注意事项。

2 实验部分

2.1 实验仪器及配置

实验中所用的拉曼光谱仪为 Renishaw 公司

生产的 inVia-Plus 显微共聚焦激光拉曼光谱仪。

2.2 实验用品

载玻片,双面胶,垫纸板,刀片,富乐牌 A4 复印纸,编号为 1-62 的国产黑色签字笔 62 支,编号为 A-Z 的进口黑色签字笔 42 支(详见表 1-2)。

研究中选用的 104 种黑色签字笔制笔厂商涉及北京、上海、广州、宁波、青岛、汕头、义乌、温州等国内城市和日本、韩国、德国等地区的知名厂家商品。

Table 1 Breakdown of black gel pens made in China

标号	品牌	型号	标号	品牌	型号
1	晨光	MG-6102	32	吉利发	GL-7777
2	晨光	0611	33	吉利发	35
3	晨光	GP-1115	34	吉利发(国)	36
4	晨光	VGP-1029	35	大富豪(吉利发)	GL-A8
5	晨光	GP-1008	36	吉利发	GL-456
6	晨光	GP-1212	37	橘林	Orange558
7	晨光	GP-1200	38	橘林	J505
8	晨光	GP-1208	39	携程	GP-800
9	晨光	GP-1530	40	携程	H-093
10	晨光	MF-2013	41	携程	A-300
11	晨光	FGP80204	42	宝克	PC-868
12	真彩	1368A	43	宝克	PC-1238
13	真彩	3031A	44	宝克	1298
14	白雪	R238	45	万年佳	1001
15	白雪	G-56	46	万年佳	GP-880
16	白雪	G-56	47	贝发	LAG200061B
17	爱好	8035	48	贝发	111200
18	爱好	AH-2000A	49	蒲公英	GP-161
19	爱好	8363	50	鳄鱼	100
20	爱好	856B	51	英雄	1100A
21	爱好	8891	52	骏发(知心)	JF-922
22	爱好	810mini	53	晨奇	GP-472
23	爱好	814mini	54	乐美	3238
24	爱好	821mini	55	天和天悦	THTY-1220
25	百通	BT-3026	56	斑马 ZEBRA	BE-100
26	百通	BT-3026	57	Dolphin	无
27	百通	K-49	58	五千年	W-278
28	百通	巨能 K-41	59	超时	CS-656
29	百通	K-32	60	优雅	GP-1200
30	百通	BT-409	61	黑钻石	GP-218B
31	吉利发	GL-155R	62	乐普升	G-3502

Table 2 Breakdown of black gel pens made in foreign countries

标号	品牌	型号	产地
A ₁	Dude-ohto	CB-10DD-SV	日本
A ₂	Dude-ohto	CB-10DD-BK	日本
B	ZEBRA(斑马)	RJF5-BK	日本
C ₁	Montblanc(万宝龙)	LeGrand Rollerball/M	德国

续表 2

标号	品牌	型号	产地
C ₂	Montblanc(万宝龙)	Rollerball Refill F	德国
C ₃	Montblanc(万宝龙)	Rollerball Refill M	德国
D ₁	Uni-ball(三菱)	UMR-1	日本
D ₂	Uni-ball(三菱)	UBR-95	日本
D ₃	Uni-ball(三菱)	UMR-90(08)	日本
D ₄	Uni-ball(三菱)	UMR-5	日本
D ₅	Uni-ball(三菱)	UBR-85	日本
E ₁	Schneider(施耐德)	Gelion39	德国
E ₂	Schneider(施耐德)	Express 735	德国
F	KACO(文采)	LUXO 雅致	德国
G ₁	STAEDTLER(施德楼)	308 05-9	德国
G ₂	STAEDTLER(施德楼)	334-9	德国
H	PARKER(派克)	Rollerball Refill F	法国
I	PREMEC(派锐美科)	FEATHER 羽纤系列	瑞士
J	KING CROWM(英国老 K)		英国
K	Picasso(毕加索)	RBR-001	法国
L	Pentel(派通)	LRN5	日本
M	MEDICI(梅第奇)	101	上海制,意大利授权
N	LISEUR(礼赞)	RP-901	上海制,法国授权
O	S. T. Dupont(都彭)	R. B.	法国
P	Lamy(凌美)	M63	德国
Q	MONTAGUT(梦特娇)		上海制,法国授权
R ₁	Duke(公爵)	银色短芯	上海制,德国授权
R ₂	Duke(公爵)	金色	上海制,德国授权
R ₃	Duke(公爵)	银色长芯	上海制,德国授权
T	STABILO(思笔乐)	1-046-02	德国
U	FABER-CASTELL(辉柏嘉)	ROLLERBALL-REFILL 14 87 12	德国
V ₁	MONTEVERDE(蒙特沃德)	CERAMIC GEL-FINE P42	美国
V ₂	MONTEVERDE(蒙特沃德)	迷你系列 81291	美国
W	Sheaffer(犀飞利)	97335	美国
X	Campo Marzio Design(凯博)	888M	德国
Y	WOKE(沃克)	GP-3011	广东树德
Z ₁	PILOT(百乐)	BLS-G2-5	日本
Z ₂	PILOT(百乐)	BLS-HC4	日本

2.3 实验步骤

2.3.1 样本制作

将干净平整的 A4 复印纸平放于垫纸板上,用 104 种书写笔分别在 A4 纸上依次书写各自的编号(用力均匀适当),实验室条件下放置 24 小时后,用刀片割取附有油墨的部分做为检验对象,并用双面胶固定于载玻片上待检。

注意:样本上的每一点应尽量保持平整,且实验过程中尽量不要用手触摸样本,特别是有墨迹的地方,以防因污染样本而影响检验效果。

2.3.2 实验条件

激发光波长:532 nm 和 785 nm;激光输出功率:0.05%~10%;扫描波数范围:100~2000;

激发时间:10 s;累积次数:3 次。

2.3.3 拉曼光谱的采集

将样本置于载物台上,调整载物台位置,使样品位于显微镜下,并使激光聚焦在样品表面上要测试的点上,依次在 5 倍、20 倍、50 倍物镜下调焦清晰,设置合适的测试参数,得到该点的拉曼谱图,同一编号的墨水取五个分析点。

按上述步骤对所有黑色签字笔油墨进行扫描,得到各自的拉曼谱图。

2.3.4 拉曼光谱的分析

根据每支黑色签字笔油墨上 5 个不同位置的拉曼谱图检验实验的稳定性和重复性;根据得到的光谱图分析每种物质的特征位移峰;根据不同物质的特征位移峰对黑色签字笔油墨进行分类。

3 结果与讨论

3.1 实验的稳定性和重复性

为了确定采用拉曼光谱法检验黑色签字笔油墨的科学性及测试结果的重复性,实验中选取了同一支笔书写笔道上的 5 个不同点进行测定,重点考察其拉曼信号的稳定性和拉曼光谱曲线的重复性,测试结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,在利用显微共焦拉曼光谱仪对黑色签字笔油墨成分进行分析的实验中,其方法的分析结果重现性好,同一支黑色签字笔油墨经多次测定,其拉曼特征峰出现的位置稳定,因此,用该方法对黑色签字笔进行成分分析,实验数据的可靠性较高。

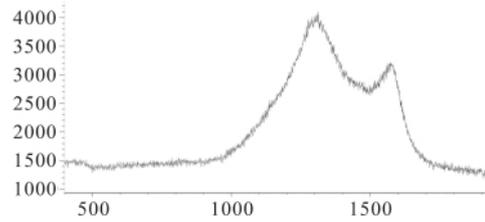


Fig. 1 Spectra of 5 different point on the same stroke

3.2 国产黑色签字笔油墨的分类

实验中搜集的 62 支国产黑色签字笔根据拉曼特征峰的不同被分为两类(如表 4 所示),各类的拉曼谱图如图 2 至图 3 所示。

Table 3 Classification table of black gel pens made in China

分类	所包含的黑色签字笔笔号	特征峰位置(cm^{-1})
第一类	1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、34、35、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62	1347、1608
第二类	33、36、37	1142、1294、1344、1408、1596

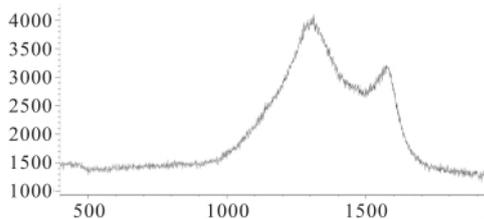


Fig. 2 Spectrum of 1st class of black gel pens made in China

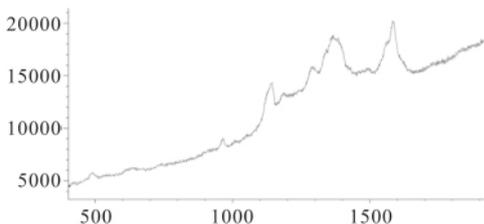


Fig. 3 Spectrum of the 2nd class of black gel pens made in China

从表 3 及图 2-3 可以看出:大多数国产黑色签字笔油墨都含碳,只有极少数品牌型号的国产黑色

签字笔油墨为染料,因此,采用拉曼光谱法很难将国产黑色签字笔油墨进行很细地分类,特别是对于含碳的黑色签字笔油墨,想要进行进一步的区分,还需借助其他方法。值得一提的是,第一类国产黑色签字笔中,有时其拉曼谱图中会出现位于 1087 cm^{-1} 处 CaCO_3 的拉曼特征峰,造成这种结果的原因可能是实验过程中选点时选到了纸张上的墨层较薄的点而使得油墨的拉曼谱图受到底层纸张的干扰。

3.3 进口黑色签字笔油墨的分类

实验中搜集的 42 支进口黑色签字笔根据拉曼特征峰的不同被分为十类(如表 4 所示),各类的拉曼谱图如图 4 至图 13 所示。

从表 4 及图 4-13 可以看出:大多数进口黑色签字笔油墨都为染料性油墨,只有极少数品牌型号的进口黑色签字笔油墨含碳,因此,采用拉曼光谱法可以容易地将进口黑色签字笔油墨进行分类。通过将图 3 与图 5-13 进行比较发现,国产黑色签字笔油墨中的染料与进口黑色签字笔油墨中的染料也不尽相同,这说明国内外黑色签字笔油墨的配方存在较大差异。

Table 4 Classification table of black gel pens made in Foreign countries

类别	所包含的黑色签字笔笔号	特征峰位置(cm^{-1})
第一类	B D1 D2 D3 D4 D5 Y	1367,1597
第二类	A1 A2 C2 C3	1111,1194,1215,1264,1344,1367,1411,1570,1599
第三类	C1 E1 H J K M N O P Q R1 R2 R3 U V2 W X	1209,1346,1390,1417,1477,1495,1583,1625
第四类	E2	1141,1178,1378,1442,1588,1620
第五类	G1	1343,1452,1530
第六类	G2	1502,1612
第七类	L	1026,1336,1394,1453,1503,1565,1597
第八类	Z2	1281,1359,1508,1531,1562,1597,1650
第九类	F I	1281,1342,1390,1429,1498,1585,1623
第十类	T V1 Z1	1127,1148,1188,1217,1286,1365,1406,1488,1570,1595

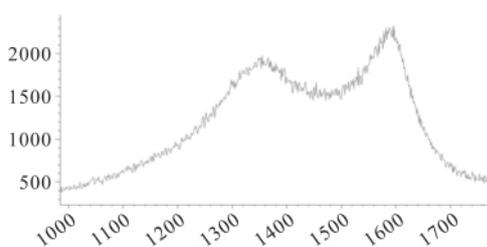


Fig. 4 Spectrum of 1st class of black gel pens made in Foreign countries

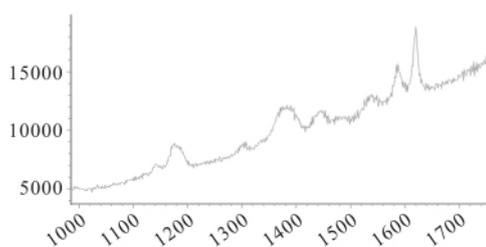


Fig. 7 Spectrum of 4th class of black gel pens made in Foreign countries

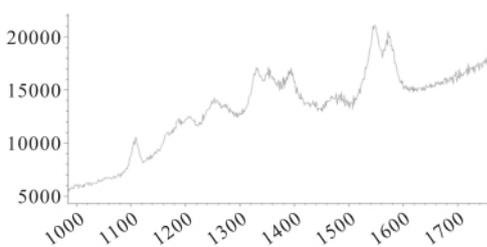


Fig. 5 Spectrum of 2nd class of black gel pens made in Foreign countries

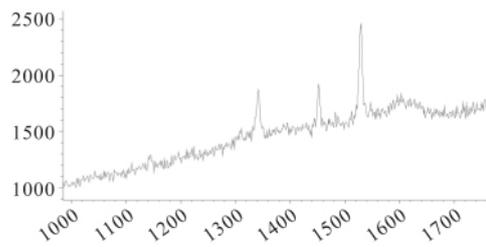


Fig. 8 Spectrum of 5th class of black gel pens made in foreign countries

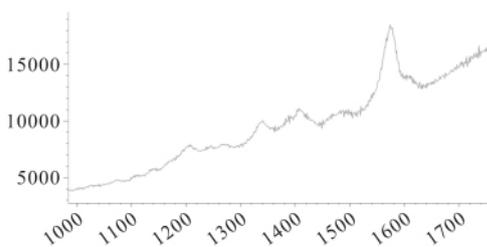


Fig. 6 Spectrum of 3rd class of black gel pens made in Foreign countries

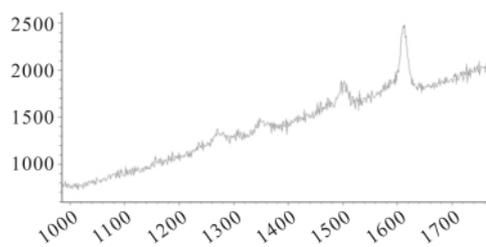


Fig. 9 Spectrum of 6th class of black gel pens made in foreign countries

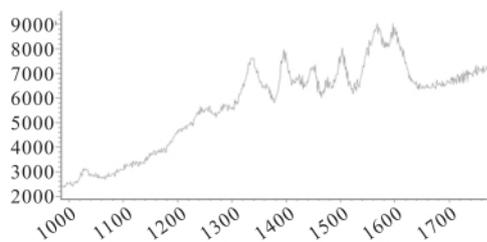


Fig. 10 Spectrum of 7th class of black gel pens made in foreign countries

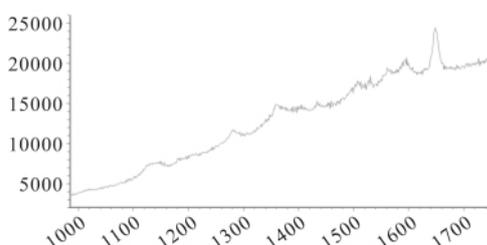


Fig. 11 Spectrum of 8th class of black gel pens made in foreign countries

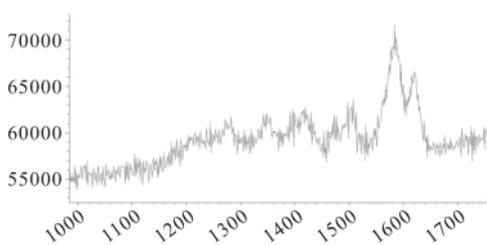


Fig. 12 Spectrum of 9th class of black gel pens made in foreign countries

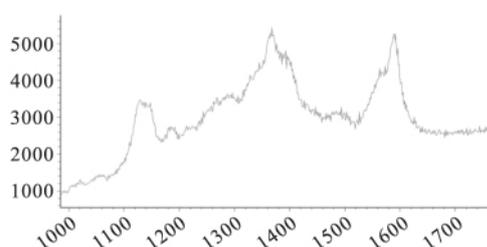


Fig. 13 Spectrum of 10th class of black gel pens made in foreign countries

3.4 黑色签字笔鉴定中的注意事项

对于文检工作者来说,涉及黑色签字笔油墨的篡改文件检验与书写时间检验的案件相对较难,而实践中由于黑色签字笔的应用广泛,涉及黑色签字笔鉴定的案件数量较多,因此,这就要求文件检验工作者在采用拉曼光谱检验黑色签字笔油

墨时注意:(1)如果检材和样本中的黑色签字笔油墨能检出差异,那么得出明确性鉴定结论相对比较容易;但如果未能检出差异,则通过其他方法进行进一步的检验,否则不能得出认定同一的结论;(2)变换不同的激发光源对检材和样本中的黑色签字笔油墨进行检验,有可能在这一激发光源下拉曼谱图没有差异,换一个激发波长拉曼谱图会出现差异;(3)由于不同黑色签字笔油墨的成分存在差异,对光的吸收也可能存在差异,而物证检验又要求对检材尽可能进行无损检验,因此在设置激光输出功率时应从较小的 0.05% 或以下开始设置,以免将检材油墨烧灼。

3.5 黑色签字笔使用中的注意事项

对于普通老百姓来说,黑色签字笔几乎已成为生活中最常见的书写工具。但是通过本文的数据,大家可以发现:大多数国产黑色签字笔油墨的主要成分都是碳,这就使得涉及这类黑色签字笔的鉴定很难得出明确性结论;而进口黑色签字笔的成分则主要是染料,其拉曼谱图非常丰富,而且由于染料种类或配比不同,因此,不同的进口黑色签字笔其拉曼谱图差异较明显,涉及该类黑色签字笔的鉴定较容易得出明确性结论。这就提示大家,在黑色签字笔的使用过程中要注意:(1)在经济条件允许的情况下,尽量购买并使用同一品牌型号的进口黑色签字笔,除斑马、三菱、沃克等个别品牌的黑色签字笔油墨含碳外,其余品牌基本都是染料墨水,这样,即使在案件中需要进行鉴定,也较容易得出明确性鉴定结论;(2)为了避免不被别有用心之人利用,建议不要随意在空白纸张上书写自己的名字,如果有人让你在空白纸张上签名,一定要尽量在靠近自己签名的地方书写该签名的用途(比如仅用于某合同的签订等)。

4 结论

采用 785 nm 的激发光和 532 nm 的激发光对 104 支黑色签字笔进行拉曼光谱检验,可以得到不同品牌型号黑色签字笔油墨的拉曼光谱图;根据特征拉曼峰的不同,62 支国产黑色签字笔被分为 3 类,42 支进口黑色签字笔被分为 10 类,每种黑色签字笔的特征谱峰出现位置的重复性好;大多数国产黑色签字笔油墨都含碳,很难得到良好的区分,而大多数进口黑色签字笔油墨为染料,较容易进行区分。这就使得在文件检验工作中,涉及进口黑色签字笔油墨的案件更容易得出明确性鉴

定结论,而涉及国产黑色签字笔油墨的案件则容易成为疑难复杂案件而无法得出鉴定结论。

参考文献

- [1] 连园园,梁鲁宁.拉曼光谱成像技术检验朱墨时序中书写笔种类对检验结果的影响研究[J].中国司法鉴定,2011(6):26-29. (Lian Yuanyuan, Liang Luning. Research on the impact of the ink type of pen on the examining result of the order of words and inkpad by Raman streamline spectroscopy[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2011(6):26-29.)
- [2] 谭红琳,张鹏翔,刘勇.显微拉曼光谱在碳素笔笔迹方面的研究[J].光谱学与光谱分析,1999(5):691-693. (Tan Honglin, Zhang Pengxiang, Liu Yong. Research on the black gel pens by Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1999(5):691-693.)
- [3] 徐彻,汤纯,杨延勇,濮玉梅.显微激光拉曼光谱法鉴别黑色圆珠笔油墨的初步研究[J].法医学杂志,2000(4):244-245. (Xu Che, Tang Chun, Yang Yanyong, *et al.* Research on the identification of black ballpoint inks by Raman spectroscopy [J]. Journal of Forensic Medicine, 2000(4):244-245.)
- [4] 林建成,李开开,黄建同.拉曼光谱技术检验黑色签字笔添改字迹研究[J].光散射学报,2014(1):68-72. (Lin Jiancheng, Li Kaikai, Huang Jiantong. The study of Raman spectroscopic technique on changed handwriting written by black signature pen[J]. The Journal of Light Scattering, 2014(1):68-72.)