

拉曼光谱在司法文书鉴定中的应用

韩伟^{1,2}, 黄建同¹, 陈维娜¹

(1. 中国人民公安大学 刑事科学技术学院, 北京 100038; 2. 山东省烟台市公安局刑侦支队, 烟台 264003)

摘要: 综述了近年来拉曼光谱技术在字迹和印文色料种类、文件形成时间、纸张种类、朱墨时序和笔画交叉时序等文书鉴定中的应用研究进展, 并展望了其发展方向(引用文献 64 篇)。

关键词: 拉曼光谱法; 司法文书; 鉴定; 综述

中图分类号: O657.37 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2015)12-1753-07

Application of Raman Spectroscopy to Judicial Documents Testimony

HAN Wei^{1,2}, HUANG Jian-tong¹, CHEN Wei-na¹

(1. Forensic Science Institute of People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;

2. Yantai Municipal Public Security of Shandong Province, Yantai 264003, China)

Abstract: A review of recent advances of application of Raman spectroscopy to testimony of judicial documents was presented, relating especially to the topics of recognition of kinds of pigments used in handwriting and stamping, time of formation of documents, kinds of paper used for the documents, and timing of stamping ink and of crossings of strokes. A brief prospect on the future progress in this field was also given (64 ref. cited).

Keywords: Raman spectroscopy; Judicial documents; Testimony; Review

随着我国市场经济化进程的加快,单位、个人之间的经济往来日益增多,涉及合同、票据、契约等文件的真伪性鉴别的案件也日益凸显。法庭文书鉴定(即文件检验)是一项识别文件真伪,澄清案件事实的专门技术手段。在鉴定实践中,文检鉴定员通常将文件中的字迹、印文、图像以及纸张等作为检验系统的组成元素进行逐项和关联分析,依据同一认定和种属鉴别的特征表现,判断文件是否存在变造或伪造的事实。其中,利用种属鉴别手段对书写材料成分的分析是现代仪器分析技术与文检技术相结合的关键,也是鉴别可疑文件是否存在添改的有效途径。国内外法庭科学学者已将荧光光谱法、紫外-可见光谱法、红外光谱法、薄层色谱法、高效液相色谱

法、气相色谱法和质谱法等用于实际案件分析中^[1-2],但是由于书写材料的种类繁多、成分复杂,各种检验方法都有其局限性,因此,寻求新的检验方法、拓展检验思路是文检技术必然的选择。

拉曼光谱法利用分子内部各种简正振动频率及有关振动能级的情况,鉴定分子中存在的官能团,与红外光谱相结合可以更加全面地研究分子的振动状态,提供更多的分子结构方面的信息^[3-5]。相比传统技术,拉曼光谱在 20 世纪 90 年代应用于法庭科学鉴定中就以具有无需制样、操作简便、快捷、所需样本量少及无损检验等优点被广泛重视^[6]。随着显微拉曼技术、傅里叶拉曼光谱技术、共振增强拉曼光谱技术和表面增强拉曼光谱技术的发展,采用先进的滤光技术、CCD 技术和现代计算机技术的拉曼光谱仪适用于检验痕量样品^[7],在某些文件物质材料分析中易于直接获得大量有价值的信息,已被应用于文件检验领域。现阶段,拉曼光谱技术在字迹、印文色料种类鉴别,朱墨时序鉴别,印章盖印时间鉴别、纸张成分分析等方面已呈现出较多的研究成果。

收稿日期: 2015-05-27

基金项目: 2015 年中国人民公安大学基本科研业务费项目(2015BKY12); 2015 年中央基本科研业务费专项资金(2015JKF01237)

作者简介: 韩伟(1974-),男,山东烟台人,高级工程师,博士研究生,主要从事刑事技术文件检验工作与研究。E-mail: hw-cj@163.com

1 字迹和印文色料种类鉴别

色料成分检验时,通常依据不同厂家、同一厂家不同品牌或不同批号的色料所采用的原料来源和生产工艺的不同,对色料成分的化学属性进行分析以判断检材和样本中的色料成分是否一致。色料成分的异同,通常能够反映出某一份文件的前后内容是否为同一支笔书写、相隔数年的印文是否为同一种色料盖印等,其直接表现出色料使用的时间连续性特征,在某些案件中可以解决文件是否存在变造或伪造等问题^[8]。

1.1 圆珠笔油墨的种类鉴别

圆珠笔油墨是一种黏稠液体,其主要成分是染料、树脂和溶剂。对圆珠笔油墨的种类进行鉴别和区分的主要依据是圆珠笔油墨中的染料和溶剂的成分和含量。

1994年,Albert^[9]首次报道了应用拉曼光谱法对色料成分进行检验,经过对3种黑色和6种蓝色圆珠笔油墨的测定,发现黑色的圆珠笔油墨用波长514 nm激光,蓝色的用波长632 nm测定,其拉曼谱带的频率、形状和相对强度等均有很好的重现性,具有油墨种类鉴别的可行性。2000年,McLaybourn^[10]在测定12种圆珠笔油墨的拉曼光谱的过程中,着重对激发光波长的选择进行了对比试验,发现514 nm激发光能量高、有共振拉曼效应、接近分子振动结构、纸张干扰小、成分不同的样品区分明显。

2000年后出现了利用表面增强共振拉曼散射光谱(SERS)分析黑色圆珠笔油墨的报道。Reza^[11]考察了油墨中的甲基紫共振增强现象,蓝色和黑色圆珠笔油墨在波长685 nm激发光下的拉曼效果明显。表面增强共振拉曼散射光谱克服了普通拉曼光谱受荧光背景的困扰,操作简单、省时,值得推广。Claybourn等^[12]和Rezam^[13]利用表面增强拉曼技术消除微量三芳甲烷类染料谱带的重叠,在波长685 nm处激发测定13种黑色和13种蓝色圆珠笔油墨的光谱,并分别将其种类分成6类和8类,达到了种类鉴别的目的。

20世纪90年代末,我国学者开始将拉曼光谱法用于可疑文件及墨水的分析。2000年,徐彻等^[14]选择Renishaw MLI-2000型显微激光共焦拉曼光谱仪,对黑色圆珠笔油墨种类鉴别进行初探,认为该检测方法可靠、速度快、准确度高、谱图易辨认,特别

是具有检材需求小、无须进行预处理、无损检材的优点,在检案中具有很大的实用价值。陈宁等^[15]对试验操作条件进行了探索,通过对共焦激光拉曼光谱仪中的散焦照射与共焦照射两种方式的比较,指出激光散焦技术能够增强黑色圆珠笔墨迹的拉曼信号,有效区分不同品牌的墨迹种类。

1.2 签字笔墨水的种类鉴别

签字笔油墨主要由溶剂、表面活性剂、树脂和着色剂等成分组成。随着时间的推移,纸张上字迹油墨中的溶剂成分逐渐挥发,而树脂、着色剂等因较稳定而存留。不同产地、不同牌号或同一牌号不同型号的黑色签字笔油墨中加入的着色剂、表面活性剂的种类可能不同,即使种类相同,配方比例也可能不同,这些组分间的差异均会使其拉曼特征峰的数目、峰位和峰高比等不同。

拉曼光谱法分析签字笔墨水首先由White和Andermann于2000年提出^[16],他们认为该方法具有无损检材的特点,是分析签字笔墨水较好的手段。Jones等^[17]认为有些采用溶剂无法提取的签字笔墨水,在薄层色谱(TLC)和红外衰减全反射方法(IR-ATR)不能检测的情况下,利用表面增强共振拉曼光谱(SERRS)检测是一种无损可行的方法。

随着签字笔使用的普遍,其品牌、种类日益增多。2003年,Williams^[18]选取欧洲市场上的33种蓝色中性笔进行研究。根据显微镜下不同的形态特征,将样品分为牛奶型、金属型和普通型3种,然后使用滤光检验、拉曼光谱和扫描电镜综合检测,结果发现拉曼光谱法和扫描电镜法对不同品牌以及同种品牌不同型号的样品均有较强的区分能力,若将两者联合使用,则能实现最大限度的区分。2005年,Williams等^[19]报道用拉曼光谱法对欧洲当时流行的12种用颜料为着色剂的蓝色签字笔墨水进行鉴别,用514.5 nm激光照射,可将其分为3类。之后他们又对广泛使用的55种蓝色签字笔墨水进行分析,以 α -铜酞菁、 β -铜酞菁染料和PV-23颜料作为标准谱峰,使用波长514.5 nm和830 nm近红外二极管激光进行测定,从而区分墨水种类。Martin等^[20]在全光谱范围内测定红、蓝两种中性签字笔墨水,结果表明不同厂家生产的墨水之间的差别明显、同一厂家生产的墨水具有一致性。

20世纪90年代初期签字笔进入中国市场^[24]。王志国等^[21]采用的Spectrum 2000R型傅里叶变换近红外拉曼光谱仪对36种不同品牌的签字笔进行

检测。检测条件的选择是有效区分的关键。采用 Nd:YAG 激光器, 1 064 nm 输出激光波长, 10~50 mW 测定功率, 激光束直径约 10 μm 为试验条件, 对签字笔墨进行区别的效果明显。史晓凡^[22]将黑色签字笔油墨分为可溶和不可溶两大类, 经过傅里叶变换红外拉曼光谱分析, 依据谱图中特征峰数目的不同, 将 63 种可溶、59 种不可溶黑色签字笔油墨分为七大类, 进一步通过峰位和峰面积比或峰高比作细小类别的区分。在影响因素的考察方面, 唐旭等^[23]采用 Foram 685-2 文检专用拉曼文检仪, 在探讨拉曼峰的数量和峰位移差异的基础上, 发现纸张对签字笔黑墨水的拉曼光谱有一定的影响, 只要选择足够宽的笔道(让激光光斑全部落在字迹笔道上), 或涂抹荧光抑制剂, 就可以减弱纸张因素的影响。

1.3 钢笔墨水种类的鉴别

钢笔作为传统书写工具在我国具有悠久的历史, 按其组成可分为鞣酸铁型墨水、染料型和颜料型墨水等^[24]。钢笔墨水的种类鉴别不仅可以确定文件中的添改字迹, 而且对历史文件的真伪具有鉴别作用。

Lee 等^[25]报道采用拉曼光谱法分析羊皮纸上和存放多年的文件上没食子酸铁墨水字迹色痕。针对墨水荧光影响因素, 分别选用多种波段的激发光进行测试, 结果表明: 采用波长 514, 633 nm 对很多样品存在限制; 用波长 782 nm 激光激发, 分析结果较好; 使用波长 1 064 nm FT 拉曼, 因波长增加, 荧光强度减少, 测定效果较好。同时证明自然老化和降解墨水比新鲜墨水的荧光强度强, 分辨率小, 谱带变宽, 长波长荧光区谱带变弱。并将探索的优化条件应用于实际案例分析中, 结果显示: 两个 19 世纪文件上的字迹色痕的拉曼光谱完全相同。Wang 等^[26]将拉曼和 FT-IR 光谱方法联用, 通过效果对比, 可知两者联用可弥补各自的检测缺陷, 提高墨水种类无损鉴别的区分率。

国内学者对钢笔墨水的研究由来已久, 有损的化学分析是传统的检验手段。徐彻等^[27]应用傅里叶变换拉曼光谱法对 6 种黑色墨水字迹色痕分析, 认为可以做到墨水种类无损鉴别, 并对纸张类型对测定结果的影响进行了考察。谭红琳等^[28-29]以添加剂中 SO_3^{2-} 的单齿硫酸根配位化合物振动频率为考察对象, 研究了市场上常见的 4 种型号的碳素墨水, 认为不同型号碳素墨水的拉曼光谱的峰位具有明显

差异、同一型号的不同批号也有区别。

1.4 喷墨打印墨水的种类鉴别

喷墨打印机是在 20 世纪 70 年代末出现的^[2], 它改变了传统针式打印机输出色彩单调的缺陷, 将用户带入了一个五彩斑斓的打印世界。喷墨打印墨水分为水溶性和非水溶性(油性)两种。对喷墨打印墨水中的着色剂和溶剂成分的分析, 可以实现喷墨打印墨水种类、生产厂家和生产批次的鉴定。

Mazzela^[30]应用显微拉曼光谱, 在 785 nm 激光激发下, 对彩色喷墨墨水中红色成分的分析效果显著, 同时指出此方法对其他颜色墨水的区别度不高。Martina 等^[31]研究了喷墨打印高仿真货币图文的特征, 对彩色图像中的青色、品红和黄色墨点进行显微拉曼技术分析, 其中黄色墨点显示为最有特色的拉曼光谱, 可以作为彩色打印伪造货币的识别依据, 并将此方法扩大到一般文件彩喷打印的伪造鉴别。Heudt 等^[32]则将拉曼光谱(Raman)、激光解吸质谱(LD-MS)和基质辅助激光解吸质谱(MALDI-MS)等 3 种方法联用鉴别彩色喷墨墨水的种类, 并以实际案例阐述多种方法相互印证的思路和方法。

王志国^[33]采用拉曼光谱法分析喷墨打印字迹色痕, 初步探讨了其应用的可行性。王雅晨等^[34]采用 785 nm 激发波长, 对 49 种红色印文, 9 种彩色喷墨打印和 13 种彩色激光打印的红色墨迹材料进行拉曼光谱表征, 发现各种红色墨迹的拉曼光谱间均存在差异, 并可将 3 种墨迹材料分别进一步表征和区分。余静等^[35]采用 NioceltAlmega 光栅型显微激光拉曼光谱仪, 将 120 份 4 个品牌不同型号、不同批次喷墨打印机打印文件样品分为 8 类。拉曼光谱法在喷墨打印墨水的鉴别方面显示其独特的优势和显著的效果。

1.5 激光打印墨粉的种类鉴别

激光打印机所使用的墨粉是以树脂、染料、荷电添加剂等成分为主要原料的高科技复合产物。不同品牌、型号激光打印机墨粉配方存在差异, 为拉曼光谱检验激光打印墨粉提供了理论依据。

国外对该领域的研究比较缺乏。国内由于采用激光打印机添加打印伪造文件的案例较多, 学者普遍关注。激光打印墨粉中被树脂包裹的碳成分的稳定性是影响拉曼谱图表现的重要因素。梁鲁宁等^[36]采用拉曼光谱, 对常见品牌和型号的打印机样本进行初步比对分析, 证明了拉曼光谱应用于检验打印文件的可行性。余静等^[37]采用显微激光拉曼

光谱法对喷墨打印机打印文件进行无损检验,将6个品牌92种型号激光打印机打印文件分为14类。王迪等^[38]采用显微共焦激光拉曼光谱法检验了激光打印的合同文书上的字迹墨粉,分析了各页文件是否为同次打印。许可等^[39]以硒鼓型号为分类标准,利用线聚焦显微激光拉曼光谱法,根据 $1\ 350\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 峰位碳元素的特征峰, $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 峰位的矿物质填料碳酸钙成分,以及 $1\ 010\sim 1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 平缓峰簇,将8个品牌的25种打印墨粉样品分为五大类。

1.6 印文色料种类鉴别

我国具有使用印章的传统习惯,使印泥(油)的种类鉴别具有鲜明的中国特色。在司法鉴定中,对印泥(油)种类鉴别的目的主要是基于可疑文件上盖印的印文具有真实性的前提下,辨明印章是否存在蘸取其他印文色料进行偷盖的事实。

日常使用的印泥(油)分为印泥、印油、原子印油和水性渗透印油等。籍康等^[40]利用共焦显微拉曼光谱技术,对不同品牌的印泥、印油和喷墨打印墨水做了拉曼光谱图对比,依据印泥(油)中酯类物质的 $1\ 235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰和彩色喷墨打印墨水中的醇类物质 $1\ 086\text{ cm}^{-1}$ 特征峰来区分印泥(油)与打印墨水的种类。同时指出印泥、印油和打印墨水的拉曼光谱都有各自的特征峰,利用这些特征峰可以辨别出印泥、印油的品种,从而判断印文是否为伪造。

2 文件形成时间检验

文件形成时间鉴别是国内外司法鉴定领域的难点和热点^[41]。在文件形成过程中,随着时间轨迹的推移将会引起物质空间分布的交叠和物质属性的变化,而这种空间形态及属性本质的变化必然反映出时间轨迹的推移。因此,利用技术手段对以文件为载体的物质和痕迹的层次、关系和性状的分析、判断与文件的时间属性探讨和研究是相互映射的。

2.1 圆珠笔油墨字迹形成时间检验

傅里叶变换拉曼光谱法是20世纪90年代发展起来的新技术。1987年,Perkin Elmer公司推出第一台近红外激发傅里叶变换拉曼光谱仪,用 $1\ 064\text{ nm}$ 的近红外激光照射样品,大大减弱了荧光背景。1998年李红霞^[42]报道了采用傅里叶变换显微拉曼光谱法鉴定圆珠笔字迹书写时间的研究成果。研究发现,在 $2\ 896\sim 2\ 904\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\ 094\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼信号强度会随着时间的变化发生位移变

化,其中 $2\ 896\sim 2\ 904\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_3$ 谱峰与 $3\ 206\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{OH}$ 谱峰的强度比与时间呈线性关系,并得到了书写时间为10~14个月的线性关系曲线。

2.2 签字笔墨字迹形成时间检验

王志国等^[43]采用近红外傅里叶变换拉曼光谱法,考察了基体(书写所用的纸张)、湿度、样品的测定功率以及书写时间对谱图的影响,尤其是书写时间对测定结果的影响,在确定墨水相对书写时间问题上具有重要意义。籍康等^[44]对3种品牌黑色签字笔时间样本做了4年的跟踪测试,提出了 $1\ 592\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼特征峰的相对强度随时间的越久远而变大,可以作为判断书写时间的依据。柯惟中等^[45]采用激光共焦显微拉曼谱,得到了签字笔中 $1\ 575\text{ cm}^{-1}$ 附近的石墨E_{2g}对称振动和 $1\ 355\text{ cm}^{-1}$ 附近的A_{1g}对称振动,根据两者比值的差异得出签字笔不同品牌的信息,并指出随着时间的延续,两者峰强度的变化带有时间变化的信息,为书写时间鉴定提供了新思路。

2.3 印章盖印时间

柯惟中等^[46-47]认为印泥(油)中油性成分的存在,给盖印时间的判断提供一定的基础,油料成分不同,在相同波长的激光激发下可能产生不同的荧光背景,反映各自的荧光特征,同时也造成拉曼谱线基底的不同。随着时间的延长,油性成分易于挥发,而固态材料则相对稳定,并逐渐地渗入纸张内,因而体现在拉曼信号上,拉曼谱线的基底在有规律地变化,拉曼特征峰相对变强,建立它们的按时间顺序的拉曼光谱数据库,可以解决文件制成时间问题。

籍康等^[48]采用共焦显微拉曼光谱技术,以红外激光 785 nm 作为激发光源,对几种不同品牌的印泥、印油分别做了连续4年多的拉曼光谱图,建立了形成时间的数据库。印泥、印油含酯类物质,在拉曼光谱上都显示有 $1\ 235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰,而且此位置处的拉曼特征峰的相对强度随时间的延长而变大,可用待检材料的拉曼光谱数据与确切的不同时期的时间样本数据进行比对,以判断出印泥和印油的相对形成时间。

3 纸张种类的鉴别

纸张主体成分是纤维,而检验纸张中其它添加成分是区分不同厂家配方的关键。区分纸张的种类、品牌、批次,能够对刑事案件中串并案件、缩小侦

查范围等发挥关键作用。

FT-Raman 光谱对纸张配方的分析效果明显。Coners 和 Baneriee 对不同木材纤维原料的纸浆、不同制造阶段的纸浆木素以及纸张中的各种填料和助剂进行了区分研究。李宁等^[49]运用 FT-Raman 对不同纸张中的填料、木素、硬木浆和软木浆在采用硫酸盐和亚硫酸盐法制浆中产生的纤维素差别进行了分析。Thomas 等^[50]根据拉曼谱图分析纸张因素对字迹色料的干扰效果,认为纸张中老化纤维的氧化或辅料中的光亮剂可致使背景荧光强烈而掩盖了墨水的光谱。对纸张制作技术的区域性判断分析中,Marima 等^[51]针对羊皮纸制造程序中,西部惯用石灰添加剂,东部使用酶处理技术,利用拉曼光谱无损检验的优势进行有效区分。另外,国际专利(WO03036271)^[52]通过扫描浆样或纸样,将得到的光谱与数据库中的拉曼光谱图谱进行比对,得到被测组分或选定的某一组分或杂质的成分,根据分析结果对造纸工艺进行调节控制和质量控制。

近年来,国内在纸张物证分析方面,主要集中于案件中常见纸张的分析。罗仪文等^[53]采用显微激光拉曼光谱法分别对直接蓝染料、直接黑染料和直接红染料及其染色的棉、兰麻和粘胶纤维谱图易受荧光干扰而进行测试条件探索,得到了染料及其染色纤维拉曼信号的最佳效果。王琥等^[54]采用表面增强显微激光拉曼技术,对市售的 7 种品牌复印纸进行区分。王志国^[33]采用傅里叶变换拉曼光谱技术,根据填料吸收峰的不同将 23 种品牌的静电复印纸样品分为 3 大类,并以纤维素峰的相对峰强度比的正态分布进一步区分细小类别。在对纸张的年代鉴别方面,胡林顺等^[55]分析了 1921 年、1934 年和 2001 年等不同年代纸上红色颜料的显微激光拉曼光谱和荧光光谱,对不同年代纸张颜料的结构、光学性能及其生产工艺的差异进行确认。

4 朱墨时序和笔画交叉时序检验

依据交叉部位特征,判断文件中黑色文字与红色字迹形成时序(即朱墨时序)或不同笔画之间的形成时序,也是文件检验领域的难点和热点之一。

拉曼光谱技术应用于交叉时序鉴别的探讨一直持续不断,2003 年 Sarah 等^[56]对拉曼技术作为一种新的检测工具应用于交叉笔画判断的可行性进行了理论分析。Berk^[57]提出拉曼扫描技术所提供的表面轮廓信息是考察时序指标的一个很有前途的技

术。Giles 等^[58]则在试验基础上初步探讨了相关的可行性操作。光学显微镜检验是时序鉴别的常规方法^[59],Gary 等^[60]综合利用视频显微镜、红外光谱及显微拉曼进行系统鉴定,并编撰用户手册,指导检验人员按照正确的步骤分层次检验。Raza 等^[61]研究指出拉曼扫描可以用于圆珠笔油墨(红色、黑色),铅笔和激光打印机墨粉与蓝色印油的形成时序判别,但无法解决蓝色圆珠笔和各种颜色签字笔与蓝色印油的时序鉴别。

由于印章使用习惯的不同,国外更多地关注不同笔画交叉时序的判断分析,较少涉及对朱墨时序的鉴别。连园园等^[62]利用拉曼光谱阵列面扫描成像技术判断蓝色签字笔字迹与印油(泥)印文先后顺序,优选了检验条件。检验中对拉曼光谱图集进行图像拟合,显示不同物质分布的伪彩色图像,根据手写字迹笔画边缘是否整齐连续来判断两种色料的先后顺序,先写字后盖章的书写字迹笔画边缘出现弯曲不连续等特征,先盖章后写字的书写字迹笔画边缘较整齐。该项技术对同色异谱黑色圆珠笔油墨书写的交叉笔画同样适用,成像图谱笔道中断的特征表现是时序鉴别的重要特征。林海波等^[63]探讨了签字笔的 680 cm^{-1} 特征峰和印泥的 1362 cm^{-1} 特征峰的相对强弱,利用共焦显微拉曼光谱纵向扫描采样技术,在交叉部位纵向上获取笔迹和印泥的空间位置信息,以此判断朱墨时序。

5 展望

拉曼光谱技术为法庭科学中墨迹、印油、纸张等物证的鉴定提供了快速、便捷、无损的检测方法,并产生了由静态分析向动态分析、形态学研究到成分分析的质的飞跃,新的拉曼光谱成像技术打开了文件物质成分分析的大门。

目前,拉曼仪器的体积和质量比较大,不易携带,仅能满足实验室检验需求,并不适合现场快速检验。随着同步辐射显微红外光谱技术^[64]、表面辅助基质拉曼光谱技术的运用,测试速度和分析灵敏度都有了提高,研发便携式小型仪器以及实现价格的平民化等都是拉曼技术的发展趋势。

拉曼光谱数据解析缺乏标准数据库是制约物证分析的瓶颈。对特定物质油墨、印泥(油)和墨粉等成分信息的分析,是解决文书鉴定中文件制成时间、朱墨时序难题的关键。基于人工智能或神经网络的智能算法对于数据库的信息化建设和快速识别,已

在医学、生物学中显现潜力,物证鉴别技术的跨专业借鉴是拉曼技术应用的发展方向。

拉曼成像技术主要应用于笔画交叉和朱墨时序的鉴别中。目前的成像技术在文书鉴定技术中的研究和应用开发还只是在摸索阶段,其成像效果实质上还只是二维平面内分子分布图像,成像过程会受到待测物成分间相互渗透、交叠化抑制现象,而产生层次化效率低,空间分辨率和准确性差等消极结果。在无损检材的情况下实现微量物质的定位和成分分析,呈现各种成分的空间分布信息,是未来文书鉴定应用拉曼光谱技术亟待解决的难题。

参考文献:

- [1] 刘文,贾玉文,邹明理.中国刑事科学技术大全文件检验[M].北京:中国人民公安大学出版社,2002:1245-1242.
- [2] 王彦吉,王景翰.字迹色痕分析与书写时间鉴定[M].北京:中国人民公安大学出版社,2010:50-81.
- [3] 朱自莹,顾仁敖,陆天虹.拉曼光谱在化学中的应用[M].沈阳:东北大学出版社,1998:5-15.
- [4] 潘家来.激光拉曼光谱在有机化学上的应用[M].北京:化学工业出版社,1986:12-25.
- [5] 柯以侃,董慧茹.分析化学手册(第三分册):光谱分析[M].北京:化学工业出版社,1998:1120-1183.
- [6] 张鹏翔,赵金涛,杨延勇.光散射学报[J],1998,10(3/4):200-203.
- [7] 杨序纲,吴琪琳.拉曼光谱的分析与应用[M].北京:国防工业出版社,2008:37-38.
- [8] RINA G, JOHN R L, MARCO L, et al. American Academy of Forensic Sciences[J], 2008,14:10-11.
- [9] ALBERT H K. Journal of Forensic Sciences [J], 1994,39(2):112-115.
- [10] MCLAYBOURN M. Science & Justice[J], 2000,40(4):261-271.
- [11] REZA M A. Analyst[J], 2001,126(8):1418-1422.
- [12] CLAYBOURN M, ANSELL M. Forensic Science International[J], 2006,158:164-172.
- [13] REZAM S. PEAFS[J], 2013,13(6):12-16.
- [14] 徐彻,汤纯,杨延勇.法医学杂志[J],2000,16(4):244-245.
- [15] 陈宁,张卫红,张晓霞,等.中国人民公安大学学报:自然科学版[J],2011,69(3):10-12.
- [16] WHITE P C. Science & Justice[J], 2000,40:113-119.
- [17] JONES ALLISON E W, ROSALIND. PEAFS[J], 2003,136(1):122-126.
- [18] WILLIAMS D M, PATRICK B. Forensic Science International[J], 2005,152:241-247.
- [19] WILLIAMS D M. Forensic Science International[J], 2005,152:241-247.
- [20] MARTIN P, LYTER. Examination of gel pen inks by microspectrometry [C]. Atlanta: Charles C Thomas Press, 2014:787-791.
- [21] 王志国,孙素琴,周群,等.光谱学与光谱分析[J], 2004(2):45-47.
- [22] 史晓凡.理化检验-化学分册[J], 2009,45(4):394-397.
- [23] 唐旭,彭迪.分析试验室[J], 2009,28(增):101-102.
- [24] 董川,温建辉,双少敏.墨水化学原理及应用[M].北京:科学出版社,2007:20-52.
- [25] LEE A S, PETER J, MALON, et al. Vibrational Spectroscopy[J], 2006,141(2):70-175.
- [26] WANG X F, YU J, ZHANG A L, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 2012,97(1):14-19.
- [27] 徐彻,汤纯.法医学杂志[J], 1998,4(3):146-148.
- [28] 谭红琳,张鹏祥,刘勇.光谱学与光谱分析[J], 1999,19(5):45-49.
- [29] 谭红琳,张鹏祥.云南大学学报[J], 1998,20:15-19.
- [30] MAZZELA W D, MATHIEU A, BUZZINI P. American Society Questioned Document Examiner[J], 2006,9(1):1-8.
- [31] MARTINA S, ANDREJA G, IGOR Z. Forensic Science International[J], 2012,223(1/3):314-320.
- [32] HEUDT L, DELPHINE D, TYLER A Z, et al. Forensic Science International[J], 2012,219(1/3):64-75.
- [33] 王志国.中国人民公安大学学报:自然科学版[J], 2001(2):5-7.
- [34] 雅晨,徐彻,杨旭,等.中国司法鉴定[J], 2014,7(6):26-30.
- [35] 余静,张云.光谱学与光谱分析[J], 2006,26(7):211-212.
- [36] 梁鲁宁,杨爱东,林雷祥.光散射学报[J], 2003,15(2):92-94.
- [37] 余静,王香凤,张爱兰,等.光谱学与光谱分析[J], 2008,28(10):257-258.
- [38] 王迪,张晓霞,贾晓光.政法学刊[J], 2010,27(3):126-127.
- [39] 许可,梁鲁宁,连园园.中国司法鉴定[J], 2011,55(2):22-30.
- [40] 籍康,赵杰,高蓉,等.南京师大学报:自然科学版[J], 2009,32(3):56-60.
- [41] 王彦吉,王景翰.字迹色痕分析与书写时间鉴定[M].北京:中国人民公安大学出版社,2010:1-5.



- [42] 李红霞. 应用拉曼光谱鉴别墨水书写时间[C]//中国刑科协第二届学术研讨会论文集. 北京:中国人民公安大学出版社, 1998:72-76.
- [43] 王志国, 孙素琴, 周群, 等. 光谱学与光谱分析[J], 2001, 21(6):794-797.
- [44] 籍康, 赵杰. 南京师大学报:自然科学版[J], 2010, 33(4):68-71.
- [45] 柯惟中, 衡航. 光散射学报[J], 2008, 20(2):136-141.
- [46] 衡航, 柯惟中, 籍康. 光学技术[J], 2007(5):456-458.
- [47] 柯惟中, 衡航. 光散射学报[J], 2008, 20(2):136-141.
- [48] 籍康, 赵杰. 南京师大学报:自然科学版[J], 2012, 35(1):50-53.
- [49] 李宁, 蔡昌明, 陈坚. 刑事技术[J], 2011(增):35-36.
- [50] THOMAS J J, MARCO L, WANG P. Defense and Homeland Security[J], 2010(9):20-25.
- [51] MARINA B, MICHELA M, GIOVANNA P, et al. Vibrational Spectroscopy[J], 2011, 55(2):267-272.
- [52] 范景阳. 专利概览[J]. 国际造纸, 2003(4):69-69.
- [53] 罗仪文, 孙其然, 奚建华. 中国司法鉴定[J], 2012, 65(2):28-33.
- [54] 王琥, 郭洪玲. 刑事技术[J], 2011(增):35-36.
- [55] 胡林顺, 曾庆光, 张国雄. 光散射学报[J], 2010, 22(1):86-89.
- [56] SARAH S, DANILO B, LOTTICI, et al. Examination of line crossings by micro-Raman spectroscopy[J]. PEAFS, 2003, 136(1):475-480.
- [57] BERX V. The application of 3D-profilometry in the analysis of the "Crossing Lines" problem within document examination[C]. PA60. Atlanta: Charles C. Thomas Press, 2013:717-719.
- [58] GILES B A, GILES, AUDREY. PEAFS[J], 2003, 136(1):1214-1216.
- [59] BERX V, KINDER D, LINE J. PEAFS[J], 2003, 136(1):1224-1226.
- [60] GARY H N, ELIZABETH P, LOGAN B. Studies in ink analysis and line crossing[C]. AAFS. UK: University of Strathclyde Press, 2012:1021-1023.
- [61] RAZA A, SAHA B. Science & Justice[J], 2012, 22:18-22.
- [62] 连园园, 梁鲁宁, 黄建同, 等. 光散射学报[J], 2012(3):75-85.
- [63] 林海波, 徐晓轩, 王斌, 等. 光谱学与光谱分析[J], 2005, 25(1):51-53.
- [64] IFA D R, JACKSON A U, COOKS R G, et al. Anal Bio Anal Chem[J], 2009, 394:1995-2008.