

在司法鉴定中破解可擦除字迹的签字笔的方法

籍 康¹, 赵 杰², 金 鑫², 潘 溪², 王 昉¹

(1 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210046)

(2 南京师范大学法学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 利用共焦显微拉曼光谱及其他相关仪器, 是对可擦除的签字笔字迹是否被篡改进行司法鉴定的一种有效的方法。据此剖析可擦除的签字笔字迹被“擦除”的机理从而帮助我们区别真伪。目前它已成为防范在我们经济生活中的高科技犯罪的有力武器。

[关键词] 拉曼光谱, 可擦除的签字笔字迹, 红外光谱, 扫描电镜, 差热分析, 热重

[中图分类号] O657.37 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2012)03-0056-06

Method of Discerning Erasable Roller Pen Ink in Judicial Evidence

Ji Kang¹, Zhao Jie², Jin Xin², Pan Xi², Wang Fang¹

(1. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. School of Law, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: It is an effective method to use Confocal Micro-Raman spectroscopy and some other relative instruments to determine whether the erasable roller pen ink is misrepresented. It can analyse the mechanism of ink being erased and help us to distinguish the erased one from the original one. Now it already a useful weapon in our economic life to guard against high-tech crimes.

Key words: Raman spectra, erasable roller pen ink, FTIR spectra, SEM, DSC, TG

随经济的不断快速发展, 伪造和篡改文书的现象日益增多, 最近又出现了一种神奇的“签字笔”, 外形和日常见到的签字笔几乎相同, 此笔的顶端有白色的擦头, 其字迹书写在纸张上后, 可用擦头轻易擦除, 肉眼很难发现痕迹, 利用文检仪在不同波段光谱激发下也没有明显的荧光反应。这就对合同、票据、文件、借条的安全造成潜在的危害, 也为司法鉴定科学带来新的课题。本文的目的是利用现有大型仪器的检测数据和分析方法, 为此类案件的司法鉴定提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

可擦除字迹的签字笔型号为“FRIXION”, 产地为日本; 编号为4902505408045 LFBK-23EF-B。用该笔在干净的A4复印纸上写上字迹多份, 再用笔头将一部分制作的样本字迹擦掉, 用刀片切割一部分白色擦头做样品, 并抽取部分油墨, 再分别采用扫描电镜、差热、热重、拉曼光谱及红外光谱等仪器进行测试。

1.2 仪器测试

- 1、差示扫描量热仪: 美国 PERKIN-ELMER, Diamond DSC
- 2、热重分析仪: 美国 Pyris 1 TGA
- 3、红外光谱仪: 美国 NEXUS670 FT-IR
- 4、高分辨扫描电子显微镜: 日本电子公司 JSM-5610LV

收稿日期: 2012-02-24.

基金项目: 国家自然科学基金(20603018).

通讯联系人: 籍 康, 工程师, 研究方向: 光谱分析. E-mail: jikang@njnu.edu.cn

5、X-射线能谱仪: 美国 NORAN

6、激光拉曼光谱仪: 法国 Jobin Yvon 公司 LABRAM HR800 型(德国 PILOT 公司的 Sacher Laser Technik 固体红外激光器 激发波长 785 nm、KIMMON 公司的 He-Cd 紫外激光器 激发波长 325 nm)

实验采用差示扫描量热仪与热重分析仪分析样品的成分和指纹信息; 采用红外光谱仪与拉曼光谱仪分析样品的分子结构信息; 采用扫描电镜分析样品的微观形貌; 采用 X-射线能谱仪分析样品所含元素的成分组成.

2 结果与讨论

2.1 对可擦除字迹的签字笔白色擦头的研究

2.1.1 用扫描电镜观察白色擦头微观形态(见图 1)

经分析擦头未见内部孔洞, 可排除擦头吸附炭黑颗粒现象.

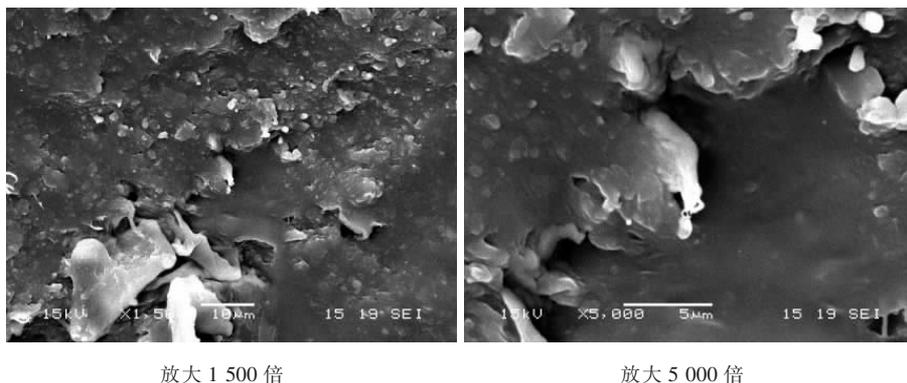


图 1 白色擦头放大 1 500 倍和 5 000 倍的 SEM 照片

Fig.1 The SEM picture of white eraser amplified 1 500 times and 5 000 times

2.1.2 白色擦头的红外光谱测试(见图 2)

由图 2 分析可知: 在 698 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子与 H 原子间面内弯曲振动引起, 在 1371 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子与 H 原子间弯曲振动引起, 在 1465 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子与 H 原子间剪切振动引起, 在 2849 cm^{-1} 、 2927 cm^{-1} 、 2963 cm^{-1} 处振动峰均由 C 原子与 H 原子间伸缩振动引起^[1]. 由此可推断白色擦头主要构成物质为高分子材料.

2.1.3 白色擦头的激光拉曼光谱(785 nm) 测试(见图 3)

由图 3 分析可见, 拉曼光谱在 809 cm^{-1} 、 841 cm^{-1} 、 971 cm^{-1} 、 1149 cm^{-1} 、 1166 cm^{-1} 、 1322 cm^{-1} 有几个振动峰. 809 cm^{-1} 与 841 cm^{-1} 处振动峰均由 C 原子与 H 原子间摇摆振动引起, 971 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子间非对称伸缩振动引起, 1149 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子间伸缩振动引起, 1166 cm^{-1} 处振动峰由 C 与 H 原子间摇摆振动引起, 1322 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子间伸缩振动引起^[2]. 说明该材料为普通高分子材料聚丙烯, 这与红外光谱的分析结果相一致. 由此可推断被擦除的字迹主要原因是字迹油墨本身的变化, 与擦头无关.

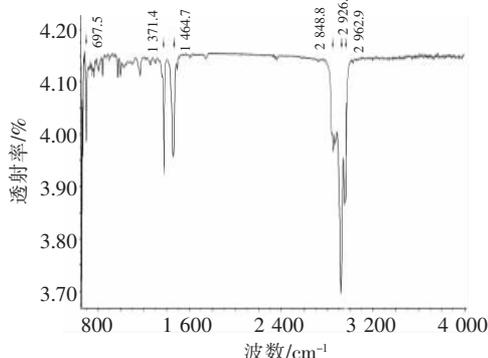


图 2 白色擦头的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectrum of white eraser

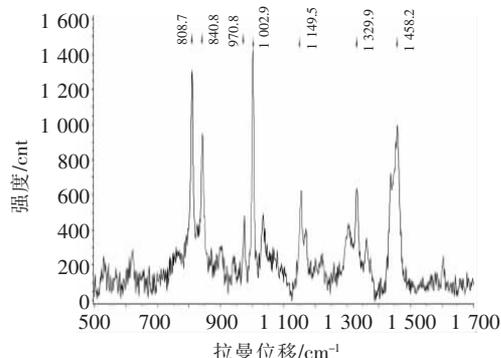


图 3 白色擦头的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of white eraser

2.2 对可擦除字迹的签字笔黑色字迹的研究

2.2.1 用扫描电镜对可擦除字迹与擦除后的字迹及普通签字笔字迹 500 倍和 1 500 倍的照片(见图 4、图 5、图 6)。

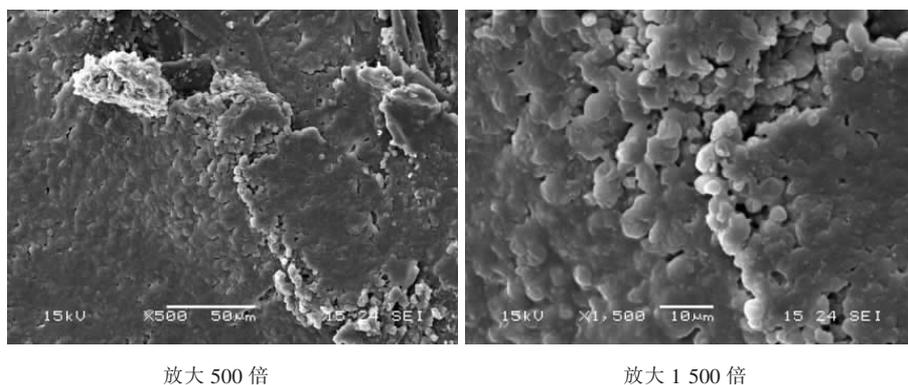


图 4 可擦除签字笔字迹的 SEM 照片

Fig.4 The SEM picture of the erasable roller pen ink

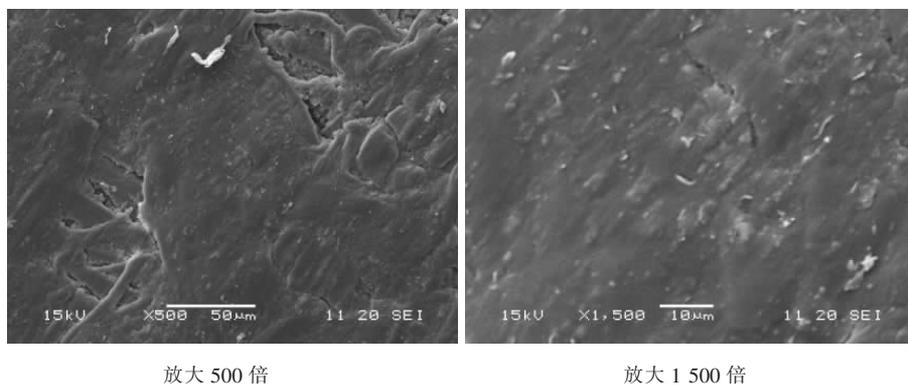


图 5 可擦除签字笔字迹擦除以后的 SEM 照片

Fig.5 The SEM picture of the erased ink of the erasable roller pen

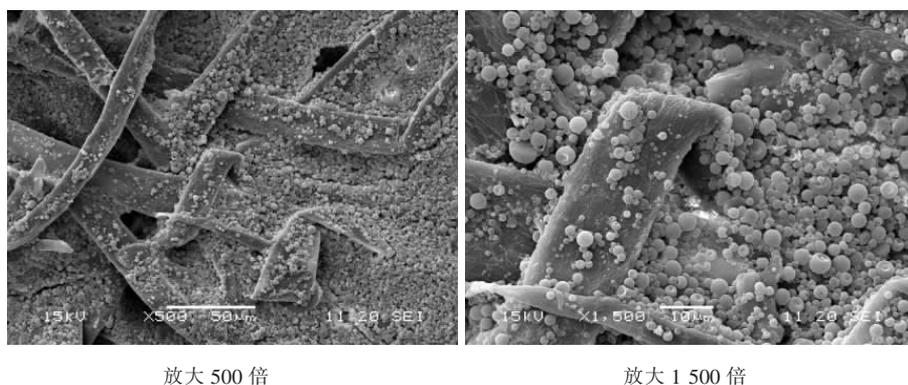


图 6 普通签字笔字迹的 SEM 照片

Fig.6 The SEM picture of the commonly-used roller pen

由上述 SEM 谱图可知:可擦除签字笔字迹和普通签字笔字迹中都可见致密的碳颗粒,而可擦除签字笔字迹擦除以后出现结膜现象,大部分碳黑颗粒被遮挡住,因而这是表面上看字迹已被完全擦除的原因。

2.2.2 可擦除签字笔字迹的 EDS 谱图(见图 7)

由 EDS 能谱图分析(见图 7)可知,可擦除签字笔字迹除 C 以外,还有 O 元素存在^[3]。结合红外光谱结论,推断含有机聚合物,而其中 Si、Ca 元素为纸张中所含物质,Cl 元素为纸张漂白时残留,Pt 为镀膜时所附加。

2.2.3 可擦除签字笔字迹热重分析和差热分析

2.2.3.1 可擦除签字笔油墨的 TG 分析

把约 5 mg 试样放入坩埚中, 在 N_2 气氛下, 以 $5^\circ C/min$ 速率从室温扫描至 $700^\circ C$, 所得 TGA 曲线(见图 8) 过程中有 2 个明显失重台阶, 第一次失重从 $20^\circ C$ 至 $50^\circ C$, 重量从 98.82% 下降到 33.35%, 失重量为 65.47% 推断为试样中有机溶剂、低沸点物质的挥发与分解; 第二次失重从 $50^\circ C$ 至 $250^\circ C$, 重量下降到 12.5%, 失重量为 20.85%, 试样在这温度区间发生分解反应, C-H 键、C-O 键断裂^[4]; 接着又继续第三次失重, 试样进一步分解, 到 $350^\circ C$, 失重量为 7.5%, 温度继续升高至 $700^\circ C$, 残留量约为 1%, 为灰分残留. 由 TGA 的分析表明, 此试样为有机物, 与红外光谱的分析一致.

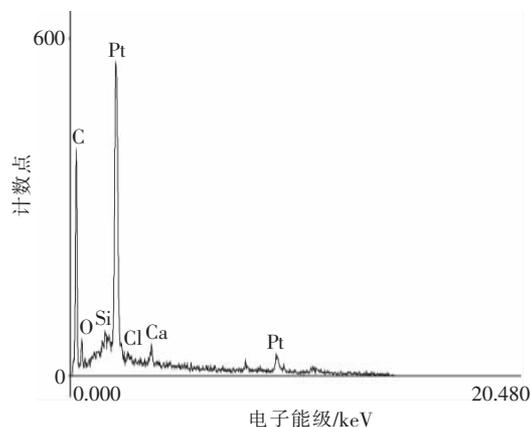


图 7 可擦除签字笔字迹的 EDS 谱图

Fig.7 The EDS of the erasable roller pen ink

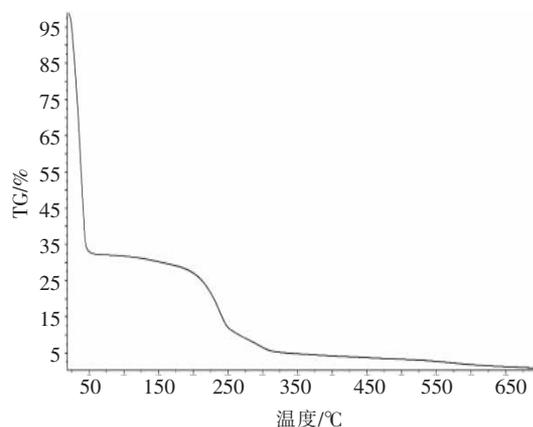


图 8 可擦除签字笔油墨的 TG 谱图

Fig.8 The TG curves of the erasable roller pen ink

2.2.3.2 可擦除签字笔油墨的 DSC 分析

把试样密合在铝皿中, 在氮气气氛下, 以 $10^\circ C/min$ 速率从室温扫描至 $100^\circ C$, 所得 DSC 曲线(见图 9). 从约 $30^\circ C$ 开始, 曲线开始偏离基线, 至 $60^\circ C$ 之间出现了一个明显的吸热反应峰, 峰温度为 $57.0^\circ C$, 并且此峰的前沿不平滑, 包含有峰. 笔者认为: 如果在擦除字迹的过程中, 摩擦产生的温度接近或高于 $30^\circ C$, 则产生的热会使得油墨中的化学物质的性质发生变化, 化学结构被改变. 所以, 推断当擦头擦除可擦除签字笔字迹时, 实际上是为油墨添加成分出现表面结膜现象, 覆盖于碳颗粒上, 于是黑色字迹便“消失”了. 这与电镜实验分析结果相一致.

2.2.3.3 对油墨采取降温、升温再降温的 DSC 分析

以 $10^\circ C/min$ 速率对油墨采取从室温降至 $-60^\circ C$ (a 曲线); 再升温至 $75^\circ C$ (b 曲线); 然后再降温至 $-60^\circ C$ (c 曲线) 的循环 DSC 实验(见图 10).

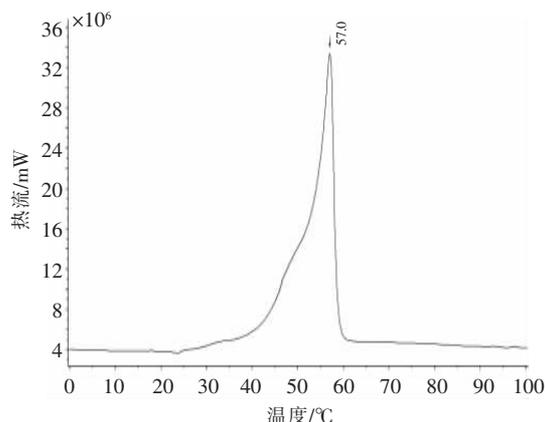


图 9 可擦除签字笔油墨的 DSC 谱图

Fig.9 The DSC curve of the erasable roller pen ink

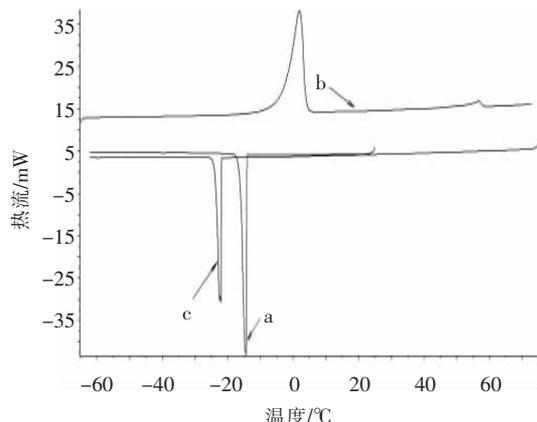


图 10 对油墨采取降温、升温再降温的 DSC 谱图

Fig.10 DSC spectra of cooling-heating-recooling to ink

第一次降温, 油墨试样在 $-14.44^\circ C$ 温度附近出现放热峰(见 a 曲线), 油墨试样发生结晶反应; 然后

升温,油墨试样在 1.92℃ 和 57.0℃ 位置分别出现吸热峰(见 b 曲线),油墨试样发生熔融和相变;当再次降温时,油墨试样的结晶反应温度左移到 -22.05℃ 温度附近出现放热峰(见 c 曲线).两次降温结晶温度相差 7.61℃.说明油墨试样在经历一个热历史后,结构与性质发生了一些变化.

2.2.4 可擦除签字笔字迹红外光谱分析(见图 11)

由图 11 分析可知:在 729 cm^{-1} 、834 cm^{-1} 处振动峰为苯环取代峰,在 1022 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子 - O 原子 - C 原子对称伸缩振动引起,在 1169 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子 - O 原子 - C 原子反对称伸缩振动引起,在 1515 cm^{-1} 、1730 cm^{-1} 处振动峰由 C 原子与 O 原子伸缩振动引起,在 3328 cm^{-1} 处振动峰由 O 原子与 H 原子间伸缩振动引起^[5,6].由此可推断该油墨填充物为酯类物质和以苯乙醇单体为主的高聚物.

2.2.5 可擦除签字笔字迹的激光拉曼光谱(325 nm)测试(见图 12)

由(图 12)可知,可擦除字迹和擦除后的痕迹的拉曼光谱均出现 2 个较强的特征峰,表征石墨结构的拉曼特征峰的位置在 1606 cm^{-1} 处,而在无定形碳的拉曼谱图上新出现一个较低波数的谱峰,其位置大约在 1370 cm^{-1} 附近的 A_{1g} 对称振动^[7-13],说明可擦除字迹和擦除后肉眼无法分辨的痕迹均为碳的拉曼特征.在司法鉴定过程中,如果遇到这样的字迹形成的有争议的文书,可以采用拉曼光谱方法,对疑似被消去的字迹做拉曼光谱,来判断纸张上的碳黑残留.有自动平台拉曼光谱仪可以利用 MAPPING 采谱方式来还原原先字迹.

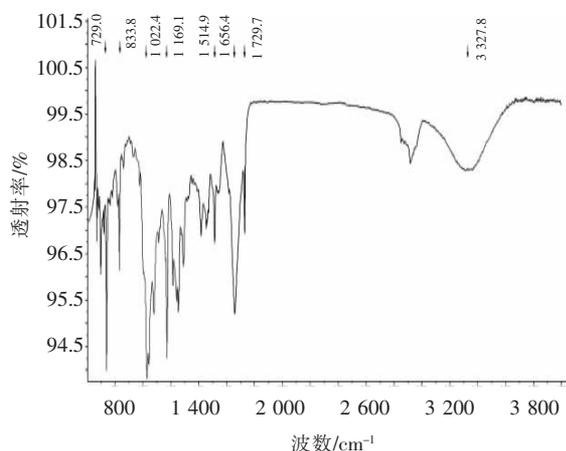


图 11 可擦除签字笔字迹的红外光谱图

Fig.11 FTIR spectra of the erasable roller pen ink

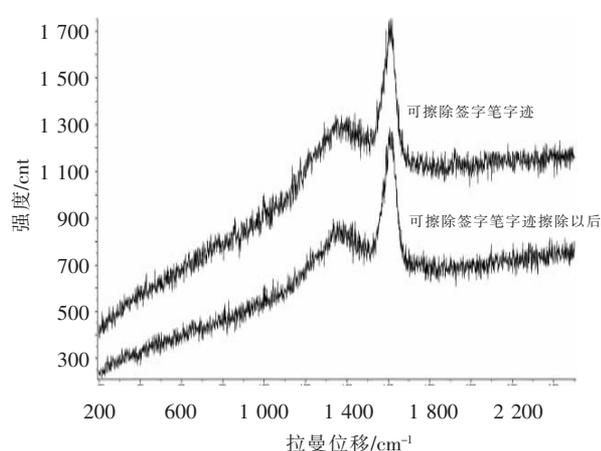


图 12 可擦除签字笔字迹及字迹擦除后的拉曼光谱图

Fig.12 Raman spectra of the erased ink of the erasable roller pen

在那些疑似被擦除字迹的鉴定材料中,疑似擦除痕迹也是当事人争议的最大焦点,该痕迹可能只有较小的区域,有损检测后证据便无法复原,而共焦显微拉曼光谱技术的最大特点是可以测定微量样品,哪怕是极小的标点符号也能精确检测,且不破坏样品,做到完全意义上的无损,保证证据的完整性和可重复性.

3 结语

可擦除的签字笔是由特殊的油墨制作而成,油墨的主要成分为碳黑,但在油墨中添加了酯类和以苯乙醇单体为主的高聚物,在擦除的过程中产生热,该物质在 60℃ 左右产生相变,化学结构产生变化,在字迹表面结上白色的膜,黑色字迹便“消失”了,但“消失”的字迹处经拉曼检测,碳黑依然存在,仅是肉眼无法观察,应用共焦显微拉曼光谱技术,能无损地检测出擦除前后字迹的拉曼光谱而进一步确认字迹是否被修改、添加.

[参考文献]

- [1] 董鹏,饶之帆,杨晓云,等.几种塑料的拉曼光谱检测[J].塑料工业,2011,39(6):67-70.
- [2] 村上昌孝.应用拉曼光谱法解析聚酯的高次结构[J].国外化纤技术,2011,40(7):45-47.
- [3] 莫祥银,王克宇,俞琛捷,等.扫描电子显微镜-X射线能谱仪在司法鉴定中的应用研究[J].南京师大学报:自然科学版,2009,32(3):51-55.

- [4] 王昉,李钢,周林,等. 米力农的差示扫描量热分析与热重分析[J]. 药学与临床研究, 2008, 16(1): 8-10.
- [5] 陈和生,邵景昌. 聚丙烯酰胺的红外光谱分析[J]. 分析仪器, 2011(3): 36-40.
- [6] 贾润萍,黄茂松,张英强. 高聚物修饰 CNTs 改性含氟聚氨酯的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7): 45-46.
- [7] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering, 2002, R37: 129-281.
- [8] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A. Raman spectra of graphite edge planes[J]. Carbon, 1988, 26: 565-571.
- [9] 籍康,赵杰,高蓉,等. 共焦显微拉曼在司法鉴定中甄别印章的应用[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(3): 56-60.
- [10] 籍康,赵杰. 共焦显微拉曼光谱对签字笔字迹形成时间的研究[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2010, 33(4): 68-71.
- [11] 林海波,徐晓轩,王斌,等. 共焦显微拉曼光谱深度剖析法在笔迹鉴定中的作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 51-53.
- [12] 常建平,薛理辉. 碳素墨迹中石墨粒度的 Raman 光谱研究[J]. 武汉工业大学学报, 2000, 22(4): 25-27.
- [13] 丁佩,梁二军. 碳纳米管拉曼光谱研究新进展[J]. 光散射学报, 2001, 13(3): 167-178.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 55 页)

(2) 选择以甲苯为稀释剂、YF1 为络合剂的萃取体系,对氯化亚铁酸性废水进行锌的萃取分离,其最佳萃取条件为络合剂浓度为 0.5 mol/L, O/W 比为 0.4:1, 处理后的水相中锌元素含量低于 10×10^{-6} , 其去除率高于 99%; 通过 NaOH 溶液的反萃,再生络合萃取剂可进行循环使用.

(3) 选择浓度为 0.5 mol/L YF2 对铅离子进行分离去除,处理后废水中铅元素含量低于 10×10^{-6} .

[参考文献]

- [1] 李宗伟,刁国旺,何成达. 钢丝绳企业污水资源回收回收型处理的方法: 中国 200810243490.2 [P]. 2009-06-17.
- [2] Alvarez M T, Crespo C, Mattiasson B. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids[J]. Chemosphere, 2007, 66: 1677-1683.
- [3] Carrera J A, Muñoz E, Bringas E. Influence of operation variables on the recovery of zinc from spent pickling effluents using the emulsion pertraction technology[J]. Desalination, 2009, 245: 675-679.
- [4] Zhang Q R, Pan B C, Zhang W M. Selective removal of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) ions from waters by an inorganic exchanger $Zr(HPO_3)_2$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 824-828.
- [5] Gökhan Ekrem Üstün. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172: 833-838.
- [6] 黄健. 酸洗废水再生方法: 中国 200810093213. [P]. 2008-11-19.
- [7] 邱滔,范正明. 盐酸酸洗钢板废液的处理方法: 中国 01108273.9 [P]. 2001-11-14.
- [8] 张瑾,戴猷元. 络合萃取的“摆动效应”及应用[J]. 现代化工, 1999, 19(3): 8-10.
- [9] 张瑾,戴猷元. 络合萃取技术及其应用[J]. 现代化工, 2002, 2: 19-22.
- [10] 黄海啸. 钢丝绳酸洗磷化废水处理工艺改进[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(6): 65-66.
- [11] 马小军. 冶炼厂酸性生产废水处理方法对比研究与工艺[J]. 中国科技信息, 2011, 10: 31.

[责任编辑: 顾晓天]