

毛细管 X 光透镜在塑料物证溯源中的应用

孙天希^{1,2} 刘志国^{1,2} 李玉德² 林晓燕² 罗萍² 潘秋丽² 刘鹤贺² 袁灏² 丁训良^{1,2}

(¹中国政法大学证据科学教育部重点实验室, 北京 100088)
(²北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875)

摘要 塑料物证在案件分析中起着重要的作用, 如何高效准确地辨别塑料的种类和来源是物证分析领域备受关注的技术。提出了利用塑料对应的“指纹”X 射线能谱对塑料进行无损溯源分析的方法。为了得到塑料对应的“指纹”X 射线能谱, 研制了平行束毛细管 X 光透镜(PCXRL), 设计了基于 PCXRL 和实验室普通 X 射线光源的 X 射线荧光谱仪, 该谱仪的最小探测极限在 $1\sim 35\text{ ng/cm}^2$ 的范围内, 在 17.4 keV 时, PCXRL 整个束斑的直径为 $3066\text{ }\mu\text{m}$, 整个束斑的放大倍数为 12.7, 在束斑中心有个强度均匀分布的“坪区”, 该“坪区”的直径为 $570\text{ }\mu\text{m}$, 该处的放大倍数为 47.5, 这便于高效准确地对各种尺寸的塑料进行溯源分析。实验证明 PCXRL 在塑料物证鉴别技术中有着潜在的应用价值。

关键词 平行束毛细管 X 光透镜; 塑料物证溯源; “指纹”X 射线能谱; 无损分析

中图分类号 O434.19; TH744.15 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0534001

Application of Capillary X-Ray Lens in the Identification of Plastic Evidence

Sun Tianxi^{1,2} Liu Zhiguo^{1,2} Li Yude² Lin Xiaoyan² Luo Ping²

Pan Qiuli² Liu Hehe² Yuan Hao² Ding Xunliang^{1,2}

(¹Key Laboratory of Evidence Science, Ministry of Education, China University of Political Science and Law, Beijing 100088, China)
(²College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract The identification technology of plastic evidence is very important in forensic sciences. The X-ray energy spectra as a fingerprint of the plastic evidence is proposed to identify non-destructively the plastic evidence. The parallel capillary X-ray lens (PCXRL) is designed, and the X-ray fluorescence spectrometer based on the PCXRL and the laboratory X-ray source is developed to obtain the X-ray energy spectra as the fingerprint of the plastic evidence. The minimum detection limit of this X-ray fluorescence spectrometer is in the range of $1\sim 35\text{ ng/cm}^2$. The diameter and the gain of full beam focused by the PCXRL are $3066\text{ }\mu\text{m}$ and 12.7 at 17.4 keV , respectively. There is a plateau where the distribution of the X-rays is uniform in the center of the focused beam. The diameter and the gain of this plateau is $570\text{ }\mu\text{m}$ and 47.5 at 17.4 keV , respectively. These are helpful to identify efficiently the plastic evidence with various sizes. The PCXRL has potential application in the identification technology for plastic evidence.

Key words parallel capillary X-ray lens; identification of plastic evidence; X-ray energy spectra as a fingerprint; non-destructive analysis

OCIS codes 340.7460; 300.6560; 340.7440

收稿日期: 2010-12-06; 收到修改稿日期: 2011-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(11075017)、证据科学教育部重点实验室(中国政法大学)开放基金(2010KFKT01)、北京市自然科学基金(1092013)、高等学校博士学科点专项科研基金(200800271021)、教育部科学技术研究重点项目基金(108125)和北京市优秀人才培养资助项目(2010C009012000005)资助课题。

作者简介: 孙天希(1969—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事毛细管 X 射线光学器件的设计研发和应用等方面的研究。

E-mail: stxbeijing@163.com

1 引 言

在交通事故、凶杀、盗窃和爆炸等各类刑事案件现场中,经常可以提取到各种塑料检材,及时准确地检验塑料检材,可以为案件侦破提供线索和指明方向,从而缩小侦查范围,为证实犯罪提供科学依据^[1~3]。

在现有的塑料物证溯源技术中^[4~8],在对塑料检材进行检验时,通常首先根据物理特性进行初检,主要是对检材的透明度、颜色、硬度、表面图案和外观形态等进行观察,或者对其比重和熔点等物理参数进行测定,如果检材量大,也可观察在不同试剂中的溶解情况等。在初验的基础上,为了提供更可靠的鉴定结论,根据塑料检材化学成分的不同,采用如下方法进行检验:1)燃烧实验:塑料中合成树脂的主要化学成分是碳、氢和氧等,高温时往往会形成可燃性的挥发物,因此有不同程度的可燃性,所以根据塑料是否燃烧及在燃烧过程中所产生的火焰、烟、气味、灰烬和燃烧速度等可以确定检材种类;2)着色实验:根据试剂与各种塑料作用时产生的不同色泽来确定塑料的种类范围;3)红外光谱法:红外光谱法主要是对塑料中的树脂进行检测,不同树脂所含基团不同,因而在红外区有特征吸收峰,以此认定树脂种类;4)裂解气相色谱法(PGC):由于塑料在一定条件下裂解是遵循一定规律的,不同塑料裂解后的产物具有独自的特征,因此可以利用裂解得到的谱图对塑料检材进行分析鉴别;5)热分析法:该法是在程序控制温度的条件下,测量试样与参比物之间的温差与温度的关系,以此为依据对塑料检材进行鉴别。现有的上述这些方法各有自己的特点,但有些实验操作过于繁琐,有些鉴别精度不够高,所以如何快速、无损和高精度地对塑料检材进行鉴别是塑料物证溯源中倍受关注的问题。

实际上可以利用不同塑料对应的特征 X 射线荧光(XRF)能谱来无损鉴别不同种类的塑料,这是因为,不同的塑料具有不同的化学成分,即具有不同的元素组成,而不同的元素对应着自己的特征 XRF,所以不同的塑料具有自己的特征 X 射线能谱,或者说不同的塑料具有不同的“指纹”X 射线能谱,所以可通过“指纹”X 射线能谱的对比来鉴别塑料的类别,另外,在获得塑料对应的“指纹”X 射线能谱的过程中,不需要对塑料样品进行破坏性地制样,所以该法具有无损性。这种根据“指纹”X 射线能谱进行物质鉴别的技术已经被应用到环境科学中大气颗粒物的鉴别和溯源^[9]。

利用“指纹”X 射线能谱对物质进行鉴别时,如何获得高质量的对应于不同元素的 X 射线能谱是至关重要的。获得 X 射线能谱的技术有^[10,11]:电镜能谱(SEM-EDX)、质子诱导 X 射线荧光(PIXE)和同步辐射 XRF 技术,第一种方法的检测限较高,不便于获得低含量元素的特征 X 射线能谱,第二和第三两种方法的检测限低于第一种方法,可以检测到 1×10^{-6} 量级的微量元素,但第二和第三两种方法的设备庞大,运行费昂贵^[12~16]。为了克服上述三种获得 X 射线能谱技术的弊端,设计了平行束毛细管 X 光透镜(PCXRL),建立了基于 PCXRL 和实验室普通 X 射线光源的 XRF 谱仪,该 XRF 谱仪的检测限要优于 SEM-EDX,虽然该谱仪的检测限不如 PIXE 和同步辐射 XRF,但该 XRF 谱仪可以是便携的,并且由于 PCXRL 是由多毛细管构成的光学器件,它具有较高的放大倍数、较大的束斑面积以及在束斑中心有个强度均匀分布的“坪区”等特点,所以该谱仪除了能够分析大样品外,对微小样品具有很强的分析能力。

本文研究了 PCXRL 在塑料物证中的应用特点,为进一步开展基于 PCXRL 的塑料物证分析技术奠定了基础。

2 实 验

2.1 实验仪器

图 1 是基于 PCXRL 和转靶 X 射线光源的 XRF 谱仪的示意图。光源是日本理学 12 kW 转靶 X 射线源,所用 Mo 靶光源的斑点为 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 。探测器是德国产的 XFlash Detector 2001,该探测器在 5.9 keV 的能量分辨率为 140 eV。PCXRL 在 17.4 keV 的束斑直径为 $3066 \mu\text{m}$ (图 2 中扫描曲线的半峰全宽),该直径是采用宽为 $50 \mu\text{m}$ 的狭缝扫描,相应的扫描曲线如图 2 所示,PCXRL 束斑中放置样品处的功率密度增益(即放大倍数)为 12.7,另外在束斑中心有个强度

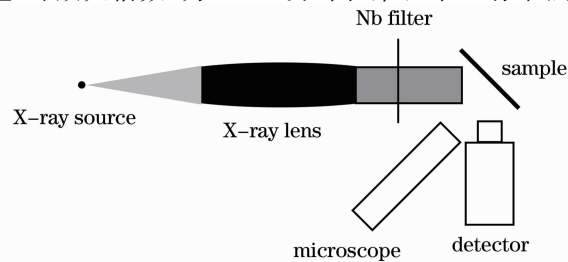


图 1 XRF 谱仪示意图

Fig. 1 Scheme of XRF spectrometer

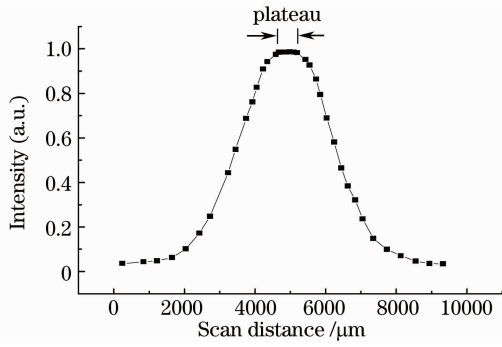


图 2 对应于利用狭缝扫描法测量 PCXRL 会聚光束束斑直径的扫描曲线

Fig. 2 Curve corresponding to slit scanning method for measuring the diameter of the beam focused by the PCXRL

均匀分布的“坪区”，该“坪区”的直径为 570 μm，该处的放大倍数为 47.5。测量 PCXRL 放大倍数的方法如下，分别测量来自小孔和透镜的 X 射线强度，然后根据反平方定律即可得到 PCXRL 的放大倍数为

$$G = \frac{I_{\text{lens}} S_{\text{pinhole}} L_2^2}{S_{\text{focus}} I_{\text{pinhole}} L_1^2}, \quad (1)$$

式中 I_{lens} 是通过透镜会聚的 X 射线强度， S_{focus} 是透镜束斑中放置样品处的束斑面积， S_{pinhole} 是小孔的面积， I_{pinhole} 是通过小孔的 X 射线强度， L_1 是光源到放置样品处的距离， L_2 是光源到小孔的距离。

在 PCXRL 和样品之间放置了 Nb 吸收片，通过 Nb 吸收片过滤后的激发光束是接近于 Mo-K α 特征线的准单色光，利用该准单色光照射样品可以提高该谱仪的信噪比。样品放置在距离 PCXRL 出口 4 cm 的位置。PCXRL 的其它参量如表 1 所列，其中最后一行是约数。

表 1 PCXRL 的性能参量

Table 1 Parameters of the PCXRL

Parameter	Value
Length /mm	72.1
Input diameter /mm	3.9
Output diameter /mm	5.4
Input focal distance* /mm	70.3
Number of the capillary	290000

* Input focal distance was the distance from the X-ray source to the entrance of the PCXRL.

2.2 谱仪的最小探测极限

采用薄膜标准样品 (Micromatter, Seattle, WA, USA) 测量了该谱仪对微小样品不同元素的最小探测极限，如表 2 所列。最小探测极限 m_{MDL} 由下式计算得到，

$$m_{\text{MDL}} = 3m_i N_{i,B}^{1/2} / N_{i,N}, \quad (2)$$

式中 m_i 是 PCXRL 束斑坪区内元素 i 的质量， $N_{i,B}$ 和 $N_{i,N}$ 分别是元素 i 特征线峰对应的本底计数和纯峰计数。

表 2 XRF 谱仪的最小探测极限 (30 kV, 30 mA)

Table 2 The minimum detection limit (MDL) of the XRF spectrometer (30 kV, 30 mA)

Element	Content / ng	Net peak / counts	Background / counts	MDL / pg
Si	61.9	12558	2833	788
P	38.5	11543	2702	520
S	32.3	12780	2844	405
Cl	56.6	21456	1396	295
K	62.2	27732	1493	260
Ca	72.6	39973	1731	226
Ti	116.0	49658	744	191
Cr	114.5	49982	816	196
Fe	124.9	48395	858	226
Ni	111.7	43751	782	214
Cu	98.4	34136	851	252
Zn	47.4	35108	1995	181
Ga	86.7	36726	1484	272
As	76.5	31873	2054	326
Se	121.4	49632	1435	278
Br	46.1	24290	1768	239
Pb	129.0	45782	1860	364

2.3 谱仪在获得塑料对应的“指纹”X 射线能谱中的应用

为了研究该谱仪在获得塑料对应的“指纹”X 射线能谱中的应用，选取了几种常见塑料：某种汽车用塑料、某种摩托车用塑料、某种衣服塑料扣子、某种塑料发卡和某种塑料袋等五种不同塑料，测量了其对应的 X 射线能谱，如图 3~7 所示，由此可知，在不同的塑料中有的含有不同的元素，有的虽然都含有某种元素，但该元素在不同塑料中的相对含量也不相同，所以，不同塑料对应着不同的 X 射线能谱，即“指纹”X 射线能谱，可以利用塑料对应的“指纹”X 射线能谱对塑料进行溯源分析。利用该“指纹”X 射线能谱鉴别技术进行塑料物证溯源的基本思路是：测量不同塑料对应的“指纹”X 射线能谱，建立塑料“指纹”X 射线能谱数据库，编制管理数据库的软件，然后对实测的塑料物证的 X 射线能谱进行“指纹”鉴别。不同塑料的“指纹”数据库正在建设中。

采用“指纹”X 射线能谱法，不需要对样品进行绝对定量分析，从而大大降低由于采用绝对定量分析而带来的误差，这是因为，众所周知，在利用 XRF

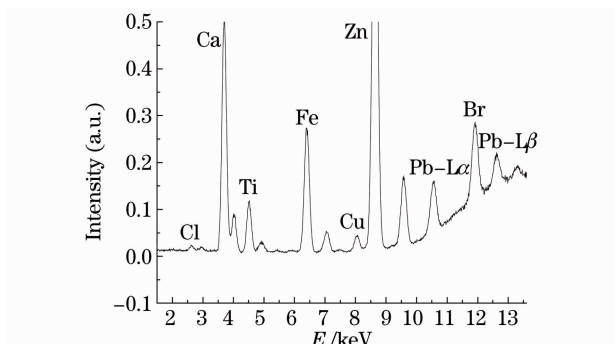


图 3 某种用于摩托车的塑料对应的 X 射线能谱
Fig. 3 X-ray energy spectrum of a kind of plastic used in motorcycle

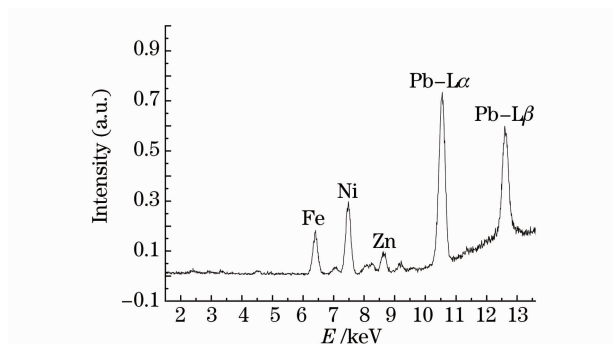


图 6 某种用于发卡的塑料对应的 X 射线能谱
Fig. 6 X-ray energy spectrum of a kind of plastic used in hairpin

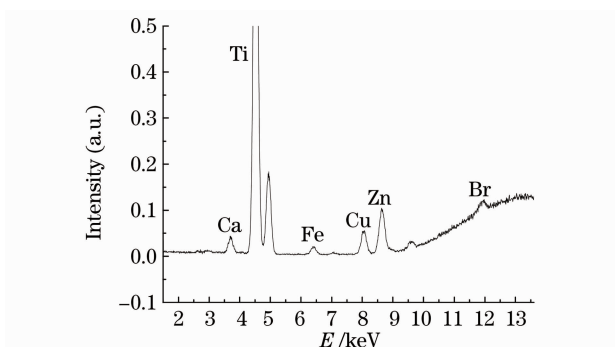


图 4 某种塑料袋对应的 X 射线能谱
Fig. 4 X-ray energy spectrum of a kind of plastic bag

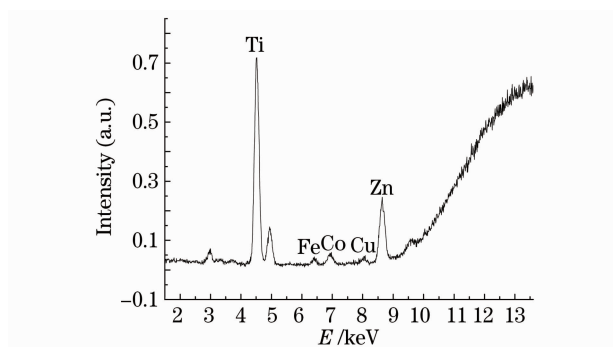


图 7 某种用于扣子的塑料对应的 X 射线能谱
Fig. 7 X-ray energy spectrum of a kind of plastic used in button

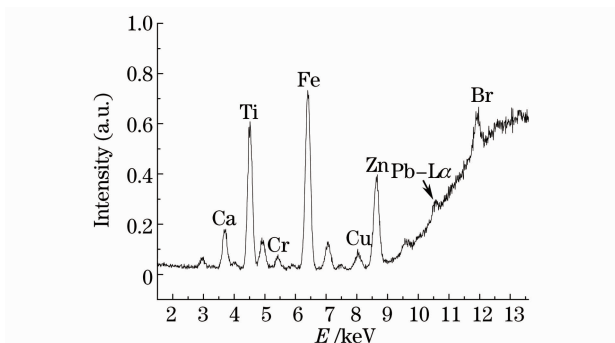


图 5 某种用于汽车的塑料对应的 X 射线能谱
Fig. 5 X-ray energy spectrum of a kind of plastic used in car

分析技术进行物质鉴别时,如果采用绝对定量 XRF 分析技术,则会带来很多误差,这是因为根据数据处理方法的不同,绝对定量 XRF 分析技术可分为两类:基本参数法和校正曲线法。基本参数法对标样的依赖度低,但该法不便于用于物质鉴别,因为该法本身的准确度很低,而校正曲线法对标样的依赖程度很高,所以难于准备适合各种塑料的标样;如果根据分析样品类型的不同,绝对定量 XRF 分析技术可分为两类:无限厚试样法和薄样法,即绝对定量 XRF 分析技术对体积不同的样品具有不同的分析方法,

在塑料物证塑料检材中有的大样品(无限厚试样),有的是微小样品(薄样),所以这些塑料物证的特殊性给绝对定量 XRF 分析技术带来了许多不便。总之,如果采用绝对定量 XRF 分析技术分析塑料物证,其准确度会受到诸多因素的影响。而“指纹”X 射线能谱鉴别技术避开了绝对定量分析,会大大提高鉴别精度和速度。

由于 PCXRL 具有较大的束斑面积,这便于分析较大的样品,另外,如前所述在 PCXRL 的束斑中心有一个直径和放大倍数分别为 $570 \mu\text{m}$ 和 47.5 的“坪区”,这便于分析微小塑料样品,这是因为,如果采用强度分布不均匀的束斑(如高斯分布)对尺寸小于分析束斑的样品进行分析时,因为样品中的元素分布一般是不均匀的,所以,样品对应的 X 射线能谱会随着样品在分析束斑中位置的变化而变化,而采用上述“坪区”分析尺寸小于该“坪区”直径的塑料样品时,样品对应的“指纹”X 射线能谱不会因为塑料样品在“坪区”中位置的变化而改变,例如利用上述“坪区”对直径为 $130 \mu\text{m}$ 的自行车把用塑料进行 X 射线能谱测试,对应该同一塑料在“坪区”中四个不同位置的 X 射线能谱如图 8 所示,测量四个谱

时,塑料中心在四个不同位置时相互之间的距离约为 $70\ \mu\text{m}$ 。综上所述,PCXRL 适合于无损分析各种尺寸的塑料检材。

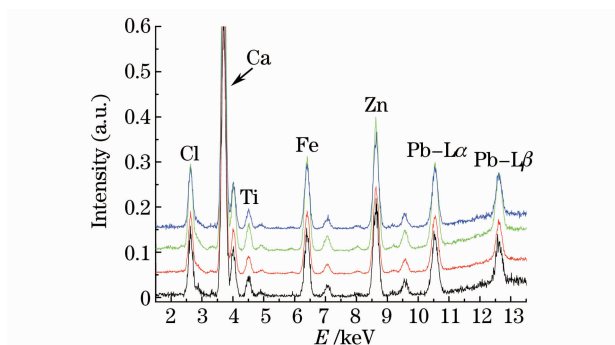


图 8 某种自行车把用塑料在 PCXRL“坪区”不同位置时对应的 X 射线能谱

Fig. 8 X-ray energy spectra of a kind of plastic used for handle of bicycle corresponding to different positions of the plastic in the plateau of the PCXRL

3 结 论

利用基于 PCXRL 和实验室普通 X 射线光源的 XRF 谱仪可以无损地得到塑料对应的“指纹”X 射线能谱,另外,由于 PCXRL 的制作过程简单,所以与同步辐射 XRF 装置以及 PIXE 装置相比,该基于 PCXRL 的谱仪便于推广,并且可以设计成便携式的分析仪器。利用塑料对应的“指纹”X 射线能谱对塑料进行溯源分析是一种潜在的准确度较高的方法。

参 考 文 献

- Emanuela Turillazzi, Fabrizio Monaci, Margherita Neri *et al.*. Collection of trace evidence of explosive residues from the skin in a death due to a disguised letter bomb. The synergy between confocal laser scanning microscope and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analyses [J]. *Forensic Science International*, 2010, **197**(1-3): e7~e12
- Jiang Hong. Analysis and application of minim of plastic on the criminal spot[J]. *Journal of Chinese People's Public Security University*, 2005, **3**(3): 37~39
姜 红. 刑事案件现场上微量塑料的检验及应用[J]. *中国人民公安大学学报*, 2005, **3**(3): 37~39
- Valerio Causin, Carla Marega, Pietro Carresi *et al.*. A quantitative differentiation method for plastic bags by infrared spectroscopy, thickness measurement and differential scanning calorimetry for tracing the source of illegal drugs[J]. *Forensic Science International*, 2006, **164**(2-3): 148~154
- Janina Zieba-Palus, Rafał Borusiewicz, Marcin Kunicki. PRAXIS—combined μ -Raman and μ -XRF spectrometers in the examination of forensic samples [J]. *Forensic Science International*, 2008, **175**(1): 1~10
- Li Shuyan, Jiang Hong, Hou Xiaoping *et al.*. Identification of plastic evidence of forensic sciences[J]. *Shanghai Plastics*, 2005, **131**(3): 27~30
李树研, 姜 红, 侯小平等. 法庭科学中塑料物证的检验方法[J]. *上海塑料*, 2005, **131**(3): 27~30
- Ding Junkai, Song Ming, Huang Li. Hydrogenation analysis pyrolysis: a new technology of microstructural analysis for olefine plastic evidence[J]. *Forensic Science and Technology*, 2006, **2**: 15~17
丁军凯, 宋 鸣, 黄 丽. 氢化分析裂解技术: 一种对烯烃类塑料物证微细结构分析的新技术[J]. *刑事技术*, 2006, **2**: 15~17
- Erica Taylor, James F. Carter, Jenny C. Hill *et al.*. Stable isotope ratio mass spectrometry and physical comparison for the forensic examination of grip-seal plastic bags[J]. *Forensic Science International*, 2008, **177**(2~3): 214~220
- V. Causin, C. Marega, P. Carresi *et al.*. A quantitative differentiation method for plastic bags by wide angle X-ray diffraction for tracing the source of illegal drugs[J]. *Forensic Science International*, 2007, **168**(1): 37~41
- X. Li, W. Yue, A. Iida *et al.*. A study of the origin of individual PM2.5 particles in Shanghai air with synchrotron X-ray fluorescence microprobe[J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2007, **260**: 336~342
- Anna Worobiec, Imre Szaloki, Janos Osan *et al.*. Characterisation of Amazon Basin aerosols at the individual particle level by X-ray microanalytical techniques [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(39): 9217~9230
- Nicolas Bukowiecki, Peter Lienemann, Christoph N. Zwicky *et al.*. X-ray fluorescence spectrometry for high throughput analysis of atmospheric aerosol samples: The benefits of synchrotron X-rays[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2008, **63**(9): 929~938
- Zhou Hongjun, Zhong Pengfei, Huo Tonglin *et al.*. Cleaning of carbon contamination on Si wafer with activated oxygen by synchrotron radiation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 907~910
周洪军, 钟鹏飞, 霍同林等. 同步辐射活化氧清洗碳污染的研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 907~910
- Li Yigui, Shan Shanjin. Fabrication of high aspect ratio sub-micron gratings on PMMA plate based on synchrony radiation lithography[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1451~1454
李以贵, 杉山进. 用同步辐射光刻直接在有机玻璃板上制备高深宽比亚微米光栅[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1451~1454
- Cui Mingqi, Zhao Yidong, Zheng Lei *et al.*. Construction and applications of soft X-Ray experimental platform on synchrotron radiation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(9): 2271~2277
崔明启, 赵屹东, 郑 雷等. 同步辐射软 X 射线光学实验平台的建立及其应用[J]. *中国激光*, 2010, **37**(9): 2271~2277
- Meng Xianzhu, Ren Zhongmin, Wang Minghong. Analysis of high brightness laser synchrotron source based on super cavity technique[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2300~2304
孟现柱, 任忠民, 王明红. 基于超腔技术的高亮度激光同步辐射分析[J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2300~2304
- Teng Yuepeng, Sun Tianxi, Liu Zhiguo *et al.*. Application of slightly focusing X-ray lens in source apportionment of Aerosol Particles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1527~1530
滕玥鹏, 孙天希, 刘志国等. X 射线微会聚透镜在大气颗粒物源解析中的应用[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1527~1530