

拉曼光谱技术在文件检验领域的应用综述

●王 丰



[摘要] 本文撰写的目的在于总结拉曼光谱技术在文件检验领域的应用,并展望未来的发展方向,探讨使用拉曼光谱 3D 成像技术方法确定交叉油墨先后顺序的有效性。该文章采用文献调研方法,对国内外应用拉曼光谱技术检验交叉笔画先后顺序的研究概况和应用现状进行总结,并分析拉曼光谱 3D 成像技术应用于交叉油墨时序检验中的优势。最后得出初步结论,拉曼光谱 3D 成像技术方法能够为文件检验提供新思路。

[关键词] 拉曼光谱技术;3D 成像技术;交叉笔画;朱墨时序

文件检验又称文书检验,是利用各语言、文字、心理、生理、物理化学等各学科的理论和技术方法,对案件中的文件物证进行分析、鉴别以确定该文件与案件事实的关系及其与案件当事人或嫌疑人关系的技术科学。它是法庭科学最早的分支之一,并且现在仍是最重要的分支之一。在文件检验领域,目前最常用的检验方法往往依赖专家的经验 and 肉眼观察,存在一定的主观性和局限性,但是随着字迹油墨、印文油墨以及纸张材质的多样化发展,单纯运用传统的检验方法无法应对复杂的现实情况。因此,将一些新的检验方法或其他领域的技术与传统文件检验方法相结合,用以解决文件检验领域的问题具有现实意义。

Q 拉曼光谱技术

(一)拉曼光谱技术基本原理

拉曼光谱技术是基于印度科学家 C.V.拉曼(Raman)所发现的拉曼散射效应的一种光谱分析技术。当使用入射光(通常是激光)照射物质表面时,部分光子仅仅是改变方向发生散射,这部分光子的频率仍与入射光的频率相同,此种散射称为瑞利散射。然而部分光子与物质分子发生能量不守恒的非弹性碰撞,不仅改变了光的传播方向,而且散射光的频率也发生了改变,这部分光子的频率不同于入射光的频率,这种散射称为拉曼散射,它们之间的频率差被称为拉曼位移。拉曼位移仅仅与散射分子本身的物质结构有关,与入射光的频率无关。拉曼光谱分析法则是对频率不同的入射光的散射光谱进行分析,从而得到分子转动、振动方面的信息,以此推断出物质的化学键类型和分子结构的一种分析研究方法。

(二)拉曼光谱常见技术方法

(1)共焦显微拉曼光谱技术。显微拉曼光谱技术,顾名思义是一种将显微分析与拉曼光谱技术相结合的一种技术。共焦显微拉曼光谱仪结合了三维空间高分辨率能力的光学显微镜与拉曼光谱技术,使用显微镜激光通过物镜对样品进行拉曼光谱分析。

(2)表面增强拉曼散射(SERS)技术。表面增强拉曼散射(SERS)技术通过利用金属纳米结构对拉曼散射的增强效应,实现了对低浓度样品的有效检测,可以使得拉曼强度得到几个数量级的增大,使其足以探测到单个分子的拉曼信号。SERS 技术的完善促进了拉曼光谱技术在油墨检测方面的应用。

(3)傅里叶变换拉曼光谱技术。拉曼和傅里叶变换红外光谱都可以提供样品内分子振动特性的信息。虽然它们提供的信息是相似的,但是对于不同的分子官能团而言,拉曼和红外的灵敏度是不同的。比如,羰基具有很强的红外活性,而碳碳双键的拉曼强度则非常强。在一套系统里同时使用这两项技术可以保证两者的长处都得到体现和应用。

(4)拉曼光谱阵列面扫描成像技术。拉曼光谱阵列面扫描成像技术将计算机软件、视频摄像技术与显微拉曼光谱仪相结合,使其对设定的样品平面内的各点逐点进行扫描。在得到设定的微区平面内各点的拉曼谱图后,根据不同物质的异谱特征选择特征谱峰,对平面内的各点进行图像拟合,将不同物质具有的不同种特征谱峰分别标记为不同颜色。得到样品微区平面的二维或三维图像,实时显示出样品物质组分定量分布,直观反映出不同物质组分在设定微区平面内各自的分布情况及含量。

(5)拉曼光谱 3D 成像技术。拉曼光谱 3D 成像技术是利用 HORIBA 公司研发的 EasyNav™ 技术,在拉曼光谱面

扫描成像技术的基础上,通过显微镜在白光照相的自动聚焦功能,对检材凹凸不平的表面各点进行自动聚焦,选取并保存成像最清晰图像时各点的空间坐标集合,同时记录各点最佳成像焦距用于拉曼面扫描成像。在完成面扫描后,结合检材的表面形貌与相应点位的拉曼光谱信号进行拟合,将其转化为立体图像,实现拉曼光谱数据由二维平面向三维空间信息采集的改进。

由于样品表面粗糙不平整,聚焦后的白光图像只能在形成部分区域成像清晰,其他区域成像模糊的现象,传统的面扫描技术存在聚焦后只能在单一平面内进行拉曼信号采集,导致采集数据存在细微误差的问题,EasyNav™技术的自动聚焦功能解决了这部分问题。实验者不仅能够得到更加精准的数据,通过软件自动拟合功能还可以实现成分分布的3D效果图,以更加直观的方式对样本进行观察研究。

❶ 拉曼光谱技术在文件检验中的具体应用

近年来,随着理化技术的发展,国内外法庭科学学者们已经将荧光光谱法、拉曼光谱法、紫外-可见分光光度法、傅里叶变换红外光谱法等方法应用于实际鉴定操作中。在20世纪90年代的法庭科学鉴定中,拉曼光谱法以其易操作、检测位点小、非破坏性、快速检测以及高分辨率等优点被广泛应用。国内外的专家学者在将拉曼光谱技术应用于文件检验领域方面做出了许多有益尝试。

(一)拉曼光谱技术在字迹和印文色料种类鉴别中的应用

字迹和印文色料不仅构成文件的核心要素,也是判定文件真伪的关键指标。品牌间或同一品牌不同批次的色料因其原材料和加工工艺的差异,化学属性亦有所不同,因而通过分析比较检材与参照样本的色料成分,可以作为鉴别其是否相同的基本依据。

在文件伪造案件的侦破中,Savioli等研究人员在2002年通过共聚焦显微镜系统配合SERS分析法,成功区分了大部分黑色圆珠笔墨水的微小差异;而Mazzella等人结合拉曼光谱法与SEM EDX技术,对33种蓝色中性笔墨水进行研究,展示了这种技术在细分不同墨水中的高效能力。2000年,徐彻和汤纯选择使用Renishaw MLI2000型显微激光共焦拉曼光谱仪对黑色圆珠笔油墨进行初步鉴别研究,而陈宁和张卫红在2011年通过对实验操作条件的深入探讨,指出激光散焦技术能显著增强黑色圆珠笔墨迹的拉曼信号,有效区分不同品牌的墨迹。更进一步地,Jungang Lv和Wen Zhang在2014年应用傅里叶变换红外光谱技术,将57种油墨样品分为十种类型,并通过指示峰的识别成功鉴别墨水种类。

这些科学进展在文件真伪鉴定领域的应用,不仅提高了法庭上证据的科学性和准确性,同时也对法律案件的公正裁

决提供了关键支持。通过这些技术的辅助,法庭可以更有效地鉴别关键证据,为追求案件真相和维护正义提供坚实基础。

(二)拉曼光谱技术在文件形成时间鉴别中的应用

文件形成时间鉴定在司法证据分析中扮演着至关重要的角色,尤其是在涉及文件真伪的法律案件中。随着时间推移,文件中的材料特性及其空间排布会经历变化,分析这些变化有助于揭示文件的制作时间,从而对案件进行关键证据的验证。在一宗涉嫌伪造遗嘱的案件中,被告方声称遗嘱是在十年前由遗产人亲自书写。为了核实遗嘱文档的书写时间,法庭委托专家采用了李红霞等人提出的拉曼光谱技术。通过检测书写色料的拉曼信号及其随时间变化的位移以及部分特征峰强度比的关系,专家得出了书写时间远远晚于被告所声称时间的结论。此科学手段的应用,为该案件提供了打破僵局的关键证据,展示了科学技术在法庭证据分析中的重要价值。同样地,2017年韩伟等人利用激光显微拉曼光谱技术,对一份疑似近期伪造的古籍文档中的印记进行了分析。研究中发现,印泥(油)盖印印文中特定特征峰的相对面积值随时间变化显示出一定的规律性,这一发现为证实该古籍文档的制作时间提供了重要线索,进而揭示了其伪造的本质。这些案例表明,文件形成时间的科学鉴定不仅技术上可行,而且在法律实践中具有显著的应用价值。通过将先进的理化技术与法律案件调查相结合,可以有效地协助法官和陪审团作出更准确的判断,保障司法公正和真相的昭彰。

(三)拉曼光谱技术在纸张种类鉴别中的应用

在一项涉嫌伪造合同的法律案件中,纸张的类型和质量成了关键的判断依据之一。合同文档声称是在十年前签订的,然而,对方认为该文件是近期伪造的。为了证明文件的真伪,法庭决定对合同所用的纸张进行详细地分析鉴定。利用王志国等人采用的先进傅里叶变换拉曼光谱技术,专家团队对该合同使用的纸张进行了深入研究。通过分析纸张中的木素、填料和添加剂的拉曼图谱,专家们发现该纸张含有一种当时尚未广泛使用的特殊填料,这一新型填料是在声称合同签订日期的几年后才开始使用的。此项分析为法庭提供了强有力的证据,指出合同实际使用的纸张不可能是十年前所生产的,因而强烈支持了文件伪造的说法。这一技术在案件中的成功应用,不仅展示了科学鉴别方法在解决法律争议中的关键作用,也保障了法律程序的公正性,避免了潜在的经济损失和不公正判决。

(四)拉曼光谱技术在时序鉴别中的应用

(1)拉曼光谱技术在笔画交叉时序鉴别中的应用。在一起引人注目的遗嘱争议案件中,关键的争论焦点转向了遗嘱文档中某些关键部分的笔迹交叉,这些交叉的笔迹被认为可

以揭示文件的真实性。原告方怀疑,被告方在遗产分配者去世后,对遗嘱进行了篡改。为了解决这一争议,法庭决定采取科学方法来鉴定争议笔迹的真伪。参考自2000年以来学者们关于拉曼光谱技术在确定笔迹交叉顺序方面的重要研究,法庭邀请了专家团队进行专门分析。引用了Claybourn和Ansell,以及Raza和Saha等人的研究成果,专家们针对遗嘱中的交叉笔画采用了拉曼深度分析与拉曼光谱3D成像技术,特别是考虑到连园园和Braz等人在该领域的成功应用案例,利用这些高端技术手段,精确地分析了不同笔迹油墨的交叉顺序及其化学成分。通过细致的拉曼光谱分析,专家们成功确定了遗嘱中关键部分的笔迹交叉先后顺序,结果支持了原告方的观点,即某些部分的笔迹是在遗产分配者去世之后才添加上去的。这一发现为案件审理提供了决定性证据,证实了遗嘱被篡改的事实。此案例展示了拉曼光谱技术在法律实践中解决复杂问题的潜力。通过科学技术的应用,进一步强化了科学证据在解决法律争议中的关键作用,确保了案件判决的公正性和准确性。此外,该案例也突显了继续研究和推广拉曼光谱技术在法律领域应用的必要性与紧迫性。

(2)拉曼光谱技术在朱墨时序鉴别中的应用。在一起备受瞩目的知识产权侵权案件中,原告方指控被告方未经许可使用其专利技术,并在合同文件上添加了伪造的印章和签名,试图证明其拥有使用权。这一争议点的核心在于合同文档上印章与签名的时序——即判断哪个是先加盖或书写的。鉴于此,双方同意通过科学鉴定来确定合同文件的真伪。鉴别过程采用了国内外的书写和盖章时序鉴别研究成果。特别引用了林海波依据签字笔和印泥特征峰分析签章时序的方法,以及相淑珍关于共焦显微拉曼光谱技术鉴定盖印印文与打印文字时序的研究,最终决定采用白国华研究中使用的拉曼光谱3D成像技术。该技术以其提供的丰富空间信息和较高的鉴定准确性被选为此案的科学鉴定方法。通过对合同文档进行细致的拉曼光谱3D成像分析,专家团队成功地确认了盖章与签名的具体时序,发现印章是在签名之后加盖的,与被告方的说法相矛盾,表明其试图伪造文档权属的企图。这一发现为法庭提供了有力证据,表明被告方确实侵犯了原告的知识产权,且尝试通过伪造文档逃避责任。案件的审理过程展示了现代科技在法律纠纷解决中的作用,特别是拉曼光谱技术在确定文件真伪、时序分析方面的应用价值。这不仅为本案的公正判决提供了科学依据,

也强调了科技在辅助法律实务中的重要性。

Q 结束语

综上所述,因现有文件材料的种类繁多,传统的检验方法有一定的局限性,探索创新的检验手段、拓宽检验思路是文件检验技术发展的必然选择。正如相关学者在一篇综述文章中强调的那样,拉曼光谱技术因其具有非破坏性、无需取样、操作便捷等优势,在鉴别油墨方面潜力较大,尤其是能够很好地确定交叉笔画的先后顺序。此外,他们还预测了使用高分辨率共焦拉曼进一步研究交叉笔画的表面和深度分析的可行性。拉曼光谱技术在3D成像层面的延伸将是未来的趋势,能够为交叉笔画时序检验和朱墨时序检验等问题提供新的解决方案。因此,对拉曼光谱3D成像技术在文件检验领域的应用进行进一步的研究,以便推广应用具有一定的必要性。

参考文献

- [1]徐彻,汤纯,杨延勇,等.显微激光拉曼光谱法鉴别黑色圆珠笔油墨的初步研究[J].法医学杂志,2000(04):52-53.
- [2]陈宁,张卫红,张晓霞,等.显微共焦拉曼光谱仪分析黑色圆珠笔油墨[J].中国人民公安大学学报(自然科学版),2011,17(03):10-13.
- [3]李红霞.应用拉曼光谱鉴别墨水书写时间[C].中国刑协第二届学术研讨会论文集.北京:中国人民公安大学出版社,1998:72-76.
- [4]韩伟,黄建同,陈维娜,等.利用显微拉曼光谱技术鉴别印文形成时间的应用研究[J].光散射学报,2017,29(01):44-49.
- [5]王志国,汪聪慧,孙素琴,等.静电复印纸的FT-Raman光谱检验[J].刑事技术,2001(04):17-19.
- [6]连园园,李伟,梁鲁宁,等.拉曼光谱面扫描成像判断黑色圆珠笔交叉笔画书写先后顺序[J].刑事技术,2009(03):14-17.
- [7]白国华,鲁逸林,连园园.拉曼光谱3D成像技术确定黑色交叉笔画顺序的研究[J].光散射学报,2020,32(01):63-71.
- [8]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应用[J].光谱学与光谱分析,2005(01):51-53.
- [9]相淑珍.共焦显微拉曼光谱技术分析判断朱墨时序[J].中国人民公安大学学报(自然科学版),2014,20(03):5-7.

作者简介:

王丰(1993—),女,汉族,吉林通化人,本科,北京盛唐司法鉴定所,研究方向:文书鉴定。