

红外光谱法结合化学计量学对可擦笔油墨检验的研究

赵昱萱¹, 曾乐洋子², 李开开^{1*}

1. 中国人民公安大学, 刑事科学技术国家级实验教学中心, 侦查学院, 北京 100038

2. 上海市公安局长宁分局, 上海 200336

摘要 可擦笔作为一种新型书写工具, 具有墨迹可擦除的特点, 因此在当前的公安司法工作中, 常见不法分子利用可擦笔对文件进行篡改。为保证物证的完整性, 亟待建立一种无损, 快速的可擦笔油墨检验方法, 为寻找书写工具, 确定犯罪嫌疑人提供帮助。常见可擦笔油墨可分为成膜油墨类和温变油墨类, 本研究利用傅里叶变换红外光谱仪对市场收集的不同品牌、型号和颜色的30支可擦笔油墨进行检验。通过分析4000~650 cm⁻¹范围内的红外光谱对比不同可擦笔油墨的组成成分及不同褪色机理的可擦笔油墨差异。通过红外光谱信息发现, 同品牌、同型号的可擦笔油墨成分相似, 可擦笔油墨颜色对红外光谱影响较小。同时, 对比擦除前后的可擦笔墨痕的红外光谱信息发现, 温变类油墨在擦除后依旧有特殊化学成分残留, 具备检验条件, 但成膜型可擦油墨在擦除后残留成分较少, 很难进行认定, 这可能与成膜类油墨的微粒结构有关。此外, 本研究利用主成分分析法(PCA)和热图 Heatmap 对可擦笔油墨650~1500 cm⁻¹范围内的红外光谱信息进行处理, 进而对可擦笔种类进行分类研究, 并建立红外光谱信息与主成分载荷(loadings)之间的联系。通过载荷图可知, 前两主成分概括了几乎全部的红外光谱信息, 累计贡献率在79%以上。为在实际工作中判断可擦笔来源, 在30种油墨样本中随机选取5种未知可擦笔样本, 与已知样本同时进行PCA分析, 并制作散点图, 实现对未知可擦笔油墨样品种类的判断, 效果较好。实验结果表明, 利用傅里叶变换红外光谱结合主成分分析法可对可擦笔油墨较好地进行分类, 具有快速、无损、高灵敏度的显著优势, 在保证物证的完整性的同时, 提高了检验效率, 为可擦笔变造文件的检验提供了一种较为理想的分析方法。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 油墨; 文件检验; 可擦笔; 主成分分析法; 热图

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2420-07

引言

可擦笔是一类特殊的书写工具, 可以通过一定方法使可擦笔书写的字迹褪色, 达到消退字迹的效果。可擦笔的油墨基料主要由胶体、染料和稀释溶剂三部分组成。目前市场上常见的可擦笔可以根据其褪色机理分为两类: 一类是成膜油墨类, 即在书写过程中, 可擦笔的油墨不渗入纸张纤维, 而是在纸张表面形成一层薄膜, 可以用普通橡皮将其书写字迹擦除; 另一类是温变油墨类, 即油墨在一定的温度范围能够凭借自身化学反应使字迹消失, 这种类型油墨具有的最大特点是当温度升高至约65℃时字迹消失, 降低温度至约-18℃时字迹又重新显现。温变型油墨的主要组成为染料、显影剂和脱色剂。在脱色剂中存在一种结晶物质, 多为长链脂肪

酸的酯或酮^[1]。在65℃以下, 染料与显影剂反应, 字迹显现, 此时晶体物质处于固态; 65℃以上, 晶体物质熔化, 使染料与显影剂互溶, 从而使油墨变为无色。在油墨无色的状态下, 当温度低于-18℃时, 晶体物质恢复到固态, 使油墨颜色重现。

可擦笔字迹可擦除的特点使得一些不法分子利用可擦笔对文件进行伪造、仿制或修改原文件内容, 寄希望于通过此等不法手段谋取非法利益。由此带来了一系列的司法问题, 因此需要建立起一种快速、简便、灵敏、准确的方法对可擦笔油墨种类进行区分, 辅助相关司法鉴定工作^[1]。目前, 检验可擦笔油墨成分的方法主要有光学检验^[2]、光谱法^[3-4]、色谱法、质谱法^[1]、溶解法等方法。然而上述方法中, 色谱法、溶剂法、质谱法等属于有损检验, 破坏了检材的完整性。同时, 可擦笔油墨成分会随其浓度发生一定改变, 溶解法等

收稿日期: 2020-08-20, 修订日期: 2020-12-17

基金项目: 公安部技术研究计划项目(2019JSYJC21), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2019JKF214)资助

作者简介: 赵昱萱, 女, 1997年生, 中国人民公安大学侦查学院硕士研究生 e-mail: 2568267991@qq.com

* 通讯作者 e-mail: zlk77@163.com

方法会影响可擦笔墨水色痕的检测。而光谱法以其快速、无损、无需样品前处理的特性,在油墨的检验^[5-9]中得到了广泛应用。

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),是一种将傅里叶变换的数学处理通过计算机技术与红外光谱技术相结合的检验鉴定方式。FTIR 具有的高灵敏度、高测量精度、扫描速度快、光损耗低等特点使其广泛应用于对样品进行微区或微量分析鉴定。

主成分分析(principal component analysis, PCA)是数学上用来降维的一种统计方法,通过正交变换将一组多个变量重新组合为一组新的互相无关的综合变量,同时可以根据实际需要从中提取出几个较少的可以代表原来变量所包含信息的综合变量。主成分分析法不仅能够使用较少的变量反映原始信息,同时可以在一定程度上滤除噪音。因此,将化学计量学方法与光谱法等检验方法结合,在书写墨水的检验^[7-9]中可以达到更好的鉴别效果。

PCA 的主要思想是通过函数 $f(\mathbf{X}_{m \times n})$ 将 n 维特征矩阵 $\mathbf{X}_{m \times n}$ 映射到 k 维,得到 $\mathbf{Z}_{m \times k}$,其中 $k < n$ 。 k 维特征是一个新的正交特征,而不是简单的 $n-k$ 维特征向量。在线性空间, $f(\mathbf{X}_{m \times n})$ 可以表示为一个矩阵 $\mathbf{W}_{n \times k}$,以达到映射的目的。PCA 可以选择使样本方差最大化的维数,然后用方差来度量数据分布的离散度映射。之后通过数学计算,可将求方差的问题转化为求原始样本矩阵 $\mathbf{X}_{m \times n}$ 的协方差矩阵问题。

$$\max_w \frac{1}{m} \sum_i^m (z_i - \bar{z})^2 \Rightarrow \max_w \frac{1}{m} \mathbf{w} \text{Cov}(x) \mathbf{w}^T \quad (1)$$

通过式(1)求解协方差矩阵的特征值和特征向量,并根据相应的特征值排列特征向量,选取最大 K 个特征值对应的特征向量构成 $\mathbf{W}_{n \times k}$ 矩阵,得到 $\mathbf{Z}_{m \times k}$ 来实现降维。PCA 的每个主成分都以得分、载荷以及方差为主要特征。作为一组互补的特征,其中载荷是根据变量之间的相关性来描述数据

结构。每一变量在每一成分(PC)中都存在一个载荷,载荷既反映了变量对 PC 的贡献程度也反映 PC 在变量的各个数据点上对变量的反映程度。载荷的范围在 -1 和 1 之间,载荷的绝对值越大,变量与 PC 的相关性越高^[10]。通过比较载荷绝对值的大小,选择对变量反映最为全面的 PC,制作散点图,进行分类分析。同时载荷的大小也反映了变量中该数据点对 PCA 分析结果的影响,载荷的绝对值越大,影响越大。

本文利用傅里叶变换红外光谱仪,对市面常见的 30 种可擦笔进行检验。主要探讨了品牌、颜色、基底种类、处理方法等因素的对检验结果的影响。利用主成分分析法,对实验数据进行聚类分析,并用热图的形式体现对分类结果直观体现,从而实现对于可擦笔的快速分类与鉴别。

1 实验部分

1.1 仪器

使用美国 Thermo Fisher 公司生产的傅里叶变换红外光谱仪(型号 Nicolet 6700)。红外光谱范围为 $4\ 000 \sim 650\ \text{cm}^{-1}$,光谱分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,扫描面积为 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 。为保证数据的再现性,每份样品均测量三次。采用 Origin8.5 对收集的 $600 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区间的可擦笔油墨红外光谱信息进行处理。并使用欧氏距离的 Heatmap 聚类方法,实现对可擦笔油墨种类的分类及未知样品的预测。

1.2 样品

收集市场上销售的不同品牌、型号、颜色的可擦笔共计 30 支(见表 1);以 A4 纸作为载体,用可擦笔均匀涂抹直径为 5 mm 的圆形墨迹;在载玻片上用可擦笔均匀涂抹直径为 5 mm 的圆形墨迹;将所有检材置于阴凉通风处阴干 48 h。

表 1 可擦笔型号清单

Table 1 Model list of erasable pen

序号	品牌	型号	颜色	序号	品牌	型号	颜色	序号	品牌	型号	颜色
1	爱好	4651	黑色	11	MG	AKPA1904	深蓝	21	百乐	LF-22P4-B	黑色
2	爱好	4651	棕色	12	MG	AKPA1904	蓝色	22	百乐	LFBK-23EF-B	黑色
3	爱好	4651	紫色	13	MG	AKPA1904	绿色	23	百乐	LFB-20EF-B	黑色
4	爱好	4651	宝蓝	14	MG	AKPA1904	草绿	24	百乐	LFB-20EF-V	紫色
5	爱好	4651	晶蓝	15	MG	AKPA1904	红色	25	百乐	LFB-20EF-L	深蓝
6	爱好	4651	绿色	16	MG	AKPA61110	黑色	26	百乐	LFB-20EF-LBN	天蓝
7	爱好	4651	黄色	17	三菱	UM-101ER-05.24	黑色	27	百乐	LFB-20EF-G	绿色
8	爱好	4651	橙色	18	三菱	UM-101ER-05.33	蓝色	28	百乐	LFB-20EF-0	橙色
9	爱好	4651	粉色	19	三菱	UF-108-05	黑色	29	百乐	LFB-20EF-R	红色
10	爱好	4651	红色	20	百乐	LFB-20F-B	黑色	30	百乐	LFB-20EF-P	粉色

1.3 方法

(1)将样品置于仪器载物台上,首先对 A4 打印纸及载玻片进行背景光谱采集,之后利用单点模式将红外光斑聚集在可擦笔油墨痕迹上,采集各样品的红外光谱数据信息。

(2)仅对 A4 纸的红外光谱信息利用 Origin8.5 进行 50 点 Savitsky-Golay 平滑。

(3)对可擦笔油墨的红外光谱信息进行 PCA 分析,并制作 Heatmap(热图)聚类分析图。

2 结果与讨论

2.1 白纸和玻璃上百乐牌黑色可擦笔的红外光谱

通过对图 1(a)中同一品牌不同型号黑色可擦笔在白纸和玻璃上的红外光谱图的对比,大部分在白纸上的可擦笔墨痕的红外光谱,在 $1\ 650$ 和 $1\ 472\ \text{cm}^{-1}$ 等处均出现了红外光谱峰。与白纸本身的红外谱线进行对比发现,该位置出现特征峰是由于白纸作为本底对实验产生的干扰,其中 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动, $1\ 472\ \text{cm}^{-1}$ 为 OCH_3 和 OCH_2

弯曲振动。因此,可擦笔油墨红外光谱信息可能会受到基底本身的红外光谱干扰,在进行检测时,要对基底产生的影响进行分析,防止对结果造成影响。可擦笔墨迹的红外光谱图中,均在 $2\ 351.50\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现了特征峰,实验中 CO_2 的干扰。

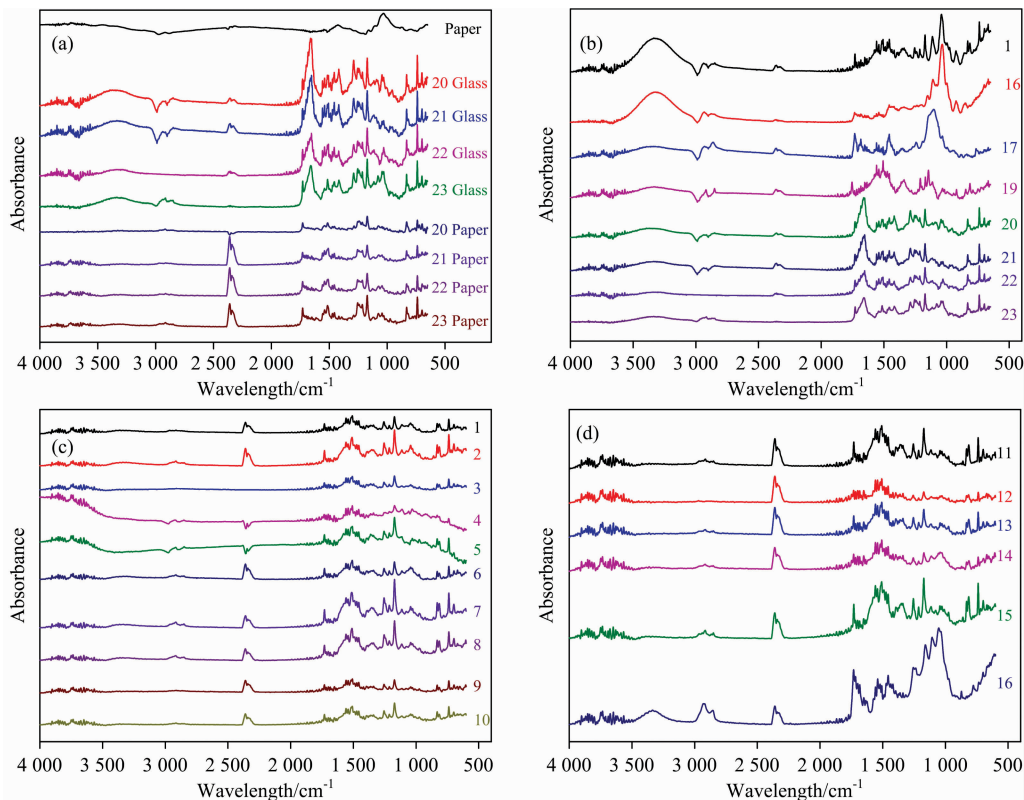


图 1 (a) 白纸及玻璃上 PILOT 四支黑色可擦笔的红外谱图; (b) 玻璃上晨光 (MG)、爱好、PILOT、三菱的黑色可擦笔的红外谱图; (c) 白纸上不同颜色的爱好牌可擦笔的红外谱图; (d) 白纸上不同颜色的 MG 牌可擦笔的红外谱图

采用表 1 中序号对样本进行标号

Fig. 1 (a) Infrared spectrum of white paper and black erasable pen of PILOT on glass and white paper; (b) Infrared spectrum of different brands of black erasable pen on glass; (c) Infrared spectrum of AHAO brand erasable pen with different colors on paper; (d) Infrared spectrum of MG brand erasable pen with different colors on paper

The samples are labeled with the serial numbers in Table 1

2.2 玻璃上不同品牌、型号黑色可擦笔的红外光谱

由图 1(b)可见,不同品牌黑色可擦笔的红外谱图谱线存在有较大的区别,证实了可以通过红外光谱区分不同品牌的可擦笔。同品牌不同型号的黑色可擦笔油墨成分也大致相同。

各类可擦笔在 $500\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 都存在特征峰,如图 1(b)所示,不同品牌的可擦笔油墨特征峰的位置与强度均不同,如百乐的可擦笔都在 $1\ 653$ 和 $1\ 172\ \text{cm}^{-1}$ 等处出现特征峰,分别对应于 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动、 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动。MG 牌黑色可擦笔油墨的红外谱图与其他品牌相比较,在 $1\ 150\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 段没有突出特征峰;三菱牌 UM 黑色可擦笔的红外光谱与其他品牌明显不同,这是由于此型号可擦笔为成膜型可擦笔而其他型号均为温变型可擦笔。百乐品牌不同型号的黑色可擦笔特征峰位置基本相同,仅在特征峰强度上存在

差异,分析认为是由于百乐品牌型号表示的是笔头粗细之间的差异,但是其油墨采用了相同成分的原因。而三菱牌 UF、UM 两种型号的可擦笔红外光谱线有较大区别,这可能是由于 UF、UM 两型号的可擦笔分别属于温变与成膜两种不同的褪色机理。

2.3 同品牌不同颜色可擦笔的红外光谱

图 1(c)为爱好牌型号为 4651 的不同颜色可擦笔的红外光谱图,不同颜色的十支笔均在 738 , $1\ 171$, $1\ 457$ 和 $1\ 473\ \text{cm}^{-1}$ 等处出现了特征峰,分别为 CH 面外弯曲振动、 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动以及 CH 的面内弯曲振动。以上结果表明,同一品牌同种型号的彩色可擦笔油墨的红外光谱特征峰位置与数目基本一致,因此其油墨成分也基本相同,可将其归为一类。

然而同一品牌的黑色可擦笔与彩色可擦笔油墨的红外光

谱存在一定区别。如图 1(d)所示, MG 牌 AKPA1904 型号的彩色可擦笔在 $1\ 214\ \text{cm}^{-1}$ 处出现因环振动产生的红外光谱峰, 而 MG 牌 AKPA61110 型号的黑色可擦笔无此特征峰, 表明它们在成分上存在差异。

在对可擦笔进行红外光谱检验时, 彩色可擦笔油墨的颜色对于其红外光谱没有显著影响, 但是需要考虑同品牌不同型号的可擦笔油墨在成分上的差异。

2.4 不同消退机理可擦笔消退前后的红外光谱

为研究可擦笔油墨墨迹消退前后在基底上遗留的成分是否会发生变化, 选择温变型可擦笔(MG 牌)、成膜型可擦笔(三菱牌)各一支作为样本, 采用擦除的消除方式, 研究可擦

笔字迹消退后其成分变化。

温变型可擦笔在使用橡皮对墨迹进行摩擦后, 温度升高, 导致墨迹消退。图 2(a)为 MG 牌黑色温变型可擦笔擦除前后的红外光谱图。在墨迹擦除后的红外光谱中, 擦除前后, 可擦笔墨迹均在 $697\ \text{cm}^{-1}$ C—S 伸缩振动、 $1\ 157$ 和 $1\ 339\ \text{cm}^{-1}$ (—C)SO₂(—C) 伸缩振动、 $1\ 623\ \text{cm}^{-1}$ C=N 伸缩振动、 $1\ 717\ \text{cm}^{-1}$ C=O 伸缩振动等几处存在吸收峰, 而在擦除后于 706 , $1\ 318$ 和 $1\ 374\ \text{cm}^{-1}$ 等几处出现吸收峰, 分别对应于 C—S 伸缩振动、(—C)SO₂(—C) 伸缩振动、(C—)NO₂ 伸缩振动, 这些吸收峰来自于白纸基底。

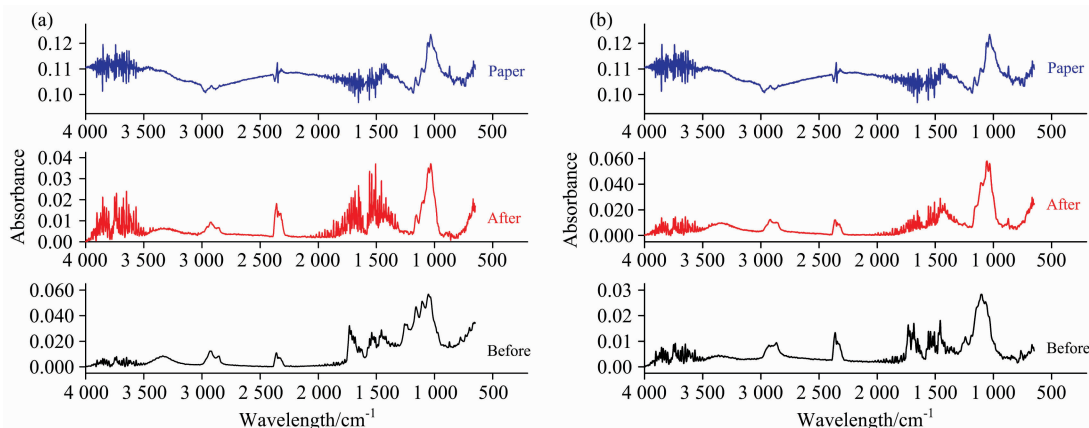


图 2 (a) 白纸上 MG 牌温变型可擦笔墨迹消退前后的红外谱图;

(b) 白纸上三菱牌成膜型可擦笔墨迹消退前后的红外谱图

Fig. 2 (a) Infrared spectrum of MG brand thermochromic erasable ink on paper before and after fading;

(b) Infrared spectrum of uni film-forming brush ink on paper before and after fading

成膜型可擦笔墨迹不会因温度的升高而消失, 只能通过橡皮擦除。成膜型可擦笔油墨包含难以进入纸张纤维间隙的大染料颗粒^[11], 油墨微粒的粒度不会渗入纸张纤维, 经橡皮擦除后微粒从纸张表面被擦除。图 2(b)对比了白纸上三菱牌成膜型可擦笔墨迹消退前后的红外谱图。对比白纸、擦除前后的红外光谱图, 擦除后的墨迹只在 659 和 $1\ 339\ \text{cm}^{-1}$ 等较少的几处出现了与擦除前的墨迹相同的红外特征峰, 分别对应于 C—S 伸缩振动、(—C)SO₂(—C) 伸缩振动。而在 $1\ 033$, $1\ 387$, $1\ 395$, $1\ 429$, $1\ 436$ 和 $1\ 447\ \text{cm}^{-1}$ 等多处出现了来自于白纸的红外特征峰。因此, 成膜型可擦笔在擦除后的红外光谱更大程度上受到白纸基底的影响, 这可能是由于白纸上的油墨微粒经摩擦后被擦除, 遗留在纸张表面的可擦笔油墨量减少, 导致纸张的红外光谱信息被更多的检测。

以上结果表明, 利用傅里叶变换红外光谱法可以对温变型可擦笔消退后形成的无色可擦笔墨痕进行检测, 从而对变造文件进行识别。需要注意的是, 摩擦升温消退会影响褪色后墨痕的成分, 需要在检验过程中加以关注。傅里叶变换红外光谱对于成膜型可擦笔墨迹消退后墨迹的鉴别效果较差, 需要结合其他鉴定方法进行检验。

2.5 主成分分析结果

为了使通过红外光谱对各类可擦笔进行区分的结果更加直观^[12], 利用主成分分析法与 HEATMAP 图相结合, 采用

$650\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区间的红外光谱信息, 对各类可擦笔的红外光谱进行聚类分析。

2.5.1 不同基底上可擦笔红外光谱的主成分分析

选择白纸、玻璃两种基底上不同颜色的爱好牌可擦笔, 对其红外光谱图进行主成分分析。其中主成分 1(PC1) 的贡献率为 90.8% , 主成分 2(PC2) 的贡献率为 6.0% , 二者的累计贡献率为 96.8% 。主成分(PCs)前三的成分载荷图如图 3(a)所示, 该图显示 PC1 描述了几乎所有的光谱特征, 并且 PC3 没有对任何有价值的光谱特征进行描述。

主成分分析法可进一步研究不同载体上可擦笔墨水的红外光谱图的区别, 为可擦笔的种类区分提供依据。如图 3(b), 除玻璃上的百乐牌黄色可擦笔样品发生了偏离外, 不同基底上的可擦笔明显分为两组。

利用上述的主成分分析法对红外光谱数据进行处理, 能够直观地反映可擦笔样本的整体分类结果, 为了更进一步研究各样本间的距离关系^[1], 对样本进行聚类分析并用 HEATMAP 表示其结果。HEATMAP 可以通过颜色的深浅变化直观的显示出数据矩阵中各数据的差异, 并能够对数据所反映的样本进行聚类分析。从图 3(c)的聚类分析结果 HEATMAP 图可见, 除了爱好牌黄色可擦笔在玻璃上的油墨样本外全部玻璃上油墨样本的 HEATMAP 结果图颜色分布基本相同, 白纸上的油墨样本除宝蓝与晶蓝色油墨样本外

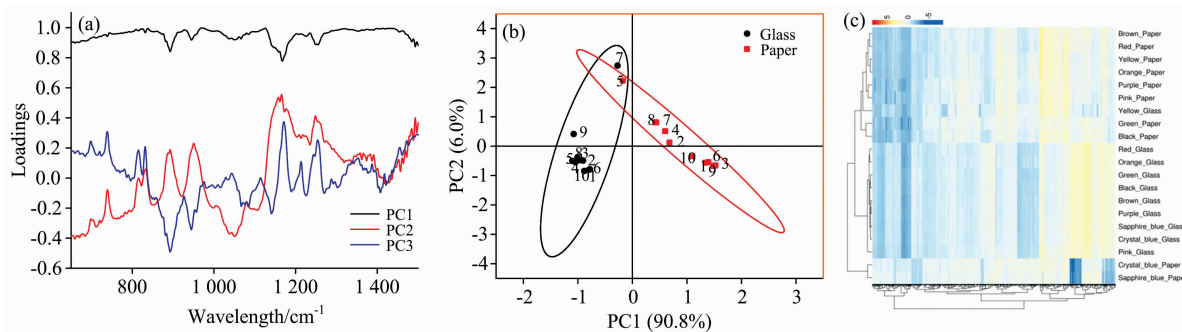


图 3 (a)不同基底上爱好可擦笔油墨红外光谱主成分前三的相关载荷图; (b)爱好不同颜色在白纸和玻璃上的主成分分析结果; (c)爱好不同颜色在白纸和玻璃上的 HEATMAP 分析结果

Fig. 3 (a) Correlation loadings from PCA of infrared spectra of AIHAO of erasable pen on different substrates for the first three principal components; (b) Principal component analysis results of AIHAO of different colors on paper and glass; (c) HEATMAP results of of AIHAO different colors on paper and glass

其余样本均获得了有效区分。

图 3(b)与图 3(c)的分析结果均显示,玻璃上的可擦笔墨水样本分布较为集中,而白纸上的墨水样本较为分散,这可能是受到白纸基底的影响所致。因此,在对可擦笔种类的进行区分时,必须考虑基底的红外光谱^[13],防止对聚类结果产生影响。

2.5.2 各品牌黑色可擦笔红外光谱的主成分分析

主成分 1(PC1)和主成分 2(PC2)的累计贡献率达到 79.1%,表明包含了原有变量的绝大部分信息。如图 4(a)所示,PC1 所描述的光谱范围为 650~1 058, 1 175~1 185, 1 196~1 207, 1 302~1 404 以及 1 423~1 452 cm⁻¹, PC2

则描述了其余光谱范围的信息,PC3 只描述了整个光谱范围中极小的一部分。

图 4(b)为玻璃上不同品牌黑色可擦笔油墨的主成分分析结果。除三菱牌可擦笔油墨与百乐品牌的 4 个可擦笔油墨样品聚为一类外,其余可擦笔油墨样本均准确的进行了区分。三菱的两个可擦笔油墨样品没有聚为一类,这是由于三菱可擦笔 UM 型号为成膜类可擦笔,而 UF 型号为温变类可擦笔,成分有较大区别,导致在主成分分析结果中距离较大。在红外光谱的基础上,结合主成分分析结果^[14],可以更加快速、准确地对不同品牌的黑色可擦笔油墨进行区分。

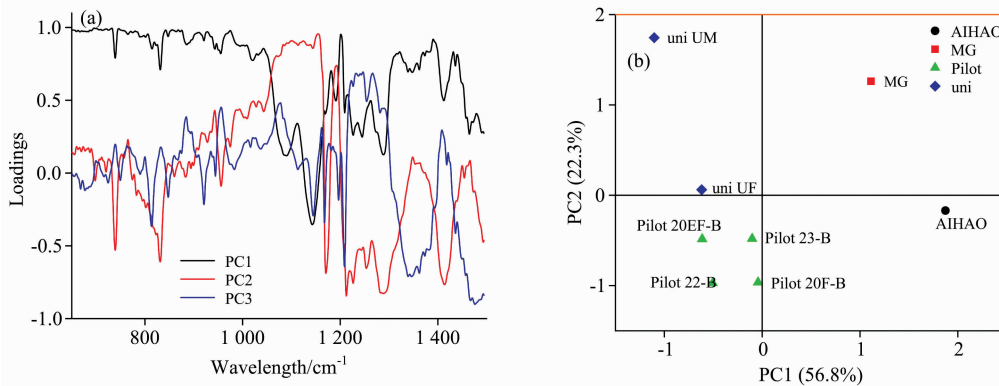


图 4 (a)不同品牌黑色可擦笔油墨红外光谱主成分前三的相关载荷图; (b)不同品牌黑色可擦笔玻璃上油墨主成分分析结果

Fig. 4 (a) Correlation loadings from PCA of infrared spectra of black erasable pen for the first three principal components; (b) Principal component analysis results of black ink of different brands on glass

2.5.3 各品牌不同颜色可擦笔在玻璃客体上红外光谱的主成分分析

通过之前的分析,不同品牌的彩色可擦笔墨水组成成分有明显差异。为了更准确地对可擦笔油墨类型进行分类,并预测位置墨水的类型,从 30 种以玻璃为基底的可擦笔油墨样本中随机选取 25 种作为已知样本,另外 5 种作为未知预测样本,预测样本编号分别为 2, 8, 13, 22 和 24。未知预测

样本的红外光谱信息种类标记为“测试(Test)”,其余油墨样本按品牌标准标记。同时对 30 个已知样本、预测样本的红外光谱数据进行 PCA 分析。相关载荷图[图 5(a)]表示了前三个主成分描述了全部的红外光谱信息,其中 PC3 主要描述的是噪音信息。PC1 与 PC2 的累计贡献率为 79.7%。

PCA 分析结果如图 5(b)所示,由于存在品牌、型号、颜色的等多个影响因素,会对分类结果造成一定影响。百乐品

牌的各型号均较好聚集,三菱品牌的可擦笔的 UM 型号聚类效果较好。爱好牌大部分型号能与其他品牌明显区分,但爱好牌黄色可擦笔相距其他颜色的距离较远,这可能是由于其

红外光谱吸收强度较弱所致。MG 牌黑色可擦笔由于型号与本品牌彩色可擦笔不同,因此单独位于主成分分析图下方。

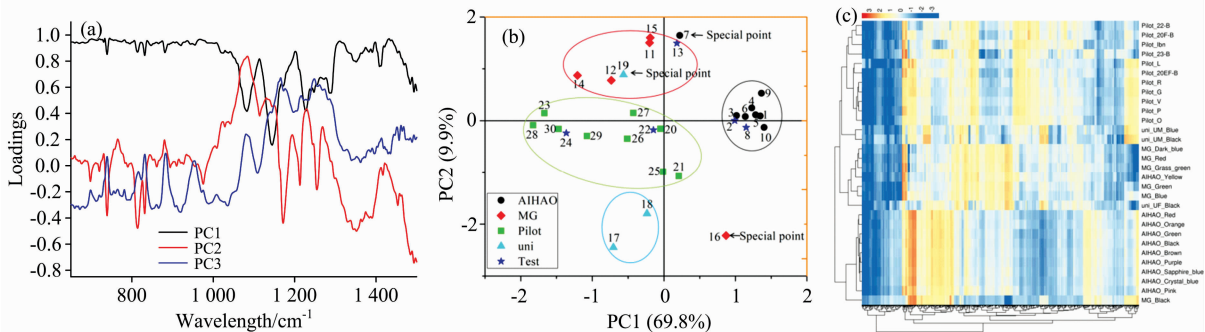


图 5 (a) 各品牌不同颜色玻璃上可擦笔油墨红外光谱主成分前三的相关载荷图; (b) 各品牌不同颜色玻璃上的油墨主成分分析结果; (c) 各品牌不同颜色在玻璃上的 HEATMAP 分析结果

Fig. 5 (a) Correlation loadings from PCA of infrared spectra of different color of different brands erasable pens on glass for the first three principal components; (b) Principal component analysis results of different colors of different brands on glass; (c) HEATMAP results of different colors of different brands on glass

为更加清晰地进行分类,根据已知分类,人工对分类结果进行标记。根据散点图,五个未知样本都落在相应的区域内,且距已知样本较近。预测结果表明,PCA 分析方法对可擦笔墨的分类和识别是可行和可靠的。

图 5(c) 为各品牌不同颜色可擦笔的 HEATMAP 图分析结果,其中爱好黄色可擦笔、MG 黑色可擦笔与三菱 UF 型号可擦笔被误分,与 PCA 分析中出现的特殊点相同。结合 HEATMAP 分析结果左侧树状图及颜色深浅变化可知,不同品牌间颜色差别较大且聚类层级较近、颜色较为一致的样本所对应 PCA 样本点较集中。如爱好 HEATMAP 结果较为接近,PCA 样本较为集中;百乐在 HRATMAP 聚类中虽然被分为一类但聚类层级较远且颜色有一定差别,PCA 样本散点也较为分散。因此将 HEATMAP 图结果与主成分分析结果相结合,能够实现对不同品牌可擦笔的分类。

3 结论

讨论了基底、品牌、型号、颜色、褪色方式等因素对可擦笔成分的影响。实验结果表明,利用衰减全反射-傅里叶变

换红外光谱技术(FTIR-ATR)对市面上常见品牌的可擦笔进行光谱检验,可以在无损检材的前提下,快速获得各类可擦笔油墨的红外光谱,并根据红外吸收峰的位置、数目对其进行初步区分。但同时需要考虑测试环境、基底等因素的干扰。

利用主成分分析法对可擦笔的红外光谱进行处理,剔除了大量无关变量,选择贡献率在 79% 以上的主成分制作散点图,利用主成分分析法对不同基底,不同品牌的彩色可擦笔油墨进行分析,实现了对可擦笔油墨的分类。并从可擦笔油墨样本中随机选取 5 个样本,实现对未知可擦笔油墨样品种类的预测。同时使用 HEATMAP 分析对可擦笔油墨进行聚类分析,根据树状图及 HRATMAP 图的颜色变化,综合 PCA 分析结果,将可擦笔油墨的分类结果用散点图和热图的形式体现,获得了较好的分类效果。

研究表明,PCA 和 HEATMAP 在可擦笔油墨的分类识别和快速检验中具有可行性和良好的应用前景,为实际办案中对于书写材料的检验鉴定提供了一种准确、快速的方法。

References

- [1] Amin Khatami, Shamina S Prova, Aafreen K Bagga, et al. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, 31(12): 83.
- [2] Li B, Ouyang G, Yao L. *Journal of Forensic Sciences*, 2018, 63(5): 1545.
- [3] AndréBraz, Maria López-López, CarmenGarcía-Ruiz. *Forensic Science International*, 2013, 232(1-3): 206.
- [4] Wang Xiangfeng, Yu Jing, Zhang Ailan, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 986.
- [5] Liu Xinlai, Li Zhen. *Journal of Forensic Sciences*, 2019, 64(6): 1889.
- [6] Zieba-Palus Janina, Kunicki Marcin. *Forensic Science International*, 2006, 158(2-3): 164.
- [7] Samir Senior, Ezzat Hamed, Mamdouh Masoud, et al. *Journal of Forensic Sciences*, 2012, 57(4): 1087.
- [8] Flávia de Souza Lins Borba, Ricardo Saldanha Honorato, Anna de Juan. *Forensic Science International*, 2015, 249: 73.
- [9] Mohamad Asri Muhammad Naeim, MatDesa Wan Nur Syuhaila, Ismail Dzulkipliee. *Journal of Forensic Sciences*, 2018, 63(1): 285.
- [10] Lukáš Gál, Michal Oravec, Pavol Gemeiner, et al. *Forensic Science International*, 2015, 257: 285.

- [11] GUO Yuan-yuan, LUO Yi-wen, ZHANG Qing-hua, et al(郭媛媛, 罗仪文, 张清华, 等). Chinese Journal of Forensic Sciences(中国司法鉴定), 2015, 1: 41.
- [12] Vishal Sharma, Raj Kumar. Vibrational Spectroscopy, 2017, 92: 96.
- [13] Trejos T, Flores A, José R Almirall. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(11): 884.
- [14] Calcerrada Matias, García-Ruiz Carmen. Analytica Chimica Acta, 2015, 853: 143.

Identification of Different Brands Erasable Pens by Infrared Spectroscopy Combined With Chemometrics Methods

ZHAO Yu-xuan¹, ZENG Le-yang-zi², LI Kai-kai^{1*}

1. College of Criminal Investigation, National Experimental Teaching Demonstrating Center, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China

2. Changning Branch of Shanghai Public Security Bureau, Shanghai 200336, China

Abstract As a new writing tool, an erasable pen has the characteristics of erasable ink. Therefore, in the current public security work, common criminals use an erasable pen to tamper with documents. In order to ensure the integrity of material evidence, it is urgent to establish a non-destructive and rapid ink test of the erasable pen to provide help for finding writing tools and identifying criminal suspects. Common erasable pen inks can be divided into film-forming ink and temperature change ink. In this study, the ink of 30 erasable pens of different brands, types and colors were analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Through the analysis of infrared spectra in the range of $4\ 000 \sim 650\ \text{cm}^{-1}$, the difference in their composition and the spectral difference of erasable pen with different fading mechanism were compared. Through the infrared spectrum information, it is found that the components of the same brand and the same model of erasable pen ink are similar, and the ink color has little influence on the infrared spectra. At the same time, comparing the infrared spectrum information of the erasable pen ink before and after erasing, it is found that there are still some special chemical components in the temperature change ink after erasing, which can be used as the identification standard. However, the residual components of film-forming ink are less after erasing, which is difficult to identify, which may be related to the particle structure of film-forming ink. In addition, the spectra in the range $650 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ of erasable pen ink were analyzed by principal component analysis (PCA) and Heatmap to classify the types of erasable pen. The relationship between infrared spectrum information and principal component loadings was established. According to the loading plot, the first two principal components summarize almost all the infrared spectrum information, and the cumulative contribution rate is more than 79%. Therefore, the first two principal components are selected to a scatter plot. In order to determine the source of the erasable pen in practical work, 5 samples of the unknown pen were randomly selected from 30 kinds of ink samples, and PCA analysis was carried out with known samples at the same time, and a scatter diagram was made to realize the prediction of the types of unknown erasable pen ink samples and work well. The results indicate that FTIR combined with PCA can be used to classify the erasable pen ink rapidly. It provides a method for examining the erasable pen ink in altered documents with advantages of fast, non-destructive and high sensitivity.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR); Ink; Questioned document examination; Erasable pen; Principal component analysis(PCA); Heatmap

(Received Aug. 20, 2020; accepted Dec. 17, 2020)

* Corresponding author