

# 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

连园园<sup>1</sup>, 梁鲁宁<sup>2</sup>, 黄建同<sup>1</sup>, 许可<sup>1</sup>

(1. 中国人民公安大学, 北京 100038; 2. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038)

**摘要:** 目的 考察在运用拉曼光谱阵列面扫描检验朱墨时序的方法中书写笔油墨种类对检验结果的影响。方法 根据拉曼谱图的不同对搜集的 188 种书写笔(包括 22 种黑色圆珠笔, 62 种蓝色圆珠笔, 62 种黑色签字笔, 42 种蓝色签字笔)进行扫描并分类, 采用拉曼光谱阵列面扫描技术对书写笔与同一印泥和印油形成的朱墨时序样本进行检验。结果 188 种书写笔被分为 4 大类 23 小类, 4 类书写笔与印泥或印油形成的朱墨时序样本都得到了较好的检验结果。结论 在本实验条件下, 书写笔油墨种类对拉曼光谱阵列面扫描检验朱墨时序的检验结果没有影响。

**关键词:** 拉曼光谱阵列面扫描; 书写笔油墨; 朱墨时序

中图分类号: DF794.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-2072.2011.06.006

文章编号: 1671-2072-(2011)06-0026-04

## Research on the Impact of Inks on the Examining Result of the Sequence of Stroke and Stamp Impression by Raman Imaging

LIAN Yuan-yuan<sup>1</sup>, LIANG Lu-ning<sup>2</sup>, HUANG Jian-tong<sup>1</sup>, XU Ke<sup>1</sup>

(1. China People's Public Security University, Beijing 100038, China; 2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

**Abstract: Objective** To study the impact of the ink type of pens on the examining result of the sequence of strokes and stamp impressions by raman imaging. **Method** 188 inks of pens including 22 kinds of black ballpoint pens, 62 kinds of blue ballpoint pens, 62 kinds of black gel pens and 42 kinds of blue gel pens were classified based on the different raman spectra, and the sequence of strokes written by those inks and stamp impressions were examined by raman streamline scanning. **Result** 188 inks were divided into 4 categories and 23 sub-categories. The imaging results of the sequences of strokes made by these 4 categories of inks and the stamp impression were good. **Conclusion** The ink type of pens has no impact on the examining result of the sequence of strokes and stamp impressions by raman imaging.

**Key words:** raman streamline scanning; ink; sequence of stroke and stamp impression

朱墨时序的检验一直是司法鉴定的难点之一<sup>[1]</sup>。将拉曼光谱阵列面扫描成像技术拓展应用于朱墨时序的研究, 可以实现对检材的无损检验。在朱墨时序的检验中, 有很多个因素会影响检验结果, 本文通过对不同种类的书写笔与同一印泥或印油形成的朱墨时序样本进行检验, 研究书写笔油墨种类对拉曼光谱阵列面扫描成像技术检验朱墨时序的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器条件

实验使用 Renishaw 公司生产的 inVia-Plus 显微共聚焦激光拉曼光谱仪。

收稿日期: 2011-06-24

作者简介: 连园园(1982—), 女, 博士研究生, 主要从事文件检验及毒物毒品方面的研究。E-mail: sophie028@qq.com。

### 1.2 样品

富乐牌 A4 复印纸。

编号为 A1-A22 的黑色圆珠笔, 编号为 B1-B62 的蓝色圆珠笔, 编号为 C1-C62 的黑色签字笔, 编号为 D1-D42 的蓝色签字笔。

印泥: 雪奥牌泡沫印泥, 型号 NO.1038-1168, 北京雪奥文化用品制造有限责任公司生产。

印油: 利百代秒速干印油, 型号 HPV-2V, 上海新朝日化用品有限公司生产。

#### 1.2.1 单点扫描条件

半导体激光器 1: 激光波长为 532 nm, 激光输出功率为 0.05%~0.5%50mw; 半导体激光器 2: 激光波长为 785 nm, 激光输出功率为 1%250mw。

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;每次扫描时间:10s;

扫描波数范围:100 cm<sup>-1</sup>-2000 cm<sup>-1</sup>

### 1.2.2 阵列面扫描条件

激光波长为 785 nm 的半导体激光器,快速线聚焦扫描或像模式;输出功率:10%250mw;

光栅:1200l/mm;物镜放大倍数:50X;

检测器:多通道 CCD;累积次数:1;每次扫描时间:4s;

扫描波数范围:Low:-149.77 cm<sup>-1</sup>,Centre 520 cm<sup>-1</sup>,High 1107.65 cm<sup>-1</sup>。

## 1.3 方法

### 1.3.1 样本制作

用书写笔在 A4 纸上书写各自的编号(笔力均匀),实验室条件下放置 24h 后,形成区分油墨种类的样本。用刀片割取附有油墨的部分做为检验对象,并用双面胶固定于载玻片上待检。

用书写笔在 A4 纸上划横道,常温干燥的条件下放置 24h 后,将印泥和印油分别盖印于横道上,常温干燥的条件下放置 24h 时后,再用书写笔在印文上划竖道,形成同时具有先字后章和先章后字的实验样本。用刀片割取笔道与印文交叉的部分做为检验对象,并用双面胶固定于载玻片上待检。

### 1.3.2 单点扫描区分书写墨水(油墨)

直接将样品置于显微镜下,使激光分别聚焦在书写笔油墨及空白纸张表面上,设定点扫描的各项参数并采集其拉曼光谱。根据各物质的特征拉曼峰不同对同类书写笔进行区分。

### 1.3.3 阵列面扫描显示不同物质的分布

将样品置于显微镜下,使激光分别聚焦在书写笔笔道、印文及空白纸张表面上,设定阵列面扫描的各项参数并采集其拉曼光谱。之后将书写笔横道和竖道的十字交叉最中心置于显微镜视野中央,调焦至清晰,并设定为坐标 0 点。在 5 倍物镜下,选定范围并连续拍摄照片,形成由多幅图组成的白光图像。将物镜换为 50 倍后,用鼠标在白光图像中划定阵列面扫描的微区范围,设定各项参数后,采集光谱集。

### 1.3.4 图像处理

根据不同物质的拉曼谱图不同,用 wire3.2 软件对面扫描得到拉曼谱图集进行图像拟合,定义不同物质的颜色,得到不同物质分布的伪彩色图像。

## 2 结果与讨论

### 2.1 点扫描确定各物质的特征拉曼峰

实验中对四大类 188 支书写笔墨水(油墨)进行了拉曼光谱扫描,根据其拉曼特征峰的异同,再分别

进一步分类,黑色圆珠笔分为 6 类,蓝色圆珠笔分为 3 类,黑色签字笔分为 4 类,蓝色签字笔分为 10 类。

对印泥、印油及纸张进行拉曼光谱扫描后得到的拉曼光谱如图 1 至图 3 所示。

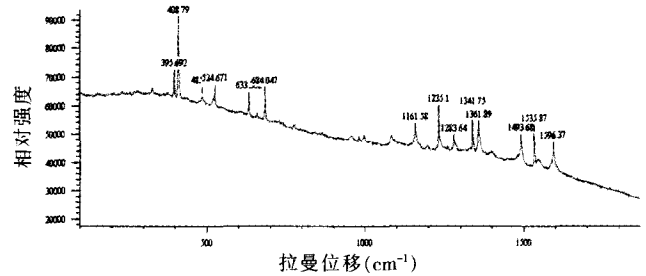


图 1 印泥的拉曼谱图

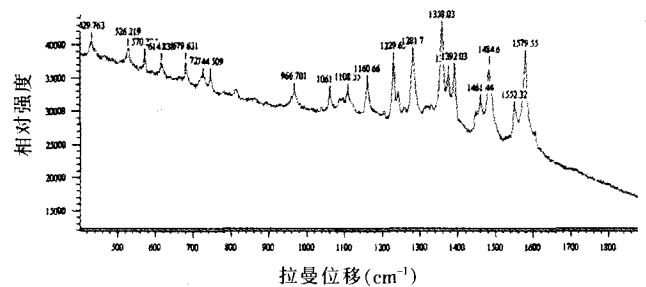


图 2 印油的拉曼谱图

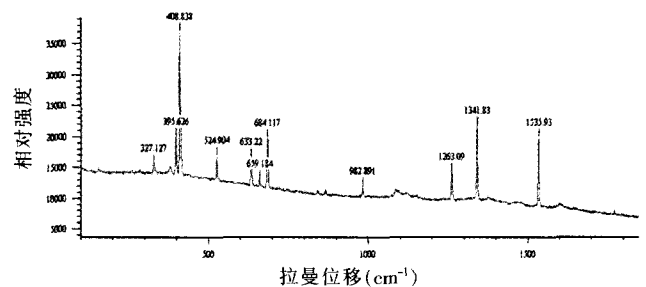


图 3 纸张的拉曼谱图

通过将样品笔的拉曼谱图、印泥和印油的拉曼谱图以及纸张的拉曼谱图进行相互比较,可以看出它们的拉曼谱图各不相同,在拉曼光谱下可以得到较好的区分。这就为采用拉曼光谱面扫描显示书写墨水(油墨)、印泥和印油的分布情况提供了可能。

### 2.2 激发光源的选择

目前的拉曼光谱阵列面扫描需要检验的物质在同一激发光激发下都能得到较好的谱图,且特征拉曼峰有差异,才能在图像拟合后得到较好的物质分布图。实验中所用的拉曼光谱仪配有波长为 532 nm 和 785 nm 两种激发光源,黑色圆珠笔、蓝色圆珠笔和蓝色签字笔油墨在 532 nm 波长的激发光下荧光较弱,可以较为方便地得到其拉曼光谱,大多数在 785 nm 波长的激发光下的拉曼信号较弱,而荧光背底较强;纸张在在 532 nm 波长的激发光下没有明显的拉曼特

征峰,而在 785 nm 波长的激发光下能得到较好的拉曼谱图;黑色签字笔和印泥印油在 785 nm 波长的激发光下荧光较弱,可以较为方便地得到其拉曼光谱,而在 532 nm 波长的激发光下印泥印油的拉曼特征峰都被荧光所湮灭。因此实验中选择书写笔、纸张及印泥和印油都有拉曼特征峰的 785 nm 激发光做为面扫描光源进行研究。

### 2.3 激光输出功率的选择

拉曼信号强度与激光输出功率有关系。实验中所用拉曼光谱仪的激光衰减等级范围为 0.000005% 到 100% 共十六级。激光输出功率越大,得到的拉曼信号越强。在单点扫描中需要的激光功率较低,这是由于激光停止在样本上一段时间激发拉曼信号,激光功率过大会损坏样本。实验过程中根据不同物质的特点,在不使样品挥发或烧毁的前提下选择合适的激光输出功率,实验中所选择的激光衰减等级为 0.05% 至 1%。

实验中黑色签字笔和印泥印油类样品选择激光衰减等级为 1% 进行实验(如图 4 所示),蓝色签字笔选择激光衰减等级为 0.5% 进行实验(如图 5 所示),黑色圆珠笔选择激光衰减等级为 0.1% 进行实验(如图 6 所示),而蓝色圆珠笔则选择激光衰减等级为 0.05% 进行实验(如图 7 所示)。这是由于黑色签字笔和印泥印油类墨水所含的碳素或染料的热稳定性较好,在不烧毁样品的前提下,为了得到较好的拉曼谱图,可以选择衰减功率较大的等级进行实验。而蓝色圆珠笔墨水所含的染料热稳定性较差,激光功率较高时容易挥发,因此选择衰减功率较小的等级进行实验。

在阵列面扫描中需要设定较大的激光功率,这是由于在阵列面扫描过程中,自动平台处于连续运动的状态,最终每点的拉曼谱图是各点拉曼信号积分的

值,要想得到各点较好的拉曼谱图就需要有足够的拉曼信号,而扫描时间和累积次数过大将使整个扫描时间成倍加长。

因此,为了在得到较好拉曼谱图的情况下缩短扫描时间,在单点扫描中选择的激光衰减等级为 0.05% 至 1%,而阵列面扫描中选择的激光衰减等级为 10%。

### 2.4 朱墨时序的判断

实验表明,采用拉曼光谱阵列面扫描技术对黑色圆珠笔、蓝色圆珠笔、黑色签字笔、蓝色签字笔分别与印泥或印油形成的先字后章和先章后字的样本进行检验,经拉曼光谱阵列面扫描成像技术处理后,在朱墨时序的伪彩色图像中,可以判断字迹笔画与印文的先后顺序。见图 8 至图 15 所示。

研究中,对各个朱墨时序样本的检验结果采用最基本的分类方式,将检验结果分为可以检出和不可检出两类。可以检出是指:在先字后章样本表现出文字笔画上覆盖印文的现象,且文字笔画边缘出现弯曲不连续等特征;先章后字的样本表现出书写笔墨水覆盖印文的现象,且文字笔画边缘较整齐。如图 16 所示。

从图 8 至图 15 可以看出,不同种类书写笔分别与印泥或印油形成的朱墨时序样本都得到了良好的检验。对实验样本的检出效果根据上文所诉的分类标准进行统计,结果如表 1 所示。

通过对检验效果的观察和对检出率的分析发现,本实验的印泥或印油对朱墨时序的拉曼光谱面扫描检验结果基本没有影响,所有朱墨时序的样本都得到了良好的检验效果。先字后章样本都表现出了文字笔画上覆盖印文的现象,且文字笔画边缘出现了弯曲不连续等特征;而先章后字的样本表现出了书写笔墨水完全覆盖印文的现象,且文字笔画边缘较整齐。

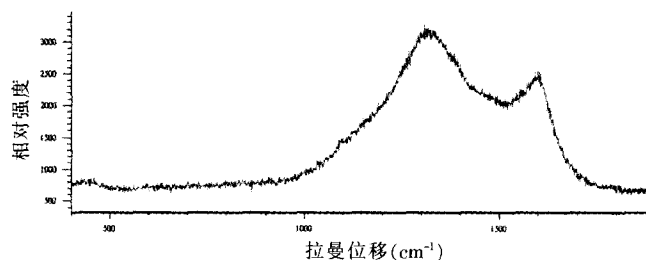


图 4 28 号黑色签字笔选择 1%

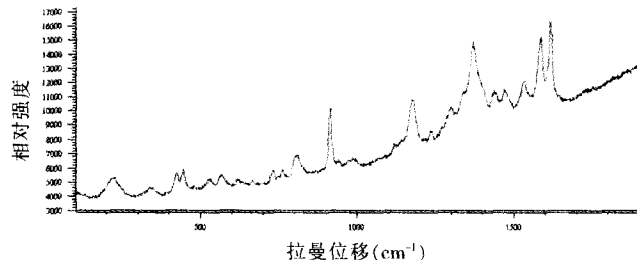


图 6 10 号黑色圆珠笔选择 0.1%

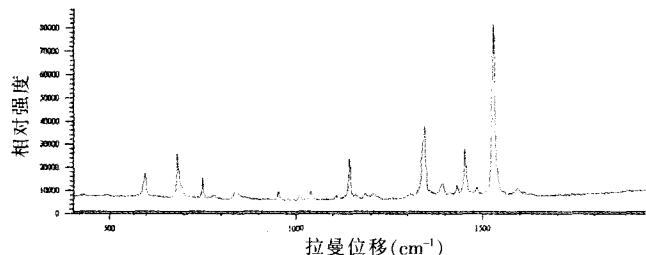


图 5 8 号蓝色签字笔选择 0.5%

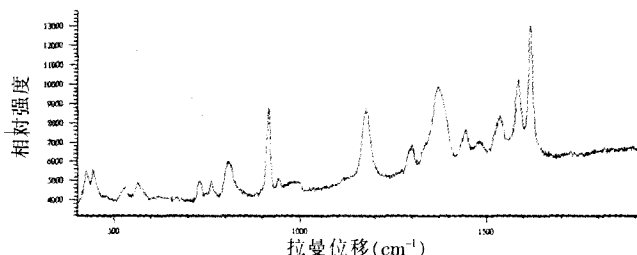


图 7 40 号蓝色圆珠笔选择 0.05%

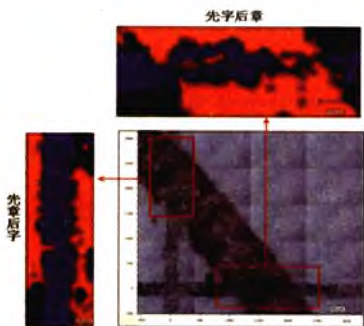


图8 黑色圆珠笔与泥印的朱墨时序图

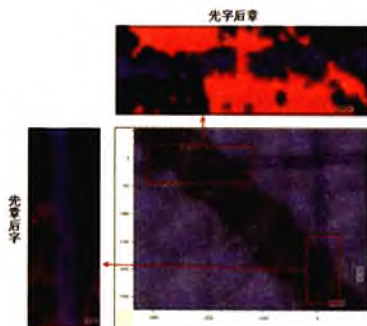


图9 蓝色圆珠笔与泥印的朱墨时序图

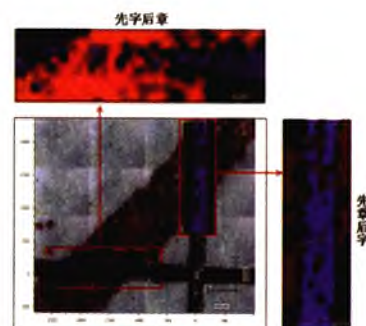


图10 黑色签字笔与泥印的朱墨时序图

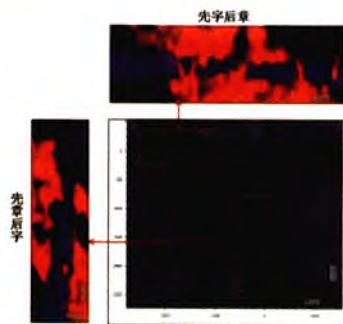


图11 蓝色签字笔与泥印的朱墨时序图

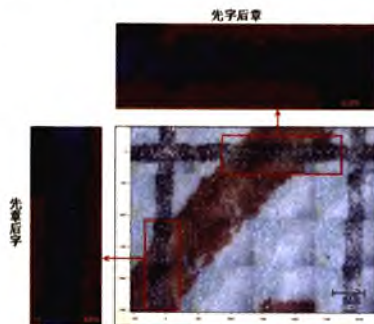


图12 黑色圆珠笔与泥油的朱墨时序图

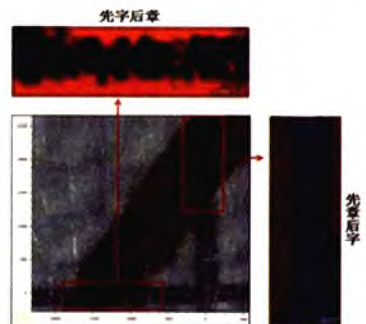


图13 蓝色圆珠笔与泥油的朱墨时序图

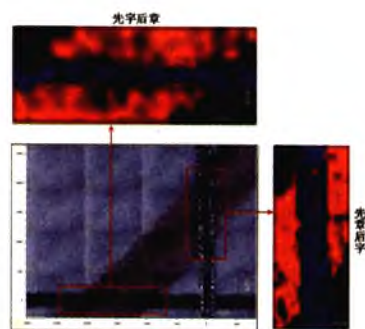


图14 黑色签字笔与泥油的朱墨时序图

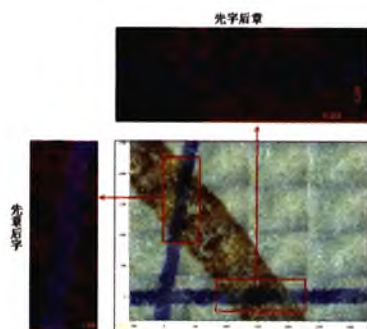


图15 蓝色签字笔与泥油的朱墨时序图

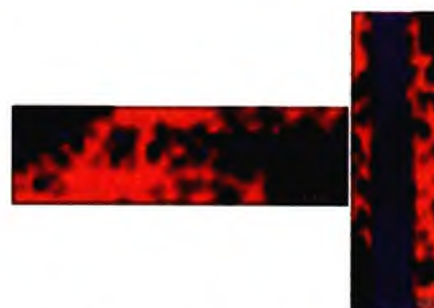


图16 检出先字后章和先章后字的效果图

表1 不同印泥印油墨种类朱墨时序的检出率统计

油墨种类	检验结果					
	先字后章			先章后字		
	样本数	检出数	检出率	样本数	检出数	检出率
黑色圆珠笔	22	19	86.4%	22	19	86.4%
蓝色圆珠笔	62	52	83.9%	62	53	83.9%
黑色签字笔	62	55	88.7%	62	55	88.7%
蓝色签字笔	42	38	90.5%	42	38	90.5%

### 3 结论

研究表明,采用拉曼光谱对朱墨时序样本进行阵列面扫描采集谱图集,经过图像拟合和处理,得到不同种书写笔油墨和印泥印油在纸张上分布的伪彩色图,根据朱墨时序样本中先字后章和先章后字的显微特点,可以判断朱墨时序。在本实验条件下,书写笔的

油墨种类对检验结果没有影响。由于在实际情况下,朱、墨材料的不同组合,交叉部位的墨迹分布特点等较为复杂,因此有关研究还需进一步深入进行。

#### 参考文献:

- [1] 刘建伟,李树岩.几种朱墨交叉时序的检验方法及其比较分析[J].中国司法鉴定,2001,(3):36-38.
- [2] 连园园,李伟,梁鲁宁,黄建同,刘勇.拉曼光谱面扫描成像判断黑色圆珠笔交叉笔画书写先后顺序[J].刑事技术,2009,(3):14-17.
- [3] 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,(5):456-458.
- [4] 徐彻,汤纯,杨延勇,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):244-245.

(本文编辑:徐彻)