

# 以高解析質譜及 拉曼光譜技術分析有機顏料 在**刑事鑑識**上之應用

陳泰宏 謝金霖 / 刑事警察局化學組

## 摘要

當前我國刑事鑑識在車漆鑑定，除檢出如樹脂、無機顏料及填充劑等成分外，對於有機顏料而言，希望藉由高解析質譜儀之技術以獲得更多比對資訊，顏色在車漆中，以顏料及填充劑為主，填充劑在車漆中不但可作為顏料，可固著油漆體積及降低成本，亦可調整車漆之物理特性，包括粘度（Viscosity）、質地光澤（Gloss）、延展性（Strength）及耐候性（Weatherability），此外，有機顏料在油漆成分比例上，往往是相對少量，在實務上國內油漆常見的分析方法，為紅外線光譜分析法、掃描式電子顯微鏡/X射線能譜分析法以及熱裂解氣相層析質譜分析法，其中紅外線光譜分析法可分析車漆之主成分樹脂，有機顏料相對於車漆成分低於3%-5%，其紅外線光譜遭樹脂往往為其他油漆成分所遮蔽，無法從紅外線光譜上鑑析出來，再者，熱裂解氣相層析質譜分析法由於有機顏料含量比例低，亦無法有效鑑析成分，有鑑於此，如能解析有機顏料成分，可從成分上有效增加比對數據。



## 壹、前言

隨著科技日新月異，傳統之科學分析方法固然足以應用在刑事鑑識上，隨時代腳步之演進，加上人權意識日漸高漲，各級偵審機關對於證據力的要求日趨嚴密，刑事鑑定工作於法庭所扮演之角色日趨重要，除鑑定人員之專業知識須不斷提升外，新進科技技術之建置，亦不容忽視，各類刑案現場勘察及實驗室分析技術之提升日受重視，如製毒工廠之勘察，從早期之呈色試驗，到攜帶式(portable)傅立葉紅外線(FTIR)光譜儀及拉曼(Raman)光譜儀之建置，將這些設備帶到現場，使製毒工廠現場所用之原料、試劑等化學成分的判斷，在現場就能迅速有效發揮功能，精準有效進行製毒工廠類型之初步判斷，再輔以實驗室精密儀器之鑑定分析，使製毒案件類型及過程快速明確化，此外，在實驗室方面，以即時直接分析離子源(DART)串聯高解析質譜，可針對樣品之相對少量物質，如油漆之有機顏料，無須複雜之前處理過程，快速有效鑑別出來，提升微物鑑識之鑑定能量，藉由國外相關文獻技術探討，朝向兼顧保障人權及與世界先進技術同步接軌之雙向目標前進。

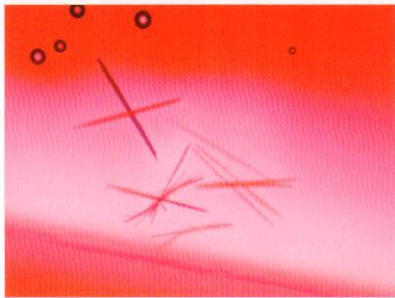
## 貳、有機顏料之特性分析

在油漆鑑定中，若可疑漆片為大而完整漆片，可進行分層個別取樣，相對少量的完整(intact)漆片，則需進行包埋、切片等前處理，並使用包埋劑，將油漆樣品之層數、顏色、順序等先以實體顯微鏡進行比鑑，再進行儀器分析，在油漆成分中，主要成分為樹脂，有機顏料相對於樹脂比例低於3%-5%，往往無法從常用之分析設備如紅外線光譜儀、熱裂解氣相層析質譜儀進行鑑析，然而，在文獻中，有機顏料對於特定強酸、強鹼有其特異性，如顏色轉變(color change)，再結晶(recrystallization)現象等，例如濃硫酸(concentrated sulfuric acid)、硝酸(nitric acid)以及氫氧化鉀(potassium hydroxide)等，

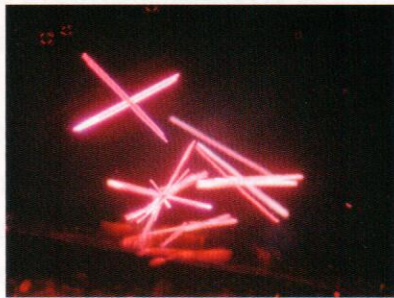
對於有機顏料均有使其顏色轉變(color change)之特異性，為一種化學變化，其中濃硫酸，更伴隨著再結晶現象的產生，部分有機顏料可能不會僅有一種再結晶型，且根據研究，對於不同結構之有機顏料，不會有相同的再結晶型，此為硫酸脫水之所形成，為物理變化，可作為有機顏料之鑑別參考，在鑑析有機顏料中，再結晶型態如針狀、葉片狀、羽毛狀、葡萄串狀、薄片狀、盤狀、球狀、針束狀、星芒狀等，當未知有機顏料進行再結晶試驗時，先建立其簡易編號之再結晶資料，如PR122，其中P為pigment，R為red，122為紅色有機顏料之代號，鑑析出再結晶型後，透過colour index即可得知為C.I.73915，從顏色指數即可得知該顏料之化學結構、分子式及分子量等。另外，可進行昇華試驗(sublimation)，將油漆之色漆加熱，固體氣化後，經過室溫冷卻，可形成再結晶型，在噴漆鑑定方面，如有刑案犯罪型態與噴漆有關，如毀損案件由於嫌疑人使用噴漆時，噴漆之有機溶劑揮發後，細小之顆粒可能殘留在犯嫌衣物或其



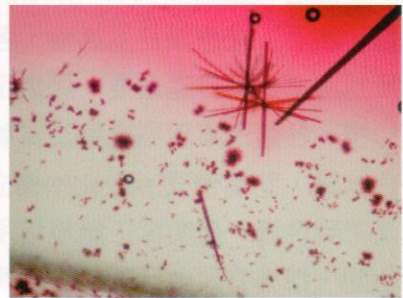
臉部等皮膚表面，經過以低黏性膠帶採取後，可進行顏色轉變及再結晶實驗，以及進行儀器分析。



有機顏料再結晶型 (硫酸)



偏光顯微鏡下之再結晶型



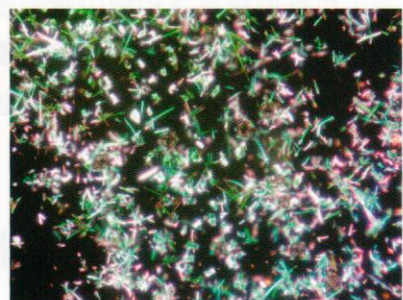
多種再結晶型 (硫酸)



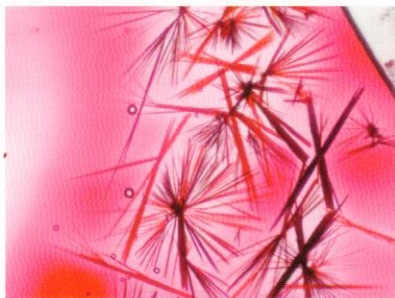
偏光顯微鏡下多種再結晶型



有機顏料顏色轉變及再結晶型 (硫酸)



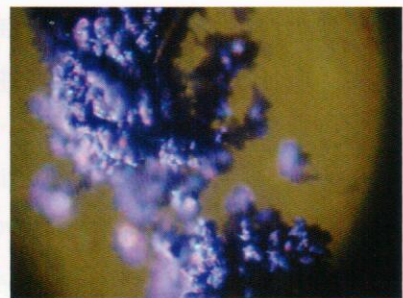
有機顏料顏色轉變及再結晶型



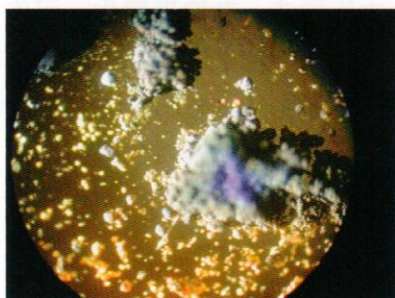
有機顏料再結晶型 (硫酸)



偏光顯微鏡下再結晶型



顏色轉變 (硝酸)



顏色轉變 (硝酸)



顏色轉變 (氫氧化鉀)



顏色轉變 (氫氧化鉀)

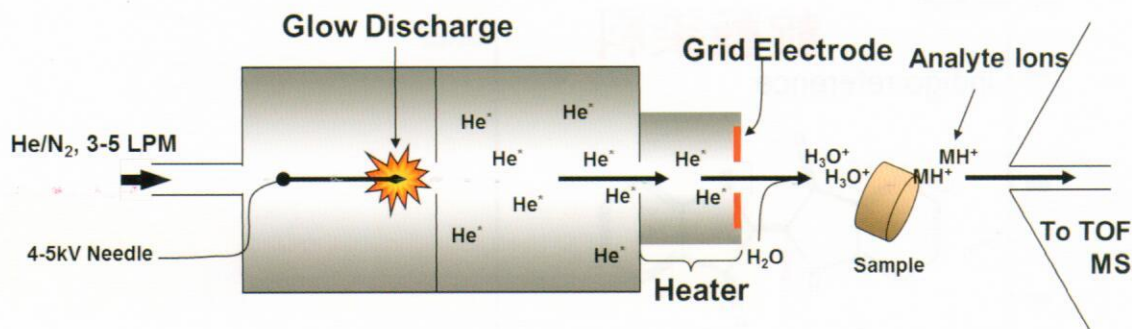


### 叁、文獻探討

#### 一、即時直接分析離子源分析纖維染料技術一

##### (一) 原理

即時直接分析離子源 (Direct Analysis in Real Time; DART) 主要是藉由高壓放電，使注入之氦氣 (Helium) 獲得能量後，電子由基態 (ground state) 躍升到激發態，再回到穩定態 (基態) 後釋放出能量，該能量藉由空氣中的水串 (clusters)，將能量傳遞到分析物，使其帶電而游離，進入質譜進行分析，為大氣壓下游離方式，游離源無需抽真空，分析樣品不必經過複雜的前處理即可將樣品游離化進入質譜。



圖一：即時直接分析離子源游離示意圖

##### (二) 目的

傳統刑事鑑識纖維分析方法常以紅外線光譜儀為主要分析工具，再輔以熱裂解氣相層析質譜儀分析纖維之有機物質，由於纖維染料相較於纖維材質含量較低，不易分析，以即時直接分析離子源(Direct Analysis in Real Time; DART)結合質譜儀，無須複雜的前處理，即可分析纖維之有機染料，開發新技術，增加鑑定數據。

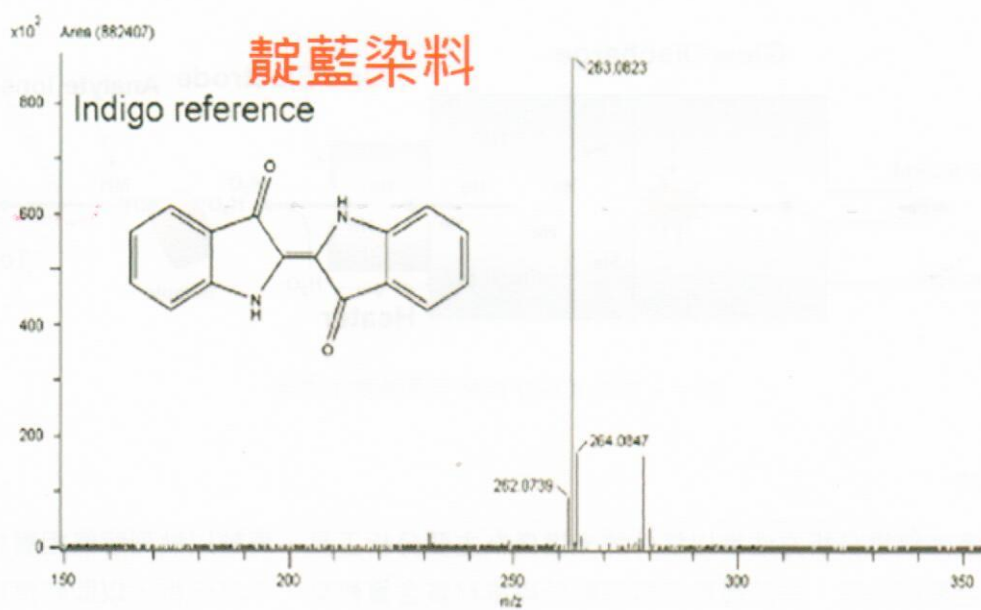
##### (三) 文獻內容探討

纖維常見之有機染料為槲皮素、茜草素、硝基茜草素、靛藍素及紅紫素，這些染料經過即時直接分析離子源，藉由氦氣受高電壓形成激發態後，再將能量傳遞至空氣中之水分子，使其成為水串 (H<sub>2</sub>O clusters)，再將能量傳遞到分析物使之游離。

	compound	formula	Exact mass (M+H)	Observed mass	Difference mmu
槲皮素	quercetin	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	303.0503	303.0507	0.26
茜草素	alizarin	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	241.0501	241.0496	0.49
紅紫素	purpurin	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	257.0450	257.0457	0.70
硝基茜草	nitroalizarin	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>6</sub>	286.0352	286.0348	0.40
靛藍染料	indigotin	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	263.0821	263.0823	0.20

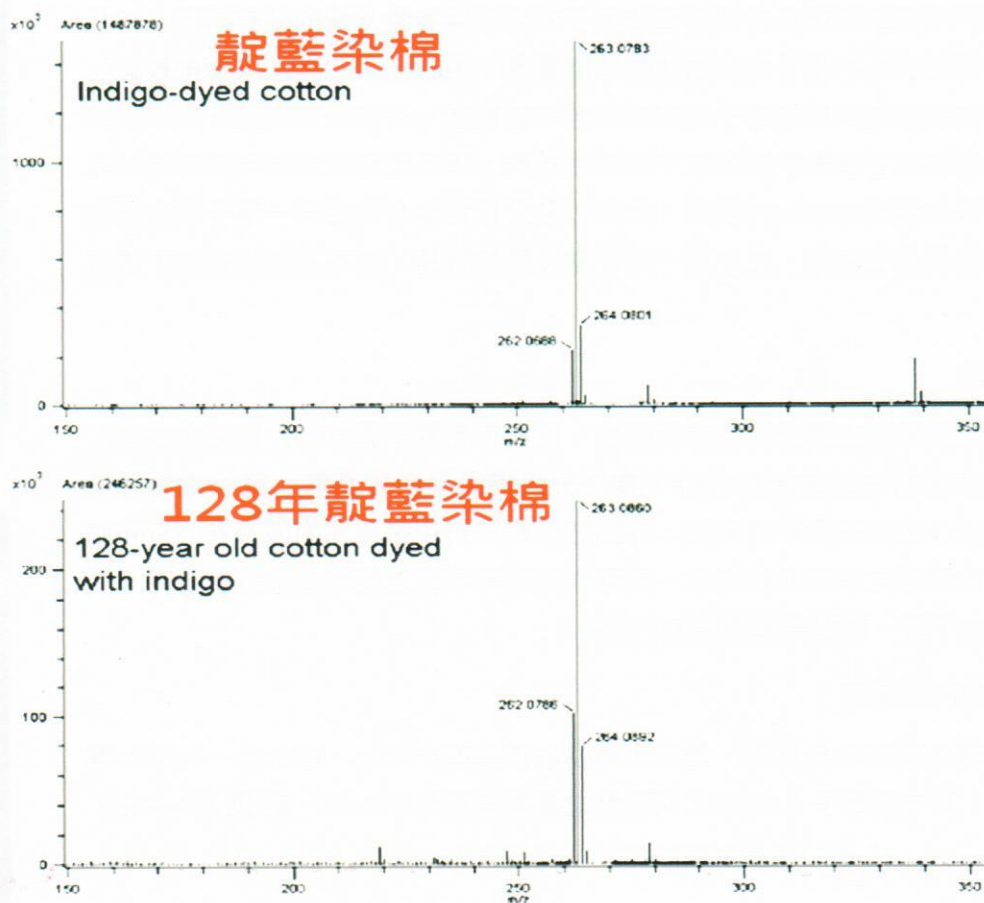
表一：以即時直接分析離子源結合飛行時間質譜分析纖維染料數據

以即時直接分析離子源(DART)分析纖維上之有機染料成分所需時間不到一分鐘，且以靛藍染料為例，將靛藍染料染棉後，仍可清晰檢出靛藍染料訊號，而不受棉成分干擾，主要決定於游離源，不僅如此，更能檢測出128年前之相同染料成分，縱使部分染料成分因時間久遠而有部分裂解之現象，仍不受影響而檢測出來。



圖二：靛藍染料質譜圖





圖三：靛藍染棉質譜圖

#### (四) 結論

即時直接分析(DART)是一種非表面接觸型熱解析游離化新技術，是繼電噴霧離子化(ESI)及大氣壓化學電離(APCI)成功解決了生物分子的分析之後，又一具有革命性的質譜離子化技術，滿足了實驗室對樣品高通量分析的要求和直接、快速、原位分析的需求，無需繁雜的化學處理和費時的層析分離，僅需簡單的樣品前處理，就可以直接以質譜儀快速檢測分析。結合高解析質譜，可有效偵測微量化合物成分，並可有效應用在刑事鑑識。

### 二、拉曼光譜儀分析油漆顏料技術一

#### (一) 原理：

拉曼(Raman)光譜主要是利用待測物內的電子原處於基態能階，其虛態與基態之間為振動能階，虛態與基態的間距為激發光的能量，對於拉曼效應，光子將電子從基態激發到一個虛擬的能量狀態。當激發態的電子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在

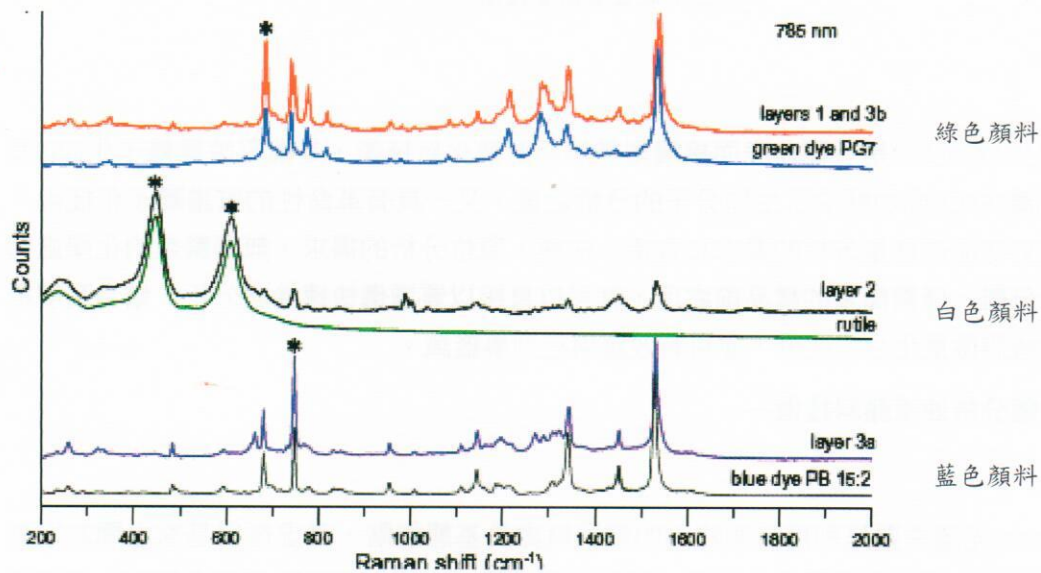
基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。如果最終位於振動狀態的電子比初始狀態時能量高，所發出來的光子頻率則較低，如果最終位於振動狀態的電子比初始狀態時能量低，所發出來的光子頻率則較高，如果最終回至振動狀態的電子比初始狀態，所發出來的光子頻率等同於激發光，則稱為瑞利(Rayleigh)譜線，此外，若分析物本身特性第一電子激發態能階低，則容易產生螢光，反之第一電子激發態能階高，則不易產生螢光干擾拉曼光譜。

## (二) 目的

由於拉曼散射主要分析在非偶極性，且具有高電子雲分布之鍵結化合物，因此可用來分析油漆之顏料成分，惟該分析物須具有較高第一電子激發態能階，否則將產生螢光而干擾光譜，在油漆顏料分析中選擇雷射波長在785nm適合測定多數顏色之油漆顏料成分，並可偵測不同漆層之顏料成分分布，而不受樹脂背景之干擾，以提升車漆鑑定之應用。

## (三) 文獻內容探討

油漆有機顏料之分析中，最常用得雷射波長有514nm、633nm、785nm等三種波長，其中氬離子(Ar ion)可激發之雷射波長為514nm，氦-氖(He-Ne)



圖四：以785nm之雷射波長分析藍色、綠色及白色顏料之拉曼光譜





可激發之雷射波長為(633 nm)，近紅外光之半導體 (near infrared semiconductor laser) 雷射波長為 785 nm，由於油漆樣品特性，根據實驗分析結果，以雷射波長514nm，最容易產生螢光而干擾圖譜，其次雷射波長633nm，不同顏色之顏料可運用不同波長之雷射光進行分析，例如黃色顏料可利用雷射波長有514nm產生訊號，綠色及藍色顏料可利用雷射波長633nm、785nm進行分析，雖然不同顏色顏料有其適合之雷射波長，然而由實驗可知多數車漆顏料適合785nm之雷射波長。

#### (四) 結論

以拉曼光譜儀分析油漆中之顏料成分，相較於紅外線光譜儀更容易成功獲得訊號，且不易受油漆之主成分樹脂之干擾，此外，可針對部分具有機金屬之有機顏料進行分析，可提高顏料在油漆成分中之鑑別率。

#### 參考文獻

1. "Direct Identification of Dyes in Textiles by Direct Analysis in Real Time-Time of Flight Mass Spectrometry." Anal. Chem. 2011,83, 6924-6928.
2. "Characyerisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistic purposes."Journal of Molecular Structure. 2011,993, 134-141.
3. "An investigation into the use of micro-Raman spectroscopy for the analysis of car paints and single textile fibres." Journal of Molecular Structure. 2011,993,127-133.
4. "Quantification of small molecules in plasma with direct analysis in real time tandem mass spectrometry, without sample preparation and liquid chromatographic separation." Rapid Commun. Mass Spectrom. 2008; 22: 3217-3224.
5. "Rapid and nondestructive analysis of phthalic acid esters in toys made of poly(vinyl chloride) by direct analysis in real time single-quadrupole mass spectrometry."Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009; 23: 2829-2835.
6. Sebastian Sparenga,The Microscopic Identification of Organic Pigments. : A New Look at an Old Technique, McCrone Research Institute, MICROSCOPE Vol52 : 2 63-70 (2004) .