

拉曼光谱技术在文检领域中的应用

张行亮

ThermoFisher Scientific 上海 DEMO 实验室

王 娜

禹重科技® ÜZONGLAB

关键词

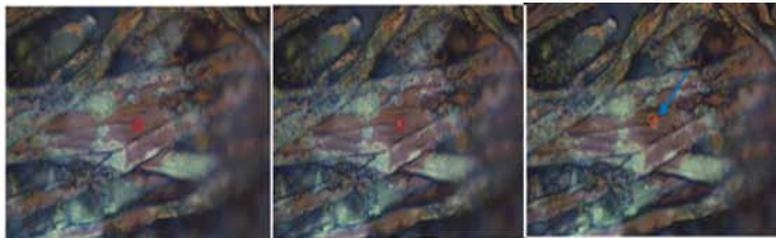
DXR 显微拉曼光谱仪 文检 油墨 笔迹 真假字画 表面增强拉曼光谱

介绍

拉曼光谱具有指纹识别性，可以实现未知物质的鉴别定性，是一种非接触、无破坏的检测技术。激光显微拉曼光谱是激光拉曼光谱与显微镜技术的结合，可准确定位和测试微区样品点和痕量成分，结合 DXR 显微拉曼光谱仪独特的设计优势，非常适合司法文书等材料的鉴定，可快速有效的检测票据、合同、借条、协议等文书检材的文字内容、数字、签名等是否被添加、伪造和篡改以及实现真假字画的鉴定。

连续调节到样品的激光功率

统计实验表明，几乎所有的墨迹类样品即使在低功率激光下仍然很容易灼烧、碳化。灼烧后墨迹成分会发生质的变化，其拉曼光谱与未灼烧油墨的拉曼光谱完全不同，因此会导致错误的鉴定结果。例如某中性签字笔在不同激光功率下样品的微观形貌变化与对应的拉曼光谱如下：



不同激光功率下墨迹的微观变化图

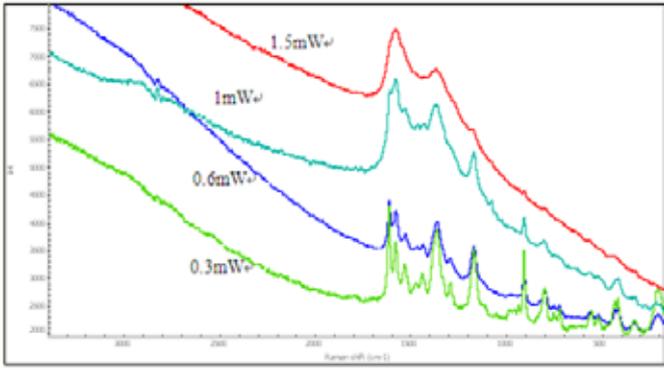


DXR 激光共聚焦显微拉曼光谱仪



Parameter	Value
Laser wavelength	532 nm
Laser	On
Laser power (max 10 mW)	100%
Aperture	25 µm pinhole
Grating	900 lines/mm
Estimated resolution	5.8 - 8.9 cm ⁻¹
Estimated spot size	0.7 µm
Allowed range	3541 to 13 cm ⁻¹
Min range limit (cm ⁻¹)	30
Max range limit (cm ⁻¹)	3500
Accessory	Microscope
Objective	MPlan 50X BD

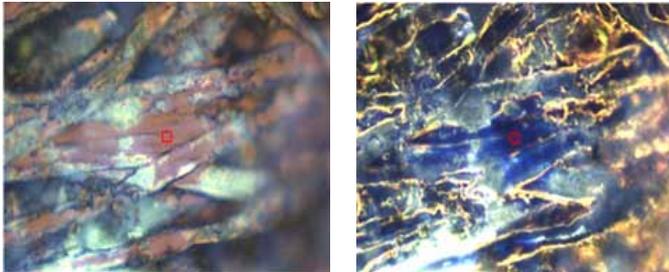
激光功率调节



不同激光功率下签字墨迹的拉曼光谱

通过上图样品不同激光功率下的显微图片可以看出，当入射激光功率超过 1mW 时，采样点区域发生变化，出现灼烧现象，同时对应功率的拉曼光谱也发生明显变化，并逐渐碳化最终出现无定形碳的拉曼光谱（1.5mW）。

所以为了获取墨迹的真实拉曼光谱，要确保到样品的激光功率必须连续精密可调。ThermoFisher DXR 系列拉曼光谱仪实现了激光功率连续精细调节，调节级精确达到 0.1mW，可以彻底避免样品的灼烧、碳化，从而满足文检样品测试要求。同时 DXR 显微拉曼光谱仪配备明、暗场照明方式，轻松实现样品微观表面的清晰识别观察。



明场照明

暗场照明

油墨定性

不同类别、厂家激光油墨的化学成分不同，获得各油墨的拉曼光谱图（图 1），通过比较显示各油墨拉曼光谱图之间差异明显，因此可以实现油墨的定性和样本、检材的相互对比。

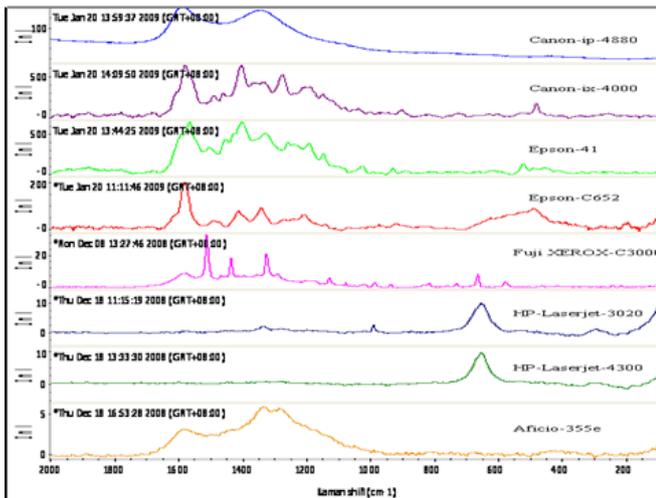


图 1：不同油墨拉曼光谱

鉴定添加笔迹

低荧光效应油墨类鉴定

在某经济纠纷案件中，怀疑借条空白处有几行字为后来添加内容。为了进一步确认，现采用 DXR 显微拉曼光谱仪进行检测分析，获取借条中原有文字墨迹的拉曼光谱（JC1）与疑似添加内容墨迹的拉曼光谱（JC2），通过比较两者的拉曼光谱图可以明显看出疑似添加内容的墨迹与借条原有文字墨迹的拉曼光谱明显不同，根据拉曼光谱的指纹识别性，充分说明两个墨迹的成分存在差异，可以确定空白处字迹为后来添加内容。

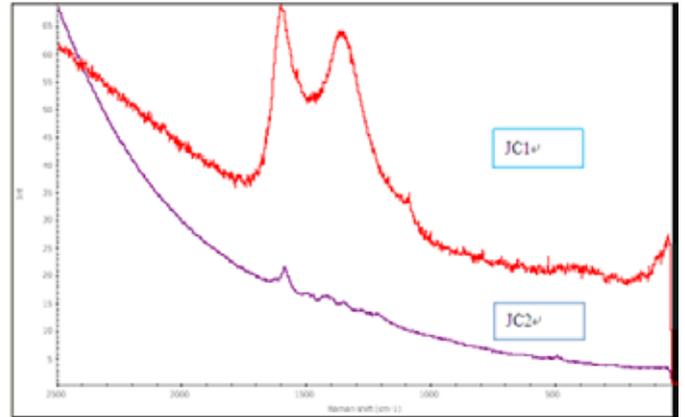


图 2：借条墨迹和疑似添加墨迹拉曼光谱

强荧光效应油墨类鉴定 - 表面增强拉曼光谱

大部分油墨的化学成分具有很强的荧光效应，而荧光信号会掩盖其本身的拉曼信号，导致油墨定性相对困难。表面增强拉曼光谱是拉曼光谱技术结合纳米技术，通过表面等离子体效应使拉曼信号极大增强，有效地减弱了荧光效应的影响，实现了油墨成分的定性。

图 3 是一张疑似修改过的借条，怀疑金额由原来的“Six”（“6”）通过添加成为“Sixty”（“60”）。下面通过拉曼光谱技术的无损、快速检测是否为修改借条。主要通过检测字母“S”“y”，数字“6”“0”的拉曼光谱进行比较。

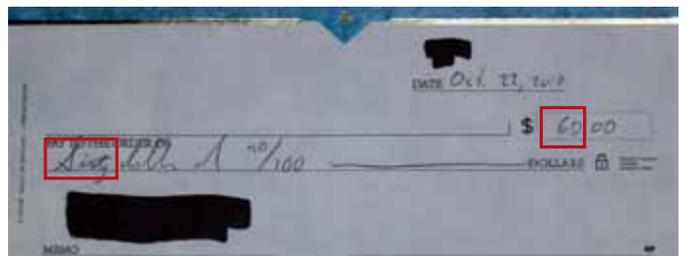


图 3：疑似修改借条

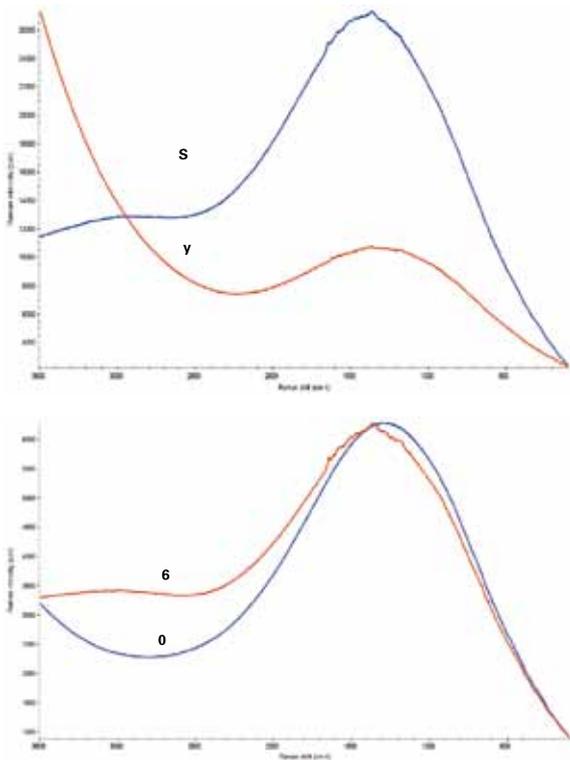


图 4：疑似添加字与原文字油墨拉曼光谱

图4显示了未加表面增强剂(银溶胶)时字母“S”“y”，数字“6”“0”的拉曼光谱，由于油墨都具有很强的荧光效应，很难进行比较、定性分析。图5是在检测位置使用银溶胶进行处理后获得的拉曼光谱图，可以明显的看出字母“S”和“y”、数字“6”和“0”的拉曼光谱存在差异。而字母“S”和数字“6”拉曼光谱相同，字母“y”和数字“0”的拉曼光谱相同，充分说明字母“y”和数字“0”为后期添加文字。

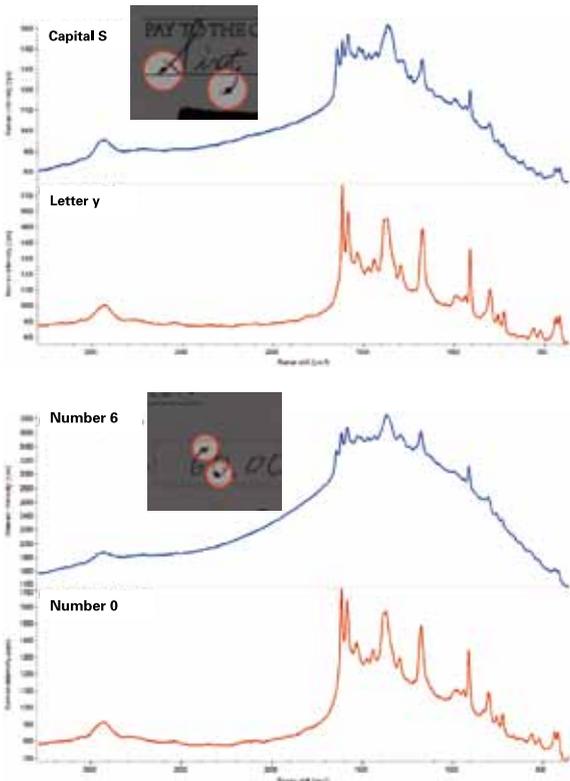


图 5：疑似添加字与原文字油墨的表面增强拉曼光谱

不同时期蓝色印章墨的检测

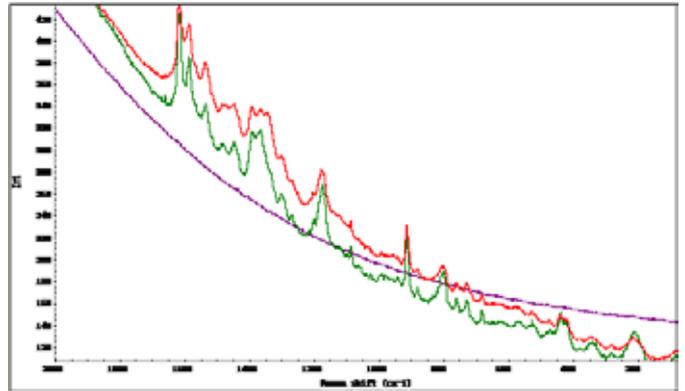


图 6：油墨随时间变化的拉曼光谱

图6是某蓝色原子印章油墨不同时间的拉曼光谱图，可以看出2012年的印章墨迹由于荧光太强而无法获取其拉曼光谱，而2008年与2006年的墨迹由于荧光效应减弱，拉曼光谱可以测出。这可能是由于新盖印章中含有强荧光组分，而随着时间推移，此组分逐渐挥发，荧光背景的干扰减弱，以致可以测出印泥中其他成分比如颜料的拉曼光谱。

仿名家字画鉴别

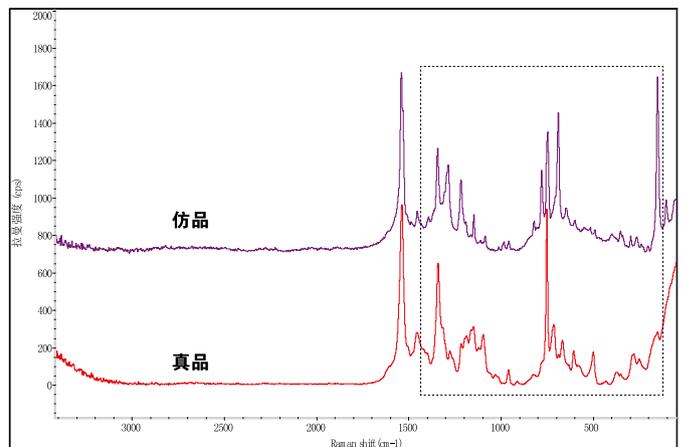
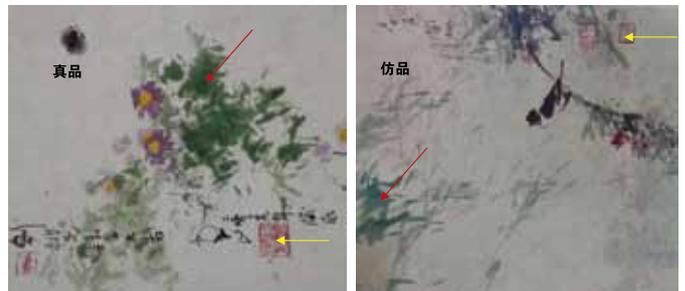


图 7：真品和仿品字画上绿色颜料的拉曼光谱

图7为真品和仿品字画绿色颜料部分的拉曼光谱，图8为真品和仿品字画印泥的拉曼光谱，通过对比以上两组拉曼光谱图，显示真品和仿品所用的颜料和印泥成分不同，推断两副画使用的为不同颜料，可推断两幅画不是出自同一作者的作品，待检字画怀疑为仿品。

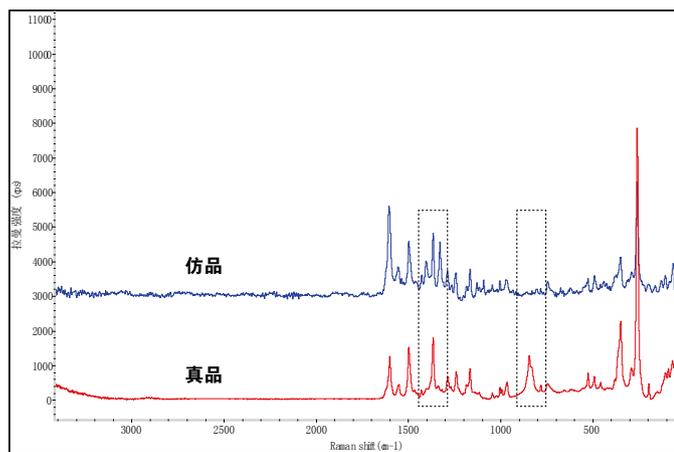
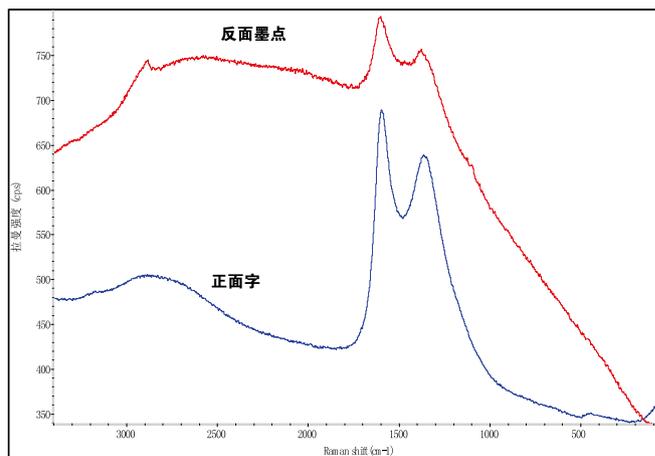


图 8: 真品和仿品字画印泥的拉曼光谱图



书写、打印字画鉴定

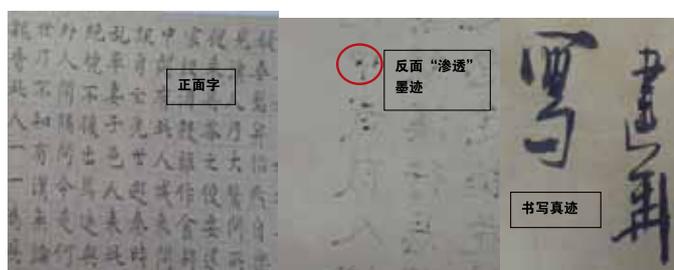


图 9: 怀疑为打印字画的正面、反面以及作者真迹

书写字画的墨迹一般会产生渗透现象，即墨迹会在纸张背面有不同程度渗透。目前一些人利用打印方式模仿名家书写字画获取利益，为了使字画更为逼真，会在打印字画背面人为用油墨点击一些墨点。图 9 为怀疑为打印字画的正面、反面以及作者书写的真迹，通过比较正面和反面的墨迹，发现两者的拉曼光谱图存在差异，同时正面墨迹和作者书写字迹的拉曼光谱图也存在明显差异，充分说明此书写字画为的正反面的不是同一成分，即反面并不是正面字迹渗透产生的墨点，正面字迹墨迹成分和作者常用油墨成分不一样，说明此字画并非出自作者本人所写。

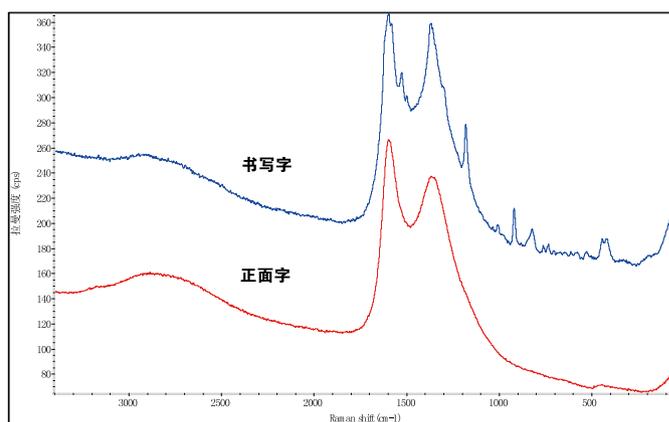


图 10: 打印字画的正面、反面以及作者真迹油墨的拉曼光谱

总结

通过本文中油墨、借条、字画等应用实例的分析，结合 DXR 显微拉曼光谱仪的特性，充分显示了拉曼光谱以其指纹光谱唯一识别性，以及无需制样、无损检测、快速分析等独特的优点，使其在司法文检领域发挥了极大作用，并将逐渐成为快速、可靠的检测手段之一。

禹重科技® ÜZONGLAB

成分分析仪器 | 表面测试仪器 | 样品前处理仪器

上海市闵行区春申路2525号芭洛商务大楼
电话: 021-8039 4499 传真: 021-5433 0867
上海|北京|沈阳|太原|长沙|广州|成都|青岛|香港
全国销售和售后服务电话: 400-808-4598

邮编: 201104, China
邮箱: shanghai@uzong.cn

更多信息请访问: www.uzong.cn

Thermo
SCIENTIFIC



了解我们



微信公众号