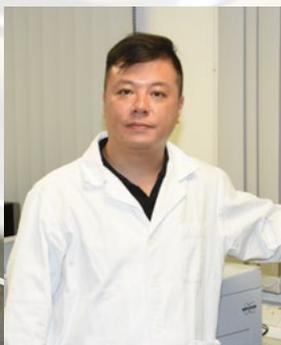


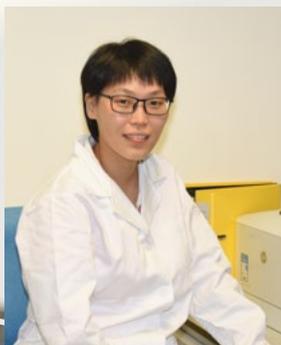
拉曼光譜技術在刑事技術理化範疇的研究及應用

【摘要】分子光譜分析技術是分析與鑑定物質的化學結構的重要方法，具有無損、快速、準確等優勢。在分子光譜分析技術當中，拉曼光譜屬於分子振動光譜，能針對物質分子的化學鍵、官能團或結晶態等信息進行定性分析，並以其唯一性的特點，被稱為分子的指紋圖譜技術，是定性物質化學信息的有效方法，亦是刑事技術理化範疇中鑑定物證的有效手段。本文將以爆炸物品及殘留物、助燃劑、纖維、寶玉石等常見的理化物證作為檢驗對象，對拉曼技術應用於理化範疇的刑事技術檢驗鑑定進行研究。

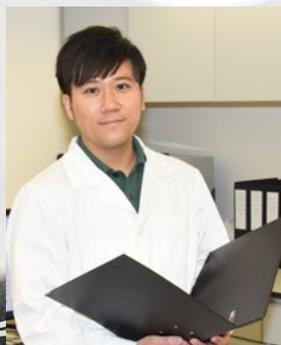
【關鍵詞】分子光譜 拉曼散射 拉曼光譜 刑事技術 理化檢驗



司法警察局法證高級技術員 方宇聰



司法警察局法證技術員 黃麗仙



司法警察局法證技術員 陳永基

一、前言

拉曼光譜技術在近年發展越趨成熟，可應用範圍亦廣泛拓展，為着開拓司法警察局的分子光譜分析技術的不同領域，亦作為現有的分子光譜技術的另一種互補互認手段，局方近年引進了顯微拉曼光譜分析系統作為理化範疇的鑑定儀器，以應付日益複雜的鑑定要求。拉曼光譜分析系統及技術的引入，提高了刑事技術檢驗鑑定質量及結果的準確性，並協助刑事技術單位積極開發新的理化檢驗鑑定手段。

二、拉曼光譜原理

拉曼光譜儀是利用分子光譜分析技術對物質進行檢測的一種儀器。當單色激光光束照射分子時，會有極小部份的光子與介質碰撞，繼而發生有能量損失的非彈性碰撞，並且激發出和原入射光頻率或波長不同的散射光，這種散射出來的光線稱為“拉曼散射”或“拉曼散射光”。入射光和散射光的頻率變化取決於介質分子本身的特性，而頻率的差別則稱為“拉曼位移”。基於分子的拉曼散射性質是獨特的，不同介質分子會產生特定頻率的散射光，就像人的指紋一樣，所以拉曼光譜儀能根據不同分子受光照下所產生特定的散射光，對分子進行定性鑑定。

三、拉曼光譜技術在理化範疇的研究

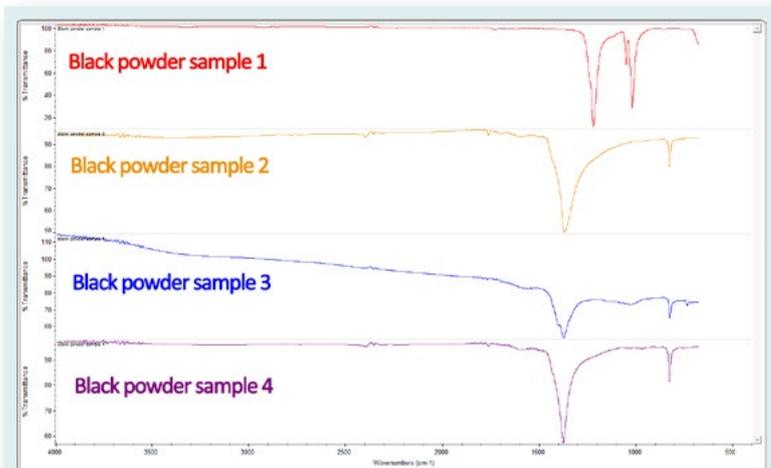
拉曼光譜具有快速、無損、靈敏等優點，因此適合用於微量樣本的檢驗鑑定工作。在刑事技術的理化範疇內，經常需要針對微量的物證進行多項的檢驗鑑定，而拉曼光譜技術因具有對樣本的非破壞性及無須特別製樣等優勢，使其可以廣泛應用到該領域的物證檢驗鑑定之中。技術人員以幾種常見的理化物證作為檢驗對象，利用拉曼光譜技術在理化範疇進行研究，以突破現時的一些技術盲點，開發新的鑑定手段及檢驗項目。

(一) 爆炸物品及其殘留物檢驗

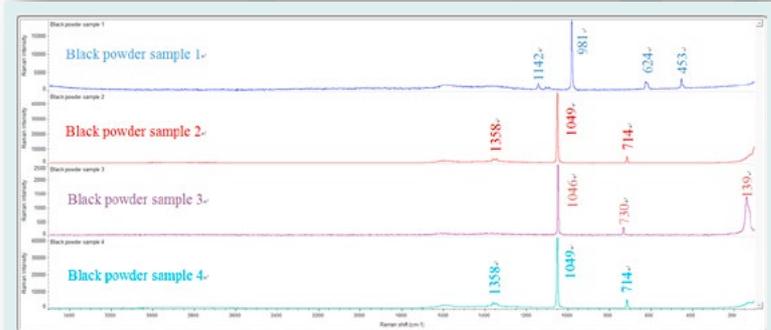
在很多爆炸案件中，刑偵人員經常須鑑定現場提取的爆炸物品與嫌疑人住處或身上搜出的爆炸物品或材料是否屬相同的物質，因此，其中一種傳統的鑑定手段是利用紅外光譜技術對涉案爆炸物品進行鑑定，以確定兩者的化學物質是否相同。但倘若涉案爆炸物品屬同種類不同化學物質，利用紅外光譜技術對檢材進行排查則可能存在一定困難。

刑事技術人員針對以上的情況利用拉曼光譜技術及設備進行研究，選取了四種不同的黑火藥，每種樣本各取七個檢樣進行分析。首先對四種樣本進行紅外光譜分析及比對，發現樣本2、樣本3和樣本4的紅外光譜圖比較相似（見圖一）。

技術人員再將四種樣本進行拉曼光譜分析，發現樣本2和樣本4的拉曼光譜圖十分接近，但與樣本1和樣本3的則有較明顯的差別（見圖二）。



圖一：四種不同黑火藥樣本的紅外光譜圖



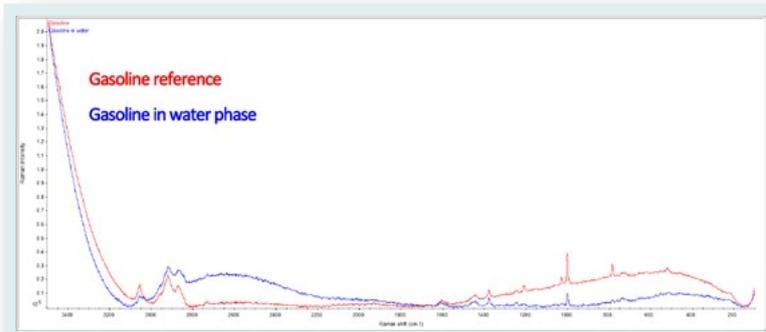
圖二：四種不同黑火藥樣本的拉曼光譜圖

技術人員對以上四個樣本進行研究，發現全部均含有黑火藥的其中兩種主要成分（硫磺和木炭），但四個樣本所用的氧化劑（作為供氧劑，是黑火藥的第三種主要成分）則存在不同。樣本2和樣本4所含的氧化劑相同，同為硝酸鉀（ KNO_3 ）；樣本1含有的氧化劑為硫酸鉀（ K_2SO_4 ）；樣本3含有的氧化劑為硝酸鉍（ $Ba(NO_3)_2$ ）。

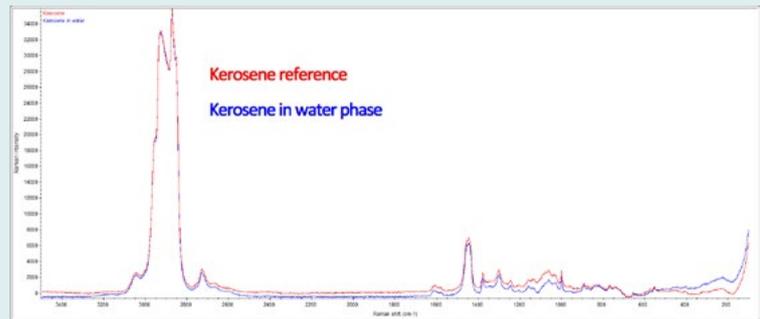
從以上的研究結果可知，使用拉曼光譜技術可對爆炸物品進行定性鑑定，再根據鑑定所反映的成分組成等信息進行比對分析，有助刑偵人員對涉案的同種類化學物品進行比較，為偵查方向提供參考依據。

（二）助燃劑檢驗

在縱火案件的調查中，是否涉及使用助燃劑是刑事警察機關及司法機關所關注的重要資訊。助燃劑通常都是一些日常生活中容易獲得的易燃有機化合物，成分十分複雜。針對這些有機化合物，氣相色譜 / 質譜聯用法是最常見及最有效的鑑定方法。然而，由於助燃劑本身屬易揮發的有機物，在經過燃燒及消防的撲救活動後，載體上的助燃劑殘留物大部份已轉移至水相當中或僅剩餘微量，技術人員需要使用相當長的時間進行分離富集才能開展分析程序。由於拉曼光譜較不受水分子影響，當助燃劑



圖三：汽油及水相中的汽油的拉曼光譜圖疊加比對



圖四：煤油及水相中的煤油的拉曼光譜圖疊加比對

殘留物被轉移到水相時，便可以在不進行前處理提取的情況下對助燃劑殘留物進行拉曼光譜分析。

因此，技術人員選取兩種常見助燃劑樣本（汽油及煤油）進行拉曼光譜分析，以及模擬助燃劑樣本已於消防撲救活動中轉移至水相，並在不進行前處理提取的情況下進行檢驗，比對兩者的結果（見圖三及圖四）。

以上兩張圖譜顯示，助燃劑比對樣本的拉曼光譜圖與水相中的助燃劑的拉曼光譜圖十分一致，可見拉曼光譜法在不需進行前處理提取的情況下仍能有效地對轉移至水相中的助燃劑進行定性檢驗或比對分析，有助技術人員更快速地進行鑑定工作。

（三）纖維檢驗

纖維是一種常見的微量物證。在傳統刑事技術上，紅外光譜法是有效的纖維定性鑑定手段。除要



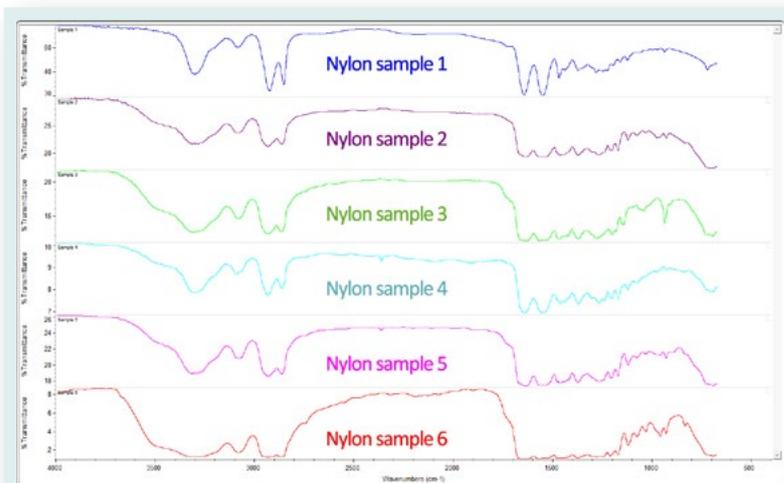
求對纖維物證進行定性分析外，更常見和更關鍵的鑑定要求，是需要對兩個或以上的纖維樣本進行比對分析。但使用紅外光譜法時，纖維檢材的前處理較為複雜繁瑣，且會令檢材受損，加上預備工作費時，實不利於技術人員進行複檢；此外，部份同類化學纖維在紅外光譜分析下差異並不明顯，影響鑑定的成效。

為了解決這個問題，技術人員選取六種不同的尼龍纖維樣本，每種樣本各取七個檢樣進行紅外光譜法及拉曼光譜法分析。

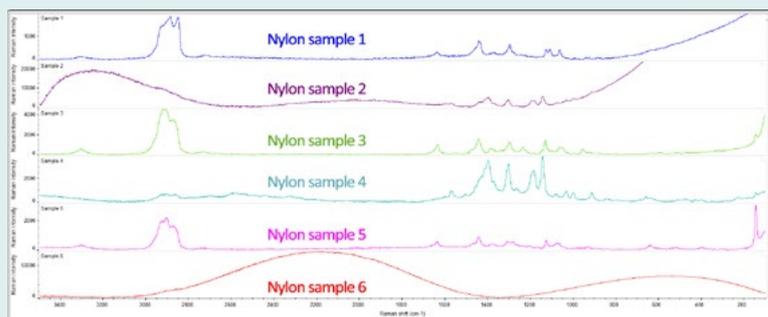
根據圖五的分析結果，六個纖維樣本的紅外光譜圖接近，定性分析結果同為尼龍（聚酰胺類）纖維，屬同種類物質。紅外光譜法能將纖維樣本進行定性分析，但未能有效對不同結構或性質的尼龍樣本進行區分。技術人員將樣本進行拉曼光譜分析，並得出各樣本的拉曼光譜圖。

從圖六顯示的結果可見，六種尼龍纖維的拉曼光譜圖差別較為明顯，分析結果與紅外光譜法的有較大差異。導致這些差別的成因，是由於用作聚合尼龍纖維的反應單體結構不同（不同的酰胺或內酰胺單體）、浸染工序不同等。技術人員對上述六種尼龍纖維進行研究，經比對及分析發現，樣本1為尼龍11（聚十一內酰胺）類纖維；樣本2和樣本4雖然同樣使用“酸性藍113”作為染料，但從圖譜可見兩者的拉曼位移強度存在十分明顯的差別，是染料濃度差別與浸染工序不同的結果；樣本3為尼龍66（聚己二酰己二胺）類纖維；樣本5和樣本6雖然同為尼龍6（聚己內酰胺）類纖維，但兩者的有效拉曼活性所在的激光波長分別在532nm及785nm，激光波長不同（樣本6在波長532nm的激光下產生強烈的熒光反應導致未能獲得有效圖譜，在波長785nm的近紅外激光下則可獲較理想的效果）。

根據以上研究結果，可見紅外光譜法能確定各樣本屬同種類纖維（尼龍），但未能提供足



圖五：六種不同尼龍樣本的紅外光譜圖



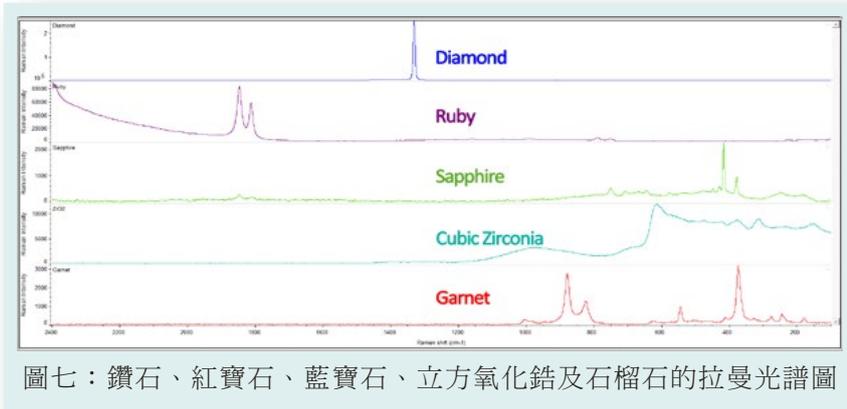
圖六：六種不同尼龍樣本的拉曼光譜圖

夠的信息以區別不同結構或性質的尼龍纖維樣本；與紅外光譜法相比，拉曼光譜法能將各種不同的尼龍纖維進行比對分析並作出區分，突破了紅外光譜法的一些局限。

（四）寶玉石檢驗

作為一種微區、快速、無損的檢驗技術，也作為紅外光譜的互補技術，拉曼光譜技術在寶玉石檢驗中具獨有優勢。由於拉曼光譜的檢驗技術原理是根據光子與被測物內的分子或原子發生碰撞後所出現的變化來進行分析判定，這種標誌性檢驗技術尤其適合針對以晶體結構為化學組成的寶玉石作定性分析。

技術人員利用拉曼光譜技術研究並開展了一些常見寶玉石的定性鑑定工作，包括金剛石、剛玉等。此外，在自然界中，部份礦物鹽類寶石由於內部組成結構或構成元素與金剛石或剛玉極為相似，外觀上令人難以區分，不法商人或犯罪



圖七：鑽石、紅寶石、藍寶石、立方氧化鋯及石榴石的拉曼光譜圖

份子便透過開採或以人工合成方式生產的廉價礦石冒充高檔寶石進行詐騙。例如立方氧化鋯（俗稱“蘇聯石”，可以天然存在或人工合成方式生產），由於它的外觀及一些物理性質與鑽石十分相似，是常見的鑽石仿冒品；又例如石榴石（硅酸鹽類礦石），由於其化學成分變化較大而導致品種、顏色多樣，容易與顏色同樣多變的剛玉類寶石（紅寶石、藍寶石）相混。利用拉曼光譜技術便可以將鑽石與立方氧化鋯晶體、紅寶石與紅色石榴石等區分出來（見圖七）。

四、拉曼光譜技術在理化範疇的應用

根據以上不同類型檢驗鑑定項目的研究結果，司法警察局利用引進的拉曼光譜技術及設備，成功開展了相應的鑑定流程及檢驗項目。透過新技術的引進，豐富了局方應對不同理化物證的鑑定預案，加強了技術人員的檢驗能力，提高了鑑定質量及結果的準確性。

（一）用於助燃劑檢驗

除了汽油及煤油外，近年涉及使用助燃劑的縱火案件中，天拿水亦是其中一種犯罪行為人常使用的材料。天拿水是一種混合物，主要用作建築或工業用有機溶劑、稀釋劑、清潔劑等。市面上的天拿水產品生產技術要求不高，各混合物組成及比例不固定，成分雜亂。因此，對天拿水的成分進行鑑定及比對分析，將有助刑

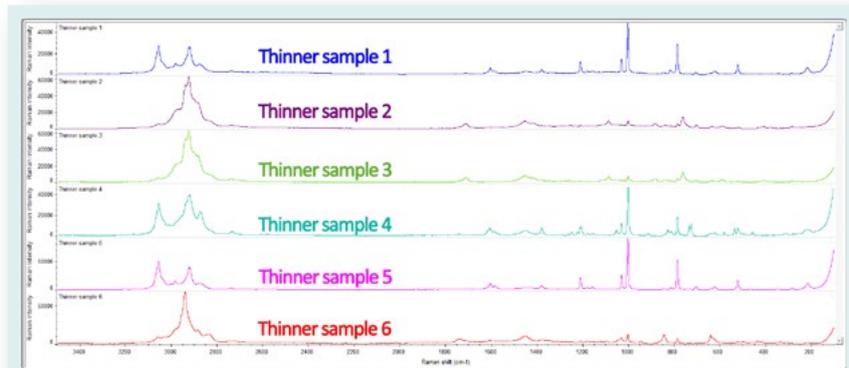
偵人員查找縱火案中天拿水的來源。

技術人員將六種不同的天拿水樣本進行拉曼光譜分析，並將結果進行比對（見圖八），發現六個樣本中有四種不同的成分組成（分別為樣本1和樣本5、樣本2和樣本3、樣本4、樣本6）。導致以上六種天拿水呈現不

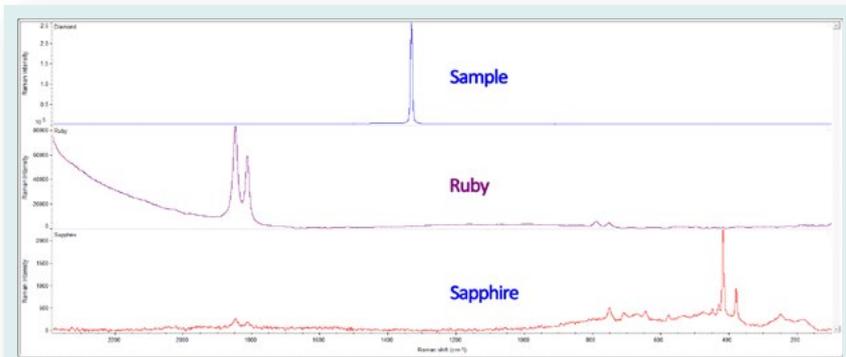
同的拉曼光譜圖，是由於各樣本中混合製備的組成物質不同。將以上各樣本的拉曼光譜圖利用光譜資料庫進行自動檢索，經比對及分析，樣本1和樣本5的結果同為甲苯；樣本2和樣本3未能自動檢索出結果，屬於混合物，分析後顯示兩者的成分組成及比例皆接近；樣本4未能自動檢索出結果，屬於混合物，分析後顯示成分組成與樣本2或樣本3均不相同；樣本6為乙酸異丁酯。技術人員將以上六個樣本進行氣相色譜質譜聯用法分析並與拉曼光譜法結果作比較，兩種方法對以上六種不同天拿水的分析結果相符，證明拉曼光譜法能有效對不同的天拿水樣本進行比對分析，從而作出區分。拉曼光譜技術除了可以使技術人員免卻對助燃劑檢驗時的前處理工作外，還可就成分種類較混雜或含量變化較大的助燃劑進行比對分析。

（二）用於寶玉石檢驗

在2020年上半年，司法警察局接獲一宗懷疑詐騙案，案中女事主於網上購入一對鑲有24枚紅寶石的耳環，取貨後懷疑耳環上的紅寶



圖八：六種不同天拿水的拉曼光譜圖



圖九：送檢紅色透明晶體與紅寶石及藍寶石比對樣本的拉曼光譜圖比對

石為贗品並試圖聯絡賣家退貨，但賣家失聯，事主懷疑受騙報案。司警局刑事技術廳根據申請要求對案中紅色透明晶體進行檢驗鑑定並作出鑑定報告。

刑事技術廳人員利用掃描電鏡／能譜法對上述檢材進行元素成分分析，經檢驗其主要元素與剛玉類寶石的元素成分相符。技術人員將檢材進行寶石學的相關檢驗，驗出其折射率、多色性、紫外發光特徵、密度等理化性質與剛玉類寶石的理化性質十分一致。技術人員再對檢材進行紅外光譜法分析，發現檢材的紅外光譜與剛玉的紅外光譜結果吻合。基於上述結果，可確定檢材為剛玉類寶石。剛玉類寶石的品種可分為紅寶石及藍寶石兩類，其主要化學成分及理化性質十分接近，利用上述各種手段均未能將兩者作出有效區分。因此，技術人員利用拉曼光譜分析設備和技術，以及根據研究結果對上述檢材進行檢驗鑑定。

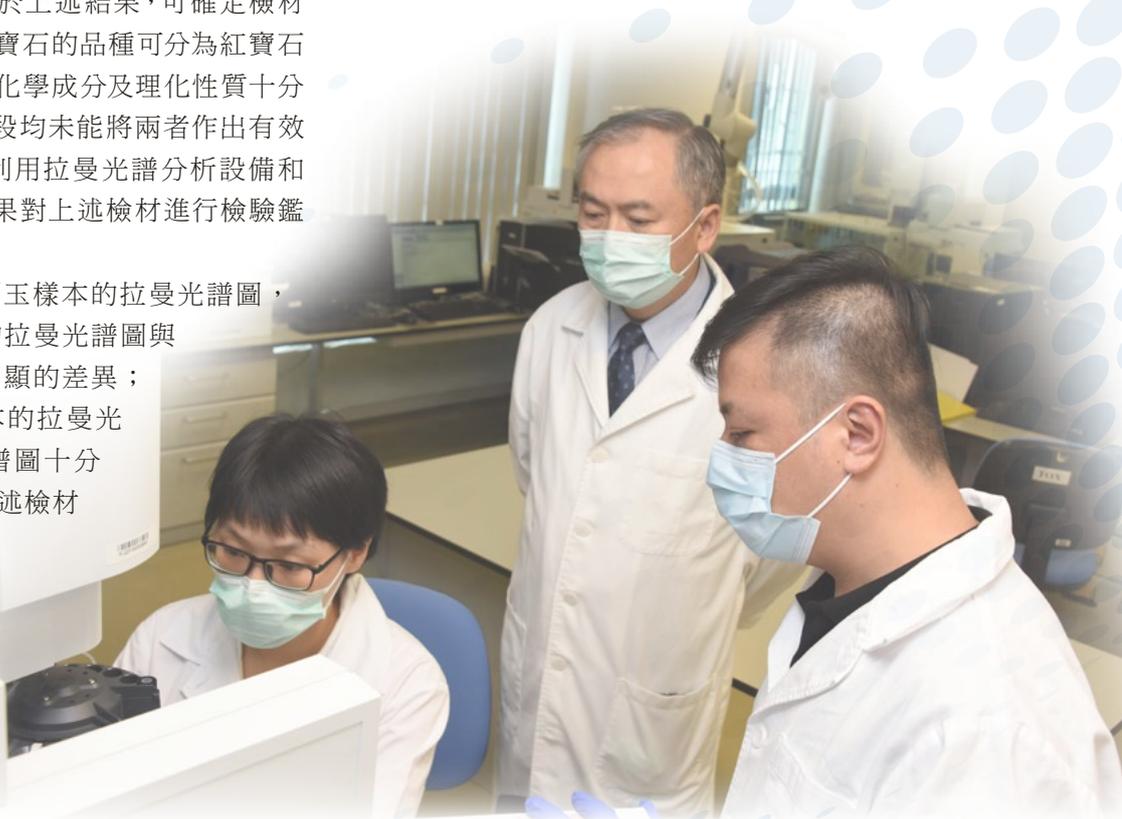
比較檢材與兩種剛玉樣本的拉曼光譜圖，可見藍寶石比對樣本的拉曼光譜圖與檢材的拉曼光譜圖有明顯的差異；相反，紅寶石比對樣本的拉曼光譜圖與檢材的拉曼光譜圖十分一致，因此最終確認上述檢材為紅寶石（見圖九）。

五、結語

拉曼散射被發現至今只有幾十年歷史，但拉曼光譜技術已由單純的學

術研究發展至不同層面的應用科技之中。正如其他新興技術一樣，拉曼光譜在刑事鑑定領域亦存在一些技術問題有待攻關。例如，拉曼光譜標準物數據庫的不全面，就是其在理化物證定性分析方面的一個限制；分子中某些基團受激光照射後產生的熒光對拉曼信號造成干擾，如能優化更新相關設備及技術，將有助提升拉曼光譜的

檢驗效率。雖然拉曼光譜技術仍有其本身的局限，但憑藉其非接觸性、非破壞性、靈敏度高、重現性佳、結構資訊豐富、譜線直觀、方便快捷等特質，在刑事技術的不同領域依然可以展現出獨特的優勢。總括而言，拉曼光譜技術在短短數十年間的快速發展給刑事技術領域帶來了質的飛躍，相信隨着激光技術及電子設備的不斷進步，拉曼光譜作為一種應用面廣的新型分析技術，可預期它在未來的理化物證鑑定中將具有更廣泛的應用前景，並發揮更大的作用。



參考資料：

1. 余靜、王秀東、李文君：〈利用紅外光譜技術和拉曼光譜技術檢驗炸藥的研究〉，《中國化學會——第25屆年會公共安全化學分會論文集》，北京：中國人民公安大學出版社，2006年7月。
2. 張小宏、童三伏等：〈助燃劑殘留物成分的紅外 / 表面增強拉曼光譜對比分析〉，《消防科學與技術》，2015年第11期。
3. 吳清華、張振宇：〈拉曼光譜技術在法庭科學領域中的應用〉，《雲南警官學院學報》，2017年第4期。
4. 張蓓莉主編：《系統寶石學》，北京：地質出版社，2006年5月。
5. 奚波、倪俊琳、涂彩等編著：《珠寶鑑定儀器及圖譜分析》，北京：化學工業出版社，2015年9月。
6. 趙建剛主編：《寶石鑑定儀器與鑑定方法》，武漢：中國地質大學出版社，2013年4月。
7. 祖恩東、段雲彪、張鵬翔：〈顯微共焦拉曼光譜在寶石鑑定中的應用〉，《雲南大學學報（自然科學版）》，2004年第1期。
8. 張鵬翔、趙金濤、楊延勇：〈顯微拉曼技術在公安法學中的應用〉，《光散射學報》，1998年第3期。
9. 陳寧、張曉霞等：〈拉曼光譜技術及其在物證鑑定中的應用〉，《中國人民公安大學學報（自然科學版）》，2009年第2期。
10. 韋娜、馮叙橋等：〈拉曼光譜及其檢測時樣品前處理的研究進展〉，《光譜學與光譜分析》，2013年第3期。
11. Lv J, Ji Y, Feng J, etc. “Forensic characterization of cotton and ramie fibers with infrared spectroscopy, raman microscopy and polarizing light microscope”. *Journal of Advanced Microscopy Research*, 2013(3).
12. Cai Y, Lv J, Feng J, etc. “Discrimination of Poly (butylenes adipate-co-terephthalate) and Poly (ethylene terephthalate) with Fourier Transform Infrared Microscope and Raman Spectroscopy”. *Spectroscopy Letters*, 2012(4).
13. Geneviève Massonnet, Patrick Buzzini, etc. “Evaluation of Raman Spectroscopy for the Analysis of Colored Fibers: A Collaborative Study”, *Journal of Forensic Science*, 2005(5).
14. Shady Farah, Tsadok Tsach, etc. “Morphological, spectral and chromatography analysis and forensic comparison of PET fibers”, *Talanta*, 2014.