

基于银胶的表面增强拉曼光谱 检验黑色签字笔墨迹

陈 宁¹ 徐文峰² 张晓霞¹ 李舒莹¹

(1. 广东警官学院刑事技术系, 广东 广州 510230;

2. 广东省公安厅刑事技术中心, 广东 广州 510050)

摘 要 近年来显微拉曼光谱技术以无损物证的外观形貌、操作简便等优点, 成为法庭科学墨迹检验的研究热点。然而, 在用普通拉曼光谱技术检验墨迹时, 经常会遇到墨迹的特征拉曼峰被荧光所包埋等问题。本文运用基于银胶的表面增强拉曼光谱技术对纸张上的16种黑色签字笔墨迹进行检验, 有效地淬灭荧光、增强墨迹的拉曼信号, 为黑色签字笔墨迹的比对检验提供新的思路。

关键词 表面增强拉曼光谱 银胶 黑色签字笔墨迹

黑色签字笔是目前最常用的书写工具之一。随着社会经济的迅猛发展, 越来越多的刑事和民事案件中, 需要对黑色签字笔墨迹进行比对检验。近年来, 随着显微共焦激光拉曼光谱仪的普及, 普通拉曼散射 (Normal Raman Scattering, NRS) 技术以无损物证的外观形貌、操作简便等优点, 在法庭科学领域被广泛地用于各类可疑文件中墨迹的原位检验。然而, 在用NRS技术分析黑色签字笔墨迹时, 有些墨迹可以采集到拉曼光谱图, 但其特征拉曼峰被荧光所包埋; 有些墨迹超过CCD采集信号的极限而无法采集其NRS光谱^[1-4]。

基于银胶的表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 效应是指在特殊制备的银胶表面, 吸附分子的拉曼散射信号比普通拉曼散射 (Normal Raman Scattering, NRS) 信号大大增强的现象。近年来, SERS效应已开始用于法庭科学墨迹分析中^[5]。笔者将微量的银胶滴加到黑色签字笔墨迹上, 用激光波长为780nm半导体激光器, 在0.1mW低激发功率下, 对16种不同的黑色签字笔墨迹进行SERS分析。

1 实验部分

1.1 仪器

Thermo DXR 显微激光拉曼光谱仪, 物镜50×, 780nm 半导体激光器, 近红外增强 CCD 探测器; OMNIC 9.0 软件。

1.2 试剂

硝酸银、柠檬酸钠 (均为分析纯, 阿拉丁试剂), 所有溶液均采用二次去离子水 ($18.2\text{M}\Omega^{-1}$) 配制。

1.3 实验样品

广东省常见的16种黑色签字笔, 具体品牌型号见表1。

表1 黑色签字笔的品牌和型号

样品编号	品牌	型号	产地
1	AIHAO	ROLLER-TIP Pen0.5 AH-2000A	中国
2	AIHAO	ROLLER-TIP Pen0.5	中国
3	ORANGE	橘林0.38mm	中国
4	CHAUE	Gel 003	中国
5	DONG-A	mil-gel 0.4mm KJ10 0727 GRN-01B31	韩国
6	DONG-A	THE COLOR SHOP 0.38mm	韩国
7	DONG-A	Holia 0.5	韩国
8	DONG-A	Fine-TECH 0.3	韩国

样品编号	品牌	型号	产地
9	DONG-A	mil-gel 0.5mm NO5 1119 GRN-01C01	韩国
10	PILOT	V5 HI-TECPOINT 0.5	日本
11	PILOT	BL-5M-B	日本
12	PILOT	BL-G2-5-B	日本
13	PILOT	G-1 GRIP BLGP- G1-5-B	日本
14	Zebra	SX-60A5	日本
15	Zebra	BE-100-BK 0.5	日本
16	Uni MITSUBISHI	UB-150	日本

1.4 实验方法

1.4.1 银胶的制备

参照 Lee-Meisel 的方法^[6], 将 36mg 的硝酸银溶于 200mL 去离子水中, 加热至沸腾, 迅速加入 4mL 1% 的柠檬酸钠溶液, 微沸腾状态并保持不断搅拌继续反应 1h, 冷却至室温, 可以得到灰绿色的银溶胶。将适量的灰绿色银胶离心、水洗循环三次, 定容即可得到浓缩后的深灰色的银胶。

1.4.2 实验样本的制备

将 1.3 中的笔分别在同一张白纸上写字, 制成分析用的样本。

1.4.3 SERS 检验方法

把写有黑色签字笔墨迹的白纸用双面胶粘在载玻片上; 分别取 0.2 μ L 的 1.4.1 中的深灰色银胶滴在墨迹和墨迹附近的空白纸张上, 然后将玻片固定在载物台上。通过显微镜将光点分别聚焦在滴加银胶的墨迹和滴加银胶的纸张上, 用 780nm 激光激发, 输出功率 0.1mW, 光阑 50 μ m 针孔, 自动曝光, 分别采集黑色签字笔墨迹的 SERS 光谱和墨迹所在纸张的 SERS 光谱。

2 结果与讨论

2.1 激发波长的选择

分别用 532nm 和 780nm 激光器 (其他条件同 1.4.3), 对 16 个实验样本进行检测。实验结果表明, 用 780nm 激光器激发时, 16 个墨迹的

SERS 信号均可采集, 每个墨迹的 SERS 光谱图均有特征拉曼峰; 而用 532nm 激光器激发时, 有些墨迹可以采集其 SERS 信号但无特征拉曼峰; 有些墨迹的 SERS 信号超过 CCD 采集信号的极限而无法采集。

2.2 纸张对黑色签字笔墨迹 SERS 光谱的影响

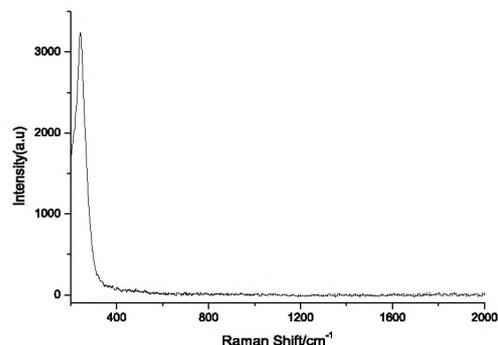


图1 纸张的 SERS 光谱图

由图 1 中可知, 纸张 SERS 光谱图中仅有 242 cm^{-1} 峰。因此, 在 1.4.3 检测条件下, 在 400 ~ 2000 cm^{-1} 区间, 纸张不影响黑色签字笔墨迹 SERS 光谱中的拉曼振动峰。

2.3 不同黑色签字笔墨迹的 SERS 光谱

在 1.4.3 的实验条件下, 测试 16 种不同黑色签字笔墨迹的 SERS 光谱 (见图 2 ~ 图 17), 16 种墨迹的拉曼特征峰信息丰富。通过比对 16 种墨迹的 SERS 光谱图发现: 不同黑色签字笔墨迹的主要拉曼特征峰的峰数和拉曼位移等存在一定的差异 (详见表 2)。

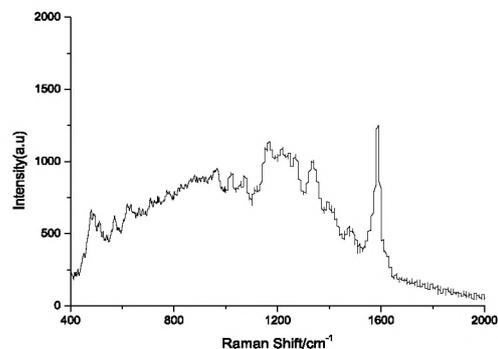


图2 1号样品 SERS 光谱

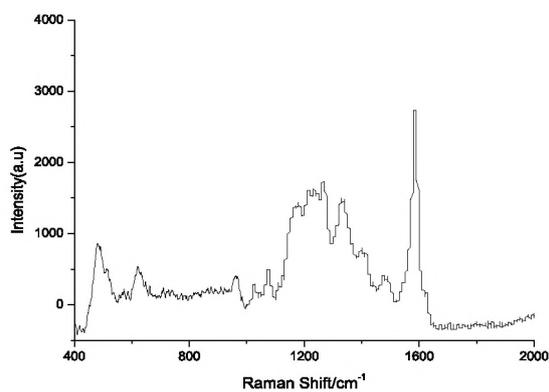


图3 2号样品SERS光谱

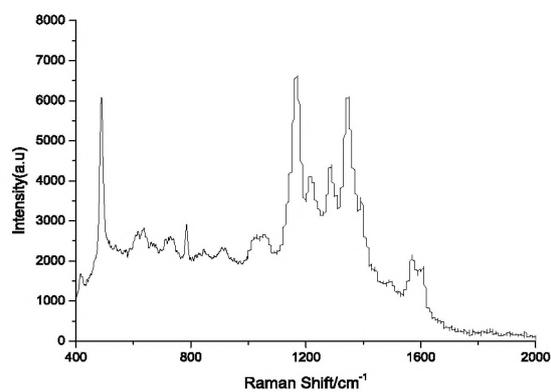


图4 3号样品SERS光谱

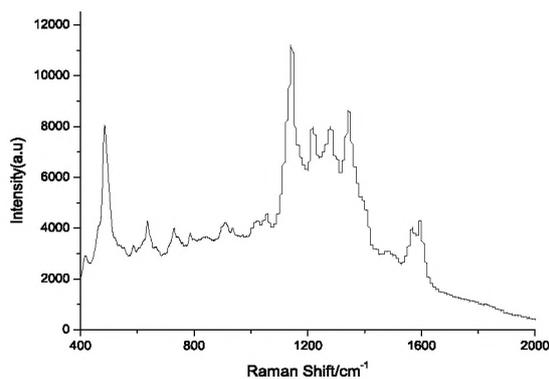


图5 4号样品SERS光谱

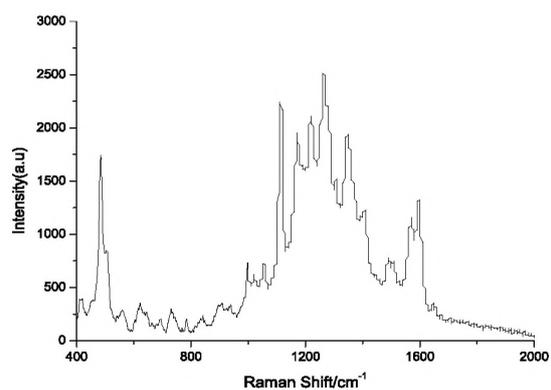


图6 5号样品SERS光谱

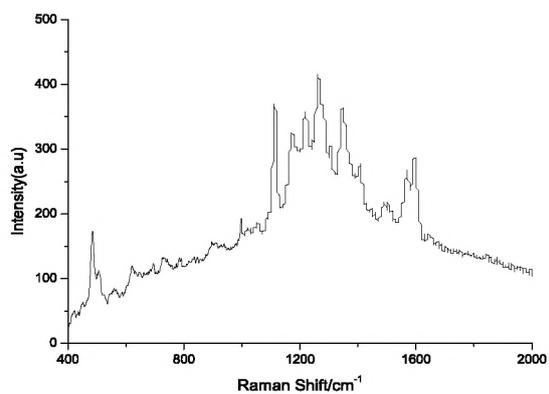


图7 6号样品SERS光谱

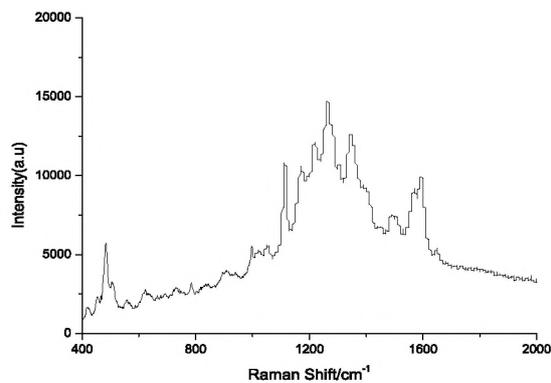


图8 7号样品SERS光谱

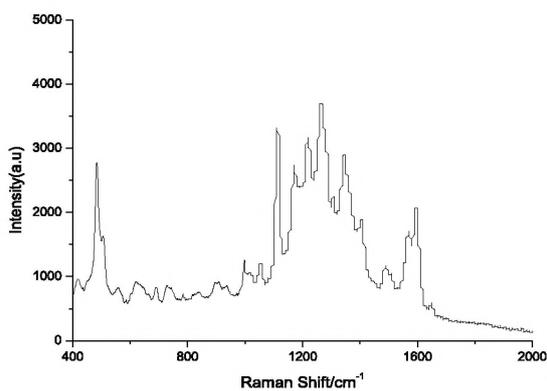


图9 8号样品SERS光谱

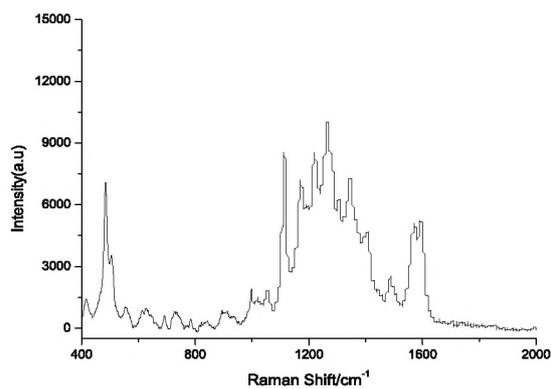


图10 9号样品SERS光谱

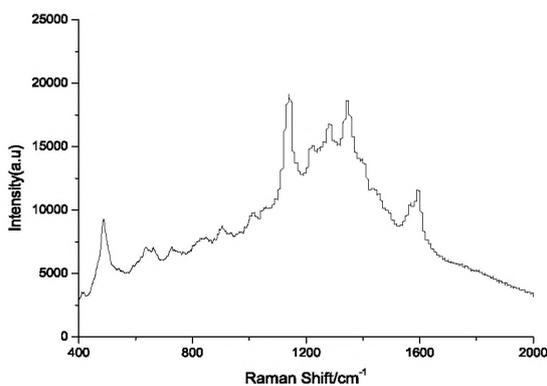


图11 10号样品SERS光谱

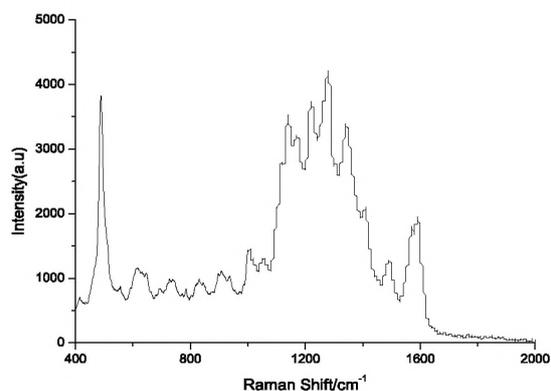


图12 11号样品SERS光谱

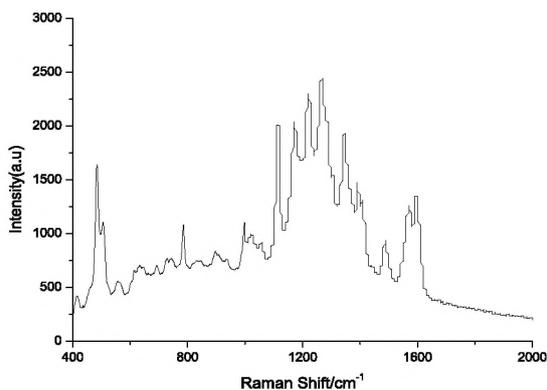


图13 12号样品SERS光谱

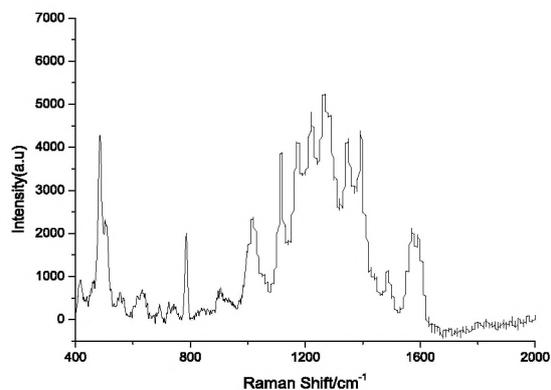


图14 13号样品SERS光谱

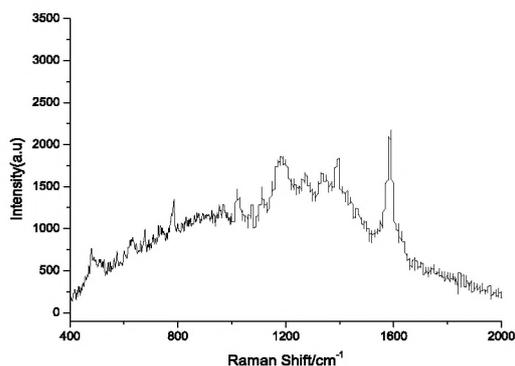


图 15 14号样品SERS光谱

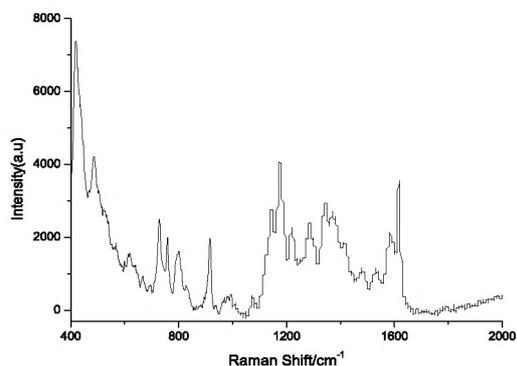


图 16 15号样品SERS光谱

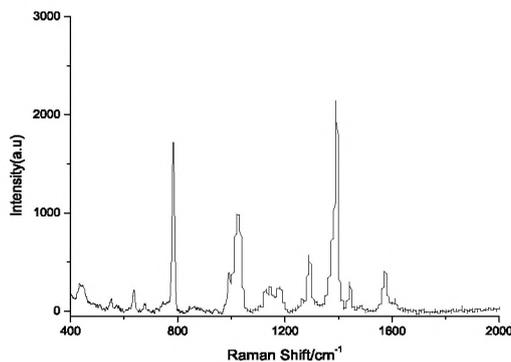


图 17 16号样品SERS光谱

表 2 16种墨迹的主要拉曼位移

编号	拉曼位移 (cm ⁻¹)												
1	1586	1339	1268	1217	1166	1074	1017	966	618	479			
2	1585	1474	1330	1266	1182	1075	1028	962	620	480			
3	1571	1347	1289	1215	1167	784	488						
4	1596	1569	1344	1281	1218	1143	729	636	485				
5	1595	1347	1264	1219	1171	1113	484						
6	1595	1347	1263	1219	1113	484							
7	1594	1345	1263	1217	1113	483							
8	1595	1346	1264	1219	1171	1113	483						
9	1593	1571	1487	1407	1345	1306	1266	1219	1170	1113	998	485	417
10	1594	1345	1279	1141	905	487							
11	1592	1491	1342	1280	1220	1173	1140	1116	1007	829	739	489	
12	1595	1570	1488	1392	1347	1267	1221	1171	1115	998	897	785	484
13	1592	1572	1486	1394	1348	1267	1221	1171	1115	1021	786	485	
14	1589	1396	1332	1269	1191	1111	1075	1021	785	479			
15	1617	1585	1529	1481	1368	1345	1285	1219	1174	1145	916	485	419
16	1574	1443	1393	1292	1022	784							

(下转第44页)

(2) 专业知识培训。主要是对监看员的专业知识进行培训和更新。培训内容应该包含技防管理法律法规、安全防范专业基础知识、保密知识和职业道德教育等。

(3) 个人特质培训。通过分析调查问卷发现, 监看员的持续工作能力以及工作态度体现出与期望较大的差异。因此个人特质应作为一项重要内容进行培训。

(4) 研判能力培训。研判能力在以往的培训体系中鲜有涉及, 这方面的培训应包括锻炼良好的思维创新意识和学习能力, 还应注重培养发现事物内在联系的分析思考能力。

(5) 心理培训。监看员的工作内容相对枯燥, 容易产生负面情绪而影响工作, 因此需要通过培训培养健康的心态来面对视频监控工作。

结语

治安视频监控看员培训是一项责任大、任务

重、要求高的社会管理基础性工作。安全无小事, 从事治安视频监控工作的人员, 必须经过严格的考核选拔和系统的专业培训, 在熟练掌握相关法律法规和基本技能的基础上投入工作。一个合格的监看员, 可借助视频监控系统打造社会面防控的“千里眼”, 在打击犯罪工作中, 监看员更具隐蔽性、针对性。在“视频巡逻”与“实兵巡逻”联勤联动中, 一个训练有素的监看员可以将多个社会面巡逻、值守的警力解放出来, 从而实现快速布控、精确打击。

参考文献:

- [1] 柳小川. 2009 中国安全防范行业年鉴[M]. 北京: 解放军出版社, 2010.
- [2] 汪群, 王全蓉. 培训管理[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2006: 15.
- [3] 赵煜. 公安视频监控系统值班人员现状研究[J]. 湖北警官学院学报, 2012(11): 46-48.
- [4] 浙江省公安研究所. DB33/T 830-2011. 安全技术防范工程运行维护规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

(上接第26页)

黑色签字笔油墨主要由溶剂、表面活性剂、树脂和着色剂等组分组成。当油墨书写到纸张上形成字迹后, 溶剂成分随着字迹形成时间的延长而挥发, 留在纸张上的主要成分应是油墨中的树脂、着色剂和表面活性剂等。不同黑色签字笔墨迹中的着色剂、表面活性剂的种类可能不同, 也可能是种类相同配比不同, 这些差异均会使其SERS谱图中拉曼特征峰的数目、拉曼位移、峰高比不同, 据此可以对同色异谱的黑色签字笔墨迹进行比对检验。

3 结论

基于银胶的表面增强拉曼光谱技术, 能有效淬灭分子荧光, 增强黑色签字笔墨迹的拉曼信号; 通过SERS谱图的比对分析, 可区分不同种类的黑色签字笔墨迹。这为微量黑色签字笔

墨迹的比对检验提供快速、有效、原位检验的新思路。

参考文献:

- [1] 唐旭, 彭迪. 激光拉曼光谱鉴别签字笔黑色墨水初探[J]. 中国化学会第十五届全国有机分析及生物分析学术研讨会论文集[C]. 2009: 101-102.
- [2] 林建成, 李开开, 黄建同. 拉曼光谱技术检验黑色签字笔添改字迹研究[J]. 光散射学报, 2014, 26(1): 68-72.
- [3] 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, 239(6): 3-72.
- [4] Chalmers JM, Edwards HGM, Hargreaves MD. Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science [M]. A John Wiley & Sons Ltd, 2012: 137-151.
- [5] Geiman I, Leona M, Lombardi JR. Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks[J]. J Forensic Sci, 2009, 54(4): 947-952.
- [6] Lee P C, Meisel D. J. Phys. Chem, 1982, 86(17): 3391.