

XIANDAIYIQIFENXIZAIXINGSHIJISHUZHONGDEYINGYONG

现代仪器分析在 刑事技术中的应用

刘英姿◎著

吉林人民出版社

|作者简介|

刘英姿，女，1971年2月生，中共党员，医学博士，山东警察学院专业教师。近年来主编及参编了多部教材与专著，在国内外各级刊物上公开发表论文20余篇；主持和参与多项省部级、厅局级及院级课题；获得专利4项，并多次获得科技进步奖。

|内容简介|

《现代仪器分析在刑事技术中的应用》一书全面、系统地介绍了现代常见分析仪器的基本原理和基本知识，阐述了最新仪器分析技术及其在刑事技术中的应用，吸取最新科学技术知识和公安实践的新经验、新方法，具有一定的理论深度和实用性。特别是结合公安工作的实际选编了一些新内容、新方法，注重全书的系统性、科学性和先进性，突出知识性和适用性的特点。本书既可以作为高等院校刑事技术专业的教科书，也可成为刑事技术工作者和公安政法工作人员的重要工具书。

现代仪器分析在 刑事技术中的应用

刘英姿 著

吉林人民出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

现代仪器分析在刑事技术中的应用 / 刘英姿著。
长春: 吉林人民出版社, 2015.9

ISBN 978-7-206-11457-1

I . ①现…
II . ①刘…
III. ①现代—仪器—分析—应用
IV. ①D61

中国版本图书馆CIP数据核字 (2015) 第042575号

现代仪器分析在刑事技术中的应用

著 者: 刘英姿

责任编辑: 郭 威 刘 学

封面设计: 崔浩博

吉林人民出版社出版 发行 (长春市人民大街7548号 邮政编码: 130022)

印 刷: 长春市中海彩印厂

开 本: 880mm × 1230mm 1/32

印 张: 13.75 字 数: 250千字

标准书号: ISBN 978-7-206-11457-1

版 次: 2015年9月第1版 印 次: 2015年9月第1次印刷

定 价: 35.00元

如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂联系调换。

前　　言

《现代仪器分析在刑事技术中的应用》以党的十六大精神和国家最新的方针、政策、法律、法规为依据，认真总结新时期公安工作新经验、充分吸纳本学科和相关学科的最新研究成果，站在21世纪初的学术前沿，以最新的知识、方法和观念充实、丰富各门学科。本书全面、系统的介绍了现代常见分析仪器的基本原理和基本知识，阐述了最新仪器分析技术及其在刑事技术中的应用，坚持理论联系实际，吸取最新科学技术知识和公安实践的新经验、新方法，具有一定的理论深度和实用性。本书在编写上力求内容丰富、重点突出、依据充分、体系完整、结构紧凑、层次清晰、叙述通顺简明。读者通过学习既可以掌握现代仪器分析的基本理论、基本知识，又可以了解仪器分析方法在刑事化验中的具体应用，同时还可了解该领域中新技术的发展状况。特别是结合公安工作的实际选编了一些新内容、新方法，注重全书的系统性、科学性和先进性，突出知识性和适用性的特点，较好地解决了各部分内容间的相互衔接。既可作为高等院校刑事技术专业的教科书，也可成为刑事技术工作者和公安政法工作人员的重要工具书。对在校学生、自学者和从事刑事化验工作的同志，具有指导作用。

本书在编写的过程中，得到了我的师长、领导、同事和朋友们的指导、鼓励、支持和帮助。特别是王成祥、李延阁二位教授

的精心指导，定稿后又承省公安厅高宏主任审阅，提出了宝贵的意见，在此表示衷心的感谢。由于著者经验有限，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者批评指正。

著者

2014年春于泉城

目 录

第一章 紫外-可见分光光谱法	1
第一节 基本原理	1
第二节 紫外-可见吸收光谱仪	8
第三节 化合物的紫外吸收光谱	9
第四节 定性定量分析	12
第五节 紫外-可见光谱法在刑事技术中的应用	13
第二章 红外光谱法	27
第一节 概述	27
第二节 基本原理	32
第三节 红外分光光度计	36
第四节 各类化合物的红外吸收光谱	39
第五节 红外吸收光谱法的应用	40
第六节 红外光谱法在刑事技术中的应用	43
第三章 原子吸收光谱法	54
第一节 原子吸收光谱分析概述	54
第二节 原子吸收光谱分析基本原理	55
第三节 原子吸收分光光度计	59

第四节 干扰及其抑制	64
第五节 定量分析方法	67
第六节 原子吸收光谱法在刑事技术中的应用	68
第四章 原子发射光谱法.....	82
第一节 原子发射光谱分析的基本原理	82
第二节 原子发射光谱仪	83
第三节 光谱定性定量分析	87
第四节 原子发射光谱法在刑事技术中的应用	91
第五章 激光拉曼光谱法.....	101
第一节 概述	101
第二节 激光拉曼光散射的原理	104
第三节 激光拉曼光谱的实验装置和实验技术	108
第四节 激光拉曼光谱的应用	113
第六章 薄层色谱法.....	126
第一节 薄层色谱简述	126
第二节 薄层色谱法的原理	128
第三节 薄层色谱操作技术	134
第四节 薄层色谱定性定量分析	141
第五节 薄层色谱法在刑事技术中的应用	144
第七章 气相色谱法.....	174
第一节 概述	174

目 录 ||

第二节 基本原理	176
第三节 色谱流出曲线和术语	186
第四节 色谱分离条件	189
第五节 气相色谱仪	192
第六节 气相色谱分离条件的选择	199
第七节 气相色谱色谱柱	201
第八节 气相色谱定性定量分析	205
第九节 气相色谱法在刑事技术中的应用	211
第八章 高效液相色谱法	247
第一节 高效液相色谱法概述	247
第二节 高效液相色谱仪	250
第三节 常见高效液相色谱法基本原理	254
第五节 高效液相色谱法在刑事技术中的应用	262
第九章 核磁共振波谱法	275
第一节 核磁共振波谱法概述	275
第二节 基本原理	277
第三节 核磁共振波谱仪	285
第四节 实验技术	288
第五节 核磁共振波谱法在刑事技术中的应用	296
第十章 扫描电子显微镜法	303
第一节 概述	303
第二节 扫描电镜的基本结构	305
第三节 扫描电镜的工作原理	309

第四节 扫描电镜的样品处理	322
第五节 扫描电镜法在刑事技术中的应用	332
第十一章 质谱法	345
第一节 概述	345
第二节 质谱仪	346
第三节 基本原理	349
第四节 质谱分析法	353
第五节 质谱法在刑事技术中的应用	354
第十二章 热分析法	366
第一节 热分析概述	366
第二节 热重法	375
第三节 差热分析法	381
第四节 差示扫描量热法（DSC）	385
第五节 热分析技术在刑事技术中的应用	387
第十三章 联用分析技术	397
第一节 联用分析技术简介	397
第二节 联用分析技术在刑事技术中的应用	413
参考书目	430

第一章 紫外-可见分光光谱法

利用紫外吸收光谱进行定量分析的由来已久，公元60年古希腊已知道利用五味子浸液来估计醋中铁的含量。这一古老的方法由于最初是运用人的眼睛来进行检测，所以叫比色法。20世纪30年代产生了第一台光电比色计，40年代出现的BakmanUV分光光度计，促进了新的分光光度计的发展。随着计算机的发展，紫外分光光度计已向着微型化、自动化、在线和多组分同时测定等方向发展。

第一节 基本原理

一、物质对光的选择性吸收

物质的颜色是由于物质对不同波长的光具有选择性吸收而产生的。一种物质呈现何种颜色，是与入射光的组成和物质本身的结构有关的。当光束照射到物质上时，光与物质发生相互作用，于是产生反射、散射、吸收和透射。当一束白光通过某一溶液时，如果各种颜色的光透过度相同，这种物质就呈无色透明；如果各种颜色的光几乎全部被吸收，则溶液呈黑色；如果对各种波长的光呈选择性吸收，则溶液呈透射光的颜色。因为透射光和吸收光也可组成白光，故这两种光称互补色光，两种颜色互为补

色。如硫酸铜溶液因吸收白光中的黄色光而呈现蓝色，黄光与蓝光即为互补色。

表1-1列出了物质颜色与吸收光颜色的互补关系以及各种颜色的光的波长范围。

表1-1 物质颜色与吸收光颜色的关系

物质颜色	颜色	波长
黄绿	紫	400~450
黄	蓝	450~480
橙	绿蓝	480~490
红	蓝绿	490~500
紫红	绿	500~560
蓝	黄	580~600
绿蓝	橙	600~650
蓝绿	红	650~780

在紫外可见分光光度中，吸收光的基本粒子是分子，所以它属于分子吸收光谱。对于不同的分子，由于其组成和结构不一样，其外层电子以及振动和转动的能级差也不一样，其从基态跃迁到激发态时所吸收的光子也不一样，因此，由特定的分子组成的物质对光的吸收具有选择性。

二、分子内部的运动及分子能级

构成物质的分子一直处于运动状态，包括电子相对于原子核的运动，对应于电子能级，能级跃迁产生紫外、可见光谱；原子核在其平衡位置附近的振动，相对应于振动能级，能级跃迁产生振动光谱；分子本身绕其重心的转动，对应于转动能级，能级跃迁产生转动光谱。即：分子的运动对应于电子能级、振动能级和转动能级三种能级。

三、分子的内能

三种能级都是量子化的，且各自具有相应的能量：电子能量 E_e 、振动能量 E_v 、转动能量 E_r 。分子的内能 E 为三种能量之和，即：

$$E = E_e + E_v + E_r \quad \text{且 } \Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$$

1. 转动能级间的能量差 ΔE_r : $0.005 \sim 0.050 \text{ eV}$, 跃迁产生吸收光谱位于远红外区，称远红外光谱或分子转动光谱。
2. 振动能级间的能量差 ΔE_v 约为： $0.05 \sim 1 \text{ eV}$, 跃迁产生的吸收光谱位于红外区，称红外光谱或分子振动光谱；前两者统称为红外光谱或振转光谱。
3. 电子能级的能量差 ΔE_e : $1 \sim 20 \text{ eV}$, 电子跃迁产生的吸收光谱在紫外-可见光区，称紫外-可见光谱或分子的电子光谱。

四、能级跃迁

电子能级间跃迁的同时，总伴随有振动和转动能级间的跃迁（图1-1示）。即电子光谱中总包含有振动能级和转动能级间跃迁，因而产生的谱线呈现宽谱带。

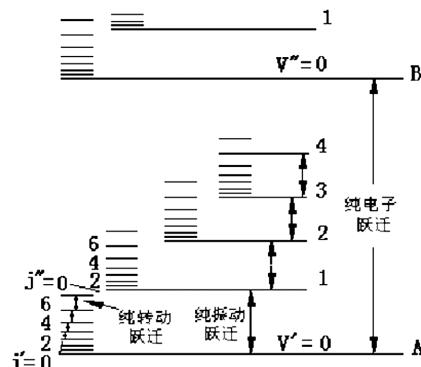


图1-1 双原子分子的三种能级跃迁图示意图

五、电荷转移跃迁的产生机理

以金属配合物的电子吸收光谱为例，产生机理有二种类型：

1. 配位体微扰的金属离子d-d电子跃迁和f-f电子跃迁
摩尔吸收系数 ε 很小，对定量分析意义不大。

2. 金属离子微扰的配位体内电子跃迁

金属离子的微扰，将引起配位体吸收波长和强度的变化。变化与成键性质有关，若静电引力结合，变化一般很小。若共价键和配位键结合，则变化非常明显。

六、朗伯-比尔定律

(一) Lamber-Beer定律

1. 吸收光谱法基本定律(定量依据)——朗伯-比尔定律

当一束平行的单色光，垂直照射在某一稀的均匀吸收介质溶液时，若入射光强度为 I_0 ，在吸收介质中经过的距离为b，由于被吸光质点部分吸收，光透射出来的强度降为I，光吸收的朗伯-比耳定律的数学表达式为：

$$A = \lg (I_0/I) = \varepsilon bc \text{ 或: } A = \lg (I_0/I) = abc$$

式中：A：吸光度；

I_0 ：入射光强度；

I：透射光强度；

b：液层厚度(光程长度)，通常以cm为单位；

ε ：摩尔吸光系数，单位 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ；溶液的浓度c单位
mol $\cdot L^{-1}$ ；

a：吸光系数，单位 $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ ；溶液的浓度c单位
 $g \cdot L^{-1}$ 。

2. 讨论：

(1) Lamber-Beer定律的适用条件(前提): 入射光为单色光、溶液是稀溶液和分布均匀。

(2) 该定律适用于固体、液体和气体样品

(3) 在同一波长下, 各组分吸光度具有加和性

(4) 应用: 多组分测定

3. 吸光度A与透光度T的关系

吸光度A描述溶液对光的吸收程度: $A = \lg(I_0/I)$ 透光度T描述入射光透过溶液的程度: $T = I/I_0$

吸光度A与透光度T的关系: $A = -\lg T$

吸光度A具有加合性: $A_{\text{总}} = A_1 + A_2$, A_1 、 A_2 分别为两种吸光物质的吸光度。

(二) 吸光系数和吸收光谱

1. 吸光系数的物理意义: 单位浓度、单位厚度的吸光度

(1) 吸光系数E与组分性质, 温度, 溶剂, λ 有关。当组分性质、温度和溶剂一定, $E=f(\lambda)$

(2) 不同物质在同一波长下E可能不同(选择性吸收)。同一物质在不同波长下E一定不同

(3) $E \uparrow$, 物质对光吸收能力 \uparrow , 定量测定灵敏度 $\uparrow \rightarrow$ 定性、定量依据

2. 吸光系数两种表示法:

(1) 摩尔吸光系数 ϵ : 在一定 λ 下, $C=1\text{mol/L}$, $L=1\text{cm}$ 时的吸光度

(2) 百分含量吸光系数/比吸光系数: 在一定 λ 下, $C=1\text{g}/100\text{ml}$, $L=1\text{cm}$ 时的吸光度

(3) 两者关系

$$\epsilon = \frac{M}{10} \cdot E_{1CM}^{1\%}$$

3. 摩尔吸光系数 ϵ 的讨论

- (1) 吸收物质在一定波长和溶剂条件下的特征常数；
- (2) 不随浓度c和光程长度b的改变而改变。在温度和波长等条件一定时， ϵ 仅与吸收物质本身的性质有关，与待测物浓度无关；
- (3) 可作为定性鉴定的参数；
- (4) 同一吸收物质在不同波长下的 ϵ 值是不同的。在最大吸收波长 λ_{max} 处的摩尔吸光系数，常以 ϵ_{max} 表示。 ϵ_{max} 表明了该吸收物质最大限度的吸光能力，也反映了光度法测定该物质可能达到的最大灵敏度。
- (5) ϵ_{max} 越大表明该物质的吸光能力越强，用光度法测定该物质的灵敏度越高。

$\epsilon > 10^5$: 超高灵敏；

$\epsilon = (6 \sim 10) \times 10^4$: 高灵敏；

$\epsilon = (2 \sim 6) \times 10^4$: 中等灵敏；

$\epsilon < 2 \times 10^4$: 不灵敏。

- (6) ϵ 在数值上等于浓度为1mol/L、液层厚度为1cm时该溶液在某一波长下的吸光度。

(三) 透光率的测量误差(√) 影响测定结果的相对误差两个因素：T和 ΔT

ΔT 影响因素：仪器噪音

- (1) 暗噪音——与检测器和放大电路不确切性有关，与光讯号无关。
- (2) 讯号噪音——与光讯号有关表明测量误差较小的范围一直可延至较高吸光度区，对测定有利。

七、常用术语

- 1. 发色基团：凡能吸收紫外或可见光引起电子跃迁的基

团，叫发色基团。主要是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。这两种跃迁均要求有机物分子中含有不饱和基团，简单的生色团由双键或叁键体系组成，如乙烯基、羰基、亚硝基、偶氮基—N=N—、乙炔基、腈基等。

2. 助色基团：能使吸收峰向长波移动的带有杂原子的饱和基团，叫助色基团，如—OH、—OR、—NH₂、—NHR、—X等，它们本身没有生色功能，不能吸收 $\lambda > 200\text{nm}$ 的光，但当它们与生色团相连时，就会发生 $n-\pi$ 共轭作用，增强生色团的生色能力，而使吸收波长向长波方向移动，且吸收强度增加，这样的基团称为助色团。

3. 收波长的红移：吸收峰向长波移动叫红移。

4. 收波长的蓝（紫）移：吸收峰向短波移动叫蓝移或紫移；助色基团使吸收峰波长红移。

八、影响紫外吸收光谱的因素

1. 分子结构中共轭体系的影响：共轭体系增大，最大吸收波长红移。

2. 氢键的影响

三种氢键：

(1) 溶质间氢键：一般溶质分子间氢键缔合最大吸收波长发生蓝移，如苯酚在乙醚中因溶质分子间氢键缔而使其在210、270nm处的吸收均发生蓝移；

(2) 溶质和溶剂间氢键：使K带红移，R带蓝移；

(3) 分子内氢键：一般发生红移。

3. 溶剂的影响

一般极性溶剂使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带向红移；而使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的R吸收带向蓝移。