

共焦显微拉曼光谱对签字笔字迹形成时间的研究

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 210097)

[摘要] 利用共焦显微拉曼光谱技术, 以紫外激光 325 nm 作激发光源, 对黑色签字笔墨迹做了时间跨度为 4 年的拉曼光谱数据采集和对拉曼光谱的定量分析. 结果表明: 在 1592 cm^{-1} 位置处的拉曼特征峰的相对强度随时间的越久远而变大. 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黑色签字笔墨迹的相对形成时间. 共焦显微拉曼光谱技术为黑色签字笔墨迹的形成时间提供了一种快速、便捷、准确、无损检测的方法.

[关键词] 拉曼光谱, 签字笔墨迹, 无损检测

[中图分类号] O657.37 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)04-0068-04

Study on the Ageing of Black Rollerball Pen' Ink Trace by Application of Confocal Micro-Raman

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 210097 China)

Abstract This paper provides the data of the black rollerball pen's ink trace variation in 4 successive years. This research, taking the advantage of confocal micro-Raman technology and the ultraviolet laser as light source, lasted 4 years running. The result shows that at the position of 1592 cm^{-1} , the relative integrated intensity of the Raman characteristic peak grew along with the growth of time, and in accordance with this result, the trace formation time of the black rollerball pen's ink can be judged through the contrast of the Raman spectra data of the material under comparing with the sample time data of different time. The result of this paper justifies the fact that the confocal micro-Raman technology provides a quick, convenient, accurate and non-destructive detection method for the black rollerball pen's ink trace testing.

Key words confocal micro-Raman, black rollerball pen ink trace, non-destructive detection

随着社会经济的不断发展, 伪造票据、合同和文件的犯罪日益增多, 特别是民事案件中文件证据的形成时间争议最集中、矛盾最多. 如何快速、准确、无损地鉴定合同、票据、文件中字迹的形成时间已成为公安、司法鉴定部门工作者研究的一项重要课题. 此前研究签字笔字迹的形成时间主要有高效液相色谱法^[1]、傅立叶变换红外光谱法^[2]、薄层色谱法^[3]等方法. 但这些方法的共同缺点是对样品进行了全面或部分地破坏, 无法满足物证需要的无损性要求. 此外, 有的检测方法不够灵敏. 显微拉曼光谱仪^[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.

作者利用显微拉曼光谱技术^[4], 分别对真彩、橘林和晨光 3 种品牌黑色签字笔时间样本做了 4 年的跟踪测试, 采集了大量的光谱数据, 找出了这几种品牌的时间样本拉曼光谱的变化规律. 由于篇幅有限在此只列举“真彩”一种笔迹的不同时间的拉曼光谱来说明问题, 另外两种笔迹和“真彩”笔迹一样具有相同的变化规律. 其结果可用拉曼光谱法对黑色签字笔所书写的字迹的形成时间进行快速、准确、无损地鉴别.

收稿日期: 2010-02-23

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: 光谱运用. E-mail: jikang@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 样品及数据采集

用在正规的南京文具销售市场购买的真彩牌签字笔,在干净的 A4 复印纸上任意写上字迹,并将该纸剪裁成适当大小,用双面胶固定在载玻片上。再把样品放置在通风处,2 h 后便可以开始测试其拉曼光谱图,此后,一定的时间对样品进行一次测试,测试工作共持续 4 年,形成图谱数据库。

1.2 拉曼光谱测定条件

样品的拉曼测试均在室温 22℃ 下进行。实验在法国 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 KMMON 公司的 He-Cd 紫外激光器作光源,激发波长 325 nm,狭缝宽 400 μm,对样本选择 3 个以上不同的墨迹点测试拉曼光谱。每个样品都重复扫描 3 次以上,各样品的拉曼谱图都由计算机作信号累加平均并绘图输出,波数范围是 200~2500 cm⁻¹,积分时间为 30 s,峰位误差小于 ±2.5 cm⁻¹,4 年内每次测试均在相同条件下进行。

2 结果与讨论

签字笔的字迹中最主要的成分是碳黑,研究碳黑需从石墨入手,石墨的空间群为 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ 单位晶胞中化学式的数目: $Z = 4$ 根据因子群分析结果,其总的振动模式为: $\Gamma = 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$ 其中 E_{2g} 是拉曼活性的简正振动模式, A_{2u} 和 E_{1u} 是红外活性的简正振动模式, B_{2g} 既无红外活性,亦无拉曼活性。石墨单晶的拉曼谱图在一阶区域上只有一个 E_{2g} 振动模式的谱峰,其位置为 1575 cm⁻¹,它是石墨芳香结构片层内 C-C 伸缩振动^[5]。

用 325 nm 激光来激发,对签字笔的黑色墨迹做拉曼光谱,发现出现 2 个较强的特征峰,表征石墨结构的拉曼特征峰的位置在 1592 cm⁻¹ 处,标为“G”峰^[6],而在无定形碳的拉曼谱图上新出现一个较低波数的谱峰,其位置大约在 1420 cm⁻¹ 附近的 A_g 对称振动,标为“D”峰^[7]。其中“G”峰内部结构与充分结晶的石墨结构相比,相邻层出现相对旋转、皱纹层片或层间间距的无序性,随着无序程度的增加,1575 cm⁻¹ 谱峰变宽并向高波数移动,这是由于层间范德瓦尔斯力减弱从而削弱了层内 C-C 键的牵制力,使层内 C-C 键的键长变短,振动频率变高^[5,8]。

由于 325 nm 激光的频率较高,而能量和频率的 4 次方成正比,因此该激光激发能量较强,还可以激发 σ 键,无论它们是处于 $\varphi 2$ 杂化轨道还是 $\varphi 3$ 杂化轨道。我们可以得到签字笔字迹的更多的信息。我们看到除“G”峰和“D”峰外,在 315 cm⁻¹ 位置处还出现表征碳晶体颗粒晶化和缺陷程度的拉曼峰^[8,9]。

签字笔墨水中除碳黑外,还有颜料、染料、连接料、填料和附加料。它们在紫外激光激发下,多种混合物的特征也会在拉曼光谱中表现出来,但是签字笔的油墨中最稳定的就是碳黑,其化学特性稳定,不易发生分解和变化,而其它添加的化学物质则不同,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签字笔墨迹形成时间的理论基础。实验中发现,形成时间较晚的字迹其拉曼光谱除本底较高外,其表征石墨结构的拉曼特征峰“G”峰也相对较小,而形成时间较早的字迹其拉曼光谱本底较低,其表征石墨结构的拉曼特征峰“G”峰也相对较大。

图 1 是 325 nm 激光激发下签字笔墨迹不同时间的拉曼光谱图,由图发现,所有不同时间的签字笔字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。

经过长时间的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 1592 cm⁻¹ 波数位置进行 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合,图 2(a)是某时间样本的拉曼光谱图示例,图 2(b)是对该图做基线处理并 GaussLoren 拟合示例。

拟合后计算出“G”峰的积分面积数值用 $I(G)$ 表示作为纵坐标数值,而横坐标为时间参数,见图 3 图 3 是 325 nm 激光激发下签字笔墨迹不同时间的“G”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 天,以此类推。数据分析发现,在 1 个月内的字迹 $I(G)$ 变化非

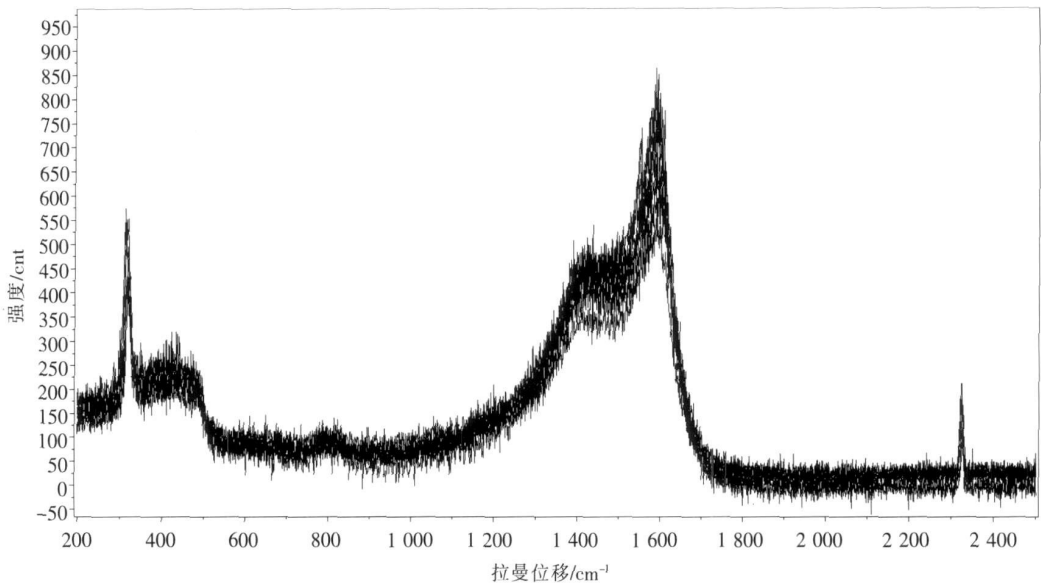


图 1 325 nm 激光激发下签字笔墨迹不同时间的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of writings with a black roller pen by 325 nm laser in different time

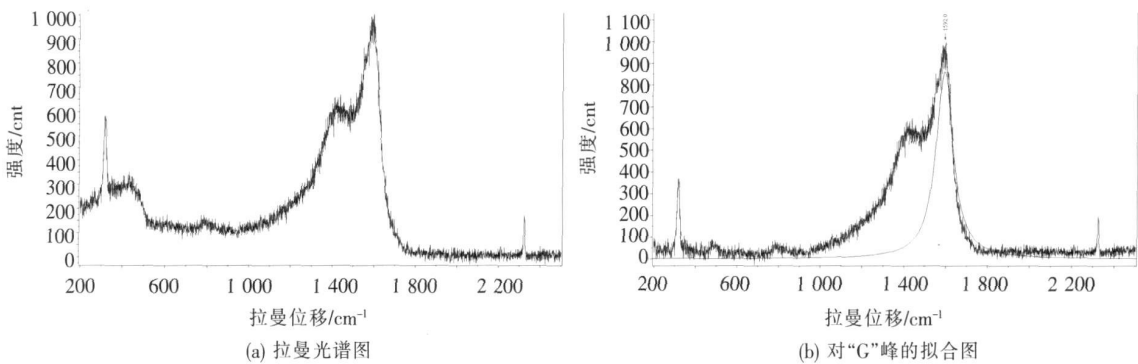


图 2 325 nm 激光激发下签字笔墨迹拉曼光谱图和对“G”峰的拟合图示例

Fig.2 The fitting of Raman spectra of writings with a black roller pen by 325 nm laser and “G” peak

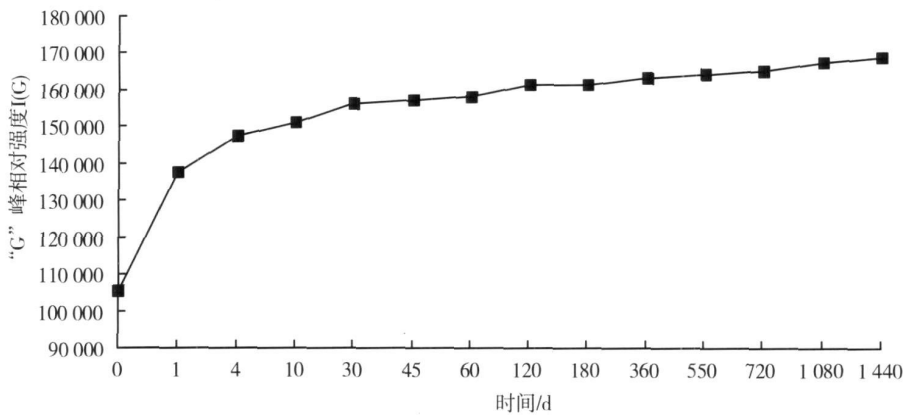


图 3 325 nm 激光激发下签字笔墨迹不同时间的“G”峰强度图

Fig.3 “G” peak intensity in different time of Raman spectra of writings with a black roller pen by 325 nm laser

常明显, 随时间变化很快, 而 1 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 $I(G)$ 的相对数值越大, 时间样本越晚其拉曼光谱的 $I(G)$ 的相对数值越小, 这是由于字迹写在纸上后, 碳黑、颜料、染料、连接料、填料和附加料均向纸张纤维渗透、交融, 除碳黑外, 其它化学成分较易挥发, 并和空气发生氧化等现象, 物质含量随时间变长而减少, 因而碳峰的相对强度

随时间变长而增大,这种变化是和时间相关联的,进行得比较缓慢的,时间越长,字迹油墨越趋于稳定,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,为文书的形成时间鉴定提供科学的理论依据.

2.1 实际案例

常州市某法院请求鉴定的“09年2月2日”“会议记录”中的“不包括石子、活性炭的总重量在结算过程中,石子、活性炭不计吨位”这段字迹和检材中其它文字是否同时书写形成.首先对“不包括石子、活性炭的总重量在结算过程中,石子、活性炭不计吨位”字迹,随机选取多点做拉曼测试,得到1个谱图;再对检材中其它字迹,随机选取多点做拉曼测试,得到另一个谱图.比较两张拉曼光谱图的结果,看出第2个谱图在 1592 cm^{-1} 位置处拉曼特征峰的强度要强于第1个的强度,说明“会议记录”中的“不包括石子、活性炭的总重量在结算过程中,石子、活性炭不计吨位”字迹的形成时间要晚于检材中其它字迹的形成时间,鉴定结论为这段字迹和检材中其它文字不是同时书写形成.此结果最后得到了法院及当事双方的认可,从而也证明了该方法的有效性.

3 结论

应用共焦显微拉曼光谱技术对同一种类不同时间的黑色签字笔的拉曼光谱分析.结果表明:在 1592 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,哪怕是极小的标点符号也能精确检测,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,为司法鉴定中文字的形成时间鉴定,提供了一种快速、便捷、准确、无损检测的方法.

[参考文献]

- [1] 许英健,史晓凡,王彦吉,等.高效液相色谱法鉴别黑色签字笔墨迹形成时间的研究[J].分析测试学报,2006 25(4): 52-54
- [2] 赵德勇.傅立叶变换红外光谱技术在文检中的初步运用[J].湖南公安高等专科学校学报,2000 12(2): 70-71.
- [3] 李继民. TLC分析黑色签字笔色痕种类及形成时间的研究[J].警察技术,2002(6): 19-21.
- [4] 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.
- [5] 常建平,薛理辉.碳素墨迹中石墨粒度的 Raman 光谱研究[J].武汉工业大学学报,2000 22(4): 25-27.
- [6] 丁佩,梁二军.碳纳米管拉曼光谱研究新进展[J].光散射学报,2001, 13(3): 167-178
- [7] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering 2002, R37: 129-281.
- [8] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A. Raman spectra of graphite edge planes[J]. Carbon, 1988, 26: 565-571.
- [9] Cuesta A, Dhanalincourt P, Laureyns J et al. Raman microprobe studies on carbon materials[J]. Carbon, 1994 32: 1523-1532.

[责任编辑:顾晓天]