

激光拉曼光谱鉴别签字笔黑色墨水初探

唐 旭*, 彭 迪

(西南政法大学刑事侦查学院司法鉴定中心, 重庆 401120)

摘 要: 本研究利用 foram685-2 文检专用拉曼光谱仪, 对收集到的不同厂家生产的签字笔墨水字迹进行无损检验。结果表明, 该方法能对部分签字笔墨水进行有效鉴别。

关键词: 激光拉曼光谱仪; 签字笔墨水; 无损检验; 鉴别

签字笔是一种广泛使用的书写工具, 常用来书写永久性文件及档案材料。对其书写字迹的检验, 是文件检验的重要内容。现阶段, 对签字笔墨水的检验, 以破坏性检验为主, 往往造成不同程度的损坏, 由于被检文件内容的特殊性, 部分文件不适于有损检验。对于这部分文件, 需要建立无损检验的新方法。拉曼光谱分析技术是以拉曼效应为基础建立起来的分子结构表征技术, 其信号来源于分子的振动和转动。由于签字笔墨水的粘稠度高, 所以要使用极性大、渗透性强、润湿效果明显的溶剂, 以打破墨水胶质物的牵扯力, 发挥其较好的作用。签字笔黑色墨水里的醇类、有机醚类等溶剂成分丰富, 这为拉曼技术应用于该类笔墨的检验提供了条件。

1993 年, 随着全新滤光片、CCD 技术及荧光抑制剂的应用, 拉曼即显现出了许多明显优势^[1], 如: 信息量大, 谱图易辨, 准确度高, 分析速度快, 对样品几乎无要求等。随着拉曼技术的发展, 它已广泛被应用于交通肇事案及变造文书检验中, 成为司法鉴定中的重要工具。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Foram685-2 文检专用拉曼光谱仪(二级激光管; 激光输出功率为 30 毫瓦, 当经过样品时减为 5 毫瓦以下, 斑点的直径约为 5 μm); Sony 彩色摄像机; 热电冷却 CCD 数列探测器。

1.2 实验样品

市售签字笔 6 种(英雄、晨光、真彩、爱好、

宝克、白雪牌), 分别编号为 1~6 号。

1.3 操作方法

1.3.1 样品制作 用样品 1~6 按编号顺序依次在同一 A4 复印纸上划线, 留下各自的墨水印迹, 制作成分析用样本备用。

1.3.2 操作过程 首先测试纸张本身的拉曼光谱, 然后再测试黑色墨水的拉曼光谱。测试时, 各种签字笔黑色墨水样品无需处理, 直接将被测样品放到激光头下的检测台上, 通过移动样品, 直到激光点正好在检测的区域上。然后旋转显微镜镜头, 对准样本进行对焦。检测取样时间设置为 10 s, 设定 5 个平均值。

2 结果与讨论

2.1 实验结果与分析

表 1 显示: 虽然 6 种黑色签字笔墨水颜色相同, 但样品 1~4 与样本 5~6 的拉曼光谱存在本质差异, 这主要是由于签字笔黑墨水中的不同成分在受到激光的激发后, 产生了不同的拉曼散射, 从而使检测到的发射光谱各不相同。因此, 有无拉曼峰以及拉曼峰位移的差异, 为鉴别签字笔的种类提供了依据。

2.2 讨论

在实验中发现, 纸张对拉曼光谱对签字笔黑墨水的拉曼光谱有一定的影响, 但可以通过以下方法解决: 只要选择足够宽的笔道, 让激光光斑全部落在字迹笔道上, 而不使纸张落在光斑内, 即可忽略纸张的影响; 二是涂抹荧光抑制剂来减弱影响, 只是荧光抑制剂较昂贵, 且保持期只有

* 作者简介: 唐 旭, 高级工程师

一年。

表 1 6 种签字笔样品的拉曼峰情况

样品 编号	牌号	厂家	有无 拉曼峰
1	英雄	上海英雄(集团)有限公司	有
2	晨光	上海中韩晨光文具制造有限公司	有
3	真彩	上海乐美文具有限公司	有
4	爱好	温州市爱好笔业有限公司	有
5	宝克	广东汕头宝克文具有限公司	无
6	白雪	青岛昌隆文具有限公司	无

3 实际应用

2009 年初,某法院送来某经济纠纷案中的《协议》一页,要求鉴定该协议中的借款金额最后一个“0”字及该段最后一句“月息 3%”字迹是否添加形成。受理该案后,在文检仪下初检:两处字迹与《协议》上其余字迹的荧光及笔痕特征未检见明显差异。在此情况下,我们用 foram685-2 文检专用拉

曼光谱仪对“0”字、“月息 3%”字迹及其余字迹进行拉曼光谱检验,结果显示,三部位的拉曼谱图存在较大差异(见图 1),从而认定了添加事实。

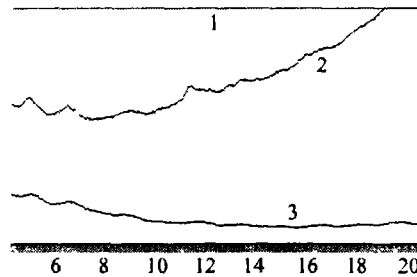


图 1 某《协议》中三部分字迹拉曼光谱图
1-0; 2-月息 3%; 3-其余字迹

参考文献

- [1] 牛同燎等. 中国刑科协会第二届学术研讨会论文集汇编, 1998. 608
- [2] 朱自茨, 顾仁敖, 际天虹. 拉曼光谱在化学中的应用. 辽宁: 东北大学出版社

The primary study of differentiation of signature pen ink with laser raman spectroscopy

TANG Xu* and PENG Di (Forensic Science Center of Criminal Investigation College of Southwest University of Political Science and Law, Chongqing 401120)

Abstract: Lossless test for the signature pen ink produced by different factories using the foram685 - 2 laser raman spectroscopy which is a appropriate instrument for file testing. The results show that this technique can differentiate some varieties of signature pen inks.

Keywords: Raman spectral comparator; Signature pen ink; Lossless test; Differentiation