

傅立叶变换红外 (FT-IR) 显微光谱 在法医学及犯罪实验室分析中的应用

Claude Robotham, Ph.D., Federico Izzia, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA

关键词

- 伪造品
- 傅立叶变换红外显微光谱
- 毛发
- 油墨
- 油漆
- 药片

引言

法医学和犯罪实验室所涉及的样品从药物到纤维，而其中一些样品非常微小，所以通常应用光学显微镜来协助检测从犯罪现场收集到的这些证据。光学显微镜的可视化能为测试者提供证据的清晰图片，尤其是在显微水平。然而，有时为了证实某嫌疑人到底是否有罪，需要更多的信息。因此，急需一种既能提供可视化信息又能提供化学信息的，而且可靠又灵活的分析技术。

以往的经验已经证实了傅立叶变换显微红外光谱仪对法医学家是一种非常有价值的工具。

FT-IR 显微光谱可进行快速、无损地分析10 微米尺度的样品，大大拓展了常规FT-IR 光谱的应用。

新型的Thermo Scientific Nicolet™ iN™ 10 傅立叶变换显微红外光谱仪是光学显微镜与FT-IR 组成的一个完整的红外光谱检测系统。Nicolet iN10 为法医学家提供了一款可进行违禁药品、毛发、纤维、油墨和油漆的可视化和化学分析的工具。Nicolet iN10 的整合设计无需外部额外的光谱仪，是一款功能强大的、结构紧凑的傅立叶变换显微红外光谱仪。

证据对于任一诉讼案件都是至关重要的一个因素。通过验证的傅立叶变换显微红外光谱仪性能的独特能力，首次为检测者和陪审团提供了可靠的数据。Nicolet iN10 无需液氮即可运行，允许实验室在任何场所快速进行证据检测。OMNIC™ Picta™ 软件即使对于未经培训过的显微镜工作者操作起来也非常简便、快捷。强大的向导功能指导使用者通过反射、透射以及衰减全反射等模式进行检测。

纸上的油墨

伪造假钞是众所周知的最古老的一种犯罪行为。犯罪分子已不再依赖于高技能的胶印技术来制造伪钞了。技术上的进步（影印复印机或扫描仪的出现）使得那些没有娴熟技能的人也能造出高质量的伪钞。但是，印刷过程中所使用的纸和墨具有明显的特征，通过这些特征可以鉴定伪钞甚至可以追踪它们的来源。

元素分析、X 射线和质谱是典型分析油墨的方法。这些方法虽然能对油墨进行全面的表征，但是需破坏样品而且比较耗费时间。由于纤维素在1200-950cm⁻¹存在强的红外吸收而使得红外光谱在鉴定油墨和纸上的污染物方面没有得到广泛的应用。然

而，红外成像和衰减全反射FT-IR 显微技术的快速和无损特性已经成为分析犯罪证据时的一种最有效的技术。Nicolet iN10 显微镜在伪造文件的分析中正发挥着重要的作用。

可疑墨迹的分析可以有助于揭示墨水的类型以及揭示纸上墨水的使用方法。影印或喷墨法所使用的油墨通过目检就可以从胶印技术上区分开来。然而随着高级印刷技术的出现，这种方法显的越来越困难。傅立叶变换显微红外光谱仪即可以对油墨也可以对纸进行快速化学成像。这提供了毋庸置疑的信息，可拿这些信息直接与真文件进行比较。

图1 显示了20 美金纸钞的化学图像。黑色油墨可以从化学成分上与纸及周围背景的墨区分开来。可通过比较化学图像和光学图像来显示红外显微信息的高分辨率。一旦通过快速化学成像获得了想要的信息，就可以使用衰减全反射分析来提供详细的光谱信息（包含纤维素的一些干扰信息）。

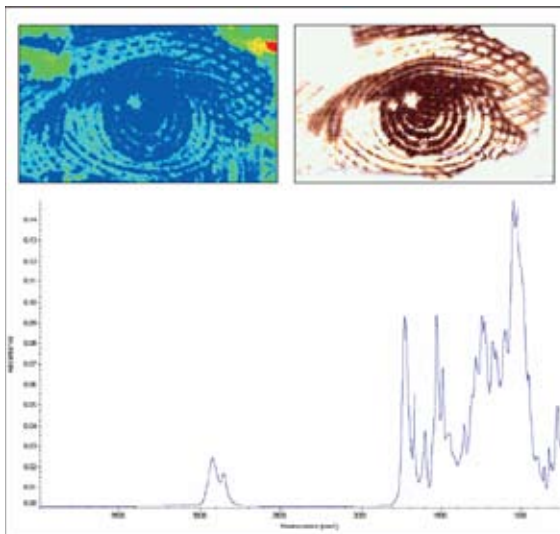


图1: (左上) 20 美元现金上安德鲁·杰克逊眼睛的化学图像 (右上) 杰克逊眼睛的马赛克图 (下图) 衰减全反射模式采集的黑色油墨的光谱图。化学图像突出显示了分布，而衰减全反射分析提供了油墨的详细光谱信息。

纤维及毛发分析

在一些犯罪现场往往能发现许多类型的纤维，这些纤维能提供一些有价值的信息甚至是至关重要的信息。例如，法医学家经过训练不仅鉴别体毛特征和形态，而且还可以将这些特征和形态与特定种族人群相关联起来。这些信息也许在确认潜在的犯罪嫌疑人时会有一些用处，但却不能将不同的嫌疑犯区别开来。

傅立叶变换显微红外光谱仪能够将毛发纤维光学显微分析和很有价值的、可以区分的红外化学信息结合在一起。头发纤维的化学信息可以揭示残留的美发剂产物（如喷发剂和调节剂）以及由于化学处理（如漂白）而发生的蛋白质结构变化。这些额外的信息在确认犯罪嫌疑人方面可能非常重要。

头发的氧化可因化学因素引起也可因天然的太阳光所致。化学氧化剂如过氧化氢和过硫酸盐在漂白产物中可经常发现。头发中的胱氨酸可被氧化为磺丙氨酸，导致S=O 伸缩振动吸收峰增强。

头发纤维的反射吸收和锗晶体衰减全反射分析结果显示，未经处理和经过化学处理过的头发存在明显的差异。图2b 1400-900 cm^{-1} 范围的光谱揭示了胱氨酸氧化为磺丙氨酸后的光谱差异。上面的光谱显示了由于漂白过程而位于1040 cm^{-1} 处的对称伸缩振动（磺丙氨酸）和位于1175 cm^{-1} 处的S=O反对称伸缩振动的增强。

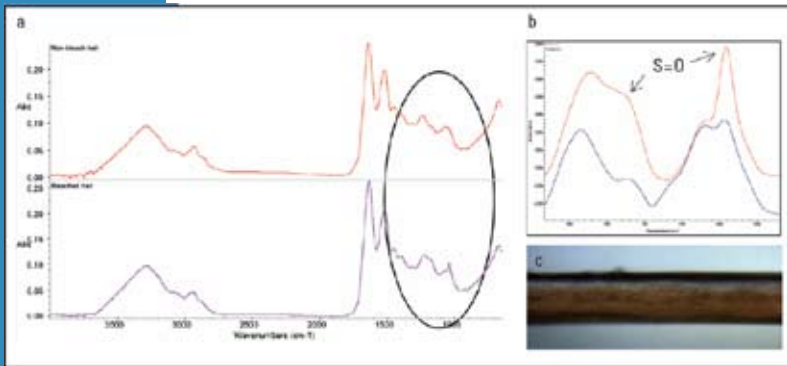


图2: (a) 未经漂白(红色)的和经过漂白(紫色)的头发光谱。(b) S=O 伸缩振动区域放大显示 (c) 未经漂白的头发纤维光学图像。

通常，也用光学显微镜来确认和比较天然的和合成的纤维证据。非常娴熟的法医学家能够鉴别不同属纤维类别之间物理特性的差异。然而，要确定化学上的亚分类还需进一步的分析（包括化学分析）。傅立叶变换显微红外光谱仪已经成为一种强大的分析工具，只需简单的制样，就可以通过无损的模式快速的确定纤维的亚分类。所有这些在法医学界都非常重要，因为在法医学界保留证据是至关重要的。

最近，联邦货币造币厂在纸中包埋了一种特殊的纤维，作为一个增加的防御手段来抵制伪钞制造。在 Nicolet iN10 上运用衰减全反射模式可以检测得到流通钞票中这一细微的安全纤维，如图3所示。通过 Nicolet iN10 获得的光学图像清楚的显示了红色的纤维，衰减全反射数据鉴定其为尼龙。衰减全反射显微光谱提供了很高的光谱质量，同时还有周围纤维素的一些信息。还可以进行特殊的谱图库鉴定。

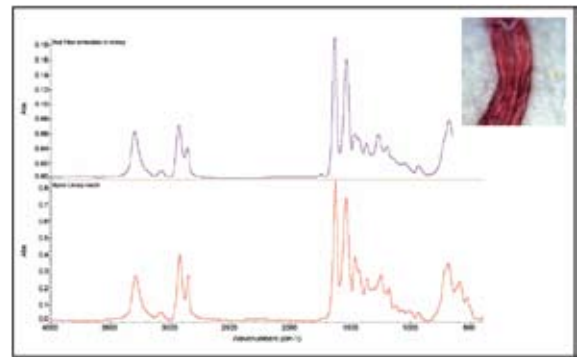


图3: (上面光谱) 货币中包埋的尼龙纤维的光谱。(下面光谱) 匹配的谱图库尼龙光谱。(右) 用OMNIC Picta 软件拍摄的光学图像。

药片

在法医学检测中能提供违禁药片化学组成及活性成分分布的快速分析方法是非常重要的。判决标准既可以基于所采用的证物也可以基于数据，所以定性和定量信息都是必需的。用 Nicolet iN 10MX 傅立叶变换显微红外光谱仪进行红外成像，这种快速、非破坏性的分析方法非常适合同质和异质药片分析。傅立叶变换显微红外光谱仪不像其他显微分析技术，它无需进行样品溶解，溶解会破坏证据并且会产生不溶性或重结晶产物。Nicolet iN10 MX、OMNIC Picta 软件和 OMNIC Spectra™ 分析工具能提供药物的组成信息，并且能够揭示犯罪分子的制造过程。配合系统验证工具，可为调查人员提供在法庭上使用的强有力的信息。

Nicolet iN10 MX 傅立叶变换显微红外光谱仪是专为化学成像分析设计的第一套系统，同时具备传统傅立叶变换显微红外光谱仪的测试速度、灵敏度和分辨率。图4 显示了在 Nicolet iN10 MX 上运用快速成像技术获得的处方用药片剂的化学图像。选择了 5×5mm 的一个区域，用时约 5 分钟采集了红外数据。化学图像用蓝色显示了活性成分，很明显，这是该物质的主要成分。然而，绿色和红色区域显示了药片的其他成分。只需点击、查看任一个绿色或红色区域就能显示药片其他组分的光谱，即本次测试显示的是一种无规则的辅料。

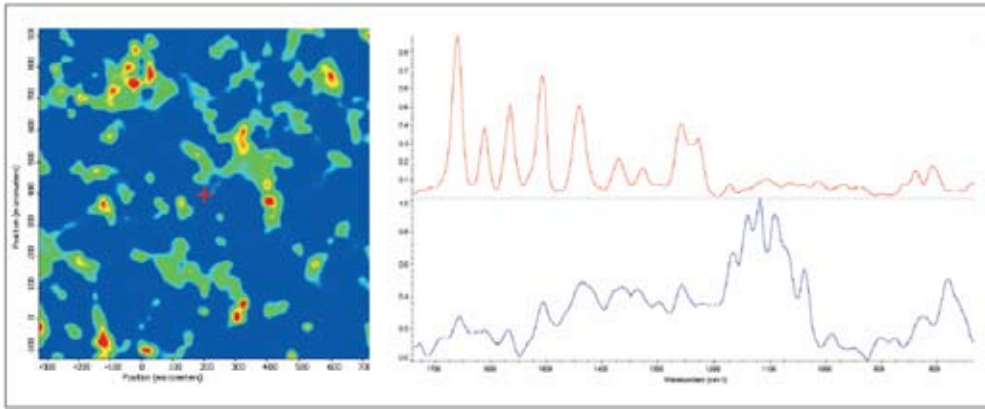


图4 (左) 处方药的化学图像。
(右) 红色光谱是活性成分而蓝色光谱是辅药成分。

OMNIC Picta 软件另外一个特色就是自动采集数据和分析向导。比如，仅点击一下随机混合物向导就能自动分析、鉴别多种成分。图5 显示了一种非处方药的多组分向导截图。此向导通过交叉关联所采集的图片光谱自动生成一个主要成分清单列表。此向导可以计算每种成分的面积贡献并给出半定量的分布信息。每种组分然后通过光谱谱图库信息进行鉴别从而进一步给出化学信息。

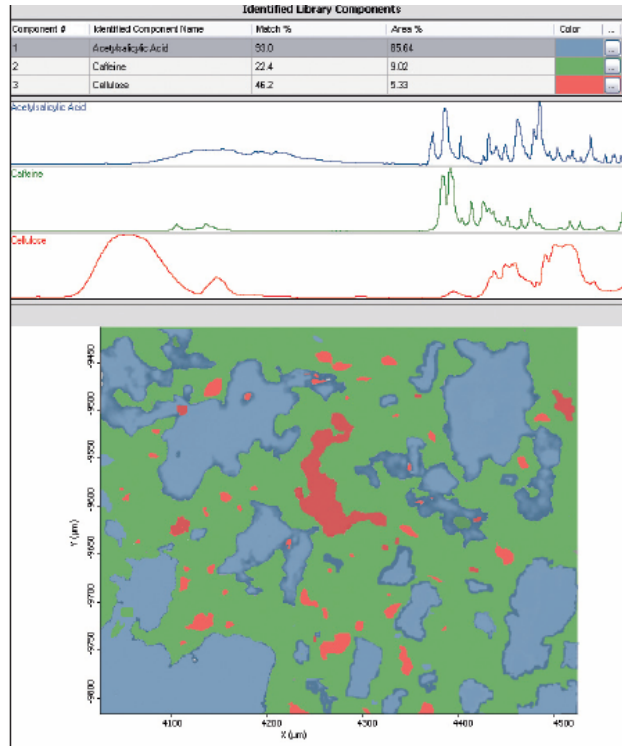


图5: 通过Picta 多组分向导对非处方药片进行的分析

痕量分析

指纹图谱信息在鉴定或者确认某一犯罪嫌疑人是否与某起犯罪有关等方面非常有用。因为指纹图谱对于任一个人来说都是唯一的，相对于指纹模式来说包含很多的信息量。傅立叶变换显微红外光谱分析能够提取指纹型遗漏的化学信息，这些化学信息能够协助追踪犯罪嫌疑人实施犯罪之前的最后一幕。

图6 显示了在反射载玻片上2×2mm 区域内指纹印迹的化学图像及相对应的影像图片。指纹的主要组成成分是来自皮肤的天然皮脂（甘油三酯）。然而，在指纹的外面一些很小的轮廓显示了其他一些成分。图6 右下方的化学图像显示的指纹一个区域表明有微量的木质纤维物质。化学成像能够快速的给出特有的指纹模式，同时还能揭示重要的、不可预料的痕量化学信息。

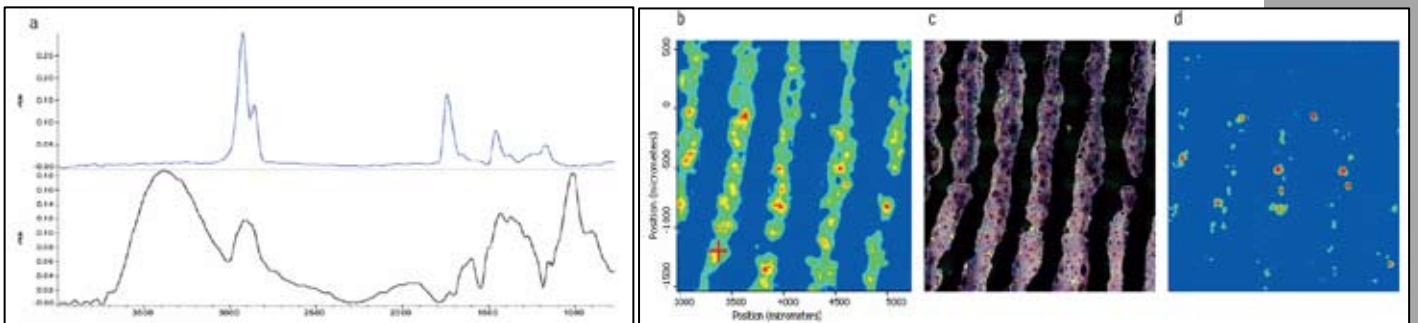


图6: (a) 天然甘油三酯光谱 (b) 指纹的化学图像; (c) 指纹的影像图像;
(d) 突出显示木质纤维污染物的化学图像。

运用Nicolet iN10 MX 傅立叶变换显微红外光谱仪成像技术分析了一枚10分欧元硬币的一小部分。

详细的化学图像揭示了沿硬币纹理压印稀薄的粉红色轮廓。其余的光谱显示的物质为蛋白质，很有可能是由于人的皮肤和油污所致。然而，这些均展示了分析证据上痕量物质之快捷。

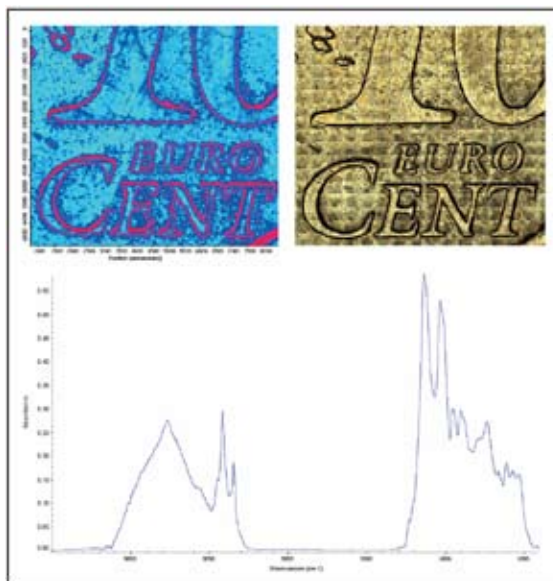


图7: (上) 汽车保险杠油漆碎片层化学图像。(下) 已知的各层光谱图: 第一层: 保护性被覆, 第二层: 基底层和聚丙二醇聚合物, 第三层: 粘合层。

油漆分析

在一些与汽车有关的犯罪现场能够发现一些油漆碎片。大多数情况下, 油漆或者油漆碎片在意外事故中会弄到受害者或者其他物体上。汽车喷漆是由多层不同质的化学材料组成, 包括粘合剂、引发剂、颜料和保护树脂, 这些成分被分别用在汽车的塑料、金属表面。一片碎漆片常常保留有每一漆层的信息, 可以通过光学显微镜进行光学检测。一般情况下, 确认不同漆层的化学成分需要溶解以及化学提取。运用快速傅立叶变换显微红外光谱成像技术能够快速的进行每一漆层的化学成分鉴定。图7中的图像显示了多层漆样品的分析结果。第一层是最外面的保护性聚氨酯被覆, 第二层显示了基底层和聚丙二醇聚合物(保险杠的主要成分), 第三层是油漆粘合层。

残留物

从犯罪现场获得的一些化学残留物能够提供非常有价值的信息和额外的线索。通常残留物对于取证操作非常敏感, 最理想的分析应该是尽量减少接触。傅立叶变换显微红外光谱仪无需样品制备或移除即可定位并分析痕量的残留物。图8显示了傅立叶变换显微红外光谱仪这种应用的灵敏性。

图8: (左上) 10分欧元硬币的化学图像(右上) 硬币样品马赛克图像截图(下) 酰氨基光谱

结论

Nicolet iN10 傅立叶变换显微红外光谱仪及Nicolet iN10 MX 红外成像技术为法医学家提供了许多类型样品的可视化和化学信息。红外光谱的灵敏性和非破坏特性在保留证据的同时保证了正确的解释。红外成像技术的空间分辨率和灵敏性能够快速揭示痕量物质的存在。OMNIC Picta 的性能验证和可靠性验证包保证了结果的可信度, 这在法庭上出示结果时是非常重要的。另外, 我们还提供革新的OMNIC Spectra 软件, 它拥有最高级的谱峰及多组分搜索特性。

参考文献

1. The Development of a Spectral Data Base for the Identification of Fibers by Infrared Microscopy; Mary W. Tungol, Edward G. Bartick and Akbar Montaser. Applied Spectroscopy, 44, 4 page 543-549.

赛默飞世尔科技

上海
上海浦东
新金桥路27号6号楼
邮编: 201206
电话: 021-68654588
传真: 021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编: 100007
电话: 010-84193588
传真: 010-66210845

广州
广州市东风中路410-412号
健力宝大厦3003-3004室
邮编: 510030
电话: 020-83487138
传真: 020-83486621

服务热线
800 810 5118
400 650 5118

analyze.cn@thermofisher.com
www.thermo.com.cn