

扫描电子显微镜-X射线能谱仪 在司法鉴定中的应用研究

莫祥银¹, 王克宇¹, 俞琛捷¹, 景颖杰¹, 康彩荣²

(1. 南京师范大学分析测试中心 & 江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210097)

(2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 通过具体案例, 开展了扫描电子显微镜 (SEM) 配合 X-射线能量色散谱仪 (EDS) 在司法案件物证分析鉴定方面的应用研究, 尤其是提出了当以纤维所含无机元素成分的定性、定量分析作为鉴定依据时所应注意的相关问题, 为司法部门公正办案提供了必要的科学依据。

[关键词] SEM, EDS, 物证, 司法鉴定, 同一性

[中图分类号] DF 794.3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)03-0051-05

Application of Scanning Electron Microscope and X-ray Energy Dispersy Spectrum on Judicial Evidence

Mo Xiangyin¹, Wang Keyu¹, Yu Chenjie¹, Jing Yingjie¹, Kang Cairong²

(1. Analysis and Testing Center and Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract By means of some specific cases, the application of SEM/EDS in detemining judicial evidence was studied. Especially, when the analysis of quantitative and qualitative analysis of the compositions of fibre evidence were considered as the detemining basis, several considerable questions were suggested, which provided the necessary scientific basis for the adm inistration of justice handing cases.

Key words SEM, EDS, judicial evidence, law identify, identity

扫描电镜 (SEM) 是用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像。试样为块状或粉末颗粒, 成像信号可以是二次电子、背散射电子或吸收电子。其中二次电子是最主要的成像信号。由电子枪发射的能量为 0.5~30 KeV 的电子, 以其交叉斑作为电子源, 经二级聚光镜及物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束, 在扫描线圈驱动下, 于试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用, 产生二次电子发射 (以及其它物理信号), 二次电子发射量随试样表面形貌而变化。二次电子信号被探测器收集转换成电信号, 经视频放大后输入到显像管栅极, 调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度, 得到反映试样表面形貌的二次电子像。普通电镜扫描的放大倍数为几倍至几十万倍, 分辨率为 3~10 nm。扫描电镜的荧光屏上出现的亮暗程度不同, 反映物证样品表面形貌的电子像有立体感, 例如分析油漆物证时, 能观察到油漆碎片的层次、厚度、纹理、体质颜料的粒度状况和漆片断裂状态, 并可进一步观察油漆表面的龟裂情况, 判断油漆老化状态, 甚至判断油漆碎片是自然老化脱落, 还是被刮擦形成的。

SEM/EDS 是现代各种材料微区分析的重要工具^[1~4], 被广泛应用于各学科生产、科研中, 但在司法物证鉴定方面, 其应用刚开始, 特别是对分离物的同一性鉴定很少报道。在司法物证鉴定实践中, 对分离物的同一性鉴定, 一般采用化学分析方法 (如各种光谱、色谱仪), 通过分析其成分组成来确定各分离物是否同一, 这种方法可以确定大多数分离物。但用化学方法鉴定分离物的同一性也有其不足, 一是慢, 特别是对一

收稿日期: 2008-10-27

基金项目: 江苏省自然科学基金 (2007191SB90098)、南京师范大学教育部留学回国人员科研启动基金 (2006191XIH0132)、德意志学术交流基金 (DAAD Section 423-China/Mongolia) 资助项目。

通讯联系人: 莫祥银, 博士后, 教授, 研究方向: 应用化学, E-mail: moxiangyin@njnu.edu.cn

些未知样品的分析;二是对一些成分相对比较简单而且又常见的分离物,即使能够分析出其准确的成分,也无法明确给出其正确的结论.实践中比较典型的例子如入室盗窃案中,被撬门窗的金属物同可疑作案工具上的金属残留物的同一性鉴定,由于普通金属材料的化学成分比较简单,一般都是钢(铁)材、铜材和铝材,它们被广泛地应用于各种生产和生活用品中,即使检验出的化学成分一致,也不能得出同一性的结论.根据多年来所做的大量鉴定实践,研究者们找到了一种鉴定金属分离物简便、快速、准确的方法,即先用 EDS 对金属分离物的成分作定性和定量分析,对成分不一致的分离物可直接给出结论;对成分组成一致且比较特殊的也可直接给出结论;对成分组成一致但比较简单常见的,再通过比较其显微组织是否一致来确定^[5-8].

2006 年 9 月 15 日,姜堰市人民法院送来上海金箭工具有限公司常州分公司诉无锡市康协贸易商行等三被告损害赔偿纠纷案件相关材料,要求对破碎砂轮,完整砂轮进行材质比较,确认两者是否相同. 2006 年 11 月 22 日,安徽合肥市瑶海区人民法院送来康元元诉马钢钢铁有限责任公司人身损害赔偿一案,要求对紫红色嵌黑色条短袖 T 恤及紫红色织物碎片进行检验,确认织物碎片与衣服的关系及碎片形成的原因. 本工作针对上述实际案例结合使用 X-射线衍射仪(XRD)深入开展了扫描电镜-X 射线能谱仪在司法鉴定中的应用研究,进一步拓宽了其服务领域,深入了其服务内容,大大提高了司法机关的办案质量和效率.

1 实验部分

1.1 仪器和试样

仪器:高分辨率扫描电子显微镜(JSM-5610LV,日本电子公司)/X-射线能谱仪(NORAN-VANTAGE IV,美国 NORAN 公司),阳极转靶 X-射线衍射仪(D/max 2500VL/PC,日本理学公司).

试样:破碎砂轮和完整砂轮,红色嵌黑色条短袖 T 恤和紫红色织物碎片.

1.2 实验步骤

在完整砂轮边缘上敲取 3×3 cm 小块作为样本,从破碎砂轮上敲取约同样大小的材料作为检材;用 D/max-2500/pc 型转靶 X-射线衍射仪和扫描电镜 能谱仪对样本和检材在同样条件下经过数次检测 and 对比.

在衣物上剪取一块布样(样本)和织物碎片(检材),通过 JSM-5610LV 扫描电镜在相同倍率下进行分别观察、拍摄,进行比较.同时,利用 Noran-Vantage IV 型 X-射线能谱仪,在加速电压为 30 KV 下,分别对衣服碎片、衣物受损部位任意位置进行成分分析.此外,利用 JSM-5610LV 扫描电子显微镜,在相同倍率下对衣物受损部位及织物碎片拍摄,并用 Noran-Vantage IV 型 X-射线能谱仪对纤维上附着的异物颗粒进行成分分析和比较.

2 研究结果与讨论

2.1 破碎砂轮物证分析案例

(1)用 D/max-2500/pc 型转靶 X-射线衍射仪对样本和检材在同样条件下经过数次检测、对比,结果见图 1. 检材与样本的 XRD 衍射图谱相同,说明 2 个砂轮基材所含主成分(晶体)和杂质成分相同.

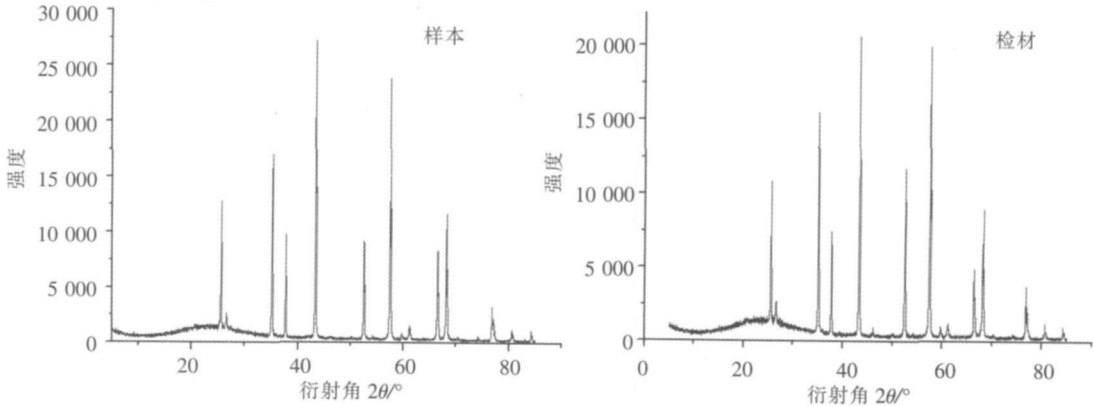


图 1 砂轮样本和检材的 XRD 图谱比较
Fig.1 XRD mapping comparison of grinding wheel raw and testing samples

(2)用 X-射线能谱仪对样本和检材在同样条件下经过数次检测、比对, 结果见图 2 由图可以看出, 样本和检材中均主要含有 O、Na、Al、Si、K、Ba 等元素, 二者一致. 这也进一步验证了 XRD 所证明的样本和检材在组成成分上的一致性.

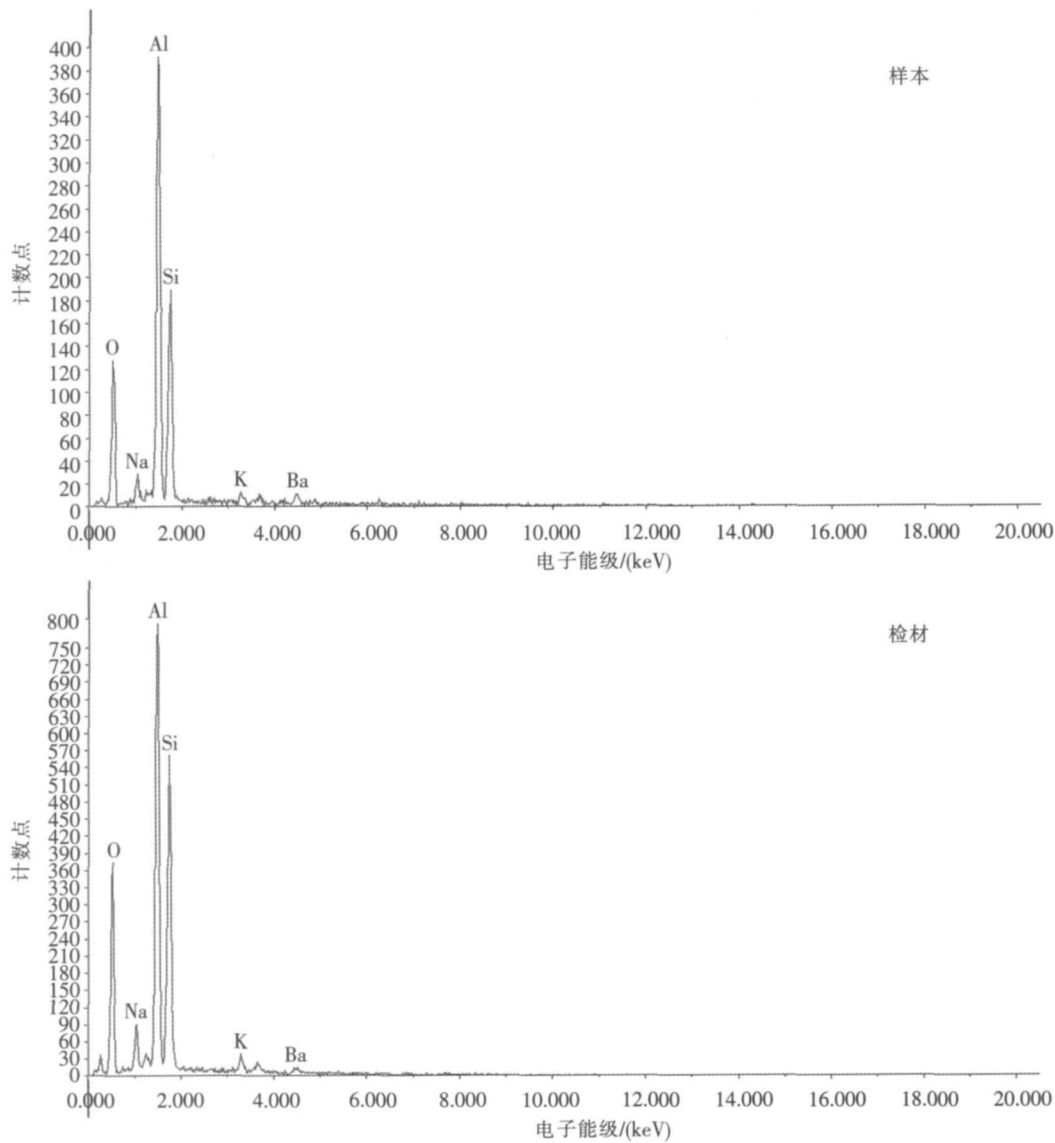


图 2 砂轮样本和检材的成分分析图谱比较

Fig.2 Composition analysis mapping comparison of grinding wheel raw and testing samples

上述分析说明 2 个砂轮基材主成分相同, 元素成分一致, 所含杂质成分也相同. 因此, 可以确定破碎砂轮和完整砂轮的构成材质相同.

2.2 衣服纤维物证分析案例

经检验, 衣服为紫红色嵌黑色条短袖 T 恤, 表面有较多的黑色污渍, 正面从中间被剪开, 在后背部位有几处破损, 最大面积处约为 10 cm × 5 cm, 破损边缘毛糙不规则, 断缘处纤维皱缩板结弹性受损, 破损处周边织物表面明显皱缩呈现不平整状态. 织物碎片为紫红色, 最大块约 1.5 cm², 破损边缘不规则, 纤维面明显皱缩板结弹性受损.

(1)在衣物上剪取一块布样和织物碎片进行比较, 通过 JSM - 5610LV 扫描电镜在相同倍率下进行分别观察、拍摄, 结果如图 3 图 4 由图可以看出, 样本和检材虽然有拉伸变形, 但二者编制工艺相同.

进一步的放大扫描电镜结果见图 5 和图 6 观察结果显示, 衣物及织物碎片纤维均较光滑无磷, 粗细均匀, 符合化学类编制纤维特征, 测定二者纤维每股直径均为 240 μm, 每单根纤维直径测定平均值均为 15 μm, 二者一致.

(2)利用 Noran-Vantage IV 型 X-射线能谱仪, 在加速电压为 30 KV 下, 分别对衣服碎片、衣物受损部

位任意位置进行成分分析. 结果表明: 两者均含相同量的 C、O、Fe、Na、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ba 成分, 二者一致.

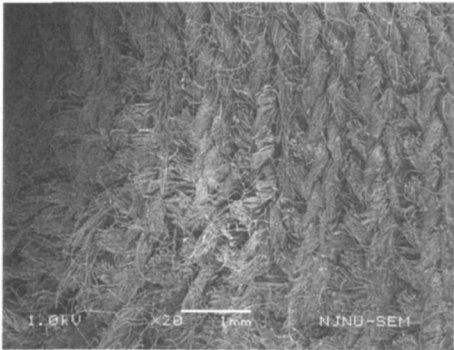


图 3 衣服碎片中较完整部位
Fig.3 The intact part of clothes debris

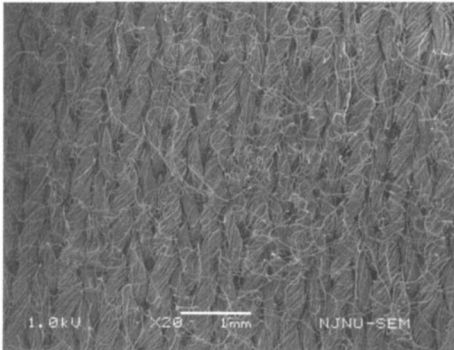


图 4 受损上衣的完好部位
Fig.4 The complete part of damaged clothes

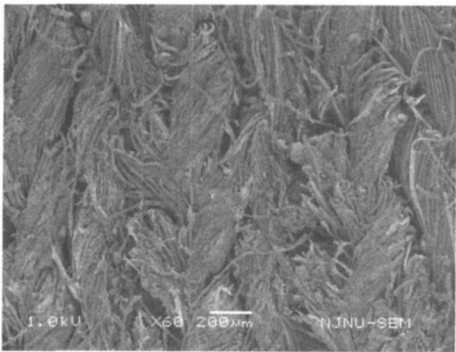


图 5 衣服碎片中较完整部位
Fig.5 The intact part of clothes debris

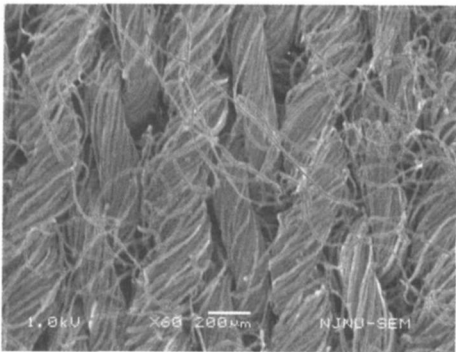


图 6 受损上衣的完好部位
Fig.6 The complete part of damaged clothes

(3)利用 JSM - 5610LV 扫描电子显微镜, 在相同倍率下对衣物受损部位及织物碎片拍摄, 结果见图 7 和图 8 由图可以观测到纤维上附着的油污颗粒, 根据图 9和图 10图谱可以确定, 二者成分相同.

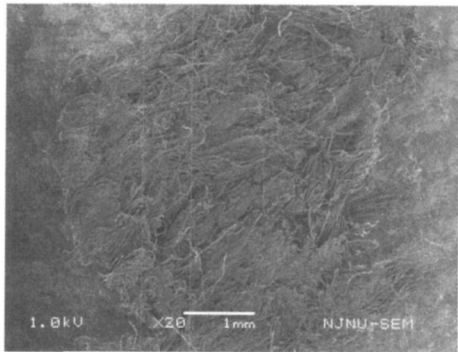


图 7 衣服碎片中较完整部位
Fig.7 The intact part of clothes debris

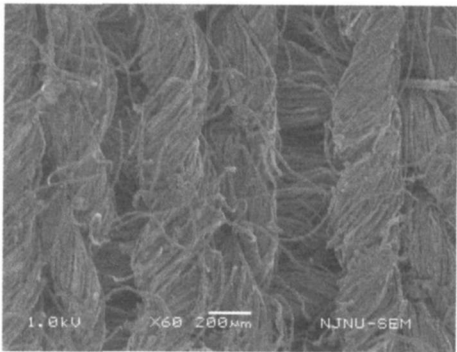


图 8 受损上衣的受损部位
Fig.8 The damaged part of damaged clothes

从 SEM /EDS检验结果显示, 衣物与织物碎片颜色、新旧程度相同, 织造工艺、原料形态相同, 物质组成成分及附件物成分相同, 破碎边缘方式相同. 衣物是由化学纤维织造而成, 物质结实不易拉断, 对该种纤维的人力拉拽通常不会导致织物表面皱缩板结丧失弹性. 根据衣物与织物破碎状态, 可以确认两者破坏方式相同, 所有的碎片由相同的机械力作用形成, 结合衣物破损板结及碎片形态, 符合摩擦破坏形态. 综上所述, 衣物与织物碎片为同一整体, 衣物破损排除人力拉拽形成, 与摩擦损坏方式相符合.

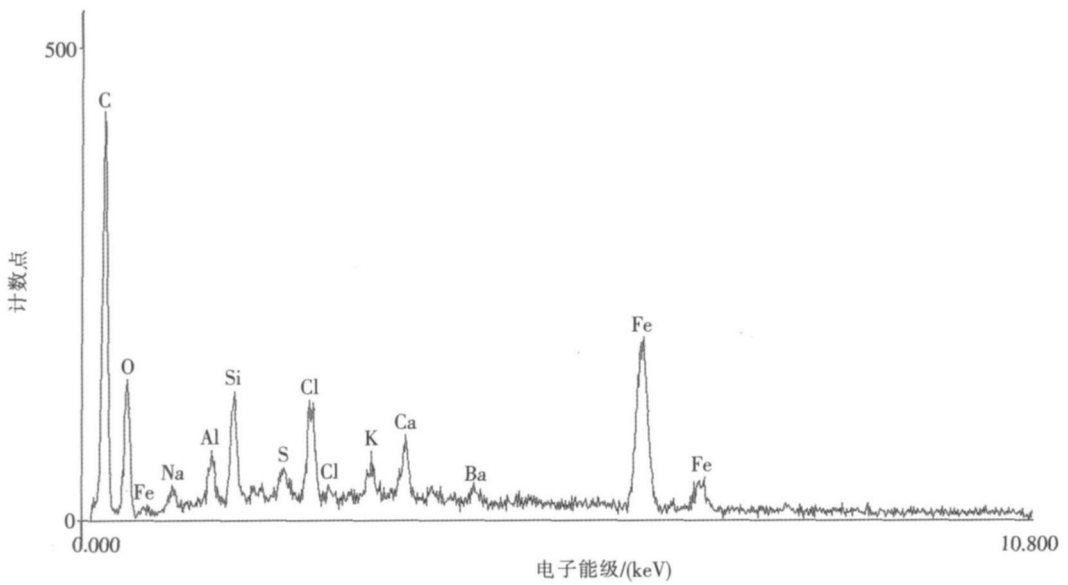


图 9 衣服碎片中较完整部位的所含成分
Fig.9 The composition of the intact part of clothes debris

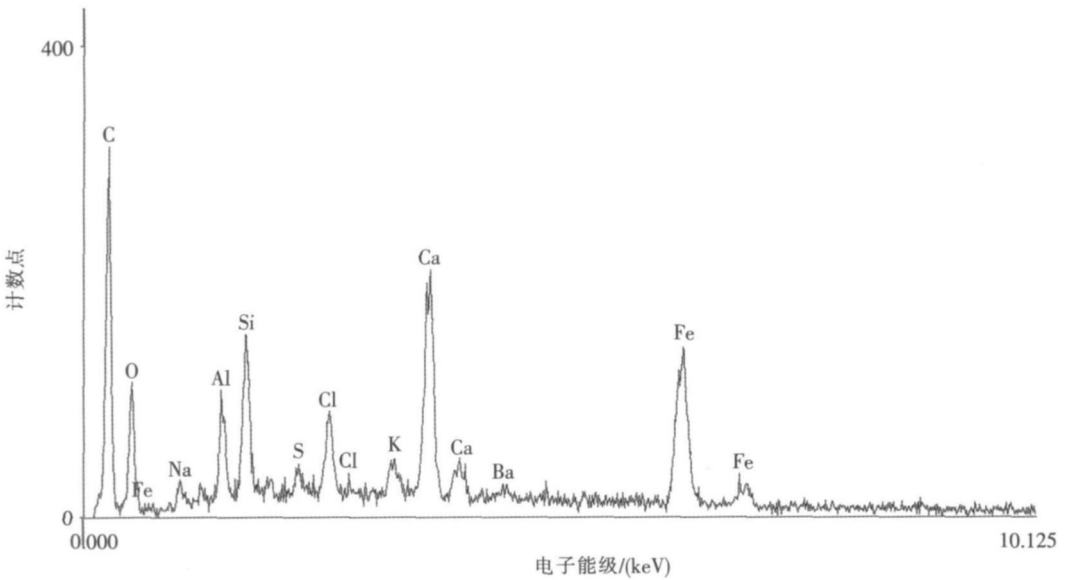


图 10 受损上衣的受损部位的所含成分
Fig.10 The composition of the damaged part of damaged clothes

3 结论

一般地, 对物质鉴定时利用 SEM 结合 EDS, 可以对其做客观公正的比对, 这也是现代司法鉴定手段中最有效的方法之一. 在学习和工作中, 一定要针对具体问题找出切实可行的分析方法.

在案件物证的分析鉴定工作中, 较常遇到的就是纤维物证的比对. 纤维的微观形态、纤维无机元素成分的定性以及定量分析可作为 SEM /EDS 进行微量物证分析鉴定时的检测指标.

利用 SEM /EDS 分析鉴定物证时所得出的结论, 是司法鉴定断案的必要条件而不是充分条件, 我们的分析工作也仅局限于纤维成分中的无机成分. 只有结合其它物证, 法庭才可下结论.

(下转第 60 页)

1 086 cm^{-1} 的特征峰, 借此, 可用拉曼光谱来区分印泥、印油与打印油. 此外, 不同品牌印泥、印油和打印油的拉曼光谱都有各自的特征峰, 利用这些特征峰可以准确地辨别出印泥、印油的品种或判断印章是否为伪造. 共焦显微拉曼光谱技术的最大特点是可以测定微量样品, 且不破坏样品. 该技术非常适合无损检测那些可作为法庭依据的物证样品, 为司法鉴定中如何甄别文书中伪造印章, 提供了一种快速、便捷、准确、无损检测的好方法.

[参考文献]

[1] 宋庆芳. 紫外 - 可见及荧光光谱法鉴别印泥 [J]. 广东公安科技, 2005, 81(4): 5-6
[2] 张振宇. 荧光光谱法鉴别原子印油 [J]. 中国刑警学院学报, 1998(2): 37-38
[3] 宋庆芳. 同步扫描荧光光谱法鉴别原子印油 [J]. 刑事技术, 1992 (2): 34-35
[4] 姚丽娟, 黄树先. 红外及红外导数光谱法鉴别原子印章油 [J]. 广东公安科技, 1997(3): 30-35
[5] 王淳浩, 王彦吉, 张振宇, 等. 高效液相色谱法鉴别红色原子印油的种类主要成分的确认 [J]. 中国人民公安大学学报, 2006, 12(1): 6-9
[6] 林海波, 徐晓轩, 王斌, 等. 共焦显微拉曼光谱深度剖析法在笔迹鉴定中的作用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 51-53
[7] 所桂萍. 话说印泥 [J]. 档案管理, 2000(6): 44

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 55 页)

[参考文献]

[1] 李琼瑶. 司法物证鉴定技术 [M]. 北京: 中国民主法制出版社, 2005
[2] 高仪祥, 曾宪春. 扫描电镜及能谱仪在合成纤维研究中的应用 [J]. 合成技术及应用, 2002, 17(1): 36-38
[3] 曾宪春, 孟家明. 合成纤维的扫描电子显微镜观察 [J]. 合成技术及应用, 1997, 13(1): 49-53
[4] 雷平. 扫描电子显微镜及 X-射线能谱仪在物证鉴定中的应用 [J]. 理化检验——物理分册, 2000, 36(11): 505-507
[5] 许宏飞, 史利军, 徐振鹏, 等. SEM /EDS在案件微量物证鉴定方面的应用 [J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(2): 60-65
[6] 吴洪湃, 陈鲁军, 郝愆媛, 等. 扫描电镜 /能谱仪在刑事案件中应用的研究 [J], 山东公安专科学校学报, 2000, 50(2): 64-67
[7] 周莉华. 微量纤维物证的检验 [J]. 政法论坛, 1995(5): 36-38
[8] 张绍雨. 关于微量物证若干问题的探讨 [J]. 福建公安高等专科学校学报, 2001, 15(1): 57-62

[责任编辑: 顾晓天]