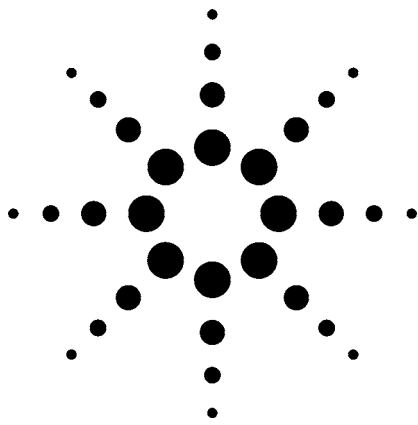


LA-ICP-MS对胶带样品的取证分析方法 应用报告



法医科学

作者

Lawrence M. Neufeld
New Wave Research, Inc.
Fremont, CA
USA

摘要

激光剥蚀与电感耦合等离子体质谱联用(LA-ICP-MS)是对胶带取证样品的分析具有较高分辨能力的技术。本研究中分析了四种胶带样品和一种聚乙烯标准。通过剥蚀分析胶带和粘合胶的若干层,能够得到胶带特征的元素指纹图。在法庭上用数据清晰而准确地表述,这是法医科学家们的另一个要求。幸运的是,LA-ICP-MS数据可以用各种绘图技术表示,每一种都可以用视觉上生动的、具有物理和化学特征参数加以区分。这些优点,再加上低检测限、高精密度,使LA-ICP-MS越来越多地用于取证胶带的分析。

前言

胶带样品可以作为各种类型犯罪活动的犯罪现场证据:毒品、爆炸物、盗窃物品、文件等。在这种情况下,法医科学家们可以要求将犯罪现场提取的胶带与嫌疑人处找到证据的进行比较。传统的胶带分析技术包括视觉方法、傅立叶变换红外(FT-IR)表层

分析,以及X-射线荧光(XRF)元素分析等。在许多情况下这些方法能够有效地区分同一批、不同厂家、不同颜色和/或形态的胶带。但是,对于同类型区分(同样品牌、不同批次和/或样品颜色和基质),需要用更严格的化学方法。

对这些物质(聚乙烯、聚丙烯、醋酸酯聚合物)痕量元素分析的标准方法,通常要有费时的消化过程,并产生有害的副产品。而且不能确保一定消化完全并得到良好的痕量元素回收率。

LA ICP-MS与传统的消化技术相比有许多优势。本应用报告报导了对这种样品进行分析、判断和定量的方法。虽然这是一项法医学应用,但也显示了这种技术在环境分析上的明显优势。

仪器

实验中的所有分析采用了Agilent 7500s ICP-MS。直接连接一个短紫外(UV)激光在样品表面固相取样,激光剥蚀产生的颗粒以一个稳定的氦气流载带进入ICP。激光系统为New Wave Research (Fremont,CA) UP-213AI Nd:YAG型号,在第5谐振频率(213 nm)下操作。实验的操作参数见表1。LA-ICP-MS的更多信息,参见应用报告5989-1565EN[2]。



Agilent Technologies

操作参数

表1. LA-ICP-MS操作条件

聚乙烯标准

激光

线式剥蚀	
斑点大小:	100 μm
线长度:	350 μm
激光功率:	1.2 mJ
步进速度:	20 $\mu\text{m/s}$
脉冲频率:	10 Hz

ICP-MS

RF功率:	1200 W
等离子气体:	14 L/min
载气:	0.8 L/min
采集:	时间分辨分析(TRA)
积分:	50 ms
测定质量数:	21
采集时间:	180 s

胶带

激光

斑点剥蚀	
斑点大小:	250 μm
功率:	2.2 mJ
脉冲频率:	10 Hz

ICP-MS

与标准相同

实验

LA-ICP-MS采用的工作曲线校正标准来自比利时Geel的标准物质与测量研究所。

BCR SRM 680: 聚乙烯中的痕量元素

胶带样品有多个来源: 两个样品(P377R红色和P366B兰色)由曼彻斯特VHG Labs公司提供, 它们属于送该实验室进行消化后用水溶液法分析的行业QC样品。棕色的包装用胶带A、B和3M, 以及Scotch黑色绝缘胶带均购自Walgreens, Fremont, CA。褐色胶带与黑色绝缘带样品从外观上就可以区分, 但是由两个不同厂家生产的。

将聚乙烯标准(BCR SRM 680)和胶带样品都贴在一块滑动板上(图1), 放在标准UP激光样品池中进行分析。胶带样品都是直接从原胶带卷上切下来的。取样时,

至少从每卷上剥离10层作为一组。所有胶带样品在不同层和位置的聚合物层及胶剂层经过连续剥离(250 μm 点), 如图2所示, 然后进行ICP-MS分析。数据输入Glitter™数据压缩软件进行定性和定量分析。

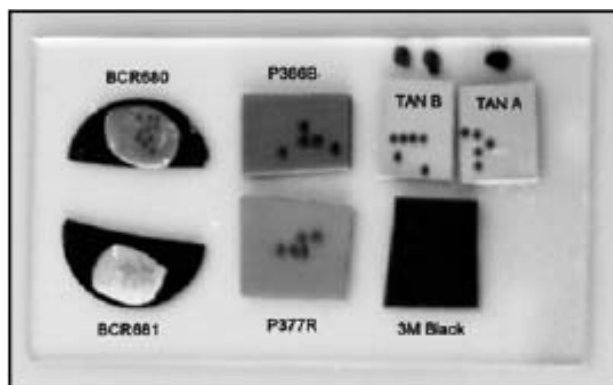


图1. 固定在滑动片上的BCR标准和胶带显示出剥离痕迹

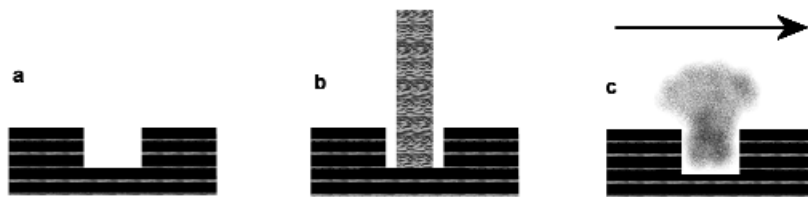


图2. 层层剥离胶带样品的示意图 a) 被多次剥蚀后的多层胶带样品；b) 产生激光羽状气溶胶；c) 氩气流(箭头方向)带走激光产生的气溶胶。

结果

分析了六种胶带样品和一个聚乙烯标准(BCR SRM 680)。每个样品和标准连续分析5次。时间分辨逐层分析模式(图3)被选择用来确定最适当的数据积分方式。通过剥蚀不同胶带的多层粘合胶和胶带本身，可以得出该胶带的特征元素分布指纹图。这些元素的时间分辨信号波纹彼此交错，或相位相差。其中的一组元素(Al、Mn、Co、Sb)的出现与胶带本身材料有关，剥蚀开始后其信号立即增高。第二组元素(Cr、Zr、La、Ce和Pb)与粘合胶有关，其信号在第一组信号出现10秒钟之后出现，并在其后与第一组始终有一相位差。用 ^{13}C 的剥蚀图形为参考，对整个阶段的这些数据积分。用BCR SRM 680为标准计算P366B和P377R样品的元素浓度(表2)，用堆积棒图表示元素间的关系(图4)。

在以前的研究(Dobney等)中，胶带样品是用酸消化，并对其水溶液进行分析。但聚合物本身(PP、PE和

PVC)由于很难消化进入溶液，被认为甚至不如消化用的酸的干扰大，不像粘和胶那样在化学上受到重视。因此，只测定粘合胶中的痕量元素。通过多层剥蚀，可以从毫无困难地胶带聚合物本体元素中区分出粘合胶中所含的元素。

用三角图比较了一个系统中三组分之间的关系。图上的每个角代表标志组分100%。图中间的点代表样品三个组分完全相等。用三角图比较，比长条图在技术上更接近实际，可以区分样品的不同类型，并显示出重复性。同样品类型在图上紧密地聚集在一起，说明分析的精密度和数据可靠性良好。图5a显示了六种样品中 ^{27}Al 、 ^{121}Sb 、 ^{137}Ba 之间的关系。虽然六个胶带中的四个可以很好地区分，但另两种棕色胶带样品还需要通过改变三角图参数进一步区分。用这种方法，可以清楚地区分外观上一样的样品。

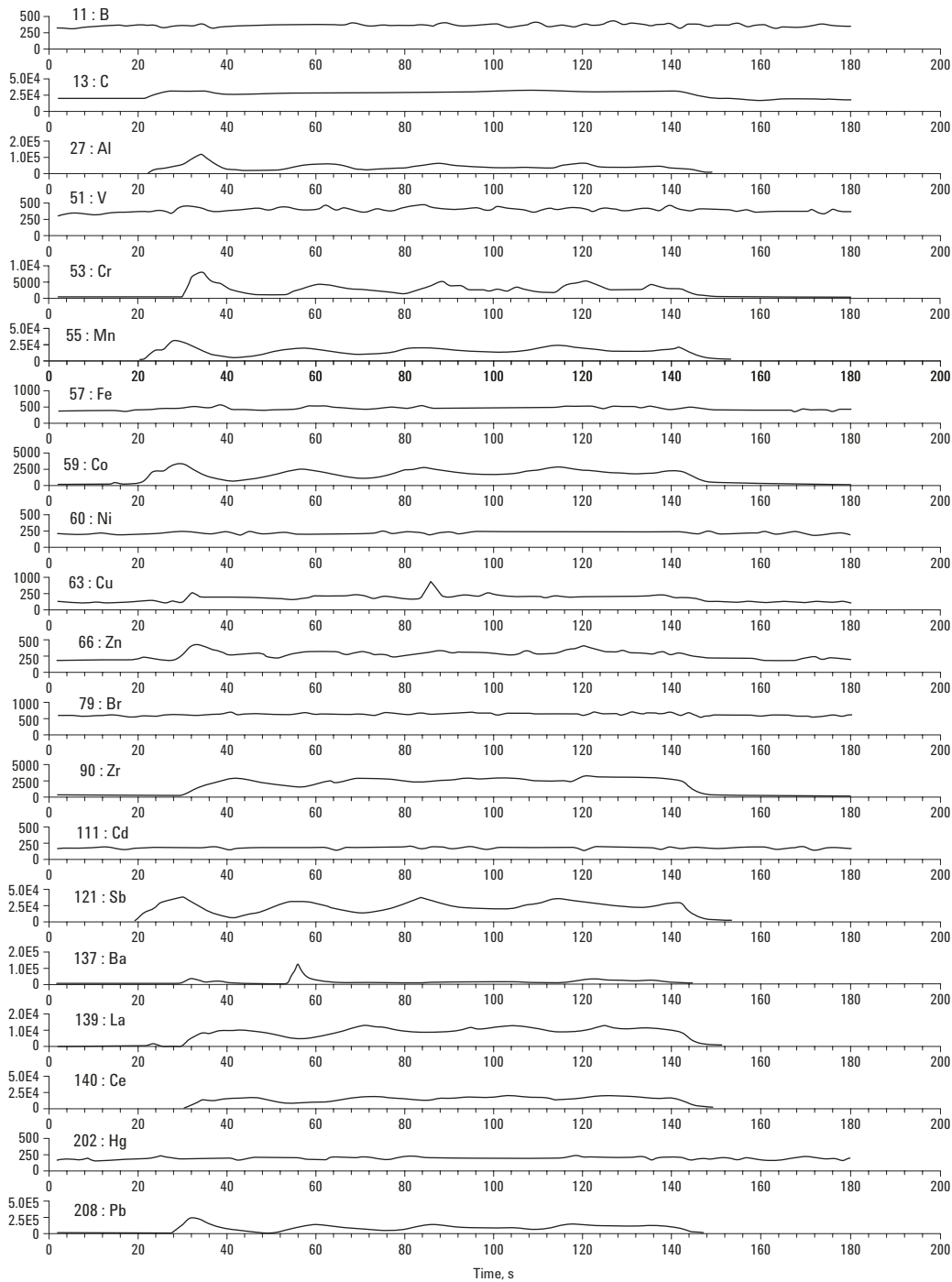


图3. 有色(蓝色和红色)电工绝缘胶带的时间分辨分层分析。安捷伦化学工作站多元素图时间分辨输出格式, 连续绘出了胶带各层的图形。注意, 元素信号的延迟出现时间非常明确。胶带聚合物基质中的元素和粘合胶中的元素彼此不同。剥蚀开始时($t+20s$)Al、Mn、Co和Sb升高。第一组升高大约10秒以后Cr、Zr、La、Ce和Pb升高。

表2. 聚乙烯(BCR SRM 680)、两种胶带样品(P366B和P377R)中痕量元素的定量分析。定量数据用Glitter数据压缩软件还原。

BCR			
元素	平均值	SD	符合率 %
Al 27	51.4	0.4	100.7
Cr 53	114.5	0.1	99.9
Cu 63	118.4	1.9	99.5
Br 79	798.9	8.8	98.9
Cd 111	135.2	12.8	96.0
Sb 121	6.3	0.2	101.1
Ba 137	2639.0	132.8	97.1
Hg 202	24.4	0.7	96.5
Pb 208	107.3	3.2	99.7

P366B

元素	平均值	SD
Al 27	585.2	25.2
Cr 53	2.5	0.7
Cu 63	1016.7	32.5
Br 79	17.2	3.3
Cd 111	18.3	1.1
Sb 121	1162.2	22.1
Ba 137	9.8	2.7
Hg 202	1.8	0.3
Pb 208	2.2	0.7

P377R

元素	平均值	SD
Al 27	611.7	77.8
Cr 53	215.1	29.2
Cu 63	4.2	0.7
Br 79	30.9	15.4
Cd 111	22.9	4.3
Sb 121	1139.8	90.8
Ba 137	877.3	87.4
Hg 202	3.2	1.0
Pb 208	3067.8	397.2

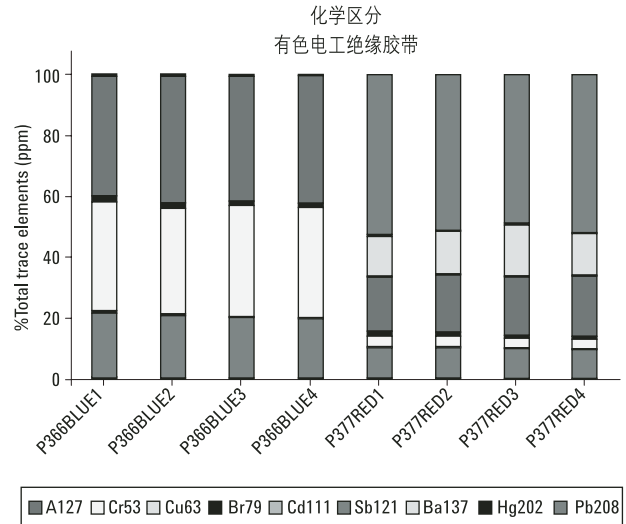


图4. 两种来自相同厂商聚丙烯胶带(蓝色和红色)的堆积长条图。图中的数据来自表2。

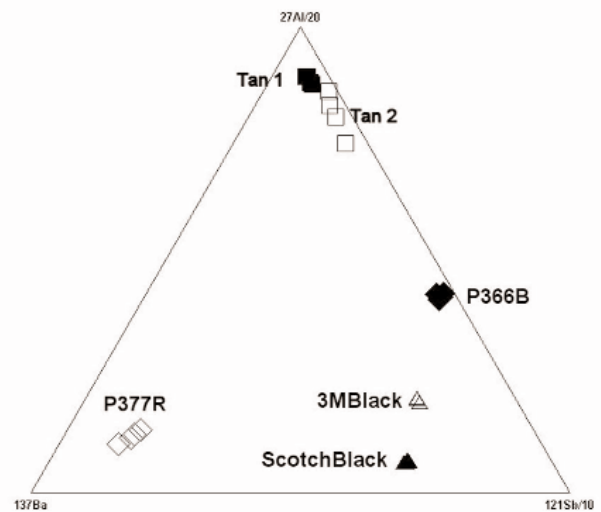


图5a. 胶带数据的三角图(每秒积分总数)。三角图是区别样品细微差别的有效方式，特别是需要显示多数据点时。

高精密度、清晰而明确的图表结合在一起，将成为法医科学领域越来越重要的武器。

参考文献

1. A. Dobney, W. Wiarda, P. de Joode and Gerard van der Peijl, Forensic Tape Investigations, Presentation at 2nd EAFS Meeting, 2000 Sept 24, Cracow.
2. Lawrence M. Neufeld, "Introduction to Laser Ablation ICP-MS for the Analysis of Forensic Samples", Agilent Technologies publication 5989-1565EN www.agilent.com/chem.

更多信息

如需要进一步了解我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站www.agilent.com/chem。

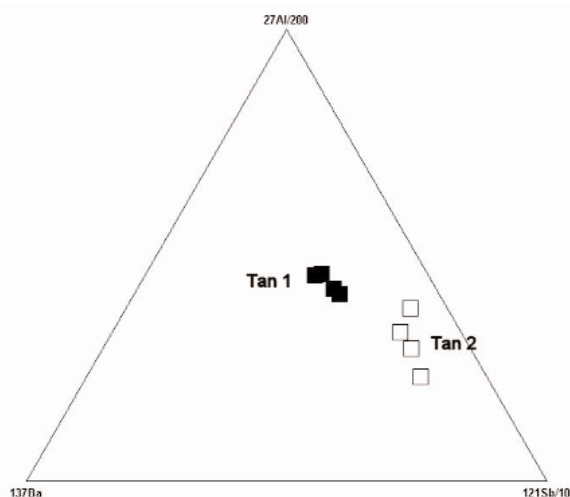


图5b. 通过改变三角图的参数，可以进一步区分外观相同只有细微化学差别的样品。

结论

LA-ICP-MS是一种能够从材料上分层取样的原位分析方法。通过对胶带直接分析，可以进行三维化学鉴定。初步研究证明，具有既能分析胶带样品聚合物基质又能分析粘合剂的优点。

通过各种绘图技术，有可能区分外观、理化性质相似的样品。LA-ICP-MS把有力的原位微分析、低检测限、

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明，如有更改，恕不另行通知。

Glitter™是Maquarie研究公司的商标。

© 安捷伦科技公司，2004

中国印刷
2004年9月28日
5989-1566CHCN