

法庭化学

张正奇 编著

湖南大学出版社

F
O
R
E
N
S
I
C

C
H
E
M

I
S
T
R
Y



法 庭 化 学

FORENSIC CHEMISTRY



湖 南 大 学 出 版 社

1997 年 · 长 沙

内 容 提 要

法庭化学是提取法庭科学工作中的化学信息,研究并解决法庭工作中的化学问题,为司法工作提供化学信息和证据的科学。它是介于法学与化学之间的一门边缘学科,本书在介绍波谱技术、色谱技术、电化学分析技术、化学传感器及DNA指纹分析技术等基本理论与原理的基础上,阐述同一认定、种属认定、毒物分析、爆炸检验、油脂及涂料分析等方面的新方法和新发展,研究新的侦破设备和技术,探讨防止犯罪的新技术,对基本原理的阐述由浅入深,检验方法描述力求详尽。

本书读者对象是广大的政法工作者,也可作为大专院校有关专业的教材和参考书,还可供从事环境保护、卫生防疫、药物检验、商品检验、材料分析等工作的同志参考。

法 庭 化 学

Fating Huaxue

张正奇 编著

☐责任编辑 俞 涛

☐装帧设计 三人行

☐出版发行 湖南大学出版社

社址 长沙市岳麓山 邮编 410082

电话 0731—8821315 0731—8821691

☐排版印装 湖南省新华印刷二厂

☐开本 850×1168 32开 ☐印张 11 ☐字数 266千

☐版次 1997年10月第1版 ☐1997年10月第1次印刷

☐印数 1—3 000册

☐书号 ISBN7—81053—098—4/O6·5

☐定价 15.00元

(湖南大学版图书凡属印装差错,请向承印厂调换)

前 言

法庭化学是法庭科学的重要内容。美国化学文摘(CA)出版了200多种CA选择(CA Selects)系列丛刊,法庭化学列在其中。1995年下半年,CA编辑部又出版《CA Selects plus》,有14种《CA Selects》进入《CA Selects plus》,1996年,《CA Selects plus》增加到27种。法庭化学是其中之一。足见法庭化学的重要性。

法学与化学有不解之缘。18世纪末,化学科学体系刚一确立,便在毒物分析中得到应用,化学成为政法部门最早利用的科学。随着现代化学技术的发展,特别是痕量分析技术、活体分析技术及生化分析技术等新的检测技术不断涌现,为公安司法部门提供了新的侦破方法与设备,使侦破技术日益提高,办案速度加快。至今,法庭科学已实现了在分子水平上的同一认定、种属认定和亲缘鉴定,以化学为基础的侦破技术与设备以及防止犯罪的设备也正在迅速发展。为了使法庭科学工作者更好地了解化学,更多地掌握化学知识,提高开发研究新的侦破技术和防止犯罪设备的能力,特向法庭科学工作者奉献此书。由于这本书是我国第一部系统研究法庭化学的专著,因此书中难免存在不妥之处,敬请读者谅解和指正。

本书第四章(毒物分析)由黎艳飞和张洪两位在籍研究生协助编写,他们付出了许多精力和时间。我的夫人李协英女士及黎艳飞同学为本书手稿输字排版,湖南省高级人民法院有关同志为本书提供参考资料,使本书得以顺利完成。本书承蒙姚守拙教授审阅,并提出了许多宝贵意见。在此一并表示衷心的感谢。

张 正 奇

1996年11月于岳麓山

目 次

1 绪论

1.1 法庭化学概述	(1)
1.2 法庭化学发展简史	(3)
1.3 各章内容简介	(5)
参考文献	(7)

2 痕量取证技术

2.1 指纹显现技术	(8)
2.1.1 指纹	(8)
2.1.2 现场指纹显现剂	(10)
2.1.3 潜在指纹显现技术	(16)
2.2 质谱分析法	(23)
2.2.1 质谱分析原理	(24)
2.2.2 离子类型与质谱峰	(26)
2.2.3 质谱新技术	(28)
2.2.4 质谱定性分析	(31)
2.2.5 质谱法在法庭化学中的应用	(32)
2.3 色谱分析法	(32)
2.3.1 气相色谱分析法	(33)
2.3.2 高效液相色谱法	(45)
2.3.3 高效毛细管电泳简介	(48)
2.3.4 超临界流体色谱	(54)
2.4 紫外-可见分光光度法	(57)
2.4.1 分子吸收光谱的产生	(58)
2.4.2 紫外-可见吸收光谱	(60)
2.4.3 朗伯-比尔定律	(61)

2.4.4	应用数学分光光度法	(61)
2.5	原子吸收分光光度法	(63)
2.5.1	原子吸收光谱	(64)
2.5.2	原子吸收分光光度计	(64)
2.5.3	定量分析方法	(67)
2.5.4	原子吸收分光光度法在毒物分析中的应用	(68)
2.6	极谱/伏安法	(70)
2.6.1	极谱法原理	(70)
2.6.2	半波电位	(73)
2.6.3	极谱催化波	(73)
2.6.4	极谱新技术	(74)
2.6.5	溶出伏安法	(79)
2.6.6	伏安传感器	(80)
2.7	嗅觉传感器与电子鼻	(86)
2.7.1	气体传感器的种类	(87)
2.7.2	电子鼻	(91)
	参考文献	(93)

3 法庭生物化学

3.1	DNA 指纹及其应用	(105)
3.1.1	DNA 指纹	(106)
3.1.2	DNA 指纹分析用检材的采集和保存	(158)
3.1.3	DNA 指纹在法庭科学中的应用	(159)
3.2	酶分析法与酶传感器	(167)
3.2.1	酶分析法原理	(167)
3.2.2	酶传感器	(173)
3.3	免疫分析及免疫传感器	(175)
3.3.1	免疫分析原理	(175)
3.3.2	免疫传感器	(176)
	参考文献	(179)

4 毒物分析

4.1 概述	(183)
4.1.1 毒物与毒品	(183)
4.1.2 毒物分析的内容和任务	(184)
4.1.3 毒物分析的特点	(185)
4.1.4 毒物分析程序	(186)
4.2 挥发性毒物的分离	(189)
4.2.1 挥发性毒物的分离	(189)
4.2.2 氢氰酸与氰化物	(192)
4.2.3 乙醇	(198)
4.2.4 甲醇	(200)
4.2.5 苯酚与来苏尔	(200)
4.2.6 苯胺和硝基苯	(203)
4.3 金属毒物	(207)
4.3.1 检材消解方法	(207)
4.3.2 砷	(211)
4.3.3 汞化合物	(215)
4.3.4 镉	(221)
4.3.5 铅	(226)
4.3.6 铜	(228)
4.3.7 铬	(230)
4.3.8 硒	(232)
4.4 不挥发性毒物的提取、分离及筛选分析	(234)
4.4.1 不挥发性有机毒物的提取与分离	(234)
4.4.2 不挥发性有机毒物的筛选分析	(236)
4.4.3 定量测定	(246)
4.5 安眠镇静剂毒物	(248)
4.5.1 苯并二氮杂卓类安眠镇静剂毒物	(248)
4.5.2 吩噻嗪类化合物	(255)
4.5.3 三环类抗抑郁剂毒物	(259)

4.5.4	巴比妥类安眠剂毒物	(263)
4.5.5	利眠宁	(266)
4.5.6	氯硝安定	(270)
4.5.7	硝基安定	(271)
4.5.8	氯丙嗪	(272)
4.5.9	安眠酮	(275)
4.5.10	异烟肼	(277)
4.5.11	磺胺嘧啶	(280)
4.6	有机杀虫剂	(281)
4.6.1	有机磷杀虫剂	(281)
4.6.2	有机氯杀虫剂	(288)
4.6.3	对硫磷、甲基对硫磷及苯硫磷	(290)
4.6.4	敌敌畏	(291)
4.6.5	六六六	(293)
4.7	生物碱类毒物	(293)
4.7.1	生物碱类毒物的提取与分离	(296)
4.7.2	薄层层析检定生物碱类毒物	(296)
4.7.3	生物碱的定量分析	(297)
4.7.4	可卡因及其代用品	(298)
4.7.5	吗啡	(300)
4.7.6	烟碱	(301)
4.7.7	咖啡因	(303)
	参考文献	(305)

5 爆炸检验与防爆技术

5.1	炸药及其分类	(312)
5.2	爆炸物证检验	(313)
5.2.1	样品预处理	(314)
5.2.2	残留炸药及爆炸产物的提取	(314)
5.2.3	爆炸物证定性和定量分析	(314)

5.2.4 犯罪嫌疑人身上残留炸药的检验	(316)
5.3 防爆技术——隐藏炸药的探测	(320)
5.3.1 隐藏炸药蒸气的检测	(320)
5.3.2 隐藏炸药的探测技术	(322)
参考文献	(325)

6 油脂及涂料分析

6.1 油脂分析	(326)
6.1.1 油脂分类	(326)
6.1.2 油脂分析方法	(327)
6.2 涂料分析	(330)
6.2.1 涂料的组成	(330)
6.2.2 涂料分析方法	(331)
参考文献	(332)

CONTENTS

1 Introduction

1.1	Essentials of forensic chemistry	(1)
1.2	History of forensic chemistry	(3)
1.3	Abstract	(5)
	Reference	(7)

2 Trace evidence

2.1	Development of fingerprints	(8)
2.1.1	Fingerprints	(8)
2.1.2	Reagents for developing fingerprints	(10)
2.1.3	Methods for developing latent fingerprints	(16)
2.2	Mass spectrometry	(23)
2.2.1	Principle of mass spectrometry	(24)
2.2.2	Mass spectrometric peaks	(26)
2.2.3	New methods of mass spectrometry	(28)
2.2.4	Qualitation with mass spectrometry	(31)
2.2.5	Application of mass spectrometry in forensic chemistry	(32)
2.3	Chromatography	(32)
2.3.1	Gas chromatography	(33)
2.3.2	High performance liquid chromatography	(45)
2.3.3	High performance capillary electrophoresis	(48)

2.3.4	Supercritical fluid chromatography	(54)
2.4	Uv-Vis spectrophotometry	(57)
2.4.1	Molecular absorption spectra	(58)
2.4.2	Uv-Vis absorption spectra	(60)
2.4.3	Lamber-Bell law	(61)
2.4.4	Application of computer in Uv-Vis spectrophotometry	(61)
2.5	Atomic absorption spectrometry	(63)
2.5.1	Atomic absorption spectra	(64)
2.5.2	Atomic absorption spectrophotomer	(64)
2.5.3	Quantitation with atomic absorption spectrometry	(67)
2.5.4	Application of atomic absorption spectrometry in toxicant analysis	(68)
2.6	Polarography and Voltammetry	(70)
2.6.1	Principle of polarography	(70)
2.6.2	Potential at half-peak	(73)
2.6.3	Catalytic polarographic wave	(73)
2.6.4	New technique for polarography	(74)
2.6.5	Stripping voltammetry	(79)
2.6.6	Voltammetric sensors	(80)
2.7	Smell sensors and electronic nose	(86)
2.7.1	Gas sensors	(87)
2.7.2	Electronic nose	(91)
	Reference	(93)

3 Forensic biochemistry

3.1	DNA fingerprints and their application	(105)
-----	--	-------

3. 1. 1	DNA fingerprints	(106)
3. 1. 2	Collection and conservation of samples for DNA fingerprint analysis	(158)
3. 1. 3	Application of DNA fingerprints in forensic chemistry	(159)
3. 2	Enzymatic methods of analysis	(167)
3. 2. 1	Principle of enzymatic methods of analysis	(167)
3. 2. 2	Enzymatic sensors	(173)
3. 3	Immunochemical analysis	(175)
3. 3. 1	Principle of immunochemical analysis	(175)
3. 3. 2	Immunochemical sensors	(176)
	Reference	(179)

4 Analytical toxicology

4. 1	Essentials	(183)
4. 1. 1	Toxicants and narcotics	(183)
4. 1. 2	Analysis of toxicants	(184)
4. 1. 3	Characteristics of analytical toxicology	(185)
4. 1. 4	procedure for toxicant analysis	(186)
4. 2	Separation of volatiles toxicants	(189)
4. 2. 1	Separation of volatiles toxicants	(189)
4. 2. 2	Hydrocyanic acid and cyanide	(192)
4. 2. 3	Ethanol	(198)
4. 2. 4	Methanol	(200)
4. 2. 5	Phenyl hydroxide	(200)
4. 2. 6	Aniline	(203)
4. 3	Toxic metal compounds	(207)

4. 3. 1	Decomposition of samples	(207)
4. 3. 2	Arsenic	(211)
4. 3. 3	Mercury and its compounds	(215)
4. 3. 4	Cadmium	(221)
4. 3. 5	Lead	(226)
4. 3. 6	Copper	(228)
4. 3. 7	Chromium	(230)
4. 3. 8	Selenium	(232)
4. 4	Separation of non-volatical toxicants	(234)
4. 4. 1	Separation of non-volatical organic toxicants	(234)
4. 4. 2	Sift of analytical methods for non-volatical organic toxicants	(236)
4. 4. 3	Determination of non-volatical organic to- xicants	(246)
4. 5	Tranquilizer	(248)
4. 5. 1	Benzodiazepines	(248)
4. 5. 2	Phenthiazines	(255)
4. 5. 3	Tricyclic anti-depressants	(259)
4. 5. 4	Barbiturates	(263)
4. 5. 5	Chlordiazepoxide	(266)
4. 5. 6	Clonazepam	(270)
4. 5. 7	Nitrazepam	(271)
4. 5. 8	Chropromazine	(272)
4. 5. 9	Methaqualone	(275)
4. 5. 10	Isoniazid	(277)
4. 5. 11	Suphadiazine	(280)
4. 6	Organic pesticides	(281)

4. 6. 1	Organophorus pesticides	(281)
4. 6. 2	Organochlorine pesticides	(288)
4. 6. 3	Parathion	(290)
4. 6. 4	DDVP	(291)
4. 6. 5	Lindane	(293)
4. 7	Alkaloid	(293)
4. 7. 1	Separation of alkaloid	(296)
4. 7. 2	Thin-chromatographic detection of alkaloid	(296)
4. 7. 3	Quantitation of alkaloid	(297)
4. 7. 4	Cocaine	(298)
4. 7. 5	Morphine	(300)
4. 7. 6	Nicotine	(301)
4. 7. 7	Caffeine	(303)
	Reference	(305)

5 Identification of explosives

5. 1	Explosives and their classification	(312)
5. 2	Identification of explosives	(313)
5. 3	Surve of hidden explosives	(320)
	Reference	(325)

6 Analysis of oil, fat and paints

6. 1	Analysis of oil and fat	(326)
6. 2	Analysis of paints	(330)
	Reference	(332)

1 绪 论

1.1 法庭化学概述

法庭化学 (Forensic Chemistry) 是研究并解决法庭科学 (Forensic Sciences) 工作中的化学问题, 为司法工作提供化学信息和证据的科学. 它是介于法学与化学之间的一门边缘学科, 是法庭科学的重要分支, 涉及化学、医学、生物学、物理学、数学及计算机科学等多种学科. 美国《Chemical Abstracts》(化学文摘, 简称 CA) 编辑部出版了系列丛刊——《CA Selects》(CA 选择), 有 232 个系列, 法庭化学是其中之一. 在美国出版的《Analytical Chemistry》(分析化学) 的定期评论中, 也列有法庭化学专题.

法庭化学与法医学 (Forensic Medicine) 不同, 法医学从医学角度出发, 应用解剖学、组织学、病理学、药理学、免疫学等理论与技术解决刑事侦查、检察及审判等司法业务的问题, 为正确解决刑事案件服务^[1]. 而法庭化学用化学理论与技术, 结合生物学、物理学、医学、计算机科学等学科的理论和方法, 解决物证检验中的问题, 发展新的取证技术. 在这些技术中, 有的涉及法医学, 有的则与法医学毫无联系, 例如, 爆炸检验、油脂分析、涂料分析等是法医学不涉及的领域, 但它是法庭化学的重要内容.

法庭化学也不同于物证技术学. 物证技术学以物证为研究对象, 主要研究发现物证的技术、识别物证的技术、记录物证

的技术、提取物证的技术和鉴别物证的技术^[2]。法庭化学则采用化学理论与技术，不但研究发现、识别、提取和鉴定物证的化学方法和原理，发展新的物证技术，而且还研究防止犯罪的新的技术和新的方法。例如，分析化学工作者已成功研制了电子鼻，它是一种用于检测气体的化学传感器阵列。电子鼻在法庭化学中的应用研究，将为侦检人员提供新一代的侦破工具。目前，利用警犬破案是侦检人员常用的侦破手段，但在许多场合下不能使用警犬，且警犬仅听从训练者的使唤。电子鼻不存在这些弊病，它不受环境的限制。法庭化学工作者正在努力开发研究电子鼻，用电子鼻代替警犬将指日可待。新型潜指纹显现剂的开发利用，各种防爆报警技术与设备（包括电子鼻在防爆报警中的应用）的研究以及防止交通事故发生的化学品的开发应用研究，如玻璃防雾剂^[3]等，均是物证技术学不涉及的课题。但它们正是法庭化学工作者感兴趣的研究领域。

法庭化学是法庭科学的重要分支，它与其他化学学科不同，具有法律效力，是法学体系的一部分。法庭化学以化学为基础，以法律为依据，研究物证的化学结构特征和化学性质（包括生物化学性质），探讨发现、识别、提取、检验和鉴定物证的新技术与新方法。

人类对自然界的认识是从低级到高级不断发展的。随着科学技术的发展，法庭化学对物证的认识不断加深。指纹是重要的物证，2000 多年以前，我们的祖先只能蒙昧地“两和立契，按指为信”。直至 19 世纪初，才根据皮肤结构将指纹分为九类。19 世纪末，亨利提出了指纹分析法，从而建立了指纹用作同一认定的基础。20 世纪初，根据指纹的化学成分，发展了多种潜指纹显现技术，20 世纪中叶，茚三酮用作潜指纹显现剂，使显现潜指纹的能力大大增强，80 年代又出现了新的潜指纹显现剂 502 胶，使古老的指纹分析法不断完善与更新。近年，生物化学

的发展,出现了DNA指纹. DNA指纹分析技术引入法庭化学,引起法庭科学一场革命,实现了在分子水平上的同一认定和种属认定. 毒物分析、爆炸分析、油脂分析等均随着分析化学的发展,出现了许多新的检验鉴定方法. 近年兴起的有机电分析化学,对毒物的电化学特性,进行了不少研究,为毒物分析提供了灵敏度高、选择性好的分析方法^[4,5]. 可见,改善已有的物证认定技术,发展新的物证技术,是摆在法庭化学工作者面前的重要任务.

科学技术的发展,为人类改造自然,发展生产,改善生活提供了有力的新武器. 而犯罪分子也利用新的科学技术成果,更新作案手段及方法,给法庭化学工作者提出了许多新的研究课题与领域. 例如,新药物的出现,可以治病救人,但犯罪分子也可以用来杀人. 所以,新药物、新农药、新毒品、新的微生物以及新型化学品等均有可能成为物证. 研究这些新物证的化学性质,并根据这些化学性质建立检验鉴定它们的新方法,是摆在法庭化学工作者面前的又一重要任务.

为了社会安定与进步,保卫人民生命财产安全,公安司法部门不仅要打击犯罪,更重要的是要防止犯罪. 因此,不但要研究破案的新工具和检验鉴定物证的新技术,而且要研究防止犯罪的新技术. 防盗报警设备、防爆报警技术与设备以及有利于交通安全的化学品的开发研究等,是法庭化学工作者义不容辞的义务与责任.

1.2 法庭化学发展简史

法庭化学起源于毒物分析. 在中毒案件中,毒物分析工作者从复杂的生物试样中将毒物分离,予以鉴定,并测定其含量,为公安侦查人员提供资料,为司法部门正确处理案件提供依据.