

拉曼光谱在笔迹鉴定领域的应用

1 引言

随着市场经济的不断发展和人们法律意识的不断提高,涉及经济合同的案件越来越多,其中包括油墨的鉴定、笔迹的添加和涂改、公章印文的真伪、喷墨和激光打印字迹的鉴定、笔画先后顺序及朱墨时序的鉴定等。由于刑侦鉴定检材有限,且有重要的证据价值,以往采用的鉴定技术和方法,有的对文件物证造成一定损坏,寻找一种快速、准确、无损的检验方法显得尤为重要。而拉曼光谱技术不仅可以实现对检材的零破坏,并且能够快速、有效检出字迹的异同点,从而鉴定不同的笔迹,在司法文书鉴定中取得了令人满意的结果,鉴定结果可以为法庭诉讼提供科学依据。

2 拉曼光谱鉴定原理

拉曼光谱技术是一种分子散射光谱技术,具有快速、灵敏和无损检验的特点,近些年来在许多领域得到了广泛的应用。拉曼光谱技术主要是借助物质分子的振动谱峰来识别物质的不同成分,因为不同的物质其分子结构不同,因此其振动谱峰也会有所不同,而振动谱峰的位置可以非常灵敏地反映出不同物质的成分变化。应用拉曼光谱技术还可以对被检客体的物质成分进行定量分析,即通过测定振动谱峰所涵盖的曲线积分面积大小来分析被检客体中所含物质组分的含量多少。因此,应用拉曼光谱技术可以实现对物质成分的识别及定量的分析。检验字迹正是利用了这一点,对笔画进行拉曼光谱扫描,确定二者是否存在成分差异,若存在差异,则证明笔迹是伪造的。

日常书写所使用的黑色签字笔的书写色料成分有三种类型,第一类色料是全部由炭黑组成;第二类色料是不含炭黑成分,全部由多种颜色的染料拼制而成;第三类色料是含有部分炭黑成分和其他染料组成。基于此,书写人在进行伪造字迹时使用了色料成分不同类型的笔,那么伪造部分笔画和原笔画的色料拉曼光谱一定不一致,即使是使用了色料类型相同的笔,其色料成分也会因为品牌、型号的差异导致二者拉曼光谱图不一致,从而区分开来,但仅含炭黑的除外。

3 拉曼光谱笔迹鉴定方案

拉曼光谱技术是一种无损伤、灵敏度高、操作简捷的测试手段,实验设备采

用我公司的“Finder Vista”微曼系列显微共聚焦拉曼光谱仪系统；激光器波长为532nm；光谱仪参数：500 焦距，600g/mm；扫描物镜 100X。采集时间与采集次数根据样本的拉曼光谱情况而定。

采用对比试验方案，检测红、蓝、黑 3 组颜色的笔迹。实验采用不同厂家、品牌、型号的签字笔。实验设计如表 1。

表 1 不同型号、不同品牌中性笔实验设计方案

	笔迹编号	型号	品牌
实验一（黑色）	黑 1 号样	GP-1212	晨光
	黑 2 号样	A4501	
	黑 3 号样	AGP13902	
实验二（红色）	红 1 号样	GP-1212	晨光
	红 2 号样	GP-1280	
	红 3 号样	0221B	
实验二（蓝色）	蓝 1 号样	GP-1212	晨光
	蓝 2 号样	GP-1280	
	蓝 1 号样		以恒

4 拉曼光谱分析

4.1 黑色中性笔的拉曼光谱分析

实验时采用 532nm 激光器激发检测 3 种型号的黑色中性笔。图一中 3 组样品分别代表了 3 中型号黑色中性笔的拉曼光谱。

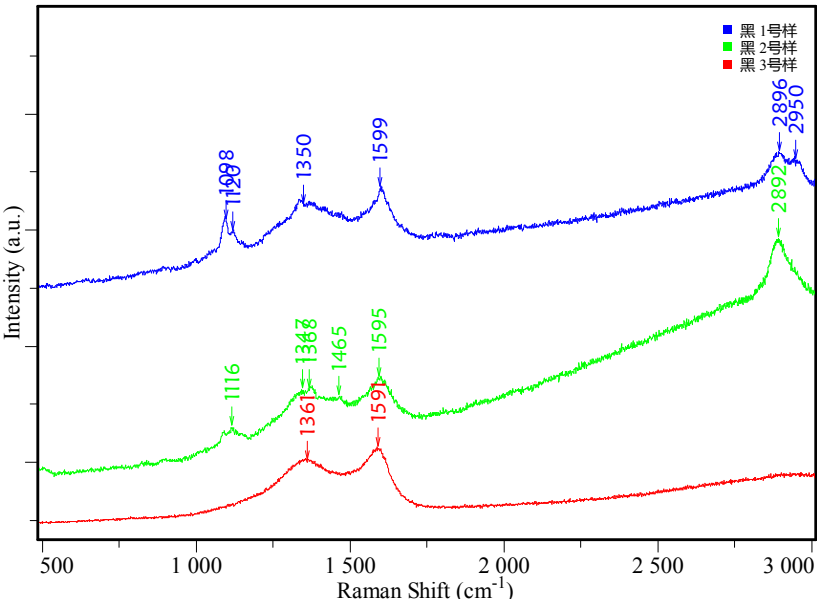


图 1 黑色中性笔拉曼光谱图

从图 1 中我们可以发现，黑色 1、2、3 号样品的拉曼光谱之间存在着显著差异。1、2 号样品位于高波段 3000cm^{-1} 附近的拉曼峰存在显著区别，1 号样品在该波段存在 2 个拉曼特征峰，分别为 2896 、 2950cm^{-1} 。而 2 号样品只能检测到 2892cm^{-1} 特征峰。3 号样品相较于 1、2 号样品，是较为纯净的炭黑中性笔，只能检测到位于 1360 、 1590cm^{-1} 附近的碳元素的拉曼特征峰。

这些光谱存在差异主要是由于不同型号的黑色中性笔油墨成分不尽相同，因此，拉曼特征峰也就有所差异。

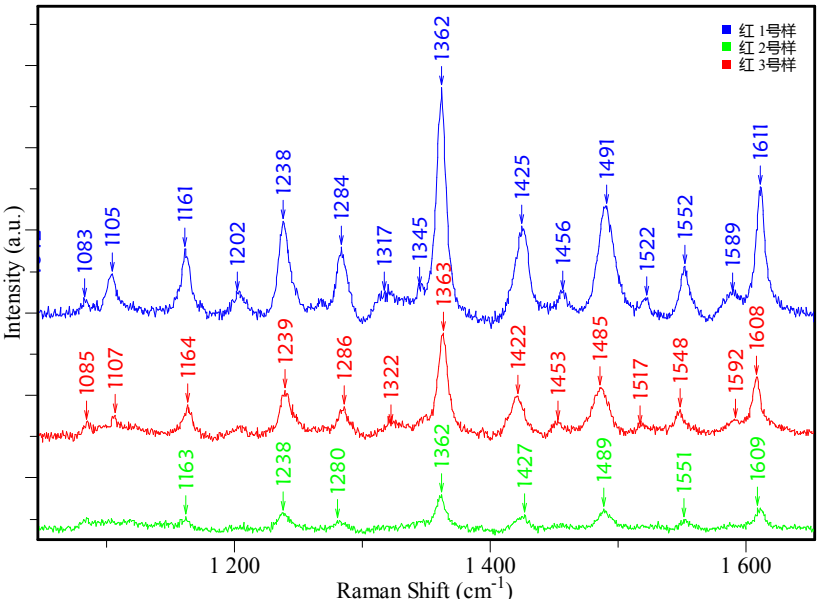


图 2 红色中性笔拉曼光谱图

不同品牌、不同型号的红色中性笔拉曼光谱图如图 2 所示。从图中可以发现，红色中性笔的拉曼特征峰基本相同，说明 3 组物质的组成物质基本相似，但是，红色 1、2 号样品相较于 3 号样品。拉曼特征峰较为明显，说明，1、2 号样所含的油墨成分较多。同时红色 3 号样品位于 1100cm^{-1} 附近的两个特征峰缺失，其产生的原因仍值得继续深入研究。

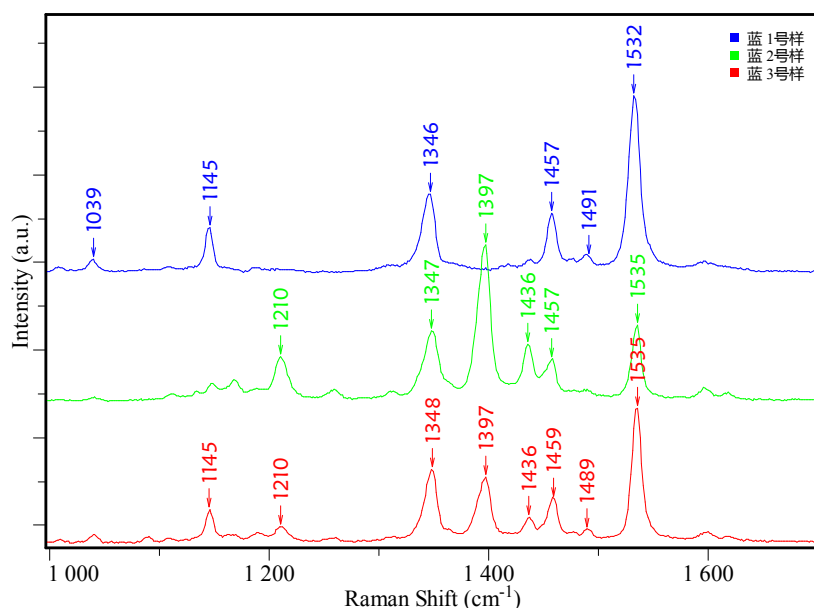


图 3 蓝色中性笔拉曼光谱图

不同品牌、不同型号的蓝色中性笔拉曼光谱图如图 3 所示。从图中可以发现，蓝色中性笔的拉曼特征峰峰位基本相同，说明 3 组物质的组成物质基本相似，但是，拉曼特征峰的相对强度仍有一定区别。如位于 1397 cm^{-1} 的拉曼特征在蓝色 2、3 有很强的拉曼信号，而蓝色 1 号样该峰消失，表明该组分物质蓝色 1 号样品没有添加。 1210 、 1436 、 1457 cm^{-1} 的拉曼特征峰相对强度在 3 组样品中也呈现类似现象，因此，这 4 组拉曼特征峰可以作为区分蓝色中性笔的指标之一。

5 结论

在法庭科学领域，物证检验要求尽量无损检材，与其它分析技术相比，拉曼光谱技术最大的优势在于其非破坏性和几乎无需样品制备，适合对未知固体、液体进行快速无损分析，因此该技术在物证鉴定方面的应用越来越广泛。

本次研究运用 Finder Vista 激光显微拉曼光谱鉴定黑、红、蓝三种市面常见的中性笔，并取得了一定成果，即可实现对纸张上的不同厂家、不同型号的中性笔进行定性分析。拉曼光谱法准确率高、分析速度快、图谱易辨认，特别是具有样品用量少，无损伤检测等优势，因此，在笔记鉴定领域具有很高的实用价值。

6 参考文献

- [1] 徐彻, 汤纯, 杨延勇. 显微激光拉曼光谱法鉴别黑色圆珠笔油墨的初步研究[J]. 刑事技术, 2000, 16 (4) : 244-245.

[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.