

# 拉曼光谱法区分不同品牌圆珠笔油墨种类的研究

李江春

(湖北警官学院,湖北 武汉 430035)

**【摘要】目的** 运用拉曼光谱检验方法,检验圆珠笔油墨的种类。**方法** 根据拉曼谱图的不同对搜集的10种蓝色圆珠笔(其中2种为进口圆珠笔)进行扫描和分析。**结果** 产生荧光的圆珠笔油墨未形成拉曼光谱图,其余的圆珠笔油墨得到了较好的区分。**结论** 在本实验条件下,拉曼光谱技术是一种方便有效鉴别圆珠笔油墨种类的方法,但不是唯一的方法,要结合运用其他方法以防错检。

**【关键词】**拉曼光谱;圆珠笔油墨;种类鉴别

**【中图分类号】**D918.92

**【文献标识码】**A

**【文章编号】**1673-2391(2013)03-0169-03

## 一、引言

不断发展的科学技术,推动着手写笔迹与印刷类文件(笔迹)的检验与鉴别。印刷类文件(笔迹)愈来愈多,但是,技术的发展并没有完全摒弃书写形成的笔迹,反而完全或部分以手写笔迹形式出现的文件呈上升趋势,包括要求手工填写的各种表格、合同、契约等。因此,对书写工具书写的墨水或油墨的鉴定和区别,依然还要文件检验专家用多种检验方法对其检验,拉曼光谱法就是其中的一种。拉曼光谱由激光束激发产生,这种散射光包含着可被全息滤光片滤掉的激光波长,以及较长波长(斯托克斯位移)和较短波长(反斯托克斯位移),它能够对微量物质进行无损检验和具有较强的灵敏性,并可成功获取有机染料的拉曼光谱。近年来,该项技术已经运用于对一些染料物质的分析。但是,荧光干扰是拉曼光谱使用过程中常出现的问题,导致得到较差的拉曼光谱分析图。于是,表面增强剂(Surface Enhanced-Resonance Raman Spectroscopy,简称SERRS)技术就应运而生,它能淬灭荧光并增强拉曼信号的优势,广泛应用于法庭科学墨迹微量成份的分析,不仅使振动谱得到了极大的增强,而且产生的丰富谱线使物质之间的区分变得十分容易。笔者用收集到的10种不同品牌圆珠笔书写墨迹为样本,运用表面增强剂进行拉曼光谱实验分析,以期对样本进行有效的种类区分。

## 二、准备实验材料

### (一)仪器条件

FORAM 685(来自 Foster & Freeman Ltd.),表面增强剂,VSC-5000 文检仪。

### (二)制作实验样本

1.在武汉市市场收集到8种品牌蓝色油墨圆珠笔和2种国外品牌蓝色油墨圆珠笔,将它们编号,如下表所示。

不同品牌圆珠笔列表

编号	A	B	C	D	E
品牌	三菱 (uni)	派通 (pentel)	百能 (bensia)	三菱 (uni)	晨光 (MG)
编号	F	G	H	I	J
品牌	天丰 (tenfon)	晨奇 (sunny)	百能 (bensia)	Eagle	Bic

2.3种书写纸张:A4复印纸,稿纸,练习本纸。

3.用上述10种不同品牌蓝色油墨圆珠笔,分别在上述3种纸张上书写文字。

### (三)实验步骤

#### 1.制作实验样本

先将实验用的10支圆珠笔从A、B、C...H分别标记下来,然后用每支笔分别在打印纸、练习本纸、稿纸上书写形成实验样本,书写的环境、条件、温度等条件一致。

**【基金项目】**2010年湖北省教育厅中青年科研项目,编号Q20104202。

## 2.使用表面增强剂

(1) 把点样器设置到 0.2 $\mu$ L, 使用吸管吸取试剂 1:Poly-1-lysine 点滴到实验样本笔迹上。

(2) 过若干分钟试剂干燥后, 更换点样器吸管, 吸取试剂 2: Gold colloid 滴到试剂 1 干燥后的实验样本笔迹部位后干燥。

(3) 把点样试剂 1 和 2 的实验样本笔迹放置到拉曼光谱仪中进行分析。

## 三、实验结果与分析

利用荧光检验法对圆珠笔油墨运用区分种类的方法, 在 VSC-5000 文检仪下, 强光源为 445-640nm, 长通滤色片为 668 nm, 带通滤色片为关闭的条件下激发圆珠笔油墨荧光, 图 1 至图 4 显示荧光检验法检验后, 能够看到荧光强弱差别, 并对这 10 种圆珠笔油墨品牌进行区分。虽然看到此法对编号为 A、B、D、F、G、J6 种油墨不能区分, 但是, 也能清楚发现 A 和 D, F 和 G, B, J4 组油墨之间可以进行区分, 其中编号为 C、E、H、I 的 4 种品牌圆珠笔油墨, 由于激发出荧光而未检出拉曼光谱。

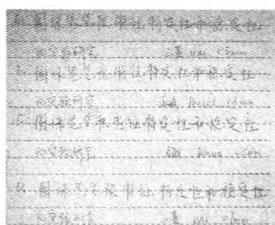


图 1 实验样本原稿  
编号 A 至 D



图 2 实验样本编号  
A 至 D 激发荧光图

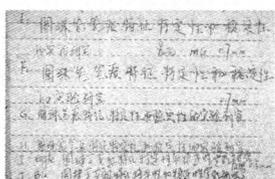


图 3 实验样本原稿  
编号 E 至 J

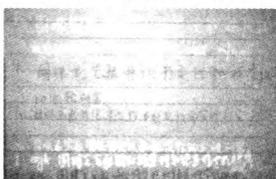


图 4 实验样本编号  
E 至 J 激发荧光图

### (一)使用表面增强剂对拉曼光谱分析鉴别力的影响

通过 FORAM 685 拉曼光谱仪对未产生荧光的圆珠笔油墨进行检验, 获得的图谱显示, 使用表面增强剂明显提升了鉴别效力。以编号为 F 圆珠笔为例, 在使用表面增强剂与未使用表面增强剂的笔迹上分别进行拉曼光谱分析, 使用了表面增强剂的拉曼光谱, 效果明显优于未使用表面增强剂的笔迹拉曼光谱效果(图 5)。

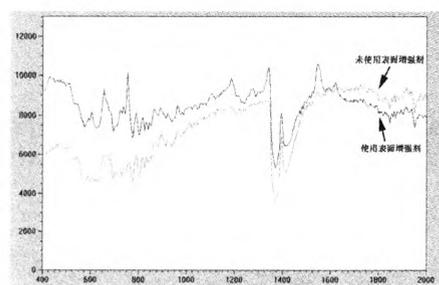


图 5 编号 F 圆珠笔油墨使用和未使用表面增强剂拉曼光谱图

### (二)同一纸张上不同品牌圆珠笔油墨拉曼光谱分析

运用 FORAM 685 拉曼光谱仪, 分别对使用了表面增强剂、编号为 A 和 D、F 和 G 两组中进行检验, 发现 A 和 D 未检出差别, F 和 G 也未检出差别(图 6、7)。但是, 在两组之间, 即 A 和 F 之间, 在低波段范围可见明显差别(图 8)。同时, 在 A 和 J、A 和 B、J 和 B 之间进行拉曼光谱检验, A 和 B、J 和 B 在低波段范围表现出明显差异(图 9、10)。



图 6 编号 A 和 D 圆珠笔油墨拉曼光谱图

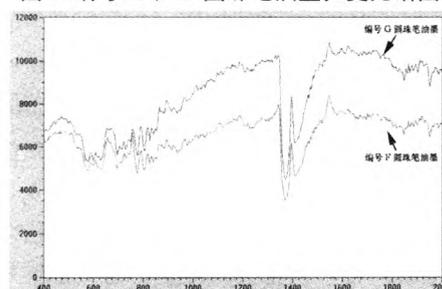


图 7 编号 F 和 G 圆珠笔油墨拉曼光谱图

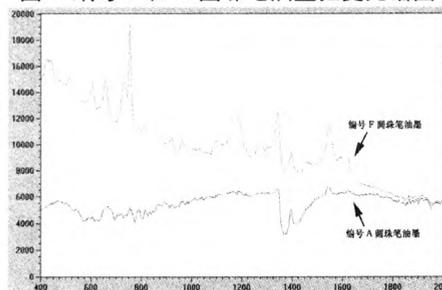


图 8 编号 A 和 F 圆珠笔油墨拉曼光谱图

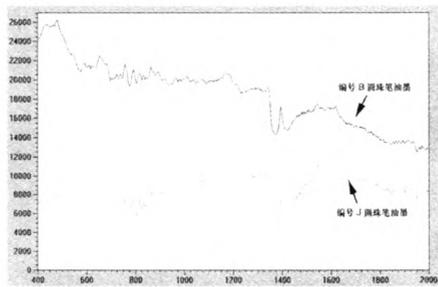


图9 编号J和B圆珠笔油墨拉曼光谱图

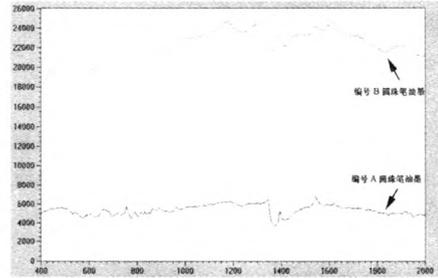


图10 编号A和B圆珠笔油墨拉曼光谱图

(三)不同纸张上同种品牌圆珠笔油墨拉曼光谱分析

以编号B圆珠笔油墨为例,在实验的3种纸张上书写留下笔迹,然后进行拉曼光谱分析显示,不同纸张对圆珠笔油墨拉曼光谱影响不大(图11)。

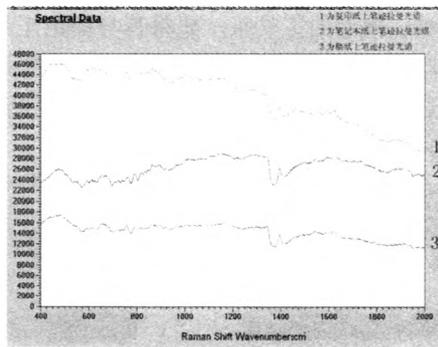


图11 不同纸张上编号为B圆珠笔油墨拉曼光谱图

四、结论

很显然,对书写在纸张上的圆珠笔油墨进行拉曼光谱检验,是一种无损检验技术,是分析检验鉴别的一种有益补充。拉曼光谱可以提供样品的不同信息,有时可以获得运用光学检验难以获得的检验效果。但是,也不要将拉曼光谱检验作为检验墨水、油墨的唯一检验技术,而要结合运用其他可行的方法

和技术进行检验和鉴别,否则,可能得到错误的结论。如用编号为A和J的蓝色油墨圆珠笔分别写在同一稿纸上,仅凭肉眼就可以区分A和J圆珠笔具有不同的蓝色油墨(图12、13),但是,用拉曼光谱法对它们检验,却获得非常相似的拉曼光谱图(图14)。

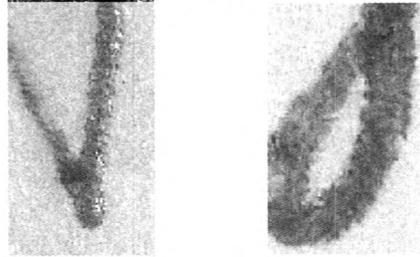


图12 编号A圆珠笔 图13 编号J圆珠笔

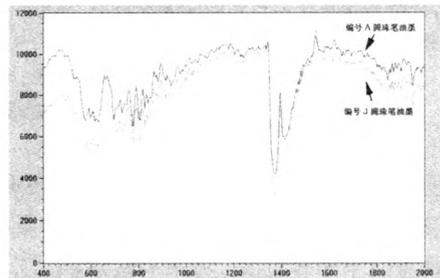


图14 编号A和J圆珠笔油墨拉曼光谱图

【参考文献】

- [1]Ewa Fabianska, Beata M. Trzcinska. differentiation of ballpoint and liquid inks-a comparison of methods in use, problems of Forensic science, vol. XLVI, 2001:383-400.
- [2]Thomas and ermenn, raman spectroscopy of ink on paper, problems of Forensic science, vol. XLVI, 2001:335-344.
- [3]王志国.FT-Raman 光谱在法庭科学中的应用[J].中国人民公安大学学报,2001(2).
- [4]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(3).
- [5]谭红琳,张鹏翔,刘勇.显微拉曼光谱在碳素笔笔迹方面的研究[J].光谱学与光谱分析,1999(5).
- [6]徐彻,汤纯,杨廷勇,濮玉梅.显微激光拉曼光谱法鉴别黑色圆珠笔油墨的初步研究[J].刑事技术,2000(4).
- [7]陈丁文,周云龙.中性笔及其字迹色痕检验[J].云南警官学院学报,2008(6).
- [8]王志国,汪聪慧,孙素琴,周群.静电复印纸的FT-Raman 光谱检验[J].刑事技术,2001(4).
- [9]连国园,梁鲁宁.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(6).

收稿日期:2012-12-23 责任编辑:李 烽