

拉曼光谱法无损检验打印文件朱墨时序

黄娟娟¹ 李志军² 朱燕军²

(¹ 湖南警察学院刑事技术系 长沙 410138; ² 湖南省长沙市公安局刑侦支队 长沙 410000)

摘要 打印字迹与印文形成先后顺序的检验是文件检验领域的难题之一,常见的显微镜检验法、机械法等检验方法,其检验结果易受检验人员的主观影响,准确率不够高,常常受到质疑。本文研究了运用 Invia 显微激光拉曼光谱仪对不同种类打印文件与不同种类印章盖印的样本进行检验,鉴别样本的朱墨时序。研究利用显微激光拉曼光谱测定朱墨时序样本中各部位的光谱,通过比对印字交叉部位与未交叉部位的字迹、印文的特征拉曼峰,判断打印文件的朱墨时序。实验结果表明,这是一种准确性高的无损检验方法,打印机的种类、印油种类、印油量及纸张对实验结果基本没有影响。直观的图谱及客观的数据更令人信服,对实践检验工作有重要指导意义。

关键词 无损检验;拉曼光谱;打印文件;朱墨时序

中图分类号 O657.37:TH744.1 文献标识码:A

Nondestructive Testing of Sequence of Print and Stamp Impressions by Raman Spectrometry

Huang Juanjuan¹, Li Zhijun², Zhu Yanjun²

(¹Forensic Science and Technology Department of Hunan Police Academy, Changsha 410138, China; ²Changsha Public Security Bureau of Criminal Investigation Detachment, Changsha 410138, China)

Abstract Identification the sequence of print and stamp impressions is one of the document examination problems. Common methods such as microscope inspection, mechanical method, the test results are susceptible to subjective influence of inspection personnel, so accuracy is not high and the result is often questioned. This paper focuses on the use of Invia micro-Raman spectroscopy to identification the sequence of different print file with the different seal sealing sample. The research used micro laser Raman spectrometric cinnabar stick temporal samples in various parts of the spectrum, by comparing printing parts and crossover positions in handwriting, seal characteristics of Raman peaks to determine the cinnabar stick timing of the print file. Experimental results showed that the method is the high accuracy and nondestructive. Experimental results also showed that the printer type, ink type, printing and paper oil had no effect on the experimental results. Intuitive map and objective data are more convincing. The method has important guiding significance to the inspection work.

Key words Nondestructive testing; Raman spectrometry; Print document; Sequence of print and stamp impressions

文件朱墨时序的判定一直就是文件检验领域的难题之一,对书写字迹的朱墨时序研究已基本形成了一些有成效的检验方法。但随着办公自动化的普及,实践中打印文件的朱墨时序检验越来越多,而打印字迹与书写字迹有本质区别。打印字迹在纸张表

面不会形成书写字迹那样明显的压痕,形成凹槽,使得打印文件朱墨时序的检验难度更大,更不能照搬书写字迹的方法。目前,关于打印文件朱墨时序检验的方法主要有三维立体显微镜法、荧光显微镜法和机械法等,而这些方法主要依赖检验人员的经验,

收稿时间:2013-09-14

基金资助:2010年湖南省公安厅科研项目

作者简介:黄娟娟(1975-),女,湖南邵阳人,硕士,湖南警察学院副教授,从事刑事技术的教学、科研与司法鉴定实践工作,主要研究领域:文件检验、理化检验

对交叉点形态特征进行观察、分析,判断出字迹与印文形成的先后顺序。检验结果的正确与否很大程度上依赖于检验人员的专业素质,主观性比较强,容易出现误判,正确率不够高,其结果常常受到质疑。

显微拉曼光谱技术是将拉曼光谱分析与显微分析技术结合起来的一种应用技术。与其他传统技术相比,更易于直接获得大量有价值信息,共聚焦显微拉曼光谱不仅具有常规拉曼光谱的特点,还有自己的独特优势。辅以高倍光学显微镜,具有微观、原位、多相态、稳定性好、空间分辨率高等特点,还可实现逐点扫描,获得高分辨率的三维图像。近几年,共聚焦显微拉曼光谱在肿瘤检测、文物考古、公安法学等领域有着广泛的应用。

本文通过对不同打印机形成字迹与不同种类印油或印泥形成的朱墨时序样本进行实验,探讨了利用显微激光共聚焦拉曼光谱仪无损检验的方法。由于拉曼光谱的空间分辨率为1微米,而打印文件墨迹层和印文色料层厚度往往大于1微米,利用显微激光共聚焦拉曼光谱仪测试印字交叉部位表层物质的拉曼光谱,并与墨迹层和印文色料层的拉曼光谱进行比对,不需要明确墨迹和印油成份的情况下,即可判断出打印文件的朱墨时序。本文深入研究了显微激光拉曼光谱法无损检验打印文件朱墨时序的操作要点、适用范围、影响因素等,结果相比显微镜观察法、荧光显微镜法等更客观、直观,受个人主观影响更小,对基层的实践检验工作有重要指导意义。

1 材料与方法

1.1 实验器材

雷尼绍公司生产的 Invia 显微激光拉曼光谱仪、HP LaserJet 6L pro 激光打印机、HP Color LaserJet CP1215 激光打印机、Epson office70 喷墨打印机、原子印章、橡胶章,得力原子印油 9873、comix 快干印台、得力印泥 9859、幸运鸟 A4 静电复印纸。

1.2 实验样本制作

用上述打印机与不同材质的印章在 A4 静电复

印纸上制成朱墨时序不同的实验用样本 18 份,各自编号,置于档案柜中在室温下保存一周以上,备用(部分样本情况见表 1)。用双面胶将以上待测的 A4 复印纸固定在载玻片上,固定部位在待测印文背面,待检。

表 1 部分样本制作情况表

编号	打印机	印章种类	印油或印泥型号	形成方式
1	HP 6L激光	橡胶章	cimix印油	先盖印后 打印
2	HP1215激光	橡胶章	印泥	先盖印后 打印
3	HP1215激光	原子印章	得力印油	先盖印后 打印
4	EPSON 70喷墨	橡胶章	comix印泥	先盖印后 打印
5	HP1215激光	橡胶章	印泥	先打印后 盖印
6	HP1215激光	原子印章	得力印油	先打印后 盖印

1.3 实验条件

半导体激光器:激光波长 633nm,激光输出功率为 0.5%—5% 17mW;

物镜放大倍数:50X;

检测器:多通道 CCD;聚焦方式:线聚焦;累积次数:3;

扫描波数范围:100cm⁻¹—3000cm⁻¹;光谱分辨率 < 1cm⁻¹。

1.4 方法

直接将样本置于拉曼光谱的显微镜下,使激光分别聚焦在打印字迹、印文、印字交叉部位及空白纸张处,设定测试参数,采集拉曼光谱,每个部位分别测试 3 次。比对印字交叉部位的特征拉曼峰与文字部位、印文部位的异同,判断样本的朱墨时序。

2 结果与讨论

2.1 仪器实验条件选择

实验所用的拉曼光谱仪仅配有 633nm 的激发光源,实验发现在这个波长的激发光下,打印字迹与印文油墨均有荧光,但由于打印字迹与印文油墨的拉曼峰差异较大,荧光背景虽然较强,但不影响实验结果的判定。有条件,可考察 532nm 和 785nm 波长的激发光源的实验效果。

本次实验中所用的拉曼光谱仪的激光衰减等级

范围为0.000005%–100%，共16级。拉曼信号强度与激光输出功率有关，激光功率越大，拉曼信号越强，但较大功率的激光会烧毁样品的测试点，会使拉曼特征峰发生改变；激光功率越小，拉曼信号越弱，谱图的噪音大，信噪比小。因此，在不烧毁或不挥发样品的前提下，应根据被测试点的物质成分不同，通过实验，摸索出合适的激发功率。

根据实验情况，本次测试中打印字迹及印字交叉部位选择的激光衰减等级为1%–5%，印文油墨选择的激光衰减等级为0.05%–1%，空白纸张选择激光衰减等级为1%。

2.2 朱墨时序的判断

对每一份样本，分别测试印字未交叉处的文字

色料和印文油墨、印字交叉处的色料以及空白纸张的拉曼光谱。

将印字交叉部位色料的拉曼谱图、打印文字色料的拉曼谱图、印文油墨的拉曼谱图以及空白纸张的拉曼谱图进行相互对比，发现打印文字色料、印文油墨和空白纸张的拉曼谱图有明显区别(见图1、2、3)。打印样品的印字交叉部位色料的拉曼谱图与后形成的色料成分有关(见图4)。

实验结果表明这种方法的检出率很高，18个样本仅1个误检。分析主要是由于检测点选取不恰当造成的，误检样本出现在先打印后盖印的样本中。由于墨迹色泽远深于印油，使得测试时将印字未交叉部位误判成印字交叉部位进行测试。多次测试后，结果得到矫正。

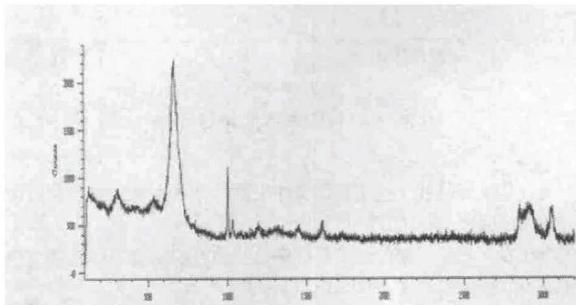


图1 1号打印字迹的拉曼光谱

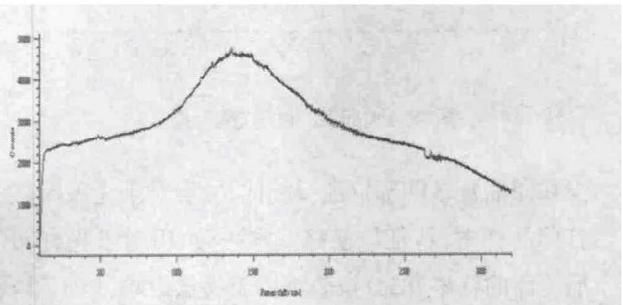


图2 1号印油的拉曼光谱

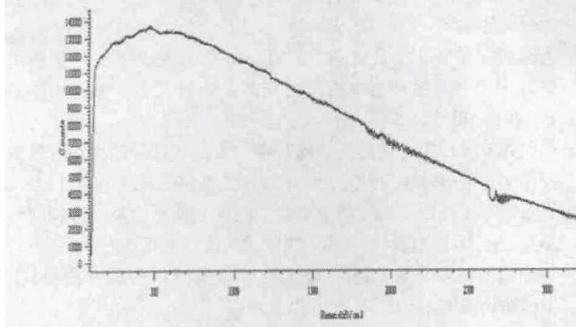


图3 1号纸张的拉曼光谱

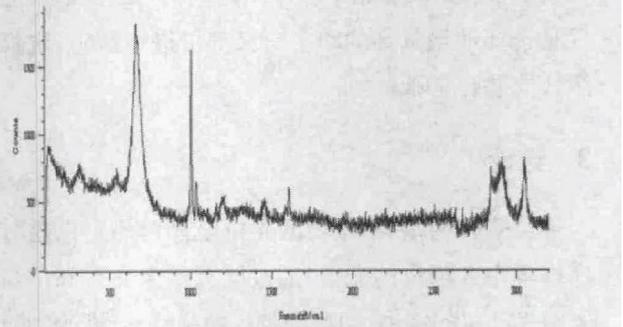


图4 1号印字交叉部位色料的拉曼光谱

2.3 纸张的影响

实验发现打印文字色料、印文油墨和空白纸张的拉曼谱图有明显区别(见图1、2、3)，说明纸张对检验结果基本没有影响。这是因为拉曼光谱的空间分辨率是1微米，而一般色料层的厚度均大于1微米，尤其是激光打印的墨层厚度远大于1微米，因此纸张对于检验结果基本没有影响。

2.4 印油种类的影响

选择两种成分完全不同的印油和印泥制成的样本进行测试，发现这种方法对于印泥的实验现象更明确，检出率更高。这是由于印泥的墨层普遍要厚于印油，受下层物质的干扰更小。

2.5 印油量的影响

在同一样本上，分别选取印字交叉部位印油量

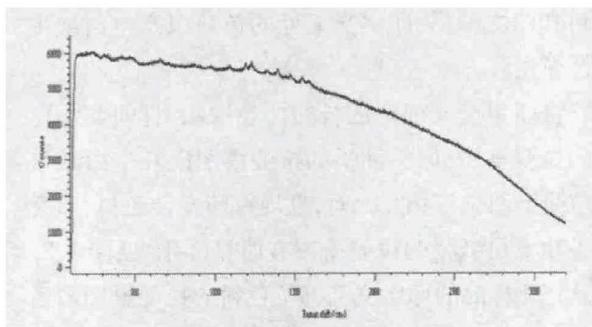


图5 5号油多处印字交叉处的拉曼光谱

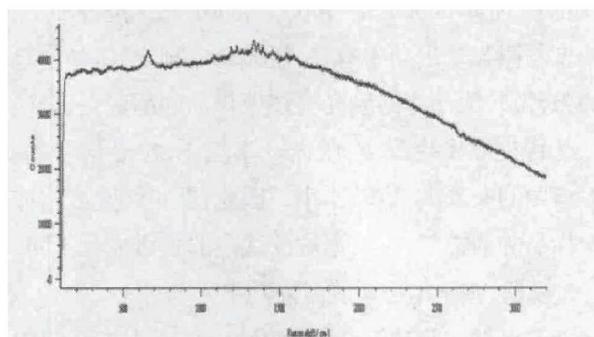


图6 5号油少处印字交叉处的拉曼光谱

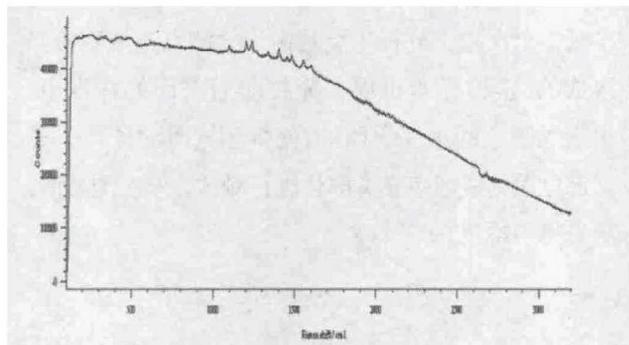


图7 5号印泥的拉曼光谱

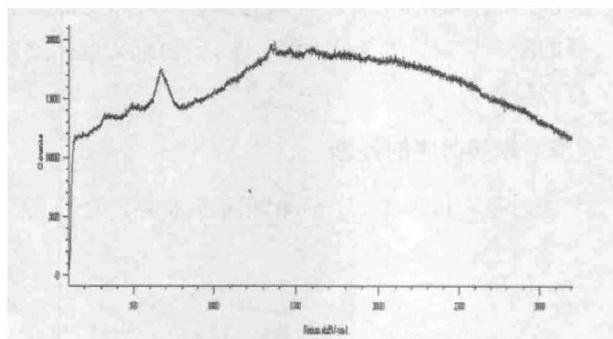


图8 5号打印字迹的拉曼光谱

少和印油量多的部位进行测试,发现对于先盖印,后打印的样本,特征拉曼峰基本一致;但对于先打印,后盖印的样本,部分拉曼谱图受墨层影响,但不影响结果的判断(见图5-8)。说明虽然印字交叉部位油墨量的多少对实验结果基本不影响,但在实践中,应尽量选择油墨量多的印字交叉部位进行测试,这样测试结果更准确。

3 结论

实验表明,利用显微激光拉曼光谱测定朱墨时序样本中各部位的光谱,通过比对印字交叉部位与未交叉部位的字迹、印文的特征拉曼峰,能准确判断打印文件的朱墨时序。本实验条件下,打印机的种类、纸张、印油种类、印油量对实验结果基本没有影响。拉曼光谱法是一种无损检验方法,直观的图谱及客观的数据令实验结果更客观、准确,对实际检验工作有重要指导作用。

参考文献

[1] 王小怡. 印刷文件朱墨时序特征的实验研究[D]. 华东政法大学, 2012

[2] 金毅华, 陈晓红. 打印复印文件朱墨时序表现特征初探[J]. 中国司法鉴定, 2007, 05: 40-42

[3] 李江春, 周茜, 暴仁. 朱墨时序检验的方法研究[J]. 新疆警官高等专科学校学报, 2008, 01: 17-20

[4] 胡向阳, 姚慧芳. 运用高倍显微镜判断朱墨时序的方法[J]. 刑事技术, 2008, 03: 29-31

[5] 暴仁, 张淙溪. 光谱成像检验法在朱墨时序鉴定中的应用[J]. 中国司法鉴定, 2008, 05: 36-38

[6] 连园园, 梁鲁宁, 黄建同, 许可. 拉曼光谱成像技术检验朱墨时序中书写笔种类对检验结果的影响研究[J]. 中国司法鉴定, 2011, 06: 26-29

[7] 程向炜, 章仕龙, 褚建新, 陈月萍, 孟伟红. 荧光法判断激光打印文件朱墨时序的研究[J]. 中国司法鉴定, 2012, 06: 43-45

[8] 史永刚, 王国民, 李华峰, 刘毅, 梅林. 激光拉曼光谱相似性测度方法[J]. 现代科学仪器, 2011, 04: 117-120

[9] 黄娟娟, 韩莉. 激光打印、复印文件朱墨时序的综合检验[J]. 中国防伪报道, 2011, 09: 60-62

[10] 冯超, 刘坤明, 李静. 测量笔画增宽度判断激光打印文件朱墨时序初探[J]. 刑事技术, 2012, 02: 35-38

[11] 黄娟娟, 郑一平, 楼寿松. 傅立叶显微红外化学成像在朱墨时序鉴定中的应用研究[J]. 刑事技术, 2010, 04: 29-32

[12] 肖新民. 拉曼光谱的广泛应用及分辨率的重要性[J]. 现代科学仪器, 2005, 02: 45-48

[13] 邹卫东, 杨桔. 正确把握朱墨时序鉴定的几个基本环节[J]. 中国司法鉴定, 2013, 03: 46-48

[14] 刘敬杰. 无碳复写字迹与印文的朱墨时序检验[J]. 中国司法鉴定, 2011, 05: 59-61

[15] 谢朋, 李彪, 罗琼. 朱墨时序的表现特征及其判定[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2012, 02: 16-21