

前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：红外吸收光谱法；
- 第 2 部分：紫外-可见吸收光谱法；
- 第 3 部分：分子荧光光谱法；
- 第 4 部分：原子发射光谱法；
- 第 5 部分：原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：扫描电子显微镜法；
- 第 7 部分：气相色谱-质谱法；
- 第 8 部分：显微分光光度法；
- 第 9 部分：薄层色谱法；
- 第 10 部分：气相色谱法；
- 第 11 部分：高效液相色谱法；
- 第 12 部分：热分析法。

本部分为 GB/T 19267 第 1 部分。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会(CSBTS/TC179)提出并归口。

本部分的起草单位：北京市公安局刑事科学技术研究所。

本部分起草人：苗作章、于静。

刑事技术微量物证的理化检验

第 1 部分: 红外吸收光谱法

1 范围

本部分规定了红外吸收光谱的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域微量物证的理化检验,其他领域亦可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 14666—1993 分析化学术语

3 术语和定义

GB/T 14666 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

反射和吸收光谱 reflection and absorption spectra

入射光透过样品层在金属表面上反射,再经过样品透射出来形成的光谱。

3.2

最大吸收峰 maximum absorption peak

光谱中透过率最低的吸收峰,用其对应的波长(λ_{\max})或波数表示。

3.3

最小吸收峰 minimum absorption peak

光谱中透过率最高的吸收峰,用其对应的波长(λ_{\min})或波数表示。

3.4

波数 wave number

每厘米中所含波的数目,即等于波长的倒数。单位用 cm^{-1} 表示。

3.5

特征频率区 characteristic frequency region

指在 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ ~ $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 区域显示的光谱。

3.6

指纹区 fingerprint region

指在 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ ~ 400 cm^{-1} 区域显示的光谱。

3.7

透射红外显微镜 transmission mode infrared microscope

对微量样品能进行透射红外分析的显微镜,由物镜、目镜、载物台、反射镜、光栏及 MCT 检测器组成。

3.8

反射红外显微镜 reflection mode infrared microscope

对微量样品能进行反射红外分析的显微镜,由物镜,目镜,载物台,反射镜,光栏,MCT 检测器及反射板组成。

3.9

衰减全反射红外光谱 attenuated total reflection infrared spectrum

红外光在两种介质的界面(即光学介质表面与样品介质表面)产生全反射后得到的光谱。

3.10

光栅红外光谱 grating infrared spectrum

利用光栅作为分光元件,将色散后的红外光按波长或波数顺序作横坐标,以透射比或吸光度为纵坐标描绘成光谱图。

4 原理

当红外光照射某种物质时,一定频率的红外光波被相同振动频率的键所吸收,由于物质的组成不同,对红外光吸收也不同,即不同物质有不同的红外光谱,这是定性依据。物质对红外光吸收的多少,仅与物质浓度有关,与入射光强无关,这是定量的依据。

5 仪器和材料

5.1 仪器

5.1.1 光栅红外分光光度计

5.1.1.1 红外光源

产生连续的红外辐射。常用的有以下两种:

- a) 能斯特灯 是稀土元素氧化物烧结成的细棒,有空心和实心之分,长约 30 mm,直径 1 mm~3 mm,两端绕以铂丝导线,工作温度 1 800 K。
- b) 硅碳棒 是由硅碳砂烧结成,两头粗中间细的棒体,工作温度 1 400 K。

5.1.1.2 单色器

是指红外光从入射狭缝到出射狭缝所经过的光程部分,包括如下几个元件:

- a) 衍射光栅——单色化元件;
- b) 滤光片——确定光透过性能元件;
- c) 反射镜——光的传播元件;
- d) 狭缝——控制红外光到达探测器能量元件。

5.1.1.3 探测器

把接收到的红外光转变成电信号的装置,常用的探测器有以下两种:

- a) 真空热电偶;
- b) 高莱池(Golay cell)。

5.1.1.4 探测器输出信号放大机构

由于电信号非常弱,需经放大后方可驱动有关机械部分进行绘图。这个部分包括:放大器、滤波器、相敏析波器、调制器、功率放大器。

5.1.1.5 波数(或波长)的驱动机构

由同步电机、凸轮组成,用以改变光栅位置得到波长对样品的透过率。

5.1.1.6 狭缝驱动机构

由凸轮调节狭缝大小,以均匀在整个波段范围内光强度。

5.1.1.7 记录仪

用来连续记录试样在中红外区波长(2.5 μm ~25 μm 或 4 000 波数~400 波数)的透过率(或吸收度),从而得到红外光谱图,横坐标为波数,纵坐标为透过率。

5.1.2 傅立叶变换红外光谱仪

5.1.2.1 光源

- 碘钨灯——近红外区(10 000 cm^{-1} ~5 000 cm^{-1});
- 硅碳棒——中红外区(5 000 cm^{-1} ~400 cm^{-1});
- 能斯特灯;
- 炽热镍铬丝线圈;
- 高压汞灯——远红外区($<400 \text{ cm}^{-1}$)。

5.1.2.2 常用光束分裂器

常用光束分裂器的技术参数见表 1。

5.1.2.3 检测器

常用检测器的技术参数见表 2。

5.1.2.4 数据处理系统

将干涉图进行傅立叶变换得到红外光谱,该系统由计算机、绘图仪、显示器组成。

表 1 常用光束分裂器的技术参数

使用范围/ cm^{-1}	载片	涂 层
10 000~3 300	SiO_2	Fe_2O_3
6 000~1 700	CaF_2	Fe_2O_3
3 800~400	KBr	Ge
1 000~2 000	CsI	Ge
400~10	Mylar	

表 2 常用检测器的技术参数

名 称	类 型	工作温度/K	适用波数/ cm^{-1}	探测率 D
DTGS(带 KBr 窗口)	热电型	295	5 000~400	1.8×10^9
DTGS(带 CsI 窗口)	热电型	295	5 000~200	1.8×10^9
MCT-A	光电导型	77(液氮)	5 000~720	2×10^{10}
MCT-B	光电导型	77(液氮)	5 000~400	2×10^{10}
ZnSb, ZnSe 等	光电型	77(液氮)	10 000~1 850	1×10^{11}

5.1.2.5 红外显微镜

与傅立叶变换红外分光计联用的一种设备,主要用来检测超微量样品。

5.2 仪器校正及条件设定

5.2.1 色散型红外光谱仪的校正及条件设定

5.2.1.1 仪器校正

- 0%透过率校正:用一不透红外辐射的物质挡住样品光路,检查记录笔位置并作调整,使其位于透过率为 0%。
- 100%透过率校正:在样品光路和参比光路中不放置任何材料,调整梳状光栏,使透过率为 100%。然后将记录笔调至 95%透过率,并记录全波段两光束的平衡性,在整个波长范围内 100%透过线应平坦,个别区域漂移值不应超过该仪器说明书要求的正负值。

- c) 记录笔平衡性能校正:关闭样品光束的光栏,使笔运行至透过率为 50% 左右的位置时,立即关闭参比光束的光栏,观察记录笔的稳定性,并作调整,使记录笔左右不漂移为止。
- d) 波数(波长)校正:波数校正可用光和热稳定的样品,如标准聚苯乙烯,在全波段内记录红外光谱,观察吸收峰位置的准确性。聚苯乙烯膜主要吸收峰位置见表 3。经校正后的波数(波长)应连续重复测定 3 次~5 次,观察吸收峰位置变化情况,精度要求在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 $\pm 3\ \text{cm}^{-1}$,在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 $\pm 1\ \text{cm}^{-1}$ 。
- e) 分辨率校正:用氨气检查,在标准状态下测试,分辨率一般不低于 $4\ \text{cm}^{-1}$,如发现分辨率有问题,可通过调节狭缝宽度来改变分辨率。氨的红外光谱峰见表 4。

5.2.1.2 实验条件设定

- a) 工作环境相对湿度 50% 以下;
- b) 光源功率调整至最大允许值;
- c) 光谱记录区域 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ~ $400\ \text{cm}^{-1}$ 。

5.2.2 傅立叶变换红外分光计的校正及条件设定

5.2.2.1 仪器校正

校正内容同 5.2.1.1,由仪器自动进行。

表 3 聚苯乙烯膜红外光谱吸收峰位置

吸收带号	波长(空气)/ μm	波数(真空)/ cm^{-1}	吸收带号	波长(空气)/ μm	波数(真空)/ cm^{-1}
1	3.302 6	3 027.1	8	6.315 0	1 583.1
2	3.419 0	2 924.0	9	8.462 2	1 181.4
3	3.507 0	2 850.7	10	8.660 9	1 154.3
4	5.142 6	1 944.0	11	9.351 1	1 069.1
5	5.343 3	1 871.0	12	9.725 0	1 028.0
6	5.549 1	1 801.6	13	11.026	906.7
7	6.242 8	1 601.4	14	14.304	698.9

表 4 氨光谱在红外区的参考波数

序号	波数/ cm^{-1}	序号	波数/ cm^{-1}	序号	波数/ cm^{-1}	序号	波数/ cm^{-1}
1	1 212.7	8	1 103.4	15	951.8	22	867.8
2	1 195.0	9	1 084.6	16	948.2	23	847.7
3	1 177.1	10	1 075.9	17	915.6	24	827.7
4	1 158.9	11	1 065.6	18	912.4	25	770.9
5	1 140.6	12	1 046.4	19	908.2	26	745.3
6	1 122.1	13	1 027.0	20	892.0		
7	1 117.5	14	1 007.5	21	888.0		

5.2.2.2 实验条件设定

- a) 工作环境相对湿度 50% 以下;
- b) 分辨率不低于 $2\ \text{cm}^{-1}$ ~ $4\ \text{cm}^{-1}$;
- c) 扫描次数不低于 128 次;
- d) 光源能量调至最大允许值;
- e) 光谱记录区域 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ~ $650\ \text{cm}^{-1}$ 。

5.2.2.3 红外显微镜实验条件的设定

- a) 物镜不应低于 15 倍；
- b) 反射法检测时，若用 1.5 mm 固定光栏，反射率不应低于 10%；若用可变光栏，反射率不低于 20%；
- c) 透射法检测时，应使用溴化钾晶片或单晶硅片。

5.3 试剂和标准样品

5.3.1 试剂

溴化钾、三氯甲烷、石油醚、乙醚、乙醇、丙酮、二硫化碳、醋酸乙酯、四氢呋喃、甲醇、二甲基酰胺（以上试剂均为分析纯）。

5.3.2 比对样品

直接从工厂或市场收集。应尽可能获得不加添加剂的高聚物；若从市场收集，应考虑是否含有添加剂或者混有其他材料。

- a) 塑料：聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚甲醛、ABS 塑料（丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物）；
- b) 橡胶：丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁丙橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶；
- c) 纤维：锦纶、维纶、丙纶、氯纶、涤纶、柞蚕丝、棉、桑蚕丝、粘胶纤维；
- d) 油漆：醇酸清漆、硝基清漆、酚醛清漆、环氧清漆、氨基清漆及各种色漆；
- e) 黏合剂：聚乙烯醇、氨基丙烯酸乙酯、聚酯酸乙烯、羧甲基纤维素。

6 样品制备

6.1 样品分离

6.1.1 机械分离

将载有附着物的检材，置于立体显微镜下，用针进行剥离或分离。被分离出的可疑物，如粘着灰尘等物，可将其移于载玻片上，用蒸馏水清洗。

6.1.2 热解分离

适用于复杂的体系，如橡胶制品、含大量填料的塑料、固化的树脂、多层油漆、腻子等高聚物建材的分离。它们难以用常规方法制样，采用干馏法和控温热解法进行热解分离。

- a) 干馏法：将试样放入小试管或毛细管中，在酒精灯上间断加热，使热解物凝聚在管壁上，取出后立即进行光谱测试；
- b) 控温热解法：可在气相色谱的裂解器上实现温度和裂解时间的控制。取一支长约 10 cm 的裂解管，将一端在酒精灯上封死，将样品放在被封死的一端，插入裂解丝中，调整好裂解温度和时间，热解后获得热解物。也可使用较短裂解管，用溴化钾晶片或红外金属反射板盖住裂解管口，收集裂解气体冷凝液。常见高聚物最佳裂解温度见表 5，实际上在 550℃ 左右均能获得裂解谱图。

表 5 常见高聚物最佳裂解温度

高聚物	热解温度/℃
聚乙烯	440~450
尼龙 66	450~460
硅橡胶	475~500
木粉填充的酚醛树脂	500~550
聚四氟乙烯	550~580

表 5(续)

高聚物	热解温度/℃
石棉填充的酚醛树脂	600~650
硅树脂	725~750
氯丁橡胶	314,504
聚异戊二烯	412
氯化丁基橡胶	429
丁基橡胶	510
顺丁橡胶	415,510
聚丙烯	516
丁腈	518
乙丙橡胶	524
聚苯乙烯	433,524

6.1.3 薄层分离

常用的薄层板有硅胶 G、高效板等。一些常见物证的薄层分离展开剂见表 6。

样品的洗脱和富集:将薄层斑点刮下,放入微量离心管中,加几滴溶剂轻震,然后高速离心,用微量注射器移出液体,挥去溶剂,用于光谱测试。为降低干扰,可用多孔溴化钾三角法清除硅胶(装置见图 1);将薄层斑点刮下,放入一平底玻璃管中(内径 10 mm~12 mm,高 30 mm~35 mm),加入少量溶剂;将溴化钾三角块(高 25 mm,底 7 mm,厚 2 mm)夹入夹子中放入溶液里,使三角块的角向上,不与玻璃管接触;将玻璃管盖上带孔(直径 3 mm)板,使孔对准三角的尖端;由此使溶剂不断挥发,样品将浓集于三角顶端,取下三角顶端的溴化钾待测。也可用三角层析纸代替溴化钾三角,样品也将浓集于三角顶端,然后用溶剂将三角顶端样品冲洗于溴化钾晶片或红外反射板上,待测。

表 6 常见物证薄层分离展开剂(硅胶 G)

物 证	展 开 剂
矿 油	乙醇-丙酮(7:3) 乙醇-正己烷(7:3) 乙醇-丙酮-氯仿(7:3:1) 乙醇-正丁醇-石油醚(6:2:2) 苯-正己烷-乙酸(18:1.5:0.5) 甲苯-石油醚-乙酸(18:1.5:0.5)
食用油	四氯化碳-甲苯-乙醇(10:10:7) 庚烷-乙醚(8:2) 苯-正己烷-丙酮(25:5:0.6) 石油醚-甲苯-二乙胺(14:5:1) 庚烷-醋酸乙酯(8:2) 环己烷-醋酸乙酯(7:1)
红色油漆	四氯化碳-氯仿-环己烷(3:2:1) 苯-乙醚-环己烷(5:2:10) 苯-乙醚-石油醚(5:4:10) 石油醚-醋酸乙酯(6:1)

表 6(续)

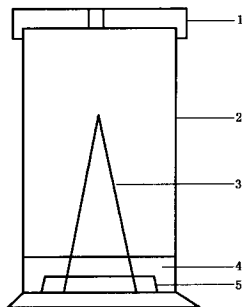
物 证	展 开 剂
原子印章墨水	吡啶-异戊醇-浓氨水(1:1:1)
	苯-丙酮-二乙胺(4:1:1)
	环己烷-氯仿-二乙胺(4:1:1)
	苯-氯仿-二乙胺-乙醇(1:1:1:0.5)
	氯仿-乙醇-二乙胺-浓氨水(5:3:1:1)
	氯仿-环己烷-二乙胺-乙醇(3:3:2:1)
	苯-环己烷-二乙胺-乙醇(3:3:2:1)

6.2 制样

6.2.1 固体试样

可采用下列方法制样:

- 溴化钾压片法:将试样和溴化钾研细烘干成粉末,放在直径 13 mm 的模具中,在压片机上压制成透明片;将粉末集中于片锭中心周围加溴化钾粉末,然后压成透明片;将粉末压制在中央带矩形孔的硬纸片上,还可在微型模具中压制成 1 mm~3 mm 直径的片。
- 热压成膜法:对热塑性高聚物则用两块载玻片夹住,在酒精灯上加热熔化,压成薄膜,冷却后取出膜直接测试。
- 金刚石池法(Diamond-Anvil-Cell, DAC):金刚石池是常用的微量固体样品的制样装置,由两块珍宝级的 II。金刚石和加压支架组成。金刚石既作为红外光的窗口,又当作挤压被测样品的锥形顶砧,锥台表面为 0.3 mm² 并抛光。微克量级的试样放在两块金刚石顶砧之间,使彼此紧密接触,然后放在支架上加压,置于聚光器光路中。II。型金刚石在 2 800 cm⁻¹~4 000 cm⁻¹ 范围内有弱吸收,在 1 900 cm⁻¹~2 800 cm⁻¹ 范围内有强吸收,应进行背景扣除。
- 红外显微镜法:将微克量级的试样压薄并置于红外显微镜聚焦光路上的溴化钾镜片上或反射板上,然后进行红外反射光谱的测定。



- 1——盖;
2——玻璃管;
3——溴化钾三角;
4——溶剂;
5——支架。

图 1 多孔溴化钾三角分离薄层斑点硅胶装置

6.2.2 液体试样

采用夹片法制样。将氯化钠或溴化钾盐片抛光,将试样滴于溴化钾或氯化钠片上,用另一片盖住,

然后用固定样品支架夹住即可测试。对较稠而不易挥发的液体,可直接涂在盐片上。若试样量较少,可涂于1 mm~3 mm直径的盐片上,并用相应聚焦光束的红外光谱仪测试,也可供透射或反射红外显微镜测试。

较易挥发的液体可使用液体池。

6.2.3 气体试样

采用气体池制样。首先根据样品挥发性的选用100 cm、10 cm、3 cm等不同光程的气体池,样品量较少时,可选用微量气体池。然后将气体池抽成真空,将气体试样导入。

7 试验方法

7.1 图谱绘制

将制好的样品置于红外光谱仪样品间或红外显微镜的载物台上,进行测试,绘制光谱图。测试时,应按照下列要求:

- a) 光谱图的最大吸收峰应保持在10%~20%透过率,基线保持平直;
- b) 使用光栅红外绘图应在参比光路放置空白,使用傅立叶红外绘图应扣除背景;
- c) 如有供比对的样品,应同时绘制谱图。

7.2 图谱认定

7.2.1 未知物的鉴定

7.2.1.1 计算机检索

根据红外光谱提供的结构信息,判断未知物可能为哪类物质,然后到商品库中检索,如为纯物质可到标准库中检索。根据检索结果,用相应物质绘制谱图,再与未知物红外光谱图比对,即可得出结论。采用计算机检索,应保证未知物有足够的纯净度,同时应多取几个试样点绘图,反复进行检索。

7.2.1.2 查阅图谱

根据红外光谱提供的结构信息,判断未知物可能是哪类物质,然后查阅商品红外光谱谱图或纯物质标准红外光谱谱图,将查出的谱图同未知物谱图比对,即可得出结论。

7.2.1.3 与其他分析手段配合鉴定

将红外光谱分析与质谱分析、紫外光谱分析、核磁共振、扫描电镜及发射光谱分析等方法配合使用,鉴定未知物是什么物质。

7.2.2 目标物认定

7.2.2.1 用标准物对照,在相同的条件下绘制两种物质红外光谱谱图,然后进行比对,如完全吻合,即为相同物质。

7.2.2.2 如没有标准物作对照,可以通过查阅被指认的红外光谱谱图与未知物的谱图进行比对。萨得勒红外光谱谱图有多种商业谱图及标准物质谱图供查阅。

7.2.2.3 如仪器配有红外光谱谱库,采用计算机检索,直接从库中调出被指认物的红外光谱谱图与未知物的谱图比对。

7.2.3 比对检验

在相同条件下绘制检材和比对样品的红外光谱谱图,然后进行比对。

8 结果表述

8.1 对未知物的鉴定,应表述为:检材是某种物质或主要含有某种物质。如不能确切表述为某种物质,应根据红外光谱的官能团信息提出可能是某种物质等分析意见。

8.2 目标物认定应表述为:检材是或不是某种物质。

8.3 比对检验应表述为:检材与某种比对样品是相同物质或属同类物质。