

## 基于拉曼光谱鉴定黑色签字笔笔迹的种类与书写时间

万敬伟<sup>1,2</sup>, 崔胜峰<sup>1,2</sup>, 陈 蕾<sup>3</sup>, 马学兵<sup>4</sup>

1. 铁道警察学院刑事科学技术系, 理化物证检验研究中心, 河南 郑州 450053
2. 郑州大学公共安全研究院, 环境与生态安全技术研究所, 河南 郑州 450001
3. 河南医学高等专科学校药学系, 河南 郑州 451191
4. 西南大学化学化工学院, 重庆应用化学重点实验室, 重庆 400715

**摘 要** 黑色签字笔字迹种类与书写时间的鉴定一直是国内外法庭科学研究领域的热点问题。基于拉曼光谱法的分辨率高、稳定性好、效率高以及无损检测等优点, 对收集的 16 种品牌或牌号的黑色签字笔字迹样本进行测试。完成同一品牌或牌号同一时间在不同存储条件(暗室和光照)与不同纸张本底(复印纸和笔记本)字迹样本的制备。将样本字迹剪裁, 双面胶固定在载玻片上, 放入储存箱内避光保存, 间隔一段时间对样品进行测试, 测试工作共持续 1 年, 形成图谱数据库。在考察实验条件如测量点、激光功率及共焦类型等因素影响的基础上, 筛选出最佳条件。在此条件基础上, 检测黑色签字笔在不同书写时间、储存环境、纸张本底等条件下的字迹样本。实验结果表明: (1) 存储条件(暗室和光照)、纸张本底(复印纸和笔记本)等不同条件下, 同种黑色签字笔字迹的拉曼位移相同, 重复性好, 受水和纸张等本底的干扰较小。(2) 根据拉曼位移的差异可将 16 种黑色签字笔分成 5 类。(3) 以 2# 样本为例,  $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$  处拉曼光谱特征峰, 归属为酯类化合物的 C—O 伸缩振动  $\nu(\text{CO})$ 。酯类化合物的含量随着时间延长而不断减少, 因此随着书写时间越久远, 特征峰的相对强度越大(8→1)。通过拟合后计算出相对面积数值  $I$ , 样本书写时间越早,  $I$  值越大, 反之  $I$  值越小。研究结果可用于快速、准确、无损判定黑色签字笔字迹的种类和推断其相对书写时间。

**关键词** 黑色签字笔; 书写时间; 拉曼光谱; 种类; 无损检测

**中图分类号:** O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1156-06

## 引 言

文件鉴定一直是国内外法庭科学研究领域的热点问题之一<sup>[1-2]</sup>, 1904 年, 法庭科学家们就开始对钢笔墨水字迹进行研究。1937 年圆珠笔被发明后, 有关油墨字迹的种类及书写时间的研究迅速成为热点<sup>[3-4]</sup>。近些年来, 随着相关研究领域的发展和人们书写习惯的改变, 钢笔与圆珠笔所占市场日渐萎缩, 在日常工作生活中新型签字笔的使用占据主导地位。依据墨水成分不同, 签字笔可分为水性笔、油性笔、介于水性和油性之间的“中性笔”, 其中黑色的中性签字笔是目前国内外最流行的一种书写工具。随着经济犯罪和民事纠纷案件的日益增多, 作案人或当事人常于事后, 通过对票据、合同、文件等文书进行伪造、添加、篡改来达到犯罪目的。同时, 黑色签字笔墨水成分复杂, 受到各种因素的影响易发

生变化, 检验鉴定困难且至今没有统一标准的检测方法。因此, 对黑色签字笔字迹种类与书写时间进行快速准确鉴定的标准方法与程序, 成为司法机关对此类案件裁决的关键依据。

经过一个世纪的努力, 法庭科学工作者对钢笔和圆珠笔字迹进行了大量的研究, 建立了一些关于钢笔和圆珠笔字迹种类与相对书写时间的鉴定方法<sup>[5-6]</sup>。然而, 对于黑色签字笔, 其墨水成分组成复杂、品种繁多, 易受到光照、湿度、温度和氧气等多种外界因素的影响, 会发生挥发、氧化、分解、交联等一系列物理化学变化, 也易受笔力、纸张衬底等因素的影响, 同时黑色签字笔的配方涉及商业秘密, 因此黑色签字笔字迹种类和书写时间的标准化鉴定一直是制约文件检验技术发展的瓶颈。国内外法庭科学家利用薄层色谱法(TLC)、气相色谱法(GC)、高效液相法(HPLC)、质谱法(MS)、毛细管电泳法等手段<sup>[7-10]</sup>对不同品牌或牌号的签字笔

收稿日期: 2019-03-08, 修订日期: 2019-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(201805208), 河南省科技计划项目(科技攻关)(172102210112, 172102310603), 河南省高等学校重点科研资助项目(16A150041)资助

作者简介: 万敬伟, 1987 年生, 铁道警察学院刑事科学技术系副教授 e-mail: wanjingwei@rpc.edu.cn

进行鉴定,取得较满意结果,但存在检材用量大,损坏检材、程序复杂的缺点。以共焦显微拉曼光谱仪为代表光谱分析法<sup>[11-15]</sup>,以其无损、快速、便捷、高灵敏度的优点,在物质鉴定分析等领域发挥着举足轻重的作用,但利用其同时对文件笔迹种类与书写时间鉴定未见报道。

结合前期研究工作,采用共焦显微拉曼光谱对 16 种不同品牌或牌号的黑色签字笔字迹样本进行无损鉴定,建立快速简易的种类鉴定方法,并取得了有价值的光谱信息。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

DXR 共焦显微拉曼光谱仪(Thermo Scientific, 美国, 激发波长 780 nm, 近红外增强 CCD 探测器, 最大激发功率: 150 mW, 光学分辨率:  $2\text{ cm}^{-1}$ , 测量光谱范围:  $80\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ , OMNIC 9.0 软件)。16 种不同品牌或牌号的黑色签字笔(表 1): 三菱 UM-100、百乐 PILOTG-1、派通 Pentel KL、乐玛 K121、万帮 K-36-2、多咪尼 DP-007A、爱好 8923、金万年 G-109、得力 NO. 33234、得力 S63NO. 33286、晨光 K-35、晨光 AGPA4801、晨光 VGP-301、英雄 0233A、毕加索 RBR-001、派克 PARKEA 0.5F, 依次编号为 1<sup>#</sup>—16<sup>#</sup>。

表 1 不同品牌的黑色签字笔

Table 1 Different brands of Black Signature Pens

编号	品牌及型号	编号	品牌及型号
1 <sup>#</sup>	UNI UM-100 (Japan)	9 <sup>#</sup>	deli NO. 33234 (China)
2 <sup>#</sup>	PILOTG-1 (Japan)	10 <sup>#</sup>	deli S63NO. 33286 (China)
3 <sup>#</sup>	Pentel KL (Japan)	11 <sup>#</sup>	M&G K-35 (China)
4 <sup>#</sup>	Lema K121 (China)	12 <sup>#</sup>	M&G AGPA4801 (China)
5 <sup>#</sup>	W. B K-36-2 (China)	13 <sup>#</sup>	M&G VGP-301 (China)
6 <sup>#</sup>	dominic DP-007A (China)	14 <sup>#</sup>	HERO 0233A (China)
7 <sup>#</sup>	AIHAO 8923 (China)	15 <sup>#</sup>	pimio RBR-001 (China)
8 <sup>#</sup>	Genvana G-109 (China)	16 <sup>#</sup>	PARKEA 0.5F (USA)

### 1.2 样本制备

(1)不同品牌或牌号的黑色签字笔字迹样本制备

将不同品牌或牌号的黑色签字笔在同一时间书写相同字迹,放置在储存箱中避光保存,间隔时间依次为: 0, 0.5, 2, 9, 33, 66, 90 和 140 d 等共 8 组,以备测试。

(2)不同存储条件、纸张本底等条件下的黑色签字笔字迹样本制备

①将同一品牌或牌号的黑色签字笔在同一时间书写相同的字迹,分别保存在常温暗室与日光照射下,由于自然光照随一年四季的变化,每天的光照时间与强度不同,为了保证实验条件的一致性和连续性,在实验室放置两个暗箱,其中一个为暗室组,另外一个为光照组。在光照组中暗室内放置一台白炽台灯,功率 15 W,每天光照 10 h,从早上 8:00 到 18:00 之间开启白炽灯,其他时间关闭。间隔时间 380 d,以备测试(表 2)。

②同一品牌或牌号的黑色签字笔在同一时间书写相同的字迹,书写材质分别为复印纸和金翔笔记本,间隔时间 380

d, 常温暗室保存,以备测试。

表 2 不同条件下的黑色签字笔字迹样本

Table 2 Handwriting samples of Black Signature Pen under different conditions

编号	存储条件	书写时间	存储时间/d
1	Room Temperature in Dark	2016-4-22-21:00	380
2	Lighting Exposure	2016-4-22-21:00	380

### 1.3 方法

由于拉曼光谱散射光强弱和噪声干扰等原因,往往无法获得满意的图谱。如何获取清晰的拉曼光谱图谱是实验方法的关键,测量点、激光功率及共焦类型等因素均对拉曼光谱的结果有影响。因此,在相同波长条件下,选择合适的测量点、激光功率和共焦类型是实验的关键。

(1)测量点的选择。合适的测量点是鉴定数据稳定可靠的前提。在制作签字笔字迹样本中,由于受纸张衬底表面的凹凸不平和书写力道轻重不一的影响,在显微镜观察下,纸张上书写字迹粗细不一,线条中遍布空白点或驻墨点。选择此类测量点将会造成背景的干扰和拉曼信号的波动。因此,测量点附近的字迹密度和形态要均匀一致,避免光斑照射在空白处或过浓处。

(2)激光输出功率的选择。拉曼信号强度与激光输出功率成正比,功率越强、拉曼信号越强、分辨率越高,反之亦然。但是,熔沸点较低的样品易被高强度的激光束灼烧。因此,在实验过程中应根据样品的理化特性选择合适的功率。本实验根据纸张和字迹样本的特性,经过实验条件筛选,选择 30 mW 激光功率较为合适。

设置如下参数:曝光时间:1 s;曝光次数:20 次;pin-hole(50 nm);波长:780 nm;50 倍物镜聚焦,以 2<sup>#</sup> 黑色签字笔在复印纸上书写样本为例,依次改变激光功率为 30, 40, 50 和 60 mW,经过多次实验,得到拉曼光谱图。在  $\mu\text{-View}$  窗口下观察,如图 1 所示,当激光功率为 40, 50 和 60 mW 时,字迹样本被激光束不同程度的灼烧,从 40~60 mW 的过程中,激光功率越大,黑色签字笔字迹样本被灼烧的越来越严重,颜色逐渐变黄。当激光功率为 30 mW 时,基本没有灼烧现象。若激光功率继续降低,将影响拉曼光谱的分辨率。因此,在其他条件不变情况下,为了不破坏检材,兼顾分辨率,激光功率设定为 30 mW 为最佳。

(3)共焦类型的选择。共焦类型是拉曼光谱提高分辨率的保证。共焦的两种类型:真共焦(针孔)和虚拟共焦或膜共焦(狭缝)。真共焦的优点在于样品的精确定位和提高信噪比,分辨率较高,虚拟共焦或膜共焦的优点是通光量大,对于拉曼信号较弱的样品适用。在其他条件相同情况下,改变共焦类型与大小依次为共焦针孔(25 和 50 nm)、共焦狭缝(25 和 50 nm)。经过多次实验,得到如下拉曼光谱图(图 2),当共焦类型为狭缝(25 和 50 nm)时,拉曼光谱图基本看不到明显的特征峰,当共焦类型为针孔(25 nm)、针孔(50 nm)时,拉曼光谱图在  $1\ 586$  和  $1\ 140\text{ cm}^{-1}$  位置出现两个明显的

特征峰,但共焦类型为针孔(25 nm)时,特征峰相对较弱。因此,在其他条件不变情况下,共焦针孔 50 nm 最佳。

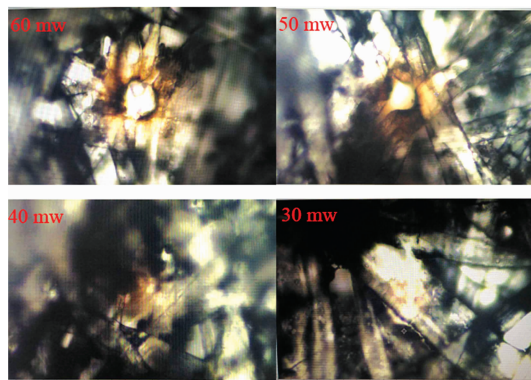


图 1 不同激光功率下字迹样本的  $\mu$ -view 图  
Fig. 1  $\mu$ -view graphs of handwriting samples under different laser powers

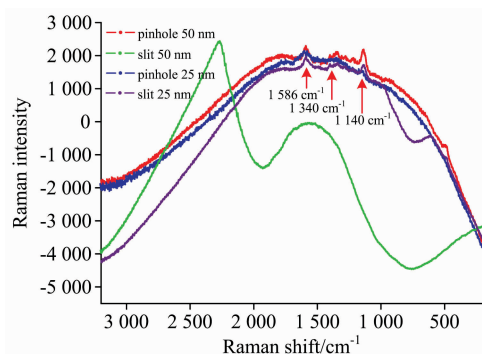


图 2 不同共焦类型下 2# 样本的拉曼光谱图  
Fig. 2 Raman spectra of 2# samples with different confocal types

综上所述,筛选出最佳条件,曝光时间:1 s;曝光次数:20 次;共焦针孔 50 nm;波长:780 nm;50 倍物镜聚焦;激光输出功率:30 mW。用 16 种不同品牌的黑色签字笔在干净纸张上书写相同的字迹。将样本字迹剪裁,并用双面胶固定在载玻片上。把样品放置在室温阴凉处待测,此后,样本放入储存箱内避光保存,间隔一段时间对样品进行测试,测试工作共持续 1 年,形成图谱数据库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同存储环境、纸张本底等条件下的黑色签字笔字迹分析

在最佳条件下,对同一品牌或牌号的黑色签字笔样本进行测试,样本分别是(1)书写时间为 380 d,两种不同保存条件(常温暗室与日光照射)样品;(2)书写时间为 380 d,两种不同书写本底(复印纸和金翔笔记本)样品。以 2# 黑色签字笔样本为例,在 1 586, 1 340, 1 140 和 493  $\text{cm}^{-1}$  位置出现 4 个明显的特征峰,观察到同一品牌或牌号的黑色签字笔样本在拉曼光谱图上峰型一致且特征峰位置相同(图 3)。结果表

明同一品牌或牌号的黑色签字笔含有相同成分,不受储存环境、纸张本底等条件的影响。

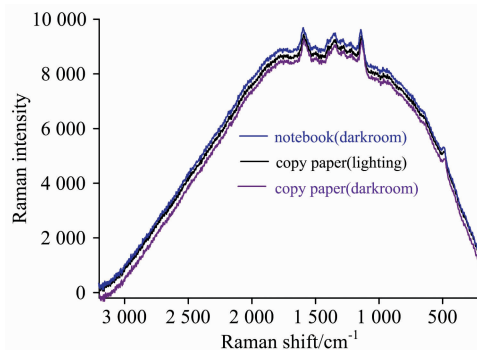


图 3 不同存储环境和纸张本底条件下字迹样本的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of handwriting samples under different storage conditions and different paper background

### 2.2 不同品牌或牌号的黑色签字笔字迹的种类鉴定分析

在最佳条件下,对同一时间的 1#—16# 不同品牌或牌号的黑色签字笔字迹样本进行测试,得到 4 种类型的黑色签字笔字迹样本在同一时间的拉曼光谱图(图 4)。可以观察到不同品牌或牌号的黑色签字笔的特征峰位置不同(表 3),这与墨水成分有关,笔迹含有相同成分时,在拉曼光谱图上表现峰型一致且特征峰位置相同。例如,14#、15# 和 16# 的黑色签字笔样本在 1 586  $\text{cm}^{-1}$  出现峰型一致的特征峰,表明这三种黑色签字笔含有相同的墨水成分,且这种成分在 780 nm 波长的激光束照射下有显示。2# 黑色签字笔样本在 1 586, 1 340, 1 140 和 493  $\text{cm}^{-1}$  位置出现 4 个明显的特征峰,部分品牌的特征峰不明显,但每种黑色签字笔的特征谱峰出现位置的重复性良好。

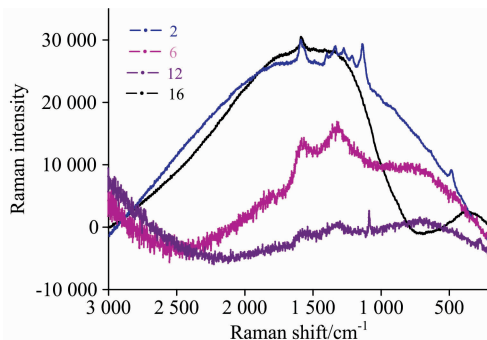


图 4 四类黑色签字笔字迹样本的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of four types of Black Signature Pen

通过测定 16 种不同品牌黑色签字笔字迹样本的拉曼光谱,根据吸收峰位置的差异分成 5 类(表 3)。不同种类黑色签字笔笔迹的拉曼位移明显不同。由于在实验中受水和纸张等本底的干扰较小,共聚焦显微拉曼光谱法可用于快速、准确地区分纸张上黑色签字笔字迹的种类。

### 2.3 同一品牌或牌号黑色签字笔字迹的书写时间鉴定分析

利用拉曼光谱仪测定同一品牌或牌号的黑色签字笔在不

同时间制作的样本, 间隔时间依次为: 0, 0.5, 2, 9, 33, 66, 90 和 140 d 等。如图 5 所示, 2<sup>#</sup> 黑色签字笔样本在 1 586, 1 340, 1 140 和 493  $\text{cm}^{-1}$  位置出现四个明显的特征峰, 2<sup>#</sup> 黑色签字笔在 493  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰较弱, 在 1 586, 1 340 和 1 140  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰较为明显。

表 3 1<sup>#</sup>—16<sup>#</sup> 样本的拉曼位移  
Table 3 Raman shift of 1<sup>#</sup>—16<sup>#</sup> samples

编号	黑色签字笔种类	拉曼位移/ $\text{cm}^{-1}$
I	14, 15, 16	1 586(s)
II	2	1 586(s), 1 340(s), 1 140(s), 493(s)
III	3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13	1 586(s), 1 340(s)
IV	12	1 085(s)
V	9	undetectable

签字笔字迹中最主要的成分是碳黑, 六方石墨( $\alpha$ -石墨)属于  $D_{6h}^3$ -P63/mmc 空间群, 单晶胞中化学式的数目:  $Z=4$ 。根据因子群分析结果<sup>[16]</sup>, 其总的振动模式为:  $\Gamma=2B_{2g}+2E_{2g}+A_{2u}+E_{1u}$  其中  $E_{2g}$  是拉曼活性的简正振动模式,  $A_{2u}$  和  $E_{1u}$  是红外活性的简正振动模式,  $B_{2g}$  既无红外活性, 亦无拉曼活性。石墨单晶的拉曼谱图在一阶区域上只有一个  $E_{2g}$  振动模式的谱峰, 其拉曼位移为 1 575  $\text{cm}^{-1}$ , 它是石墨芳香结构片层内 C—C 伸缩振动。其中的两个峰: D-band 和 G-band, D 峰是指无序化碳(disordered carbon), G 峰是指石墨碳(graphitic carbon), D 与 G 峰都是由  $sp^2$  引起的。1 586  $\text{cm}^{-1}$  左右的拉曼峰是体相晶态石墨的典型拉曼峰, 称 G 带。1 340  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰源自石墨碳晶态边缘的振动, 称为 D 带。这两处拉曼峰为类石墨碳(如石墨、活性炭、碳黑等)的典型拉曼峰<sup>[17]</sup>。

除了最主要成分炭黑, 大多数厂家生产的墨水都含有酯类物质。1 140  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼光谱特征峰, 归属为酯类化合物的 C—O 伸缩振动  $\nu(\text{CO})$ 。从图 5 中可以观察到: 不同测试时间的样本在 1 140  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰的相对强度不同, 随着书写时间越久远(8 $\rightarrow$ 1), 特征峰相对强度逐渐变大。这是由于酯类化合物在纸张上性质较稳定, 不易发生变化, 而其他大部分物质受外界条件影响发生一系列物理化学反应, 含量随着时间延长而不断减少。在拉曼光谱图中反映在特征峰的细微变化, 这是鉴定黑色签字笔笔迹书写时间的理论基础。

拟合后计算出 1 140  $\text{cm}^{-1}$  特征峰的相对面积数值, 用  $I$  表示, 作为纵坐标, 时间为横坐标。在 780 nm 激光激发下 2<sup>#</sup> 笔迹样本在不同时间的 1 140  $\text{cm}^{-1}$  峰强度,  $d$  为天数(图 6)。结果表明,  $I$  在一个月內迅速变大, 而两个月以后, 变化趋缓。由此可知: 样本制备时间越长, 其  $I$  值越大, 反之,  $I$

值越小。在案件侦查与司法鉴定中, 该数据可用于推断字迹检材的相对书写时间, 为司法鉴定提供科学的理论基础。

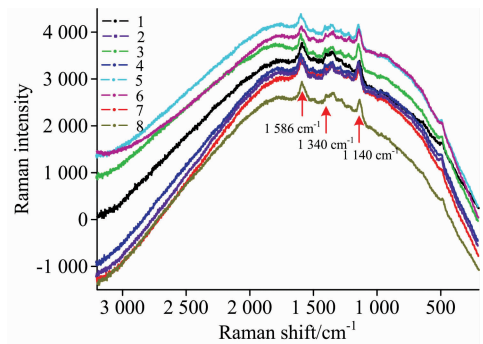


图 5 不同时间下 2<sup>#</sup> 样本的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of 2<sup>#</sup> samples at different times

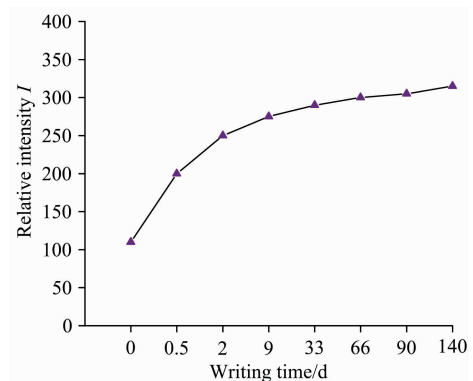


图 6 不同时间下 2<sup>#</sup> 样本的时间变化曲线

Fig. 6 Time variation curves of 2<sup>#</sup> samples at different times

### 3 结 论

共焦显微拉曼光谱法可用于无损鉴定黑色签字笔墨水字迹。在实验中, 此法受储存环境、纸张本底等条件的干扰较小, 且测试前无需对检材进行预处理, 也不会破坏检材, 可明显地区别不同品牌或牌号黑色签字笔种类, 具有较高稳定性和灵敏度。同时, 通过测定同种黑色签字笔在不同书写时间的字迹, 根据特征峰的相对面积的变化, 大致推断字迹的相对书写时间。利用所建立的方法, 能够鉴定各类虚假文书、档案及契约等文件中添加和涂改的墨水字迹, 为刑事(民事)案件的侦破提供方向, 为民事诉讼提供有效的证据。但由于黑色签字笔墨水字迹成分的复杂性, 对书写时间尤其是绝对书写时间的研究还处在探索阶段, 并未形成统一标准的测试方法, 未来课题组将结合光谱法和色谱法研究这一难题。

## References

- [ 1 ] CHEN Shu-ping, ZHAN Jin, WU Dai-ling(陈淑萍, 詹 瑾, 吴黛玲). *Legality Vision(法制博览)*, 2017, (16): 160.
- [ 2 ] TIAN Cai-yan, DING Xue-lu, YIN Jin-wei, et al(田彩彦, 丁薛璐, 尹金维, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2016, 44(1): 8.
- [ 3 ] JI Jin-xin, ZHOU Wen-hua, YAO Na, et al(季金鑫, 周文华, 姚 娜, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(7): 2207.
- [ 4 ] Nam Y S, Park J S, Lee Y, et al. *Journal of Forensic Sciences*, 2014, 59(3): 800.
- [ 5 ] Chao F, Peng X. *Agro Food Industry Hi-Tech*, 2017, 28(3): 2085.
- [ 6 ] Patrick B, Edward S. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(1): 16.
- [ 7 ] Huynh V, Williams K C, Golden T D, et al. *Analyst*, 2015, 140(19): 6553.
- [ 8 ] Sherma J. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2016, 39(12): 549.
- [ 9 ] Marina J, Rodinei A. *Analytical Methods*, 2016, 8(23): 4543.
- [10] Rabel F, Sherma J. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2016, 39(8): 385.
- [11] Marco L, Peter D, Thomas A K, et al. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 3990.
- [12] Verônica A G D S, Márcio T, Isabella C F P, et al. *Microchemical Journal*, 2014, 116: 235.
- [13] Kurouski D, Zaleski S, Casadio F, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(24): 8677.
- [14] HAN Wei, LI Jiang-chun, TAN Rui-guo(韩 伟, 李江春, 谭瑞国). *The Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2018, 30(4): 344.
- [15] LIAN Yuan-yuan, LIANG Lu-ning(连园园, 梁鲁宁). *The Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2016, 28(3): 245.
- [16] JI Kang, ZHAO Jie(籍 康, 赵 杰). *Journal of Nanjing Normal University(南京师大学报)*, 2010, 33(4): 68.
- [17] Robertson J. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, 37(4-6): 129.

## Identification of the Types and Writing Time of Black Signature Pen Handwriting Based on Raman Spectroscopy

WAN Jing-wei<sup>1, 2</sup>, CUI Sheng-feng<sup>1, 2</sup>, CHEN Lei<sup>3</sup>, MA Xue-bing<sup>4</sup>

1. Center for Physical and Chemical Evidence Examination, Department of Criminal Science and Technology, Railway Police College, Zhengzhou 450053, China
2. Institute of Environmental and Ecological Safety Technology, Institute of Public Safety Research, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China
3. Department of Pharmacy, Henan Medical College, Zhengzhou 451191, China
4. Key Laboratory of Applied Chemistry of Chongqing Municipality, College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

**Abstract** The identification of the type and the writing time of black signature pen handwriting has always been a hot topic in the field of forensic science at home and abroad. Based on the advantages of Raman spectroscopy, such as high resolution, good stability, high efficiency and nondestructive testing, 16 brands of black signature pen handwriting samples were tested. The samples of the same brand at the same time with different storage conditions (darkroom and lighting) and different paper background (copy paper and notebook) handwriting samples were completed. The handwriting samples were clipped and fixed on the glass slide with the double-sided adhesive, and stored in the storage box to protect them from light, and then the samples were tested at intervals. The test lasted for one year to form a Raman spectrum database. The optimum conditions were selected based on the investigation of the influence of experimental conditions, such as measuring point, laser power and confocal type. Based on the optimum conditions, the handwriting samples of black signature pen were determined under different writing time, storage environment and paper background. The experimental results indicated that: (1) Under different conditions of storage conditions (darkroom and lighting) and paper background (copy paper and notebook), the same kind of black signature pen handwriting had the same Raman shift, and the repeatability was good, indicating the less disturbance by the background of water and paper. (2) According to the Raman shift, 16 types of black signature pen could be classified into five categories. (3) Taking 2<sup>#</sup> sample as example, a characteristic peak of Raman spectrum at 1 140 cm<sup>-1</sup> was assigned to the C—O stretching vibration  $\nu(\text{CO})$  of the ester compound, the content of which decreasing over time. Therefore, the relative intensity of the characteristic peak was

increased with the writing time (8→1). The relative area value  $I$  was calculated by the fitting method, and it indicated that the  $I$  value was increased with the writing time of the sample. Our strategy can be applied in quick and nondestructive determination of the types and relative writing times of the black signature pen handwriting.

**Keywords** Black signature pen; Writing time; Raman spectroscopy; Type; Non-destructive detection

(Received Mar. 8, 2019; accepted Jul. 17, 2019)