

## 基于金胶的表面增强拉曼光谱检验黑色书写墨迹

陈宁, 李舒莹, 张晓霞

(广东警官学院刑事技术系, 广州 510232)

**摘要:** 本文介绍了基于金胶的表面增强拉曼光谱技术快速原位检验黑色签字笔和中性笔的书写墨迹的方法。该方法在黑色书写墨迹上滴加自制金胶后, 使用 DXR 显微激光拉曼光谱仪 (780 nm 激光器, 10 倍物镜) 对黑色书写墨迹的表面增强拉曼光谱进行检测。对 90 种黑色签字笔和中性笔墨迹样本的分析结果显示, 墨迹样本均可有效采集表面增强拉曼光谱, 根据光谱信息, 可将全部样本分为 6 大类, 说明该技术可快速原位检验纸张上的黑色书写墨迹, 同时为黑色书写墨迹的比对检验提供了新思路。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 金胶; 黑色书写墨迹

中图分类号: DF794.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-3650(2016)03-0203-03

## Analysis of Handwriting from Black Roller and Gel Ink Pen by Surface-enhanced Raman Spectroscopy Based on Gold Colloid

CHEN Ning, LI Shuying, ZHANG Xiaoxia

(Guangdong Police College, Guangzhou 510232, China)

**ABSTRACT:** Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) is a technique that extends the range of Raman applications to trace analysis. SERS has considerable benefits in the identification of forensic evidence, as it can quench fluorescence and provide significant differences, including peaks of different heights, shapes and shifting, together with the new peaks. This study presents a new method for the minimally invasive *in situ* analysis of handwriting from black roller and gel ink pen by the SERS based on concentrated gold colloid. Ninety brands of black roller and gel ink pens were collected to make their own handwriting samples on paper. The concentrated gold colloid was dropped onto the handwriting strokes, then the prepared samples were analyzed by DXR Raman microscope. All the SERS spectra were gathered under the same collection parameters of 780nm laser, 0.1mW laser power at sample, 10X objective of microscope, and dark-field illumination. The SERS spectrums of handwritings written by the 90 brands of black roller and gel ink pens can be classified into six kinds. SERS, based on gold colloid, is a powerful technique for the examiner to rapidly analyze the handwriting from black roller and gel ink pen, demonstrating suggestive for comparative examination of these handwritings.

**KEY WORDS:** surface-enhanced Raman spectroscopy; gold colloid; black handwriting

近年来, 显微激光拉曼光谱技术以其无损文件材料物证外观形貌的优势, 被越来越多的用于各类案件中可疑文件上墨迹的检验<sup>[1]</sup>。黑色签字笔和中性笔书写的字迹是最常见的黑色书写墨迹之一。在对黑色书写墨迹进行原位拉曼检测时, 常用 514 nm 或 532 nm 激光器激发, 可采集到大部分黑色书写墨迹的拉曼光谱信号, 但有少量黑色书写墨迹无法直接采集到

拉曼信号<sup>[2]</sup>。

表面增强拉曼光谱 (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 是将待测物分子吸附在特殊制备的金属表面, 使其拉曼信号显著增强的一种检验技术。金、银等金属能够增强拉曼信号。近年来, 以纳米银胶作为基底的 SERS 技术, 已开始用于法庭科学墨水物证的检验中<sup>[3-4]</sup>, 但基于金胶基底的 SERS 技术检验墨

基金项目: 公安部项目(No.2013YYCXGDST013)

作者简介: 陈宁(1972—), 女, 广东普宁人, 硕士, 教授, 研究方向为理化检验。E-mail: cn18702@163.com

迹的报道少。本实验以金胶作为基底，用激光波长为780 nm的半导体激光器，0.1 mW 激发功率，10× 物镜，对纸张上的黑色书写墨迹进行 SERS 分析。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

美国 Thermo Scientific 公司生产的 DXR 显微激光拉曼光谱仪，物镜 10×，780 nm 半导体激光器，近红外增强 CCD 探测器；OMNIC 9.0 软件；柠檬酸钠、氯金酸钾（均为分析纯，阿拉丁试剂）；超纯水（18.2 MΩ，由默克密理博 Intergal S 纯水仪制得）。

#### 1.2 实验样品

90 种不同品牌或牌号的黑色签字笔和中性笔：晨光系列 29 种、爱好系列 17 种、真彩系列 12 种、日本 Zebra 牌 4 种、日本 PILOT 牌 5 种、韩国 DONG-A 牌 5 种、日本 Mitsubishi 牌 1 种、德国 STABILO 牌 1 种、天卓牌 3 种、文明牌 2 种、百通 2 种、超艺、橘林、辉柏嘉、晨奇、益都红、好拍档、现代美、六老板、五千年牌各 1 种，依次编号为 1 ~ 90 号。

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 金胶的制备方法

将 57 mg 固体氯金酸钾溶于 500mL 超纯水中，加热至沸腾，在搅拌状态下快速加入 3 mL 1 % 的柠檬酸钠溶液，继续搅拌反应 10 min，冷却至室温，得到紫色的金胶粗产品。取一定体积的紫色金胶 5 000 r/min 离心，去除上清液后用超纯水定容。浓缩的金胶为紫红色。

##### 1.3.2 黑色书写墨迹的 SERS 测试方法

将 1 ~ 90 号样品写在同一张白纸上，然后用双面胶固定在载玻片上。分别在 90 种黑色书写墨迹上滴加 0.2 μL 紫红色金胶。通过 DXR 显微激光拉曼光谱仪的显微镜将光点聚焦在滴有金胶的墨迹上，在 780 nm 激光激发，激光功率 0.1 mW 的实验条件下，采集黑色书写墨迹的 SERS 光谱。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 黑色书写墨迹SERS信号的重现性

对 9 号墨迹滴加有金胶的 3 个不同部位进行 SERS 检测。如图 1 所示，不同部位的黑色书写墨迹的 SERS 谱图峰位、峰数的重现性好，但峰强有一定的差异。

#### 2.2 纸张对黑色书写墨迹SERS光谱的影响

图 2 是基于金胶的纸张 SERS 光谱图，图中仅在 255 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个拉曼振动峰。在 780 nm 激光激发，激光功率 0.1 mW 的实验条件下，黑色书写墨迹的 SERS 信号集中在 400 ~ 2000 cm<sup>-1</sup> 区域，基本不存在纸张对 SERS 信号的影响。

#### 2.3 90种黑色书写墨迹的SERS光谱

在 1.3.2 检测条件下，对 1 ~ 90 号黑色书写墨迹进行 SERS 检测，可采集到 90 种不同品牌和同一品牌不同牌号的黑色书写墨迹的 SERS 图。根据各样品 SERS 谱图中的主要拉曼振动峰，将 90 个样品分为 6 大类，详见图 3 ~ 图 8、表 1。

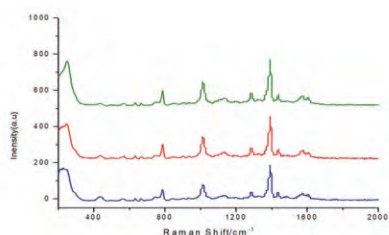


图1 9号样品不同部位的SERS光谱图  
Fig.1 SERS spectra from different parts of No.9 sample

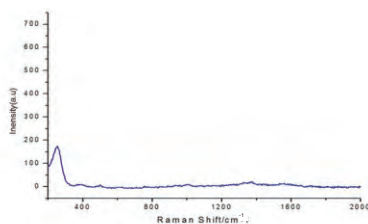


图2 纸张的SERS光谱图  
Fig.2 SERS spectra of paper

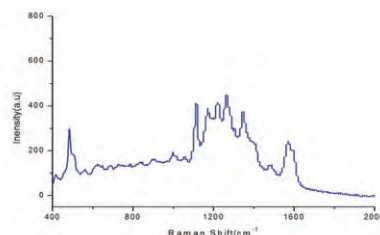


图3 59号样品SERS光谱图  
Fig.3 SERS spectra of No. 59 sample

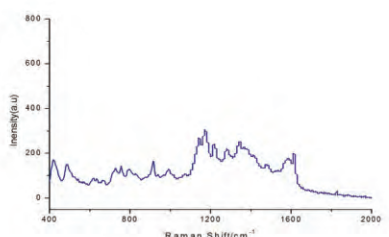


图4 62号样品SERS光谱图  
Fig.4 SERS spectra of No. 62 sample

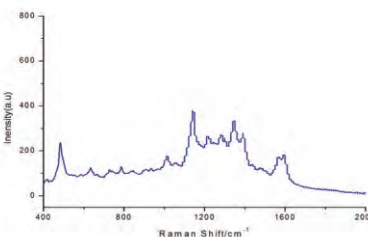


图5 82号样品SERS光谱图  
Fig.5 SERS spectra of No. 82 sample

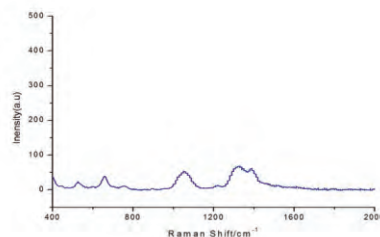


图6 63号样品SERS光谱图  
Fig.6 SERS spectra of No. 63 sample

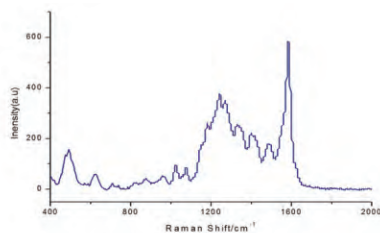


图7 80号样品SERS光谱图

Fig.7 SERS spectra of No. 80 sample

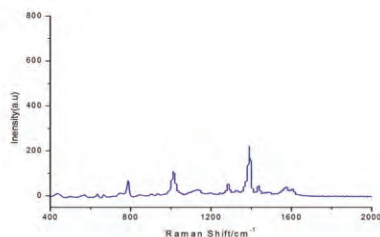


图8 1号样品SERS光谱图

Fig.8 SERS spectra of No. 1 sample

第一类包括 59、65、66、67、72 和 83 号墨迹样品 (样品 59 见图 3); 第二类为 62 号墨迹样品 (样品 62 见图 4); 第三类包括 64、68、69、70、71 和 82 号墨迹样品 (样品 82 见图 5); 第四类为 63 号墨迹样品 (样品 63 见图 6); 第五类包括 57、58、61 和 80 号墨迹样品 (样品 80 见图 7); 第六类包括 90 种样品中除第一至第五类以外的墨迹样品 (样品 1 见图 8)。

### 3 结论

以浓缩金胶做基底, 在 780 nm 激光器、0.1 mW 激光功率和 10× 物镜等平行条件下, 90 种黑色书写墨迹的 SERS 谱图均可采集。各样品的 SERS 谱图中, 拉曼位移、峰强、峰形等为黑色书写墨迹检验提供了丰富的信息。基于浓缩金胶的表面增强拉曼光谱技术拓展了显微激光拉曼光谱仪在黑色书写墨迹检验中的应用。

表 1 六大类黑色书写墨迹SERS的拉曼位移

Table 1 SERS Raman shifts of 6-kind handwritings of black ink pens

类别	主要拉曼位移 (cm <sup>-1</sup> )
第一类	1568、1487、1346、1263、1220、1171、1113、998、635、483
第二类	1614、1582、1343、1281、1173、1143、992、915、798、756、727、485、419
第三类	1594、1390、1345、1282、1217、1143、1045、787、727、634、483
第四类	1325、1052、660、526、392
第五类	1586、1489、1399、1332、1268、1243、1182、1077、1026、957、624、495、382
第六类	1572、1439、1391、1287、1012、787

### 参考文献

- [1] Kenneth J, Smith Ph.D. Raman analysis in document examination [J]. Journal of Forensic Document Examination, 2003, 15:29-47.
- [2] 韩星周, 连圆圆, 梁鲁宁. 黑色墨迹的拉曼光谱分析 [J]. 刑事技术, 2014, 6:3-6
- [3] Raza A, Saha B. Silver nanoparticles doped agarose disk: Highly sensitive surface enhanced Raman scattering substrate for *in situ* analysis of ink dyes [J]. Forensic Science International, 2013, 233:21-27.
- [4] 陈宁. 基于银胶表面增强拉曼光谱检验蓝色书写字迹初探 [J]. 刑事技术, 2014, 6:27-29

收稿日期:2015-06-02