



FTIR显微镜/ATR物镜法检测圆珠笔迹的红外光谱

No.FTIR-008

摘要：纸面上的圆珠笔迹，因其颜色深、纸面反射率低等诸多原因，在FTIR显微镜上用反射方式直接对其检测效果很差。在FTIR显微镜上加用ATR物镜，利用物镜与纸面笔迹接触的ATR检测原理，获得了十分满意的圆珠笔迹红外光谱。这种检测方式既得到了清晰的红外光谱图，提供了丰富的笔迹信息，又保护了被检样品的原始性。

关键词： FTIR显微镜 ATR物镜法 圆珠笔笔迹

原理

圆珠笔是普及书写的工具。对于书写痕迹的检测，在公安、司法等许多部门有很重要的作用。红外光谱能提供书写痕迹的各种成分随时间变化的诸多信息，而不损坏样品的原始性。

文中使用FTIR显微镜加ATR物镜（图1），再结合

仪器及测定条件

红外光谱仪：FTIR-8400S	采样次数：50
红外显微镜：AIM-8800	分辨率：8.0cm ⁻¹
ATR物镜：半球型锗晶体	检测器：MCT

方法

在纸面上书写圆珠笔字迹后，将其紧贴在平板上。把这块载有纸面圆珠笔迹的平板放在红外显微镜的自动样品平台上，固定待测。

样品装入并移到中心区后，设定样品检测部位。首先使用1000倍的倍率拍照，固定样品待测区域，在待测区域中寻找合适的样品检测点并标记，把ATR物镜探头滑入显微镜的光路中，准备进行测试。使用ATR物

显微镜多媒体自动取样技术，对圆珠笔痕迹进行检测，并得到了扣除纸纤维背景的高质量红外光谱。这预示红外光谱的分子信息技术将在有色无色的化学痕迹检测中发挥更重要的作用。



图1 显微ATR物镜8800M

镜探头的背景光谱采集方式为不接触任何样品的悬空采集。若设定纸面上的空白处为样品光谱采集点，则得到空白纸纤维的光谱（图3中B光谱）。在圆珠笔迹处采集的光谱为纸纤维与笔迹的混合信息谱（图3中A光谱）。将二者做差谱处理，得到纯笔迹的各种化学信息红外光谱（图3中A-B光谱）。

A：纸纤维和笔迹的红外光谱图
B：纸纤维的红外光谱图

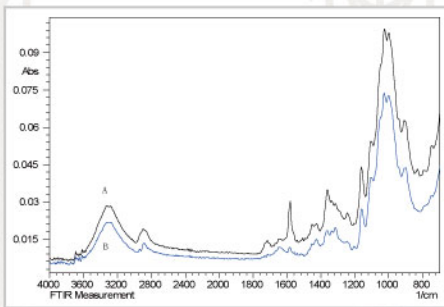


图2 纸纤维和笔迹的红外光谱图

A-B：圆珠笔迹的红外光谱图（差谱）

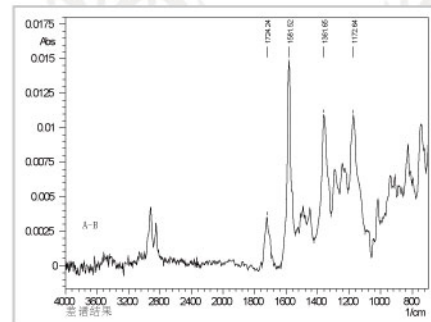


图3 差谱结果

结果与讨论

在图3中， 1581cm^{-1} ， 1361cm^{-1} ， 1172cm^{-1} 三个最强的吸收峰是属于染料的贡献，这种染料属于三苯甲烷类染料，这是圆珠笔痕迹在纸面上残留的最主要成分。 1724cm^{-1} 的羰基吸收峰应归属于圆珠笔油墨中油剂类的醇酸树脂。醇酸树脂类油剂除羰基外的另一个主要吸收峰在 1260cm^{-1} 附近。从红外吸收峰的归属分析可以确认，用本文这种技术方法所得的圆珠笔纸面痕迹的红外谱图中，主要是染料，其次是油剂和其他成分。

1581cm^{-1} 吸收峰是最强的红外谱峰，它是三苯甲烷类染料中苯环的特征吸收峰。以此峰为圆珠笔在纸面上痕迹的标志性吸收峰，在待检纸面上设定检测区域和相关参数（测试点间隔100微米，共36点面扫描），进

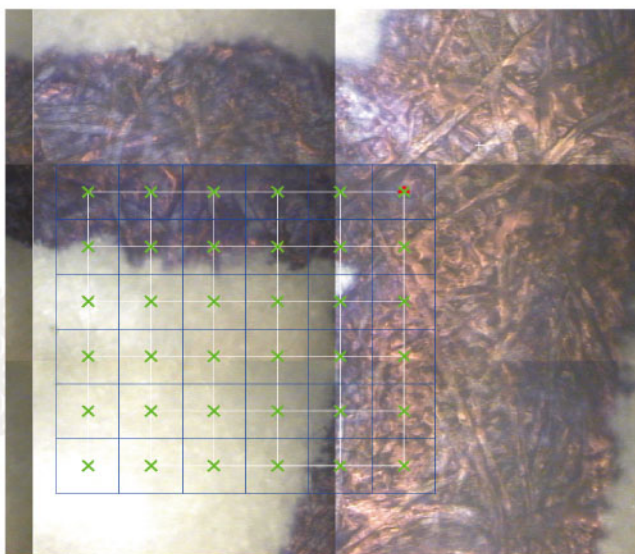


图4 圆珠笔痕迹的显微镜照片

行面扫描的Mapping采集。所得Mapping图见图5，在此图中可看到染料在该区域纸面上的分布情况：染料最多处的 1581cm^{-1} 吸收峰的强度为0.0525A，强度低处少于0.015A。从微区的角度来观察，笔痕在纸面上的残留分布是不均匀的。在X1000的照片（图4）上可以辨认出纸纤维的形态。在纸纤维的表面，笔痕残留相对稀少，纤维隙间深色残留物明显增多。在锗ATR物镜检测

区域（ $\phi 40$ 微米）内，纸纤维表面裸露多少将决定所获光谱中笔痕信息的强弱。不论笔痕信息强弱变化，只要光谱上笔痕各种成分的信息保持相对稳定，这种检测方法的技术就是有效的。

红外光谱衰减全反射（ATR）技术是一种表面分析测试技术。表面的检测深浅程度由ATR棱镜材料的红外折射率、被检物质的折射率和红外光的入射角以及入射光的波长等因素所决定。本文中所用ATR棱镜材料是折射率最高（ $n=4$ ）的锗单晶材料。高折射率的ATR棱镜有利于浅表面的检测。

纸面上圆珠笔痕迹的化学成分，主要是染料和油剂。不同牌号的圆珠笔，其油墨配方都有差异。红外显微镜方法再配以锗ATR物镜技术，能有效地得到清晰的不含纸纤维的红外光谱。红外光谱中丰富的分子信息，可提供圆珠笔油墨鉴别的依据。要鉴别纸面上圆珠笔痕迹的时间差异，最适宜的红外光谱技术方法是，红外显微镜再配以大入射角的锗ATR物镜技术。

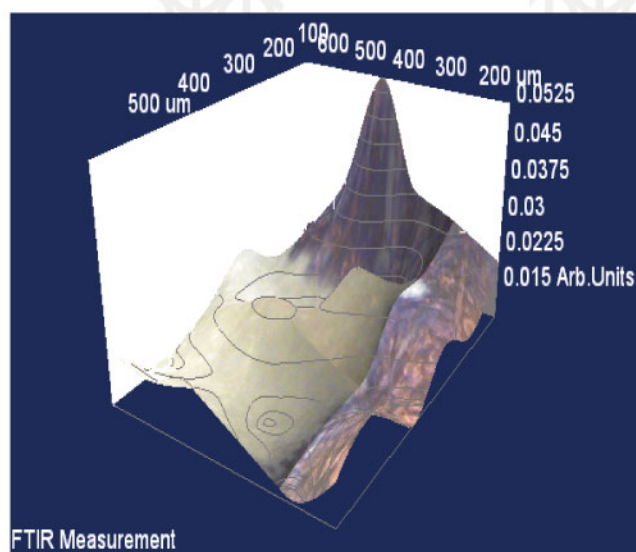


图5 圆珠笔痕迹在 1581cm^{-1} 处的Mapping图