

共焦显微拉曼技术在印章形成时间鉴定方面的应用

籍 康¹ 赵 杰²

(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 210046)

(2. 南京师范大学法学院, 江苏 南京 210046)

[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、印油分别做了连续 4 年多的拉曼光谱图,建立了形成时间的数据库。结果表明:印泥、印油含酯类物质成分,在拉曼光谱上都存在有 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰;结果表明:在 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 位置处的拉曼特征峰的相对强度随着时间的久远而变大。借此,可用检定材料的拉曼光谱数据与确切的不同时期的时间样本数据进行比对来判断出印泥、印油的相对形成时间。共焦显微拉曼光谱技术可以为印泥、印油的形成时间提供一种快速、便捷、准确、无损检测的方法。

[关键词] 拉曼光谱,无损检测,印章形成时间

[中图分类号] O657.37 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)01-0050-04

Application of Confocal Micro-Raman in Testing the Ageing of Inkpads and Stamp-Pad Ink

Ji Kang¹ Zhao Jie²

(1. Jiangsu Provincial Key Lab for Photoelectric Technology, Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. School of Law, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Taking advantage of Confocal Micro-Raman spectroscopy technology, several commercial inkpads and stamp-pad ink trace variations in four successive years are measured by the IR (785 nm) laser, and the data base of time was built up. 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. The position of $1\,235\text{ cm}^{-1}$ and the relative integrated intensity of the Raman characteristic peak will grow along with time, and in accordance with this result, the trace formation time of the inkpads and stamp-pad ink can be judged through the contrast of the Raman spectra data of the material with the samples of different age. The confocal micro-Raman technology provides us with a quick, convenient, accurate and non-destructive detection method for the inkpads and stamp-pad ink trace testing.

Key words: confocal micro-Raman, non-destructive detection, ageing of inkpads and stamp-pad ink

随着社会经济的不断发展,伪造文书的现象日益增多,鉴定合同、票据、文件中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。常见的伪造手法有在空白的纸上先盖印后再形成文字,和后补文件加盖印迹而署期则是以前的。

此前鉴定印章形成时间主要采用荧光^[1-3]、色谱^[4]等方法,但绝大多数都对检材进行了损毁,显微 Raman 光谱仪^[5]能快速、灵敏和无损地检测那些可作为法庭依据的物证样品。不同品牌不同种类印泥、印油含有不同的化学成分,体现在拉曼光谱上就是具有不同的拉曼特征峰位,同一品牌的印泥、印油所有的特征拉曼峰位都是相对固定的,但随形成时间的不同,其特征峰的强度呈现一定的变化规律,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,分别对市面上常见品牌“工字牌”、“得力牌”、“亚信牌”、“文龙”、“COMIX”印泥、印油时间样本做了 4 年多的跟踪测试^[6],采集了大量的光谱数据,找出了这几种品牌的时

收稿日期: 2011-09-01.

基金项目: 国家自然科学基金(20603018).

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

间样本拉曼光谱的变化规律. 限于篇幅, 在此只列举“得力牌”一种印油的不同时间的拉曼光谱来说明问题. 另外 4 种印泥、印油一样具有相同的变化规律. 其结果可用拉曼光谱法对印泥、印油的形成时间进行快速、准确、无损的鉴别.

1 实验部分

1.1 样品

5 种不同品牌的印泥、印油均购于南京文具销售市场, 见表 1.

1.2 样品制备

用牙签挑出 1~5 号样品的印油均匀地分别涂在 5 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 后用显微物镜聚焦于红色的印迹上, 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. 由德国 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“得力”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 500~1 700 cm^{-1} , 峰位误差小于 $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$.

表 1 不同品牌印泥、印油的检测样本

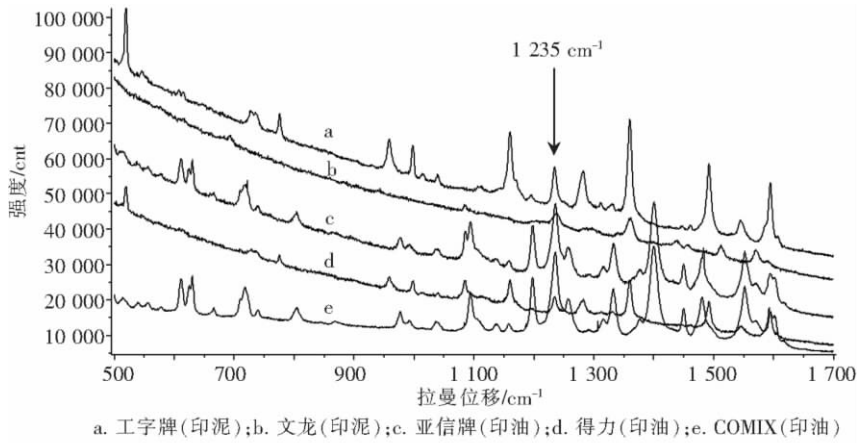
Table 1 Detected samples of different brands of inkpads and stamp-pad ink

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	COMIX	深圳齐心文具股份有限公司

2 结果与讨论

2.1 印泥、印油的拉曼光谱特征

图 1 为实验对象的 5 种印泥、印油时间样本在某一时间的拉曼光谱图. 表 2 为各样品的拉曼特征峰位.



a. 工字牌(印泥); b. 文龙(印泥); c. 亚信牌(印油); d. 得力(印油); e. COMIX(印油)

图 1 印泥和印油的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of inkpads and stamp-pad inks

表 2 5 种品牌的印泥、印油的拉曼峰位表

Table 2 Raman peaks of 5 brands of inkpads and stamp-pad ink

序号	样品	拉曼位移/ 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			
6	COMIX	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	

由上述图表可知:所有的印泥、印油在 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 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 $\nu(\text{CO})$ 。由此推断印泥、印油含酯类物质成分。数据发现不同种类的印泥、印油在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近位置处也呈现酯类特征,但由于不同厂家添加树脂成分差异,因此无共性关系。

2.2 相同品牌印泥、印油的拉曼光谱特征

印泥、印油大部分采取合成树脂和多种助剂。它们在红外激光激发下,多种混合物的特征也会在拉曼光谱中表现出来,但是酯类化合物和纸张密切接触后其化学特性较稳定,不易发生分解和变化,而其他助剂等化学物质则不同,其化学成分会随时间发生挥发、氧化等物理化学反应,物质含量会随时间的流逝而不断变化衰减,高灵敏的拉曼光谱仪可以检测到其中细微的变化,这也就是我们藉此判定印章形成时间的理论基础。实验中发现,形成时间较晚的印迹其拉曼光谱除本底较高外,其 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰也相对较小,而形成时间较早的印迹除拉曼光谱本底较低外,其 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰也相对较大。

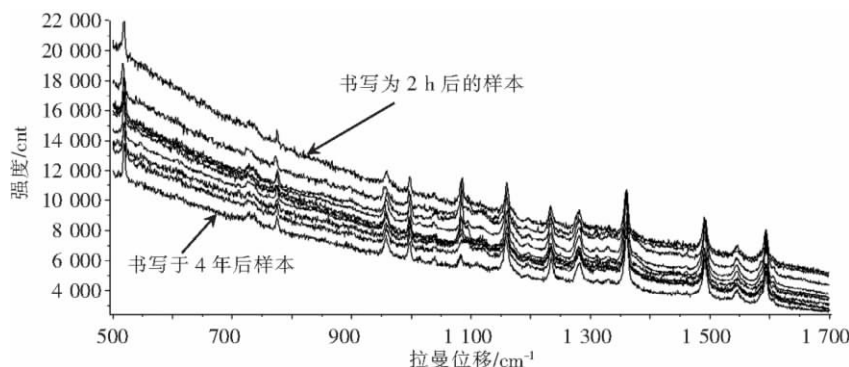


图2 785 nm 激光激发下“得力牌”印油不同时间的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of “deli” stamp-pad ink by 785 nm laser in different time

图2是785 nm 激光激发下“得力牌”印油不同时间的拉曼光谱图,由图发现,所有不同时间印迹的拉曼光谱其特征峰位都大致相同,但相对峰强和谱图的本底则存在差异,时间越早的谱图特征峰的相对强度越强、本底越低;时间越晚的谱图特征峰的相对强度越弱、本底越高。

经过长时间对时间样本进行跟踪检测并建立了数据库,对数据库的数据分析使用 NGS Labspec 正版软件,首先对所有时间样本数据做基线处理,再对 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 波数位置的特征峰进行 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合,图3(a)是某时间样本的拉曼光谱图示例、图3(b)是对该图做基线处理并 GaussLoren 拟合示例。

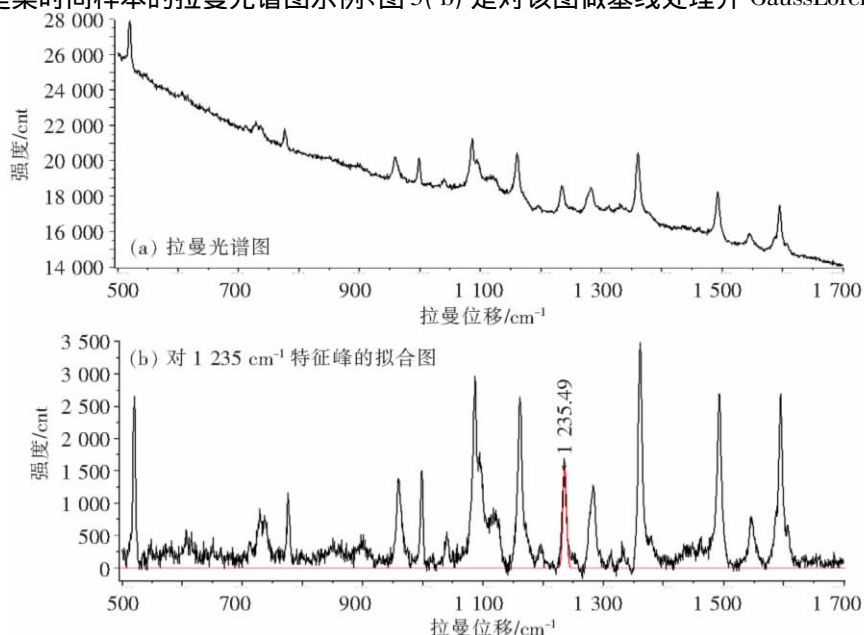


图3 785 nm 激光激发下“得力牌”印油拉曼光谱图和对 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的拟合图示例

Fig.3 The fitting of Raman spectra of “deli” stamp-pad ink by 785 nm laser and “ $1\,235\text{ cm}^{-1}$ ” peak

拟合后计算出 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的积分面积数值^[7] 用 I 表示, 作为纵坐标数值, 而横坐标为时间参数, 见图 4。图 4 是 785 nm 激光激发下“得力牌”印油不同时间的 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 峰强度图, d 为天数, 其中 0 d 表示书写字迹和检测相距为 2 h ; 1 d 表示书写字迹和检测相距为 1 d , 以此类推。数据分析发现, 在一个月内的字迹 I 变化非常明显, 随时间变化很快, 而一年以后, 这种变化的速度趋缓, 但仍然呈不断上升的趋势, 我们得到这样的结果: 时间样本越早其拉曼光谱的 I 的相对数值越大, 时间样本越晚其拉曼光谱的 I 的相对数值越小。

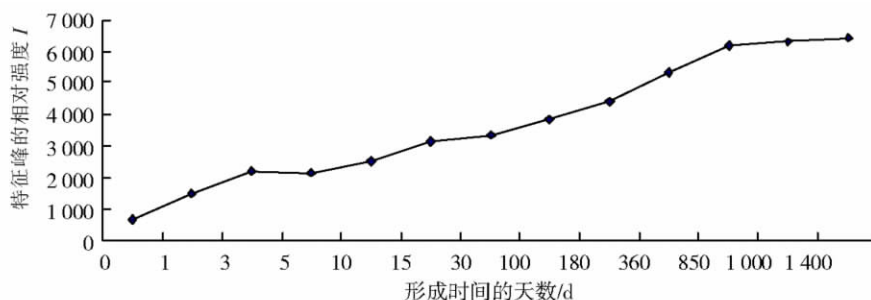


图 4 得力印油的时间变化图

Fig.4 “1235 cm^{-1} ” peak intensity in different time of Raman spectra of “deli” stamp-pad ink by 785 nm laser

这是由于印迹附着到纸上后, 所有溶剂、助剂等化学物质均向纸张纤维渗透、交融, 除酯类化合物外, 其他化学成分较易挥发, 并和空气发生氧化等现象, 物质含量随时间变长而减少, 因而体现酯类特征峰 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 相对强度随时间变长而增大, 这种变化是和时间的关联的, 进行得比较缓慢, 时间越长, 印迹油墨越趋于稳定, 体现在拉曼谱线上的差别也就越小。在司法实践过程中, 该数据库数据可以直接用于检材实际形成时间的具体查找范围, 为印章的形成时间鉴定提供科学的理论依据。

2.3 实际案例

江苏省某法院请求对署期为“2006. 12. 1”《结算清单》上“某有限公司工程项目部”印章的形成时间进行鉴定。扫描范围从 500 波数到 1700 波数, 对检材和 2006 年 12 月 26 日的时间样本分别做拉曼光谱, 经比对分析, 检材的拉曼光谱的特征拉曼峰的强度要强于样本的拉曼光谱特征拉曼峰的强度, 由拉曼光谱的衰减规律可知, 署期为“2006. 12. 1”《结算清单》上“某有限公司工程项目部”印章的形成时间要早于 2006 年 12 月。此结果最后得到了法院及当事双方的认可。

3 结语

应用共焦显微拉曼光谱技术, 对同一种类不同时间的印迹的拉曼光谱分析, 结果表明: 在 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 位置处的拉曼特征峰的相对强度随时间的延续而变大, 拉曼谱图的本底也随时间的延续而下降。利用上述特征可比对待测样本的相对形成时间。共焦显微拉曼光谱技术的最大特点是可以测定微量样品, 哪怕是极小印迹也能精确检测, 且不破坏样品, 做到完全意义上的无损, 保证样品的重复鉴定。该技术非常适合无损检测那些可作为法庭证据的物证样品, 为司法鉴定中印章的形成时间鉴定提供了一种快速、便捷、准确、无损检测的方法。

[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] 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.
- [5] 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.
- [6] 籍康, 赵杰, 高蓉, 等. 共焦显微拉曼在司法鉴定中甄别印章的应用[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(3): 56-60.
- [7] 籍康, 赵杰. 共焦显微拉曼光谱对签字笔字迹形成时间的研究[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2010, 33(4): 68-71.

[责任编辑: 顾晓天]