

共焦显微拉曼在司法鉴定中甄别印章的应用

籍 康¹, 赵 杰², 高 蓉³, 衡 航¹

(1 南京师范大学分析测试中心江苏省光电技术重点实验室, 江苏 南京 210097)

(2 南京师范大学法学院, 江苏 南京 210097)

(3 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 利用共焦显微拉曼光谱技术, 以红外激光 785 nm 作激发光源, 对几种不同品牌的印泥、印油和打印油分别做了拉曼光谱图. 结果表明: 印泥、印油含酯类物质, 在拉曼光谱上有 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰; 彩色喷墨打印油含醇类物质, 在拉曼光谱上有 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰. 借此, 可用拉曼光谱来区分印泥、印油与打印油. 此外, 不同品牌印泥、印油和打印油的拉曼光谱都有各自的特征峰, 利用这些特征峰可以准确地辨别出印泥、印油的品种或判断印章是否为伪造. 共焦显微拉曼光谱技术为司法鉴定中如何鉴别文书中伪造印章, 提供了一种快速、便捷、准确、无损的检测方法.

[关键词] 拉曼光谱, 印迹, 无损检测

[中图分类号] O 657. 37 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)03-0056-05

Application of Confocal Micro-Raman for Identification of Ink Marks in Judicial Authentication

Ji Kang¹, Zhao Jie², Gao Rong³, Heng Hang¹

(1 Jiangsu Provincial Key Lab for Photoelectric Technology, Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2 School of Law, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(3 School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Taking advantage of Confocal Micro-Raman technology, several commercial inkpads, stamp-pad ink and printing ink are studied by the R (785 nm) laser. The results show that inkpads and stamp-pad ink have the $1\,235\text{ cm}^{-1}$ characteristic peak on the Raman spectra because of containing the ester; while printing ink has $1\,086\text{ cm}^{-1}$ characteristic peak because of containing the alcohol material. This difference can be used to identify the counterfeit copies recorded with printing ink from those recorded with inkpads and the stamp-pad ink. Furthermore, different brands inkpads, stamp-pad ink and printing ink have the different characteristic peaks on the Raman spectra, so the brands of ink and the copies can be distinguished easily. Confocal Micro-Raman technology provide a scientific method to judge the evidence of ink marks in the area of judicial authentication.

Key words Confocal Micro-Raman, ink, non-destructive detection

近年来随着经济犯罪和民事纠纷案件的日益增多, 如何快速、准确、无损地鉴定合同、票据、文件中印章的真伪以及如何判定印章加盖的时间已成为公安、司法鉴定部门工作者研究的一项重要课题. 曾有文献报道过用荧光光谱法^[1-3]、红外及红外导数光谱法^[4]以及高效液相色谱法^[5]对印泥印油的检测, 但这些方法对样品进行了全面或部分的破坏, 无法满足物证需要的无损性要求, 并且有的检测不够灵敏. 显微 Raman 光谱仪^[6]能快速、灵敏地和无损地检测那些可作为法庭依据的物证样品. 迄今为止, 未曾有人系统地对市场常用红色印泥、印油进行过拉曼光谱测试, 也没有人对彩色喷墨打印痕和打印油进行过拉曼

收稿日期: 2008-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(20603018)资助项目.

通讯联系人: 籍 康, 工程师, 研究方向: 光谱方面. E-mail: jikang@njnu.edu.cn

光谱测试. 目前市场上的印泥、印油大部分采取合成树脂原料^[7], 主要用烃类、醇类、植物油类、矿物油类和水等作溶剂, 一般用分散剂、消泡剂、润湿剂、干燥剂、增稠剂、稳定剂、防滑剂等作助剂. 不同品牌不同种类印泥、印油含有不同的化学成分, 因而可利用高灵敏度拉曼光谱对它们进行鉴别.

作者利用显微拉曼光谱技术, 分别对市面上常用的 12 种红色印泥、印油和打印油进行了测试, 找出不同品牌的印泥、印油特征的拉曼光谱峰. 借此可用拉曼光谱法对各种品牌的印泥、印油以及打印油进行快速、准确、无损的鉴别.

1 实验部分

1.1 样品

12 种不同品牌的印泥、印油和打印油均购于南京文具销售市场 (见表 1)

表 1 不同品牌印泥、印油和打印油的检测样本

Table 1 Detected samples of different brands of inkpads, stamp-pad ink and printing ink

序号	样品名	品牌	厂家
1	印油	得力	得力集团有限公司
2	印泥	工字牌	上海汽枪厂
3	印油	亚信牌	石家庄亚信文具有限公司
4	印泥	文龙	廊坊文龙文教制品有限公司
5	印油	翔鹰	上海卓生办公用品有限公司
6	印油	COM K	深圳齐心文具股份有限公司
7	印油	沪花	宜兴市沪花牌文具有限公司
8	印油	奥盛	河北省景县奥盛橡塑制品有限公司
9	印泥	三剑	天津市文三办公用品厂
10	印泥	益而高	番禺通用文具制品有限公司
11	打印油	奥林丹	上海奥林丹文化用品有限公司
12	喷墨打印油	HPc6657a	北京朝阳区建国路 112 号 HP 大厦

1.2 样品制备

用牙签挑出 1-10 号样品的印油均匀地分别涂在 10 张干净的 A4 复印纸上并将该纸片用双面胶固定在载玻片上. 再把样品放置在通风处, 2 h 后用显微镜聚焦于红色的印迹上, 分别测试其拉曼光谱图; 将奥林丹打印油涂在干净的 A4 复印纸上并将该纸片用双面胶固定在载玻片上作为样品 11; 用扫描仪对普通印章进行扫描, 再将扫描结果用 HP 彩色喷墨打印机打印输出作为样品 12 分别测试其拉曼光谱图.

1.3 拉曼光谱测定条件

样品的拉曼光谱测试在法国 Jobin Yvon 公司 LABRAM HR800 型激光共焦显微拉曼谱仪上完成. 由 CCD 进行信号接受和光电转换. 由 PILOT 公司的 Sacher laser technik 固体红外激光器作光源, 激发波长 785 nm, 狭缝宽 200 μm , 对每个品牌的红色印迹分别任意选取 3 个以上不同点 (在显微镜下尽量选取红一点的印迹) 测试拉曼光谱, 发现对同一品牌的印迹, 其拉曼光谱重现性好. 将每个样品分别扫描 3 次以上并累加平均后输出, 范围为 500~1700 cm^{-1} , 峰位误差小于 $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$.

1.4 红外光谱测定条件

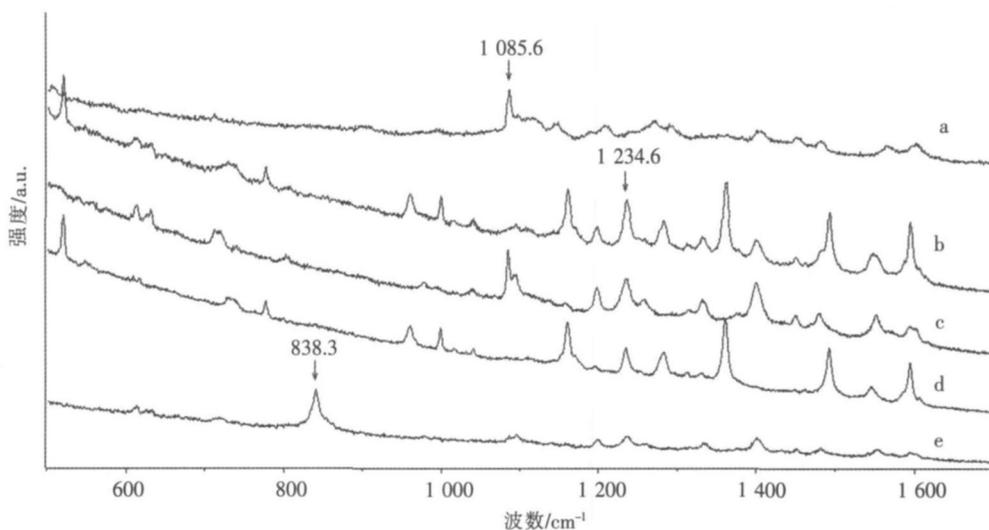
仪器 FT-IR Nexus 670 型 (Nicolet 公司)

红外扫描范围: 4000~400 cm^{-1} 分辨率: 4 cm^{-1} , 扫描次数: 32 次.

2 结果与讨论

2.1 印泥、印油和打印油的拉曼光谱特征

图 1 为在 12 种样品中选出具有代表性的 5 种印泥、印油和打印油的拉曼光谱图. 表 2 为 12 种品牌的印泥、印油和打印油的拉曼光谱峰位表.



a 彩色喷墨(打印油) b 沪花牌(印油) c 亚信牌(印油) d 工字牌(印泥) e 三剑牌(印泥)

图 1 印泥、印油和打印油的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of inkpads, stamp-pad ink and printing ink

表 2 十二种品牌的印泥、印油和打印油的拉曼峰位表

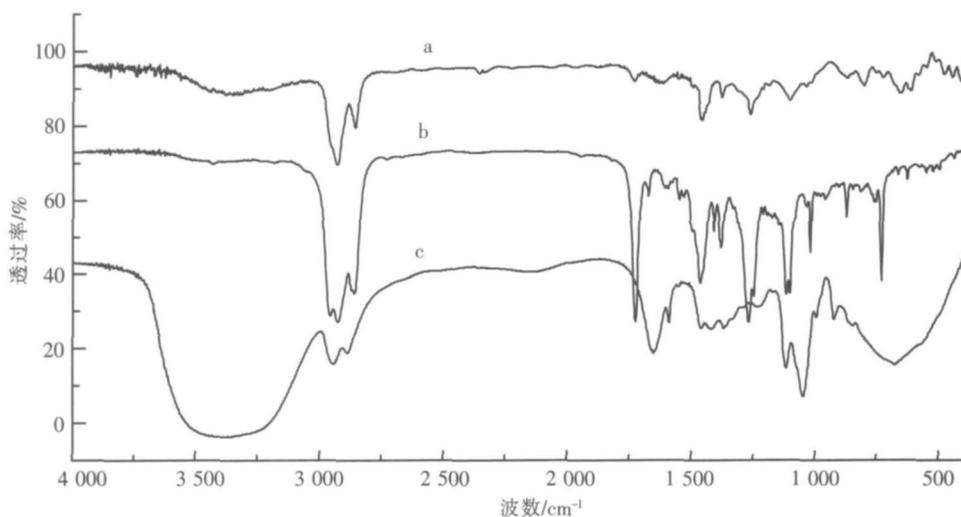
Table 2 Raman peaks of 12 brands of inkpads, stamp-pad ink and printing ink

序号	样品	Raman shift/cm ⁻¹									
1	得力	518	544	607	646	731	775	956	998	1 159	1 195
		1 235	1 281	1 362	1 491	1 546	1 595				
2	工字牌	518	544	607	615	775	959	997	1 016	1 038	1 159
		1 235	1 281	1 360	1 491	1 544	1 594				
3	亚信	535	611	629	715	1 086	1 094	1 198	1 235	1 256	1 333
		1 400	1 449	1 478	1 554	1 597					
4	文龙牌	693	1 085	1 239	1 361	1 439	1 512	1 572			
5	翔鹰	554	619	720	787	931	1 020	1 047	1 147	1 187	1 235
		1 296	1 352	1 422	1 468	1 480	1 531	1 575			
6	COM K	517	612	631	717	803	978	1 038	1 085	1 096	1 198
		1 236	1 261	1 333	1 377	1 400	1 449	1 482	1 553	1 597	
7	沪花	518	609	628	775	958	996	1 016	1 038	1 092	1 159
		1 196	1 235	1 280	1 360	1 397	1 492	1 548	1 595		
8	奥盛	608	626	716	800	975	1 038	1 085	1 156	1 198	1 235
		1 257	1 332	1 400	1 450	1 479	1 551	1 597			
9	三剑	611	628	716	839	1 085	1 198	1 235	1 257	1 332	1 400
		1 450	1 481	1 553	1 594						
10	益而高	524	567	613	678	725	744	809	963	1 058	1 158
		1 228	1 235	1 280	1 357	1 372	1 389	1 460	1 481	1 553	1 576
11	奥林丹打印油	645	709	737	821	894	917	1 085	1 162	1 282	1 367
		1 520	1 587								
12	彩色喷墨打印油	566	709	897	967	1 086	1 108	1 146	1 209	1 270	1 402
		1 451	1 483	1 564	1 601						

由上述图表可知:所有的印泥印油在 1 235 cm⁻¹处均有明显的拉曼光谱特征峰,该峰为酯的特征峰,归属为酯类化合物的 C-O 伸缩振动 ν(CO),由此推断印泥、印油含酯类物质。而在彩色喷墨打印印迹和打印油的拉曼光谱中未见 1 235 cm⁻¹峰,但在 1 086 cm⁻¹处出现尖峰。1 086 cm⁻¹归属为醇类的碳氧反对称伸缩振动 ν_{as}(CCO),由此可推测彩色喷墨打印油可能含水溶性的醇类物质。

为了验证上述推断,进一步对 8 种品牌的印泥、印油和 2 种品牌的打印油做了红外光谱测试。作为例子,图 2 给出了三剑印泥、沪花印油和奥林丹打印油的红外光谱图。

由图 2 打印油 c 的红外光谱可见: 3 380 cm⁻¹为醇羟基的伸缩振动 ν(OH), 1 651 cm⁻¹为醇羟基的弯曲振动 δ(OH); 1 115 cm⁻¹、1 048 cm⁻¹为碳氧伸缩振动 ν(CO), 667 cm⁻¹为碳氧的弯曲振动 δ(CO),由此可知喷墨打印油含醇类物质。



a 三剑(印泥) b 沪花(印油) c 奥林丹(打印油)

图2 印泥、印油和打印油的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of inkpads, stamp-pad ink and printing ink

再由图2印泥、印油 a b的红外光谱图可见:印泥、印油均有 1731 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 谱峰,它们归属为酯的特征峰.该酯为脂肪酸甲酯类物质.

由上述分析可以确定:打印油与印油(原子油、印泥)成分不同,前者含醇类物质,为水溶性,后者含酯类物质,为油溶性.因此可利用脂类物质(1235 cm^{-1})和醇类物质(1086 cm^{-1})在拉曼光谱上的特征峰,鉴别印章是加盖的还是打印的.

实验中还注意到不少品牌的印泥、印油除了有 1235 cm^{-1} 的特征峰外,也存在 1086 cm^{-1} 的尖峰,这是由于厂家为了使印泥、印油的粘度减小,在其中添加了一些醇类物质.但这类醇易挥发,图谱可见 1086 cm^{-1} 的尖峰随时间的推移而逐渐减弱.该峰位的峰强随时间推移的规律可以用于印章加盖的时间判定.

总之,利用文书印章的拉曼光谱图中是否含有 1235 cm^{-1} 的特征峰来区分印泥、印油与打印油是可行的,因为打印油只有 1086 cm^{-1} 的特征峰,而没有 1235 cm^{-1} 的特征峰.

2.2 不同品牌印泥印油的拉曼光谱特征

对于印泥、印油虽然在拉曼光谱上都有酯类物质的特征峰(1235 cm^{-1}),但由于它们各自制作的配方和工艺不同,在拉曼光谱上也有区别,如宜兴沪花牌和上海工字牌的拉曼光谱图较为接近,但宜兴沪花牌比上海工字牌多出 1092 cm^{-1} 和 1397 cm^{-1} 2个拉曼光谱峰,由于这2个拉曼光谱峰的存在,沪花牌和工字牌这2种品牌的印油便很容易区分.天津三剑和河北奥盛的拉曼光谱图也较为接近,但三剑在 839 cm^{-1} 有强拉曼光谱峰而奥盛在此位置上却没有相应的拉曼光谱峰.同样,其余品牌印泥、印油的拉曼光谱也都有各自的特征.因此,抓住各品牌印泥、印油拉曼光谱图的细微差别,可以区分各品牌的印泥、印油.

2.3 实际案例

苏州某法院请求鉴定的2006年6月8日《补充协议2》和某《销售合同》中“某公司合同专用章”2枚印章所用印泥是否一致.对《补充协议2》盖的“某有限公司合同专用章”红色印迹选取多点做拉曼测试,扫描范围从500波数到1700波数,得到《补充协议2》上公章的谱图,再对《销售合同》中“某公司合同专用章”红色印迹选取多点做拉曼测试,得到《销售合同》上公章的谱图.然后比较2张拉曼光谱图.发现2张拉曼光谱图的特征峰大都一一对应,但《销售合同》上公章的谱图在 838 cm^{-1} 处有一个拉曼光谱特征峰,而《补充协议2》上公章的谱图在 838 cm^{-1} 处却没有相应的拉曼光谱峰,说明它们分别是2种不同红色印泥留下的印迹.此结果最后得到了法院及当事双方的认可.

3 结论

应用共焦显微拉曼光谱技术对印泥印油和彩色喷墨打印印迹、打印油进行了光谱分析.结果表明:印泥、印油含酯类物质,在拉曼光谱上有 1235 cm^{-1} 特征峰.彩色喷墨打印油含醇类物质,在拉曼光谱上有

1086 cm^{-1} 的特征峰, 借此, 可用拉曼光谱来区分印泥、印油与打印油. 此外, 不同品牌印泥、印油和打印油的拉曼光谱都有各自的特征峰, 利用这些特征峰可以准确地辨别出印泥、印油的品种或判断印章是否为伪造. 共焦显微拉曼光谱技术的最大特点是可以测定微量样品, 且不破坏样品. 该技术非常适合无损检测那些可作为法庭依据的物证样品, 为司法鉴定中如何甄别文书中伪造印章, 提供了一种快速、便捷、准确、无损检测的好方法.

[参考文献]

- [1] 宋庆芳. 紫外-可见及荧光光谱法鉴别印泥[J]. 广东公安科技, 2005, 81(4): 5-6
- [2] 张振宇. 荧光光谱法鉴别原子印油[J]. 中国刑警学院学报, 1998(2): 37-38
- [3] 宋庆芳. 同步扫描荧光光谱法鉴别原子印油[J]. 刑事技术, 1992(2): 34-35
- [4] 姚丽娟, 黄树先. 红外及红外导数光谱法鉴别原子印章油[J]. 广东公安科技, 1997(3): 30-35
- [5] 王淳浩, 王彦吉, 张振宇, 等. 高效液相色谱法鉴别红色原子印油的种类主要成分的确证[J]. 中国人民公安大学学报, 2006, 12(1): 6-9
- [6] 林海波, 徐晓轩, 王斌, 等. 共焦显微拉曼光谱深度剖析法在笔迹鉴定中的作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 51-53
- [7] 所桂萍. 话说印泥[J]. 档案管理, 2000(6): 44

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 55 页)

[参考文献]

- [1] 李琼瑶. 司法物证鉴定技术[M]. 北京: 中国民主法制出版社, 2005
- [2] 高仪祥, 曾宪春. 扫描电镜及能谱仪在合成纤维研究中的应用[J]. 合成技术及应用, 2002, 17(1): 36-38
- [3] 曾宪春, 孟家明. 合成纤维的扫描电子显微镜观察[J]. 合成技术及应用, 1997, 13(1): 49-53
- [4] 雷平. 扫描电子显微镜及 X-射线能谱仪在物证鉴定中的应用[J]. 理化检验——物理分册, 2000, 36(11): 505-507
- [5] 许宏飞, 史利军, 徐振鹏, 等. SEM/EDS 在案件微量物证鉴定方面的应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(2): 60-65
- [6] 吴洪湃, 陈鲁军, 郝慷媛, 等. 扫描电镜/能谱仪在刑事案件中应用的研究[J]. 山东公安专科学校学报, 2000, 50(2): 64-67
- [7] 周莉华. 微量纤维物证的检验[J]. 政法论坛, 1995(5): 36-38
- [8] 张绍雨. 关于微量物证若干问题的探讨[J]. 福建公安高等专科学校学报, 2001, 15(1): 57-62

[责任编辑: 顾晓天]