

文章编号: 0258-7025(2009)09-2305-04

基于共焦显微拉曼光谱的蓝色圆珠笔墨迹的研究

衡 航 柯惟中

(南京师范大学分析中心, 江苏 南京 210097)

摘要 利用 514.5 nm 可见光氩离子激光器作为激发光源, 运用显微共焦拉曼光谱技术, 测试了不同品牌蓝色圆珠笔墨迹的拉曼谱图。根据拉曼谱图的特征峰的峰强、峰位及走势, 简单快速地识别了不同品牌蓝色圆珠笔的墨迹, 且同一种品牌墨迹经选择多点测试后拉曼谱图保持了较好的一致性。对同一品牌圆珠笔墨迹进行时间跟踪测试, 时间跨度为一年半, 结果发现它的拉曼光谱呈现出了一定规律, 这为墨迹形成时间的量化提供了依据。该实验结果为鉴定蓝色圆珠笔墨迹种类提供了法庭科学依据, 对涂改、添加, 伪造合同和文书中的内容及签名提供了强有力的证据, 其最大优点就在于对样品的无损性, 其次还有快速、无需对样品预处理和测试方法简单等。

关键词 光谱学; 显微拉曼光谱; 墨迹; 鉴定; 无损检测

中图分类号 O657.37 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093609.2305

Research of Blue Ballpoint Pen Inkblot Based on Confocal Micro-Raman Spectroscopy

Heng Hang Ke Weizhong

(Analysis and Test Center, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210097, China)

Abstract The Raman spectra of different brands blue ballpoint pen ink marks were measured by confocal micro-Raman spectroscopic technique. The Raman spectra were excited with 514.5 nm radiation. According to characteristic Raman bands, intensities and its trend, we can simply and quickly identify the ink marks of different brands blue ballpoint pen. Many points were chosen to be measured from the same brand blue ballpoint pen ink marks, and the Raman spectra keep consistency. For the same brand blue ballpoint pen ink marks, we track to measure their Raman spectra for a year and a half and it is found that Raman spectra of the same brand blue ballpoint pen ink marks made in different time have certain regularity with time going on. These lay the foundation for the quantification of the time. The results will offer scientific evidence for court to identify the types of ink marks and provide sufficient evidence for the commits such as altering the signatures in the contracts. The methods have the advantages such as high-speed, simplicity, no pretreatment, and particularly non-destructiveness.

Key words spectroscopy; micro-Raman spectroscopy; inkblot; discrimination; non-destructive analysis

1 引 言

激光显微共焦拉曼光谱技术是一种分子振动光谱技术, 能从分子水平上研究物质的结构与组成^[1~4]。利用激光作为探针, 探测来自目标物体上的光信号, 非常适合检测那些痕量的样品, 分析速度快, 对样品无需进行任何处理就可直接进行无损检测, 该技术已开始应用于法庭科学的取证分析^[5~7]。近年来随着经济犯罪和民事纠纷案件的日益增

多^[8], 针对合同、票据、文件、证件、帐单、遗嘱、收据、发票、借条等文书检材的检验要求越来越多^[9], 在过去半个多世纪的时间里, 国内外法庭科学的专家和学者们利用各种技术和方法对圆珠笔油墨检验进行了大量的研究, 包括薄层色谱法、气相色谱法以及透析法^[10~15], 但都对样品进行了全面的破坏, 无法满足物证需要的无损性的要求。尤其是检材上的蓝色圆珠笔墨迹的种类及书写时间的认定一直给公安。法学部门工作者造成了不小的麻烦, 如何快速、准

收稿日期: 2008-10-14; 收到修改稿日期: 2009-01-20

基金项目: 江苏省自然科学基金(BJ98078)和江苏省科技厅基金(2005TS9B51)资助课题。

作者简介: 衡 航(1980—), 男, 助教, 硕士, 主要从事拉曼光谱方面的研究。E-mail: henghang@yahoo.cn

确、无损地检验墨迹的真伪显得尤为关键。迄今为止,未曾有人较为系统地对日常生活中常用的蓝色圆珠笔墨迹种类和形成时间进行过拉曼光谱研究。

本文利用共焦显微拉曼光谱技术,系统地对比市面上常用的不同品牌蓝色圆珠笔及同一品牌不同形成时间蓝色圆珠笔的墨迹分别进行了拉曼光谱测试。实验中发现:4种不同品牌蓝色圆珠笔墨迹的拉曼谱峰有着明显区别,而同一品牌、不同形成时间的墨迹在一定时间范围内拉曼峰都保持了相对的稳定性,并且随着时间延长呈现出变化的规律性。从各种类型和品牌所对应的特征峰位、峰强等谱图信息可简单、快速地辨别出它所属的类型和品牌。做了同一品牌但书写时间不同的蓝色圆珠笔墨迹的拉曼谱图,发现个别峰位出现了波数移动,对应特征峰峰强度和谱峰的走向趋势都发生了不同程度的变化,并呈现出一定规律。

2 材料与实验

不同品牌蓝色圆珠笔均购于南京正规文具销售市场,在干净的 A4 打印纸上写上字迹并将其背面贴于载玻片上,起到固定样品的作用。用 514.5 nm 可见光激光器作为激发光源来测试真彩、百通、白雪、斑马等品牌蓝色圆珠笔墨迹,用显微物镜聚焦于字迹上,分别测试其拉曼谱图见图 1 和表 1。将书写有百能牌蓝色圆珠笔墨迹的 A4 纸张放置在室温通风处 1 h, 7 d, 30 d, 60 d, 120 d, 200 d 并分别测试

表 1 不同品牌蓝色圆珠笔墨迹的拉曼光谱特征频率

Table 1 Raman spectra of different brands blue ballpoint pen ink marks

Bands	Raman shift / cm^{-1}							
Zhencai	421	440	524	558	727	759	802	913
	1173	1300	1371	1534	1588	1621		
Baitong	422	440	525	561	728	759	807	915
	940	1175	1298	1370	1446	1484	1538	1586
	1620							
Baixue	418	440	807	914	1176	1372	1584	1619
Banma	422	440	657	679	726	802	862	914
	1075	1178	1202	1291	1344	1369	1449	1485
	1532	1583	1616					

样品的拉曼测试均在室温 22 °C 下进行。实验在法国 Jobin Yvon 公司 LABRAM HR800 型激光共焦显微拉曼谱仪上完成。由 CCD 进行信号接收和光电转换。光谱物理公司的 163 型氩离子激光器作为激发光源,激发波长为 514.5 nm,狭缝宽 200 μm 。对某个品牌墨迹选择 3 个以上不同的墨

迹点测试拉曼光谱,发现对同一品牌的蓝色圆珠笔墨迹,其拉曼线的一致性非常好。选择任意点得到的拉曼光谱都一样。每个样品都重复扫描 3 次以上,各样品的拉曼谱图都由计算机作信号累加平均并绘图输出,峰位误差小于 $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 。

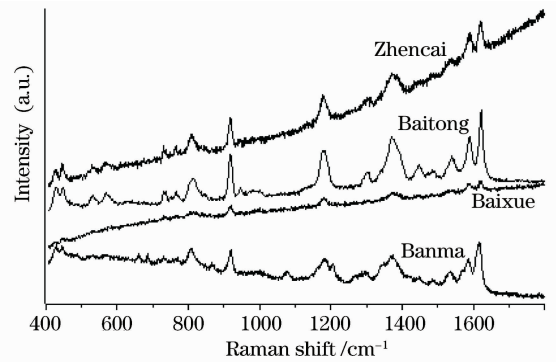


图 1 不同品牌蓝色圆珠笔墨迹的拉曼光谱图
Fig. 1 Raman spectra of different brands blue ballpoint pen ink marks

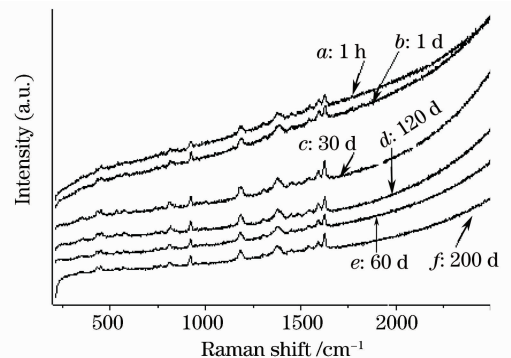


图 2 不同形成时间的百能牌蓝色圆珠笔墨迹的拉曼光谱图
Fig. 2 Raman spectra of blue ballpoint pen ink marks of the brand "Baineng" made in different time

迹点测试拉曼光谱,发现对同一品牌的蓝色圆珠笔墨迹,其拉曼线的一致性非常好。选择任意点得到的拉曼光谱都一样。每个样品都重复扫描 3 次以上,各样品的拉曼谱图都由计算机作信号累加平均并绘图输出,峰位误差小于 $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 不同品牌蓝色圆珠笔墨迹的拉曼光谱

圆珠笔油墨是一种混合物,在油墨中的溶剂、色料、树脂及它们的配比不同,会造成指纹图谱的变化,即拉曼光谱的峰位、峰形和峰强的改变,因此根据拉曼的特征峰就可以辨别圆珠笔的品牌。由图 1 可知,4 个不同品牌的圆珠笔在 421 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 914 cm^{-1} 都有着相同的拉曼特征峰,但这 3 个峰的强度却不尽相同。说明这 4 个不同品牌的圆珠笔有着部分相同的成分,但这些成分在各自油墨中的配比是不一样的,所以表现出来的特征峰的强弱也是不一样的;再如真彩和白通牌在 524 cm^{-1} 有着相同特征峰,而白雪和斑马牌却没有此峰。除具有相同的拉曼峰位外,也存在着各自的特有谱线如斑马牌的 657 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , 1201 cm^{-1} 和真彩牌的 759 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} 等。通过特征拉曼谱线的位置和强度就能够快速、简单地鉴定出圆珠笔油墨的种类。

3.2 圆珠笔油墨随时间变化的拉曼光谱

溶剂作为圆珠笔油墨的主要成分,在研究过程中被人们所重视。圆珠笔油墨中的溶剂主要是一些挥发性的有机物质,随着时间的变化,最终将完全挥发掉,留在纸张上的主要是不挥发的染料^[7],因此这些染料的性质对研究时间特性来说显得尤为重要。由图 2 可知在圆珠笔墨迹形成后的一年半时间里,它的峰位基本保持不变,只是个别峰位上有少许的波数偏移,如曲线 *a* 中 911 cm^{-1} 向右偏移了 4 个波数, 1449 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} 分别向左偏移了 3 cm^{-1} 和 2 cm^{-1} , 而其他的峰位都没有发生频移,这说明墨迹中的染料成分具有较强的稳定性。曲线 *a*, *b* 拉曼光谱图荧光本底较高,且图谱信噪比较差,而曲线 *c* ~ *f* 拉曼谱线荧光本底逐渐降低,谱线信噪比也开始增强。溶剂成分在激光激发下产生的荧光背景,造成拉曼谱线基底的不同。随着时间延伸,溶剂成分易于挥发,而染料则相对稳定,所以体现在拉曼信号上,拉曼谱线的基底在下降,而拉曼特征峰的信噪比就显得更大了。根据上述信息以及拉曼谱线的峰强和走向,可以大致地判断书写的时间。实验中还发现某些拉曼峰的强度比也呈现出一定的规律,为量化墨迹书写时间提供了依据。

3.3 激光拉曼光谱在司法物证鉴定中的应用

案例:江苏省×××法院在出具的一本流水帐中,对文字“张华 7000 元”中的笔迹“7”需要进一步明确认定“7”的一横是否为后期添加形成。利用激

光共聚焦拉曼光谱仪,对该笔迹“7”进行了无损的科学检测和分析,得到较为理想的效果,并提供了科学的有说服力的实验数据,得到了法庭工作者的充分肯定。

鉴定工作中的检测方案:

检测目的:鉴定流水帐中文字“张华 7000 元”的“7”的一横是否为后期添加。检测方法:将“7”中一横与一竖的墨迹分别进行拉曼光谱测试,如图 3 所示。检测条件:用光谱物理公司的 163 型氩离子激光器作激发光源,激发波长为 514.5 nm ,狭缝宽 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。检测步骤:首先,将被测流水帐文本折叠,待测文字朝上并平摊于载物台上,用 4 个小铁块放在纸张的 4 个角上使其平整,其次在“7”中一横的墨迹中随机选择 4 个点进行拉曼测试,再次在“7”中一竖的墨迹中也随机选择 4 个点进行拉曼检测,最后,将得到的拉曼谱图进行峰位、峰强、荧光本底和谱峰走势的比对。检测结果:由图 3 分析可知, 1150 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 峰位处的强度,曲线 *b* 明显强于曲线 *a*, 且曲线 *a* 的拉曼谱线从 $900\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的走式明显高于曲线 *b*, 这说明曲线 *a* 和曲线 *b* 所对应的字迹并不是同一支圆珠笔一次性书写所形成的。这就充分说明了曲线 *a* 和曲线 *b* 不是同一时期所书写的,也就判定了曲线 *a* 为后期添加上的。

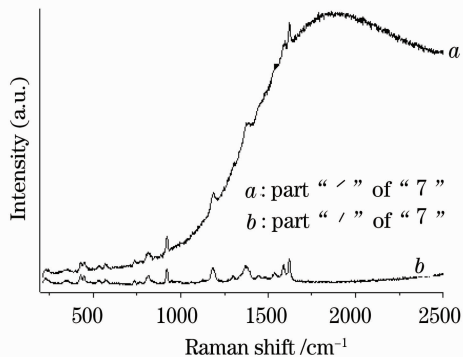


图 3 字迹“7”的不同部位的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectra of different parts of the number “7”

4 结 论

应用共焦显微拉曼光谱技术对不同品牌以及同一品牌不同形成时间的蓝色圆珠笔墨迹进行光谱分析,结果表明,对任一品牌的圆珠笔墨迹,其各点的拉曼光谱是一致的,有着自己的特征谱带;通过拉曼光谱图的比对可以准确地辨别出墨迹的类型和品牌,而在同一品牌不同形成时间的墨迹拉曼光谱的研究中,得出了墨迹实际形成时间随拉曼谱线的峰

位、峰强、荧光本底和谱线走式变化的大致规律,为准确量化圆珠笔墨迹的形成时间提供了科学依据。这一技术的应用为快速、无损地鉴别蓝色圆珠笔种类和墨迹的形成时间提供了简单而有效的方法。

参 考 文 献

- Liang Erjun, Liang Huiqin. Study on the properties and phase pransion in laser quenching and cladding layers by Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(1): 120~123
梁二军,梁会琴. 激光淬灭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
- 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
- YuboLiao, Yaoyong Meng, Haodong Lei *et al.*. Characterization of poly A and poly C mismatches by raman spectroscopy [J]. *Chinese. Opt. Letters*, 2008, **6**(1): 61~63
- LiaoYubo, Lai Zhaosheng, Meng Yaoyong *et al.*. Study of real and counterfeit RMB 100 banknotes by using Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1619~1622
廖昱博,赖昭胜,孟耀勇等. 真假百元人民币的拉曼光谱研究[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1619~1622
- 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
- Qian Xiaofan, Shi Ying, Zhang Pengxiang *et al.*. A study on bullet remnants by micro-Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. 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
- 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
- Heng Hang, Ke Weizhong, Ji Kang. Application of micro-raman technique on the identification of ink marks [J]. *Optical Technique*, 2007, **32**(3): 456~458
衡航,柯惟中,籍康. 共焦显微拉曼光谱技术在墨迹鉴定方面的应用[J]. *光学技术*, 2007, **32**(3): 456~458
- Wang Zhiguo, Sun Suqin, Zhou Qun *et al.*. Studies of black roller pen inks by NIR FT - raman spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(6): 794~797
王志国,孙素琴,周群等. 黑色签字笔墨水的 NIR FT-Raman 光谱法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, **21**(6): 794~797
- Zhao Pengcheng, Cui Lan, Xia Congli. Indetification of ballpoint pen ink by thin-layer chromatography [J]. *Guangdong Security Science and Technolohg*, 2001, **61**(1): 20~22
赵鹏程,崔岚,夏丛立. 薄层色谱法鉴别圆珠笔油墨[J]. *广东公安科技*, 2001, **61**(1): 20~22
- Wang Yan, Yao Lijuan, Zhao Pengcheng *et al.*. Determination of the writing age of blue ballpoint ink by gas chromatography [J]. *Chinese J. Chromatography*, 2005, **23**(2): 202~204
王岩,姚丽娟,赵鹏程等. 气相色谱法确定蓝色圆珠笔油墨字迹的形成时间[J]. *色谱*, 2005, **23**(2): 202~204
- Xie Ming, Li Biao, Liu Shuo *et al.*. Measurement of the writing age of ballpoint ink by dialysis method [J]. *J. Chinese People's Public Security University (Science and Technology)*, 2008, **1**(1): 1~2
谢明,李彪,刘烁等. 透析法测定圆珠笔油墨字迹的书写时间[J]. *人民公安大学学报(自然科学版)*, 2008, **1**(1): 1~2
- Wang Yan, Li Jiming, Zhao Yanjun *et al.*. Analysis of ballpoint ink componets by gas chromatography [J]. *Chinese J. Chromatography*, 2003, **21**(4): 438~441
王岩,李继民,赵彦军等. 气相色谱法分析圆珠笔油墨[J]. *色谱*, 2003, **21**(4): 438~441
- Li Xinqian, Wang Yanji, Shi Xiaofan *et al.*. Analysis of ballpoint pen ink's handwriting for the forensic differentiation with high performance liquid chromatography [J]. *Chinese J. Analytical Chemistry*, 2004, **32**(5): 657~660
李心情,王彦吉,史晓凡等. 圆珠笔油墨字迹色痕的高效液相色谱分析方法[J]. *分析化学研究报告*, 2004, **32**(5): 657~660
- Zhao Pengcheng, Wan Yanji, Cui Lan *et al.*. Analysis of writing age of ballpoint pen ink thin-layer chromatography [J]. *Chinese J. Chromatography*, 2001, **19**(4): 382~384
赵鹏程,王彦吉,崔岚等. 薄层色谱法研究圆珠笔色痕形成时间[J]. *色谱*, 2001, **19**(4): 382~384