بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷

کاربرد طیف سنجی رامان در بررسی جوهر خودکار مشکی به منظور تشخیص اصالت اسناد

عباس عارفی، سیدحسن توسلی

تهران، اوین، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزرو پلاسما

چکیده – بررسی اسناد مشکوک به جعل، معمولاً با آنالیز فیزیکی و شیمیایی جوهر انجام می‌شود. طیف سنجی رامان یک تکنیک بسیار کارآمد برای آنالیز جوهر است. اما این روش با محدودیت‌هایی از جمله حساسیت پایین و پدیده غلبه‌کننده فلورسانس همراه است. در این تحقیق، مشکل فلورسانس با روش کاهش زمینه در بخشی از طیف حل شده است. هدف این مقاله، نشان دادن توانایی این تکنیک برای بررسی برخی جوهرهای مشکی می‌باشد. به همین منظور، ابتدا تکرار پذیری طیف خودکارهای سرساچمه‌ای متداول بررسی و پس از آن تفکیک‌پذیری نمونه‌ها مطالعه شده‌است. نتایج نشان می دهد که این تکنیک قابلیت تفکیک ۵ نمونه را دارا می‌باشد.

کلید واژه- طیف سنجی رامان، فلورسانس ، جوهر، اسناد مشکوک

Application of Raman spectroscopy in examination of black pen inks for authentication of documents

Abbas Arefi and Seyed Hassan Tavassoli

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, G. C., Evin, Tehran

*Corresponding author: abbas.arefi.72@gmail.com, h-tavassoli@sbu.ac.ir

Abstract- Forensic examinations of questioned documents routinely involve physical and chemical analysis of inks. Raman spectroscopy is a very attractive technique for ink analysis. However, this technique has some limitations including low sensitivity and the overwhelming phenomenon of fluorescence. In this research, this problem has been solved for a portion of the spectrum by baseline correction. This paper aims to demonstrate the potential of Raman-based techniques for examination of some black inks. For this purpose, at first, the repeatability of black ballpoint pen inks spectra have been examined and then the inks have been discriminated from each other. The results show that this technique is able to distinguish all five samples.

Keywords: Raman spectroscopy, fluorescence, inks, questioned documents

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-04]

مقدمه

امروزه، جعل اسناد به طور فزاینده‌ای پیچیده شده‌است. در نتیجه توسعه بیشتر اطلاعات و ابزار موثر، برای بررسی اسناد مشکوک به یک موضوع و چالش مهم تبدیل شده‌است. به طور کلی، هر سند نوشته شده‌ای که منبع یا اصالتش نامعین باشد، اسناد مشکوک[1] می‌نامند. امروزه طیف‌سنجی رامان به دلایل مختلفی از جمله تطبیق‌پذیری با بسیاری از کاربردها در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی، در کانون توجه بسیاری از محققان در سراسر جهان قرار گرفته است[1]. با این تفاسیر، طیف‌سنجی رامان به دلیل سریع بودن و آنی بودن آزمایش و عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه و همچنین بررسی با حداقل مقدارِ ممکنِ حجمِ نمونه، در علوم جنایی و جعل اسناد، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌است[2]. هدف ما در وهله اول بررسی تکرارپذیری طیف جوهر و بعد از آن مقایسه جوهرهای مختلف از همدیگر به روش طیف‌سنجی رامان می‌باشد.

تئوری آزمایش

در طیف‌سنجی رامان، نمونه تحت تابش نور تک‌فام لیزر قرار می‌گیرد و فوتون پس از برهمکنش با نمونه، با فرکانسی متفاوت با فرکانس فوتون فرودی، که وابسته به میزان ضریب قطبش‌پذیری نمونه می‌باشد؛ ساطع می‌شود. در واقع انرژی فوتون‌های پراکنده‌شده، متناسب با بسامدهای ارتعاشی مولکول بوده که نشان‌دهنده ساختار مولکول بوده و اجازه شناسایی و مشخصه‌یابی ماده را بر این اساس می‌دهد[3].

شدت سیگنال رامان، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I_R = N\sigma_R(i \to f)I_L L \qquad (۱)$$

که در اینجا I_R شدت نور رامان است، N تعداد مولکول‌های تحت تابش لیزر در واحد حجم بوده، I_L شدت نور فرودی است، L طول نمونه می‌باشد و σ_R همان سطح مقطع رامان است که به دلیل کوچک بودن سطح مقطع رامان، سیگنال رامان بسیار ضعیف است. به طور کلی اگر بخواهیم شدت رامان بیشتری داشته باشیم، طبق رابطه (۱) یا می‌توانیم شدت نور فرودی را افزایش دهیم و یا اینکه سطح مقطع رامان را افزایش دهیم. اما افزایش سطح مقطع، نیازمند وجود لیزر با طول موج تنظیم‌پذیر است، تا بتوان طیف رامانِ تشدیدی را بررسی نمود. توان لیزر نیز، در بررسی نمونه‌ی جوهری که ضریب جذب بالایی دارد، باید در پایین ترین حد ممکن باشد. چراکه توان بالای لیزر منجر به تخریب نمونه می‌شود. در طیف‌سنجی رامان، این که لیزر در ناحیه‌ای کار کند که ماده جذب کمتری داشته باشد؛ نکته مهمی است، اما در بررسی طیفِ رامانِ جوهرها با طول موج برانگیزش ۷۸۵ نانومتر نیز طیف فلورسانس مشاهده کردیم. مضاف اینکه سطح مقطع رامان با توان چهارم طول موج رابطه عکس دارد؛ یعنی در طول موج-های بالاتر، شدت سیگنال رامان به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. به همین دلیل در بررسی نمونه جوهر، به سراغ لیزر ۵۳۲ نانومتر آمدیم. یکی از چالش‌های مهمی که با آن مواجه هستیم، ظهور عامل ناخواسته‌ای به نام فلورسانس است. از آنجایی که شدت طیف فلورسانس برای نمونه جوهرهای مشکی در محدوده ۵۳۲ تا ۵۸۶ نانومتر پایین است، قله‌های رامان مشخص هستند. بدین ترتیب با برازش کردن[2] نمودار چند جمله‌ای در آن محدوده، فلورسانس را حذف کردیم.

روش تجربی آزمایش

در این آزمایش، نور لیزر ۵۳۲ نانومتر پیوسته Nd:YAG به وسیله فیبر تک مود انتقال یافته و پس از برخورد با لنز،

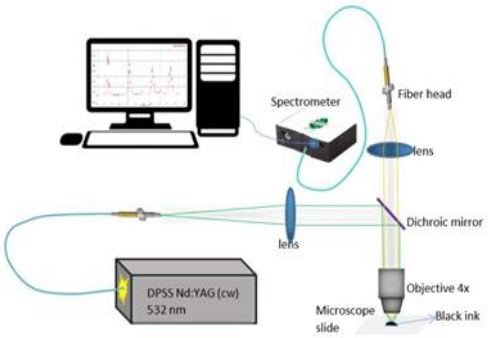
[1] Questioned document

[2] fitting

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-04]

پرتو موازی شده و به آینه دوفامی برخورد می‌نماید. سپس از این آینه بازتاب شده و به وسیله شیئی 4x [1]، نور بر روی جوهر متمرکزشده و شیئی، نور بازتابی را مجدداً جمع می‌نماید. این بار نور با طول موج‌های بلندتر از آینه دوفامی عبور کرده و با فیبر به آشکارساز هاماماتسو [2] می‌رسد. در نهایت، طیف را با رایانه مشاهده و ذخیره می‌کنیم. همه شرایط طیف‌گیری را برای تمامی نمونه‌ها ثابت نگه داشته‌ایم و برای هر نمونه، حداقل از شش ناحیه مختلف جوهر طیف‌گیری را انجام دادیم. در هر نقطه، چهار بار آزمایش را تکرار کردیم. زمان طیف‌گیری برای همه نمونه‌ها ۴ ثانیه و توان لیزر ۱۰ میلی وات می‌باشد.

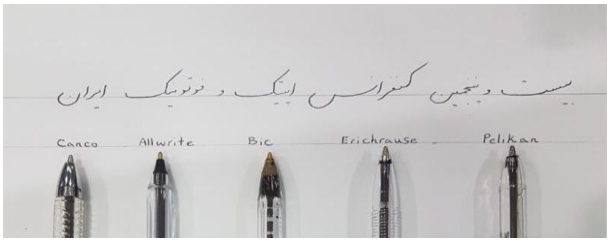


شکل ۱: چیدمان آزمایش اندازه‌گیری جابه‌جایی رامان جوهر.

نکته اساسی در بررسی جوهرها، تغییرات کوچک شدت قله‌ها در هر بار آزمایش بود. که این می‌تواند ناشی از تغییر ارتفاع در نقاط مختلف یک قطره جوهر، ناهمگنی مواد تشکیل دهنده جوهر و همچنین خطای اندازه‌گیری آزمایش‌گر و وسایل آزمایشی باشد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌نمایید، جوهر ۵ خودکار مختلفِ موردِ آزمایش، ظاهر کاملاً یکسانی دارند.

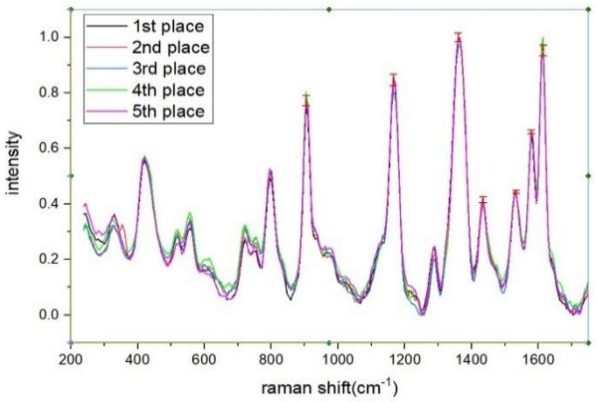
نتایج آزمایش

در ابتدا به هدف اولیه، یعنی بررسی تکرار پذیری طیف‌ها می‌پردازیم. از آنجایی که نمی‌توانیم تمامی طیف ها را به نمایش بگذاریم، به نمایندگی از بقیه نمونه‌ها، تنها به نمونه خودکار شماره ۵، اکتفا کردیم. طیف‌هایی که از مکان‌های مختلف جوهر گرفته شدند، رفتار یکسانی دارند و روی یک زمینه فلورسانسی قرار گرفته‌اند.



شکل ۲: تصویر پنج نمونه خودکار مورد آزمایش که هر قسمت از "بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران" با خودکاری که پایین آن قرار دارد، نوشته شده است.

با برازش کردن یک تابع چند جمله‌ای [3] روی طیف و سپس نرمالیزه کردن [4] تمامی طیف‌ها بین ۰ و ۱ می‌توان تکرارپذیری را تأیید کرد(شکل۳). هدف دوم، بررسی طیف جوهرهای مختلف و تفکیک آنها از همدیگر می‌باشد. در اینجا، معیار بررسی ما برای تفکیک طیف‌ها بدین گونه می‌باشد که نمونه ۵ را به دلیل همگنی زیاد و بهترین تکرارپذیری به عنوان طیف مرجع انتخاب نموده و مابقی طیف‌ها، با این نمونه مقایسه خواهیم کرد.



شکل ۳: تصویر پردازش شده و نرمالیزه شده شکل ۳ می‌باشد. در اینجا تکرارپذیری به صورت واضح قابل مشاهده هست.

برای بررسی دقیق‌تر، تنها یک سری قله‌های مشخصه با انحراف معیار مشخص که در جدول زیر آورده شده‌است، در تمامی طیف‌ها مورد بررسی قرار خواهندگرفت. درنتیجه

[1] Objective 4x Upright
[2] Hamamatsu
[3] Polynomial
[4] Normalize

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-04]

اختلاف قله‌ی نمونه‌ها نسبت به قله مرجع باید بزرگتر از ۱/۵ برابر مجموع انحراف معیار دو نمونه جوهر باشد، تا بتوان به این تفاوت کاملاً اعتماد کرد. جدول زیر مکان قله و انحراف معیار هر نمونه را مشخص کرده است.

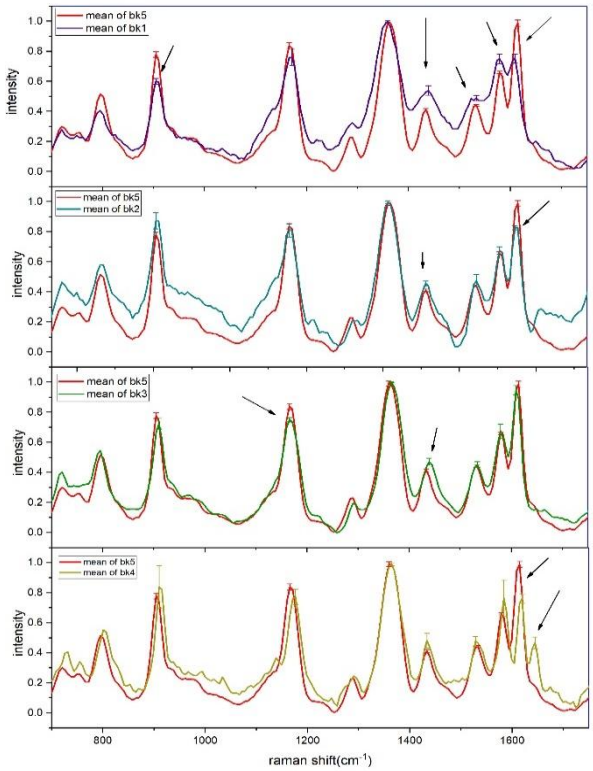
جدول ۱: انحراف از معیارشدت قله‌های مورد بررسی برای هر ۵ نمونه به منظور بررسی قرارداد ذکرشده:

Variance / Raman shift	σ_{bk1} (intensity)	σ_{bk2} (intensity)	σ_{bk3} (intensity)	σ_{bk4} (intensity)	σ_{bk5} (intensity)
904.23(cm-1)	0.019	0.054	0.036	0.139	0.018
1165.59(cm-1)	0.055	0.042	0.013	0.05	0.020
1359.50(cm-1)	0.004	0.008	0.001	0.009	0.016
1433.75(cm-1)	0.031	0.017	0.021	0.0475	0.01
1533.01 (cm-1)	0.017	0.040	0.018	0.0316	0.006
1578.67(cm-1)	0.031	0.026	0.044	0.1196	0.007
1608.97(cm-1)	0.030	0.015	0.031	0.0324	0.020
1644.20(cm-1)	—	—	—	0.0388	—

حال به بررسی طیف نمونه‌ها با مرجع می‌پردازیم. روی طیف‌ها محل تفکیک‌پذیری دو نمونه طبق قراردادی که گفته شد با پیکان مشخص کردیم. نکته خیلی مهم این است که بعضی قله‌ها اندکی جابه‌جا شده‌اند. این به دقت اندازه‌گیری دستگاه مربوط می‌شود، که در این محدوده، کوچکترین دقت اندازه‌گیری ۶ cm^{-1} می‌باشد. وجود یک اختلاف کافیست تا دو جوهر از هم تمییز داده شوند. برای هر بررسی حداقل دو اختلاف وجود داشت و به خوبی تفکیک شدند. نتایج در جدول ۲ نمایش داده شده‌است.

نتیجه‌گیری

با توجه به جدول ۲، طیف‌سنجی رامان توانست میان تمامی نمونه‌ها حداقل یک تفاوت ایجاد کند؛ که متمایز از دیگر نمونه‌هاست. لازم به ذکر است که نمونه ۴، یک قله اضافه نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد. هر چند این روش در حال حاضر نسبت به روش های دیگر در پاسخ‌گویی به نیاز جامعه بسیار ضعیف است، اما به دلیل پتانسیل مثبت طیف‌سنجی رامان، محققین می‌توانند با بررسی دقیق‌تر و راهکارهای موثر، این روش را در زمره تکنیک‌های اصلی بگنجانند.



شکل ۴: مقایسه طیف میانگین نمونه مرجع با مابقی نمونه‌ها

جدول ۲: نتایج حاصل شده از مقایسه قله‌ها در نمونه‌های مختلف با نمونه مرجع؛ علامت ✓ به منظور وجود اختلاف و علامت × نشان از عدم اختلاف می‌باشد:

Raman shift (cm^{-1})	Bk1 vs bk5	Bk2 vs bk5	Bk3 vs bk5	Bk4 vs bk5
904.23	✓	×	×	×
1165.59	×	×	✓	×
1359.50	×	×	×	×
1433.75	✓	✓	✓	×
1533.01	✓	×	×	×
1578.67	✓	×	×	×
1608.97	✓	✓	×	✓
1644.20	--	--	--	✓

مرجع‌ها

[1] P. Vandenabeele, *practical Raman Spectroscopy- An Introduction*, vol. 136, no. 1. 2007.

[2] A. Braz, M. López-López and C. García-Ruiz, "Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents", *Forensic Sci. Int.*, vol. 232, no. 1–3, pp. 206–212, Oct. 2013.

[3] P. T. Elswick, K. Morris, D. Ph, P. Buzzini, J. Boyd and W. Virginia, "Evaluation of the Use of Raman Spectroscopic Techniques in Ink Analyses", 2012.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-04]