

文章编号: 0258-7025(2008)10-1619-04

真假百元人民币的拉曼光谱研究

廖昱博^{1,2} 赖昭胜² 孟耀勇^{1*} 雷浩东¹

(¹ 华南师范大学光子中医学实验室, 广东 广州 510631; ² 赣南师范学院物理与电子信息学院, 江西 赣州 341000)

摘要 采用拉曼光谱作为分析手段, 以近红外激光 785 nm 波长激发, 获得了真、假一百元人民币在固定人像水印、全息开窗安全线、隐形面额数字和光变油墨数字等处的谱图。发现真币与假币的谱图有明显差别, 而且不同来源的假币的拉曼光谱也存在着可分辨的差异。研究表明, 利用拉曼光谱的分子指纹和微区分析能力, 不仅对伪造、变造人民币的识别有重要价值, 而且可以分辨不同来源的假币。

关键词 光谱学; 光谱分析; 假币鉴别; 拉曼光谱; 近红外激光

中图分类号 O 657.37 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083510.1619

Study of Real and Counterfeit RMB 100 Banknotes by Using Raman Spectroscopy

Liao Yubo^{1,2} Lai Zhaosheng² Meng Yaoyong¹ Lei Haodong¹

(¹ Photonic Chinese Medicine Laboratory, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)
(² School of Physics and Electronic Information Science, Gannan Teachers College, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract Raman spectra of real and counterfeit RMB 100 banknotes excited by an infrared laser with wavelength of 785 nm were obtained in the portrait watermark, security thread, latent image for the face value and OVI printing features. Difference between the spectra of real and counterfeit RMB banknotes was found. Meanwhile, difference of counterfeit banknotes from different counterfeiters was also observed. The study shows that Raman spectroscopy could be a potential tool not only for the identification of counterfeit and altered RMB, but also for the sources of the counterfeit RMB.

Key words spectroscopy; spectroscopic analysis; identification of forged banknotes; Raman spectroscopy; infrared laser

1 引言

激光拉曼光谱技术是一种分子振动光谱技术, 能从分子水平揭示物质的结构与组成^[1~3], 素有“指纹光谱”之称。该技术现已开始应用于法庭科学的取证分析^[4~6]。本文通过激光拉曼光谱分别对一百元真、假人民币取点测试, 进行了初步的鉴别, 旨在利用拉曼光谱优秀的指纹分辨能力和微区分析功能, 逐步建立假人民币的拉曼光谱特征库, 以期有效地打击和预防假币犯罪活动^[7]。

2 材料与实验

选取两张缴获的 100 元假币样品以及两张真币

样品, 编号分别为 a: CH31973601, b: HB90872517, c: ZU76794649, d: DY26343024。肉眼观察假币 a: 纸张粗糙、较薄, 人像水印模糊, 纹饰线条色泽也明显比真币暗淡, 伪造全埋式安全线; 假币 b: 纸张略显粗糙, 厚度与真币相仿, 人像水印无需迎光透视即可见到人像图案, 伪造全埋式安全线。测试仪器为英国 Renishaw 公司生产的激光显微拉曼光谱仪 (RM2000 型), 光谱分辨率为 $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$, 物镜放大倍数为 $20\times$, 空间分辨率为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右。使用近红外激光器 785 nm 波长激发, 后向散射配置, 光谱采集使用 CCD 检测器。测试前用硅片的 520 cm^{-1} 峰作波数校准。测试时, 直接将样品置于显微镜下, 取点

收稿日期: 2008-01-28; 收到修改稿日期: 2008-03-28

基金项目: 广东省自然科学基金(021093, 05001873)和广东省重点科技项目(2KM04502S)资助课题。

作者简介: 廖昱博(1982—), 男, 江西人, 讲师, 硕士, 主要从事激光拉曼光谱的应用研究。E-mail: bobocome@126.com

* 通信联系人。E-mail: mengyy@tom.com

于十字交叉处,并使激光聚焦在样品表面上采集光谱(光斑尺寸为 $1\ \mu\text{m}$)。测试点选取在固定人像水印、隐形面额数字、全息磁性开窗安全线和光变油墨面额数字等4处。聚焦在样品上的光功率约为 $7.2\ \text{mW}$ 。每个样品点测量三次,信号采集时间均为 $20\ \text{s}$,累积次数2。测试范围分别为 $250\sim 1600\ \text{cm}^{-1}$

(固定人像水印)和 $250\sim 1800\ \text{cm}^{-1}$ (其余测试点),环境温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

样品 a,b,c,d 在 4 处测试点处的拉曼光谱如图 1~4 所示,主要的拉曼谱峰列于表 1 中。

表 1 真币、假币样品的主要拉曼峰

Table 1 Major Raman bands of real and forged RMB 100 banknotes cm^{-1}

	Portrait watermark	Security thread	Latent image for the face value	OVI printing features
Sample a	443,610	1595, 1528, 1451, 1341, 747,680	1596, 1529, 1452, 1364, 1342, 1143,954, 747,681,483	1594,1524,1449,1339,1306, 1143,952,748,679,482
Sample b	443,610	1602, 1524, 1448, 1337, 1141,746,679,481	1597,1488,1366	1594,1525,1449,1338,1307, 1143,952,748,679,482
Sample c	398,518,640	857, 1000, 1285, 1613,	1582/1605, 1488/1510, 1427,	No signal
Sample d		1726	1363,1288,1164,957	

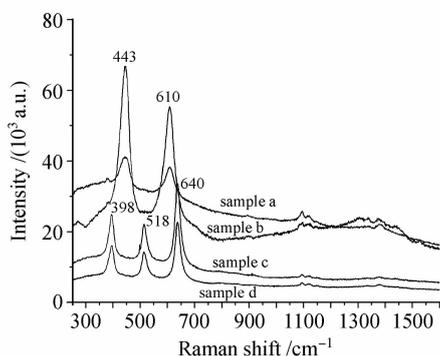


图 1 真、假百元人民币在固定人像水印处的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectra of real (sample c and sample d) and counterfeit (sample a and sample b) RMB 100 banknotes obtained in the portrait watermark

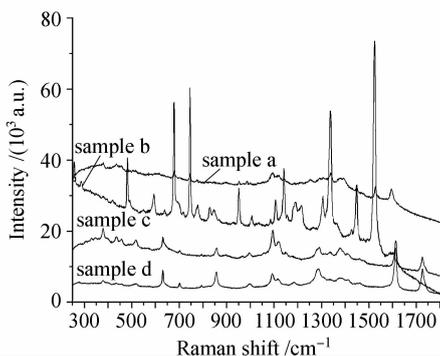


图 2 真、假百元人民币在全息开窗安全线处的拉曼光谱
Fig.2 Raman spectra of real (sample c and sample d) and counterfeit (sample a and sample b) RMB 100 banknotes obtained in security thread

如图 1 所示,通过对固定人像水印处的拉曼光谱取点测试,发现两张真币样品(sample c, sample d)均在 $398\ \text{cm}^{-1}$, $518\ \text{cm}^{-1}$ 和 $640\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现强的拉曼散射峰,这三个峰分别为锐钛矿型二氧化钛

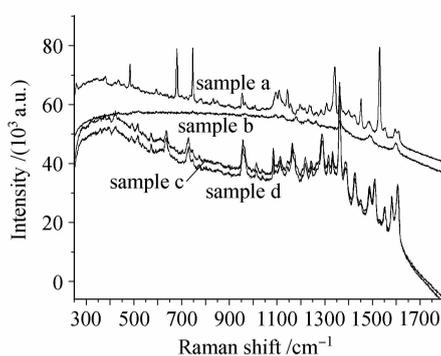


图 3 真、假百元人民币在隐形面额数字处的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of real (sample c and sample d) and counterfeit (sample a and sample b) RMB 100 banknotes obtained in latent image for the face value

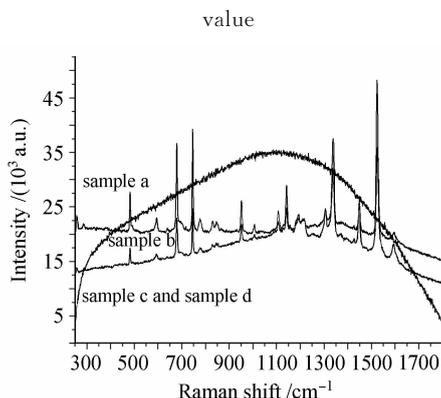


图 4 真、假百元人民币在光变油墨数字处的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectra of real (sample c and sample d) and counterfeit (sample a and sample b) RMB 100 banknotes obtained in OVI printing features

(TiO_2)的 B_{1g} , A_{1g} 和 E_g 振动模式^[8]。二氧化钛俗称“钛白粉”,具有无毒、最佳的不透明性、最佳白度和光亮度等优点,是一种性能极好的白色颜料,常用

作纸张的填料。它有两种主要的结晶形态:锐钛矿型和金红石型。这些谱峰的出现说明真币中的 TiO_2 是以锐钛矿形式存在的。然而,假币样品(sample a, sample b)在该区域的谱图只出现了两个拉曼峰,分别位于 443 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} 处,对照标准谱图库,可以确定是金红石型 TiO_2 的特征峰。结果表明,虽然这两张假币的造假手段存在着差异,但采用的纸张填料 TiO_2 都是金红石型的。另外,四个样品谱图在 1100 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 都出现了强度很弱的谱带,这些可能是纸张纤维的拉曼散射带。

真币在全息开窗安全线处的拉曼光谱如图2所示。图中两张真币样品主要谱峰的位置相同,而且具有大致相同的谱峰轮廓。这些谱峰出现在 857 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} 和 1726 cm^{-1} 处。其中 1726 cm^{-1} 为酯的羰基伸缩振动模式^[9], 1613 cm^{-1} 为苯环的伸缩振动峰, 1000 cm^{-1} 附近的谱带可归属为苯的环呼吸模式^[9,10], 1285 cm^{-1} 处的中强峰则源于C-C振动^[10]。由此可知,真币的开窗安全线的表面涂层是一种芳香族聚酯类。两张假币样品在该区域的拉曼谱带分别位于 1595 cm^{-1} , 1528 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1341 cm^{-1} , 747 cm^{-1} , 680 cm^{-1} 和 1602 cm^{-1} , 1524 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 679 cm^{-1} , 481 cm^{-1} 。根据文献^[11]中的谱峰描述,可知后者主要是酞菁类染料。仔细比较还可以发现,实际上两样品的谱峰位置大体相近,因此前者也应归属为酞菁类染料。但是,二者的主要区别在于前者在 1595 cm^{-1} 是一强峰,其强度与位于 1528 cm^{-1} 的谱峰相当;而后者在 1602 cm^{-1} 处则是强度很弱的谱带。并且,前者所含杂质明显多于后者,致使前者谱图的基线很高,信噪比也较低。这些峰的出现说明,这两种假币都是通过在校票表面印刷深色油墨线条伪造全埋式安全线。

图3给出了所有样品在隐形面额数字处的拉曼谱图。图中的拉曼峰都可归属于染料分子的振动模式。可以看出,两张真币的拉曼谱重合得很好,因而对于不同的真币样品而言具有良好的重现性。真币在该处的谱峰主要位于 $1582/1605\text{ cm}^{-1}$ (双峰), $1488/1510\text{ cm}^{-1}$ (双峰), 1427 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} 和 957 cm^{-1} 。假币样品a的拉曼峰则出现在 1596 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1342 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} , 954 cm^{-1} , 747 cm^{-1} , 681 cm^{-1} , 483 cm^{-1} 。样品b由于背景荧

光的干扰,谱图信噪比较低,在该处只出现了 1597 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} 和 1366 cm^{-1} 三个明显的谱峰。

光变油墨数字处的拉曼光谱图如图4所示,真币在该处涂了一种荧光染料,所以谱图中只出现一个荧光包络。而在假币的谱图中则出现的是酞菁类染料的特征峰,再次表明了真币与假币在所用染料成分上的差异。

为了验证实验数据的可靠性,对每个样品的四个测试区域都进行了三次重复测量,图5给出了真、假币样品在人像水印处的测试结果,得到的拉曼图重现性较好。另外,在其他三个区域的测试中发现其重复性也很好(拉曼谱图未给出),从而说明实验数据是准确可靠的。

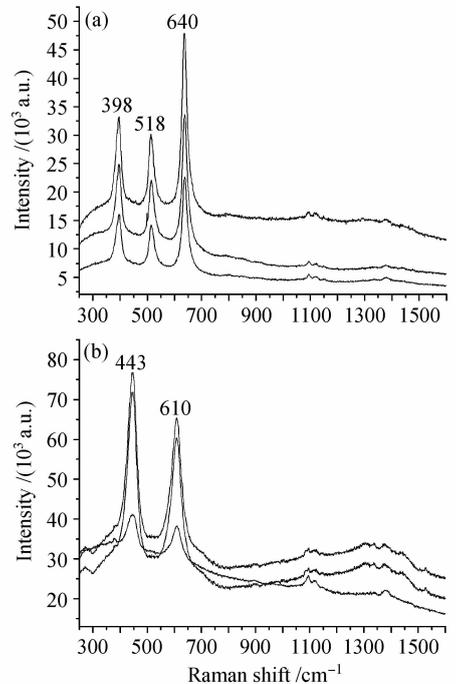


图5 真币(a)和假币(b)样品拉曼光谱图的重现性(人像水印处)

Fig. 5 Reproducibility of Raman spectra obtained in the portrait watermark for real (a) and counterfeit (b) banknotes

4 结论

采用拉曼光谱作为分析手段,以近红外激光 785 nm 波长激发,获得了真假一百元人民币在固定人像水印、全息开窗安全线、隐形面额数字和光变油墨数字等处的谱图。发现真币与假币的谱图有明显差别;同时发现不同来源的假币样品之间的拉曼光谱也存在着可分辨的差异。拉曼光谱以光子为探

针,无需样品处理,能够进行快速、无损的分析。利用其优秀的分子指纹和微区分析能力,不仅对伪造、变造人民币的识别有重要价值,而且可以分辨不同来源的假币。现代拉曼光谱仪具有较强的数据库功能,只要把假币的拉曼谱图建库,即可通过谱图自动检索功能进行查谱,确定是否属于谱图库收入的假币样品中的一种。

致谢 衷心感谢江西省安远县公安局干警黄大聪同志对本研究的大力支持与合作。衷心感谢中国科学院广州地球化学研究所王英老师所做的拉曼光谱测试。

参 考 文 献

- 1 Yubo Liao, Yaoyong Meng, Haodong Lei *et al.*. Characterization of PolyA and PolyC mismatches by Raman spectroscopy [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1):61~63
- 2 Liang Erjun, Liang Huiqin. Study on the properties and phase transition in laser quenching and cladding layers by Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(1):120~123
梁二军,梁会琴. 激光淬火及熔覆层性能与物相变化的拉曼光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1):120~123
- 3 Ma Hongping, Xu Shiqing. Influence of OH⁻ on upconversion luminescence of Er³⁺-doped tellurite glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(8):1113~1116
马红萍,徐时清. OH⁻对掺Er³⁺碲酸盐玻璃上转换发光的影响[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8):1113~1116
- 4 Liang Luning, Xu Lina, Zhou Hengzhi *et al.*. Raman spectroscopy-based separation to common drugs of different composition [J]. *Criminal Technology*, 2003, (1):17~19
梁鲁宁,徐丽娜,周恒智等. 拉曼光谱法鉴别常见毒品[J]. *刑事技术*, 2003, (1):17~19
- 5 Qian Xiaofan, Shi Ying, Zhang Pengxiang *et al.*. A study on bullet remnants by micro-Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2001, **13**(1):45~48
钱晓凡,施英,张鹏翔等. 枪击残留物拉曼光谱研究[J]. *光散射学报*, 2001, **13**(1):45~48
- 6 Liang Luning, Lin Leixiang, Dong Yongxian *et al.*. Identification of common explosives by using Raman spectroscopy [J]. *Criminal Technology*, 2003, (5):13~16
梁鲁宁,林雷祥,董永宪等. 拉曼光谱法鉴别常见炸药[J]. *刑事技术*, 2003, (5):13~16
- 7 Wan Jie. Tentative analysis on anti-counterfeit character and test of the fifth set of RMB [J]. *Journal of Guangxi Public College*, 2006, (2):15~17
万婕. 试析第五套人民币真伪的特点和检验[J]. *广西警官高等专科学校学报*, 2006, (2):15~17
- 8 You Jinglin, Jiang Guochang, Wang Zhenshu *et al.*. High temperature Raman spectroscopic study of titania and its phase transformation [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2004, **16**(2):95~98
尤静林,蒋国昌,王楨枢等. TiO₂晶型及其相变的高温拉曼光谱研究[J]. *光散射学报*, 2004, **16**(2):95~98
- 9 Zong Qi, Xie Yuming, Chen Fengen *et al.*. Investigation of phase morphology of PS/PMMA blend thin film by surface enhanced Raman scattering [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(7):1064~1067
宗 骐,谢续明,陈凤恩等. 表面增强拉曼光谱研究高分子共混物薄膜相结构[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(7):1064~1067
- 10 Wang Zhiguo, Sun Suqin, Zhou Qun *et al.*. Examination of dyestuffs in dyed fiber by NIR FT-Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2003, **15**(4):212~215
王志国,孙素琴,周 群等. 纤维上染料的FT-Raman光谱法研究[J]. *光散射学报*, 2003, **15**(4):212~215
- 11 Williams David Mazzella, Patrick Buzzini. Raman spectroscopy of blue gel pen inks [J]. *Forensic Science International*, 2005, **152**:241~247