

拉曼光谱成像显现可擦笔消褪字迹

张 辉¹, 王 翔²

(1. 浙江警察学院, 浙江·杭州 310053; 2. 临海市公安局, 浙江·临海 317000)

内容摘要: 运用拉曼光谱成像技术, 对可擦笔书写字迹的擦除前后两种状态进行无损光谱成像, 从而显现消褪字迹。实验中, 首先分别选用常见品牌、型号的十支可擦笔, 在标准 A4 打印白纸上书写检验样本。而后对书写样本上的原字迹进行拉曼光谱曲线分析并扫描成像, 再对擦除后的字迹区域重复进行采集曲线及成像操作。最后对比分析擦除前后的成像图像, 分析显现效果。实验结果表明, 利用拉曼光谱技术能有效显现可擦笔书写形成的消褪字迹, 且具有灵敏、无损的特点。

关键词: 拉曼光谱; 可擦笔; 消褪字迹; 无损显现

中图分类号: D918.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672—6057 (2021) 04—118—06

可擦笔已成为一种大众化的书写工具, 主要可分为化学可擦笔、热可擦笔、摩擦擦除可擦笔三大类^①。现实案件中存在一些不法分子利用可擦笔的特点伪造、变造文书, 尤其在合同、借据、发票等经济类诈骗案件中尤为突出, 对各类可擦笔消褪字迹的显现方法进行研究具有重要的现实意义。

研究者针对三种可擦笔消褪字迹的显现问题进行了诸多研究。无损且对三种类型均有效的方法主要有紫外照相法^②、光致发光照相^③、紫外光谱成像^④、显微分光光度法^⑤等。其中杨玉柱^⑥采用 445nm 激光光致发光照相的方法检验此类隐性字迹取得了比较好的显现效果和适应性, 认为这种方法是在公安实践问题中的首选方法。对于化学可擦笔消褪字迹, 还可以采用化学试剂显现等方法; 对于热可擦笔而言, 还可以采用低

温冷冻法、静电压痕仪等方法显现。以上方法均只注重字迹形态的显现, 不能表达体现笔迹笔墨的化学成分。此外, 有研究者采用拉曼光谱技术对可擦笔字迹成分进行研究, 研究仅对笔迹成分的拉曼图谱进行了简单的定性分析, 并未对可擦笔的消褪字迹进行直观成像检验^⑦。

拉曼光谱技术是建立在拉曼散射效应上的光谱分析技术, 可对物质成分进行判别分析, 具有灵敏度好、无损的特点。这使得拉曼光谱技术被广泛用于法庭科学之中以检验各类痕迹物证^⑧, 如毒物、纤维、笔墨、油漆、助燃剂残留物等, 但这些研究均以光谱曲线分析为主, 较少涉成像方面的研究。现有的拉曼光谱成像技术, 可以对样品逐行、列采集生成拉曼光谱矩阵, 每个矩阵点都对应了一条完整的拉曼光谱, 然后把这些光谱集成在一起, 并根据不同拉曼位移处的峰强生

收稿日期: 2021-04-28

作者简介: 张 辉, 男, 浙江警察学院助教, 研究方向为刑事图像处理与检验、视频侦查技术。

王 翔, 男, 浙江省临海市公安局民警, 研究方向为刑事科学技术。

① 周桂雪, 赵文爽. 新型学生书写用消失笔消褪字迹显现方法研究综述 [J]. 辽宁警察学院学报, 2019, (01).

② 陈露, 杨志超. 紫外照相技术显现可擦签字笔形成的消褪字迹 [J]. 影像技术, 2017, (05).

③ 刘辉, 王江涛等. 采用光致红外荧光摄影显现可擦笔消褪字迹 [J]. 四川警察学院报, 2018, (01).

④ 王丹琳, 杨玉柱. 运用紫外光谱成像技术检验可擦中性笔形成的消褪字迹 [J]. 中国人民公安大学学报 (自然科学版), 2013, (01).

⑤ 刘心来. 新型可擦写中性笔 FRIXION 消褪字迹检验方法 [J]. 中国刑警学院学报, 2018, (02).

⑥ 杨玉柱. 隐性字迹的光学检验方法比较 [J]. 中国刑警学院学报, 2019, (05).

⑦ 李开开, 陈维娜等. 拉曼光谱对可擦笔字迹成分的分析研究 [A]. 第十七届全国光散射学术会议摘要文集, 2013.

⑧ 雷霆, 王雅晨等. 表面增强拉曼光谱在法庭科学领域的研究进展 [J]. 中国司法鉴定, 2019, (04).

成样品浓度和分布的伪彩色图像,从而直观地显示样品表面的物质分布情况,相比单一的拉曼光谱曲线更具全面性。实验研究表明,利用拉曼光谱成像技术可对可擦笔消褪字迹进行无损、快速显现,相比其他光学分析方法,还具备一定的笔墨成分分析能力。

一、拉曼光谱技术原理及特点

单色光照射物质样品产生的散射光可分为两部分,其中大部分散射光波长与入射光相同,少部分散射光则由于物质分子振动和旋转引起波长偏移现象,这种散射称为拉曼散射(如图1所示)。

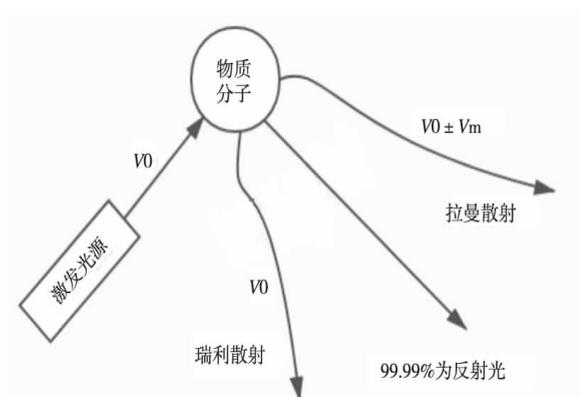


图1 拉曼散射示意图

拉曼散射光强和波长偏移形成的曲线图谱称为拉曼光谱曲线。一般其纵坐标表示散射光强度,横坐标表示散射光相对于入射光的波长偏移,也称为拉曼位移,一般用波数数值表示,单位为 cm^{-1} 。同种物质分子的振动和旋转能级常态下较为稳定,随着入射单色光波长的变化其拉曼散射光波长也相应发生变化,但拉曼位移保持不变,其特性与物质本身的特性密切相关,是其分子振动和旋转能级的度量。拉曼光谱曲线图中出现的尖锐明显的峰值部位称为特征峰,直观反映了物质分子的上述能级特征,可以利用这种峰值位置的差异对物质成分进行定性分析,鉴别物质异同。同时,拉曼峰值强度和物质浓度有正相关关系,拉曼峰的半峰宽又反映了物质的品质均

一程度,因此可以用于物质定量分析中去^①。

拉曼光谱和红外光谱都可以反映物质分子的振动状态,都可以作为物质成分分析的手段。拉曼光谱技术相比于红外光谱技术可以测试物质更广的光谱信息,可作为其有力补充手段。相比红外光谱、紫外光谱的光谱分析手段,还具有入射光源频率选择多、易于分析、无需制作样品、可对物质水溶液测量等优势。

可擦笔书写字迹被擦除消褪后,所书写的纸张表面仍会残留一定量的笔墨物质及痕迹,不同于未接触可擦笔的纸张表面的物质组成。在此区域进行拉曼光谱采样,可以得到笔墨成分的拉曼光谱信息,异于纸张背景的光谱信息。因此,可以利用这一点,对该区域进行光谱成像,从而显现笔迹轮廓。

二、实验器材及步骤

(一) 实验仪器及材料

采用 DXRxi 显微成像拉曼光谱仪,仪器主要部件包括:光谱仪主机、计算机、激光发生器、光栅、滤光片、载物台、显微镜组、OMNICxi 操作软件等。可实现对不同检测样品的 XY、XZ、YZ 平面和切面成像、XYZ 三维拉曼成像、t (XY, XY, YZ) 时间动力学拉曼成像。平台软件可实时优化实验参数,快速实现数据可视化,满足进行高通量数据采集的实验需求。同时可快速实现数据分析和光谱解析及形态分析,显微聚焦可对不平整表面进行准确定位,利用化学成像分析以及其他多种成像模式可快速定位特征区域。仪器广泛运用于材料科学领域、生命科学领域、制药领域、公安刑侦物证文检领域、电子、考古等。

用于检验样品制作的各品牌可擦笔,主要为热可擦笔。为某电商平台上具有品牌和销量代表性的 4 种品牌 10 支可擦笔,按照品牌、外形特征、型号、球珠直径 (mm)、墨水颜色进行编号(如表 1 所示)。样本制作纸张采用普通打印用 A4 白纸,品牌为得力,单张定量 $70\text{g}/\text{m}^2$ 。

① 颜凡,朱启兵等.基于拉曼光谱的已知混合物组分定量分析方法[J].光谱学与光谱分析,2020,(11).

表 1 可擦笔属性统计表

编号	品牌	型号	球珠直径 (mm)	颜色
1	百乐	LF-22P4-B	0.4	黑色
2	百乐	LFB-20EF-B	0.5	黑色
3	百乐	LF2-22P4-L	0.4	蓝色
4	晨光	AKP61108	0.5	蓝色
5	晨光	AKP61108	0.5	黑色
6	晨光	AKPB7501	0.5	黑色
7	得力	A650	0.5	黑色
8	得力	A655	0.5	蓝色
9	爱好	GP1531	0.5	黑色
10	爱好	GP1531	0.5	蓝色

(二) 样本制作

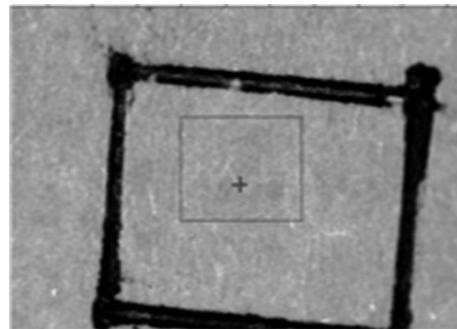
为了达到实验效果, 选取数字“2”作为书写对象制作字迹样本, 可更加直观区别纸张和笔墨痕迹拉曼光谱成像差异。在同一张 A4 白纸上, 利用 1-10 号可擦笔分别书写大小相似的字迹样本。样本制作时使用的书写力度、速度保持一致。每一种编号笔对应一种样本编号, 将样本

裁剪成长为 3cm、宽为 1cm 的实验检材。

可擦笔书写字迹样本擦除前后的效果 (如图 2 所示)。将检材样本上数字“2”四周用黑色签字笔进行框写定位, 放置 12 小时后再进行擦除, 制作消退字迹样本。擦除时力度适宜防止造成对纸张的破坏, 影响检验效果。



(a) 擦除字迹前样本



(b) 擦除字迹后样本

图 2 可擦笔书写字迹样本

(三) 实验操作步骤

实验过程遵循如下基本步骤, 实验步骤示意图 (如图 3 所示)。

a. 启动显微成像拉曼光谱仪, 并按设备要求进行初始化校准工作。

b. 将字迹擦除前的实验检材以双面胶固定在载物平台上, 压平纸张, 通过显微目镜寻找样本位置并进行光学对焦, 直至可清晰观察字迹。

c. 随机选取字迹笔墨上的多点位置采集相应拉曼光谱曲线, 应设置合理的人射光频率、功

率, 曝光时间等参数。实验中, 分别使用 532nm、785nm 波长激发光采集。

d. 设定样本字迹周围矩阵扫描区域 (如图 2 (a) 中线框区域), 进行平面拉曼光谱成像。同样的, 分别使用 532nm、785nm 波长激发光激发成像。成像数据可视化过程中, 为体现笔迹区域和背景纸张的差异, 可以选择笔墨和纸张拉曼光谱曲线峰值差异大的拉曼偏移位置处成像, 并由软件进行伪彩色处理, 将出现笔墨拉曼峰值位置标记为蓝色, 出现纸张拉曼峰值位置标记为

红色。

e. 样本放置 12 小时后, 擦除字迹形成消褪字迹样本, 重复 b - d 步骤。

f. 根据拉曼光谱曲线及成像图, 显现可擦笔消褪字迹, 并简要分析笔墨成分。

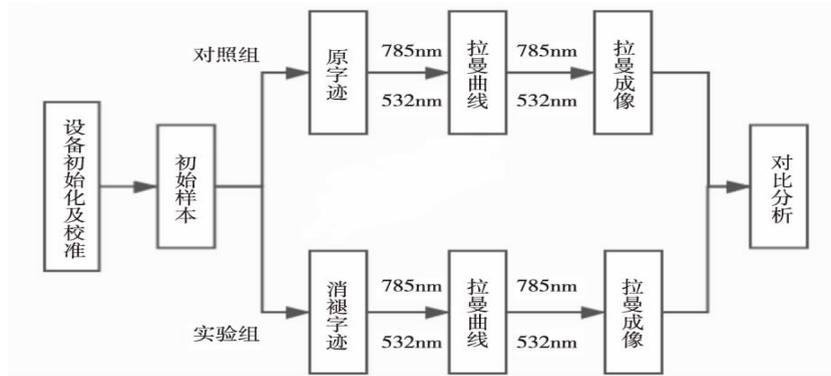


图 3 实验步骤流程

三、实验结果及分析

对 10 根可擦笔分别制作的笔迹样本相应编号为 1 - 10 号, 对应笔的编号。样本拉曼光谱成像效果 (如表 2 所示)。

(一) 拉曼光谱成像

表 2 消褪字迹的拉曼光谱成像显现效果

编号	原字迹	原字迹 532nm 成像	原字迹 785nm 成像	消褪字迹	消褪字迹 532nm 成像	消褪字迹 785nm 成像
1						
2						
3						
4						
5						

续 表

编号	原字迹	原字迹 532nm 成像	原字迹 785nm 成像	消褪字迹	消褪字迹 532nm 成像	消褪字迹 785nm 成像
6						
7						
8						
9						
10						

当使用激发光源波长为 532nm, 笔迹未擦除状态下, 1 - 10 号样本均呈现清晰的“2”的字迹轮廓, 扫描图像可直观辨认书写内容, 少量噪声点位不影响字迹的观察判别。擦除字迹后再进行光谱成像, 1 号、2 号、3 号、4 号、5 号、6 号、7 号、8 号、9 号、10 号样本扫描图像中红蓝颜色区域分布明显, 可清晰区分笔墨与纸张, 字迹“2”的字迹轮廓凸显, 扫描图像可清晰辨认书写内容, 扫描图像与未擦除状态下面扫描图像基本一致。由于擦除过程中笔墨成分受到摩擦力的影响产生一定程度的扩散, 导致笔迹轮廓发生细微变化, 图像中噪声点数也有所增加。

当使用激发光源波长为 785nm, 笔迹未擦除状态下, 拉曼光谱成像效果较 532nm 时效果有所下降, 主要体现在 1 号、3 号、6 号样本字迹“2”字书写区域处红蓝颜色混杂, 整体上使得书写样本字迹“2”字迹轮廓受到较大干扰, 不

能清晰分辨字迹形状。擦除字迹后再进行光谱成像, 5 号、9 号样本扫描图像中红蓝颜色区域界限明显, 可以较为清晰区分笔墨与纸张, 字迹“2”字蓝色区域处出现部分的显现红色, 整体能显现书写字迹“2”的轮廓, 可直观辨认书写内容。1 号、2 号、4 号、7 号、8 号样本扫描图像中红蓝颜色区域分布明显, 可以较为清晰区分笔墨与纸张, 书写字迹“2”轮廓受到较多噪声干扰, 整体不能显现书写字迹“2”字迹轮廓, 扫描图像无法直观辨认书写内容。3 号、6 号、10 号样本扫描图像中红蓝颜色区域分布无序, 较难区分笔墨与纸张, 扫描图像无法直观辨认书写内容。此时, 摩擦擦除过程中笔墨成分在纸张表面上的扩散, 对成像效果影响较大。

可见, 未擦除状态下的可擦笔书写字迹在 532nm 波长激发光下检验效果, 与 785nm 激发光下的检验效果相近; 擦除状态时则在 532nm

波长激发光下检验效果明显优于 785nm 激发光下的检验效果, 这主要是由于少许笔墨残留物质, 在能量较强的激发光下更易于激发拉曼散射。

(二) 笔墨的拉曼光谱曲线分析

笔迹的拉曼光谱成像, 实际上包含了成像面上各个采样点处采集的一条完整的拉曼光谱曲线。以 4 号样本为例, 消褪字迹成像图中字迹笔划上某点所采集的拉曼光谱曲线 (如图 4 所

示), 其为未经基线校正、归一化处理的原始光谱曲线。其拉曼峰主要位于 1100cm^{-1} 、 $1590\text{cm}^{-1} - 1610\text{cm}^{-1}$ 、 2900cm^{-1} 左右处, 其中 1100cm^{-1} 峰位由苯环振动引起, $1590\text{cm}^{-1} - 1610\text{cm}^{-1}$ 峰位由芳香环或 C=C 键振动并叠加形成, 2900cm^{-1} 左右峰位由 CH₂CH₃ 伸缩振动引起, 表明笔墨成分为含有上述官能团物质的芳香族混合物。实验中纸张和不同可擦笔笔墨的拉曼光谱曲线均存在差异。

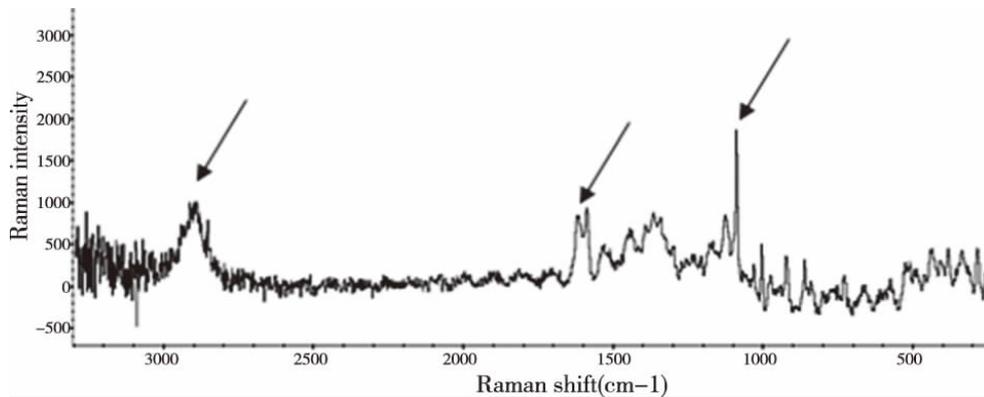


图 4 4 号样本笔迹成分的拉曼光谱曲线

笔迹擦除即字迹中的显色物质在摩擦产生高温下发生褪色效应, 然而笔墨主要成分仍残留在纸张上笔迹位置, 并未发生显著改变, 这点可由笔迹处的拉曼光谱曲线在擦除前后并未发生显著改变的现象分析得出。由此, 也可以解释笔迹擦除后的拉曼光谱成像, 可直观反映笔迹形态这一结论。

四、小结

不同品牌的可擦笔的笔墨成分组成和纸张成分存在显著差异, 其拉曼光谱曲线也相应存在显著差异, 这是区分字迹轮廓和纸张背景的主要依据。使用拉曼光谱成像技术对可擦笔在纸张上形成的擦除消褪字迹进行扫描成像, 能有效检验可擦笔书写字迹上的残留笔墨成分。在检材状态较好的情况下, 可以较为清晰地显现消褪字迹的轮廓, 直观判断书写对象的内容。同时发现使用

532nm 波长激发光的显现效果显著优于 785nm 激发光下的效果。使用拉曼光谱技术检验可擦笔消褪字迹, 不会对检材造成污染和损坏, 且在分子层面对消褪字迹的证明力更强。扫描图像可直观反应擦写内容, 检测效率、灵敏度较高, 检测方法、操作较为简便, 可对其他已有方法进行补充, 完善可擦笔消褪字迹的检验显现方法, 为各类案件中文件检验判断提供科学的鉴定依据。实验中对样本进行整体区域扫描拉曼光谱成像, 单个样本扫描所用时间较长, 需在后续实验中加以改进。

目前的工作尚有不足之处, 需后续研究。例如, 可在现有实验基础之上, 进一步设计实验, 以分析不同擦除类型、品牌、型号下的可擦笔笔迹成分的差异。也可以针对大量常见的可擦笔进行拉曼光谱分析并建立光谱数据库, 为后续比对分析可擦笔迹来源提供参考。

(责任编辑 蒋凌燕)