

## 采用高速 DSC 表征单纤在法医学中的应用介绍

为了调查和取证的目的，犯罪或法医实验室需要频繁地与非常小的样品打交道，以确定材料的类型及其可能的制造者。举一个在犯罪现场发现的单纤的例子。纤维对于法医学用途很有用，因为它们容易黏附，为鉴定的目的提供有用的特性。不利的地方是，纤维的质量非常轻（在 50 微克量级），致使运用热分析表征技术困难。

热分析，特别是差示扫描量热仪（DSC）对于表征聚合物和纤维非常有用。典型地，用于DSC实验的样品质量在5到10毫克量级。但是，一根单纤的质量要比通常测试所用质量小100倍。对于这种特殊应用，要求DSC仪器具有高灵敏度和高性能。要特别指出的是，高速DSC对于表征小质量材料是一种非常有用的手段，因为采用非常快的升温速率（100 to 400 °C/分钟）提供了显著提高的灵敏度。功率补偿型DSC已成功用于影印文件墨粉的法医学研究<sup>1</sup>。



DSC 8500

珀金埃尔默公司的双炉体DSC提供了表征单纤以及其他法医的应用需求所需要的高性能。双炉体DSC采用了独特的高性能功率补偿DSC方法来得到极高质量的研究级结果。由于下列特征，功率补偿DSC具有出色的性能：

- 采用轻质（<1克）的独立样品和参比炉体，以获得快速响应时间。
- 能够非常快地加热和冷却（高达500 °C/分钟），可用于高速DSC并极大地提高灵敏度。
- 能够快速达到等温状态。
- 测量的是真实热流而不是温度差，量热更精确。
- 采用PRT，又叫铂电阻温度计，而不是热电偶，样品温度测量更加精确。
- 绝无仅有的分辨率可以分离重叠的热现象。
- 非常高的灵敏度可以探测较弱的或较低的能量转变。
- 步进扫描 DSC 可以分离“快”的和“慢”的热现象（对于时间尺度上的 DSC 测试）。这提供了更好的数据解释，使玻璃化转变现象以及其他热现象的测试更清晰。

### 法医方面的红外显微学

DSC 热特性信息补充了红外显微学，后者被广泛应用于法医学应用场合。红外显微学在法医鉴别痕迹材料方面已成为基本手段。单纤、单晶、颜料碎片、口红印迹、毛发纤维上的发胶、爆炸物、火药残留以及其他小颗粒（尺寸在约 10 微米以下）都可以由它们独特的红外谱图鉴别出来。对于这些分析可采用的其他技术还包括气相色谱 GC、气相色谱/质谱联

用 GC/MS, 扫描电子显微镜 SEM (尽管没有这么频繁)、拉曼光谱 Raman (也没有这么频繁)、光学显微镜, 以及湿化学法。特别要指出的是, 法医化学家喜欢至少采用两种试验来验证一个证据的鉴定。鉴别通常通过与电子版的参照谱图或者与书中参考数据对比来进行。就绝大部分而言, 每个有机化合物都有一个独特的红外谱图。

珀金埃尔默公司生产三种类型的红外显微系统: MultiScope, AutoIMAGE, 和 Spotlight 300。所有系统的都与一个标准的傅立叶变换红外连接。MultiScope是我们显微系统产品中性价比最高的, 它能提供与其它系统同样的信息, 但是以手动模式。AutoIMAGE系统是一个标准的自动执行的显微仪, 它的所有控制全自动, 使用方便, 分析快捷。本工作中, 我们使用的是Spotlight 300系统。它能快速提供高质量的红外图像, 所用样品与它的竞争者比小到只有后者的十分之一。珀金埃尔默公司在双炉体DSC方面具有与在红外显微仪方面相似的优势。它快速提供高质量数据, 能提供其他系统由于灵敏度不够而不能提供的信息。

在本应用研究中, 用功率补偿 DSC 结合高速 DSC 方法, 表征了两种单纤 (长约 1.5 英寸) 的热特性。目的是证明功率补偿 DSC 结合非常快的扫描速率能提供必要的高灵敏度以获得法医学所需特征信息。

## 实验

测试表征单纤样品热性能的实验条件如下。DSC 用高纯度金属铂温度和热焓相应作了标定。

### 实验条件

仪器	Pyris 功率补偿 DSC
加热速率	200 °C/分钟
样品质量	约 0.05 毫克
样品盘	标准卷边铝皿
起始温度	0 °C
吹扫气体	氮气

## 结果

图1显示的是第一种地毯单纤样品的DSC结果。图中显示的是热流对样品温度的曲线, 吸热响应方向向上。

DSC结果质量很高, 尤其要考虑到样品质量只有0.05毫克。

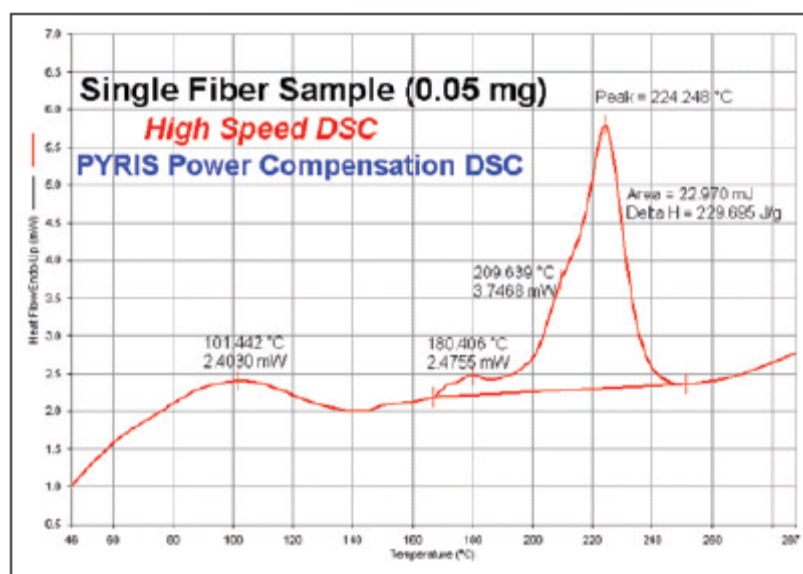


图1.收到的原始单纤样品的高速DSC结果。

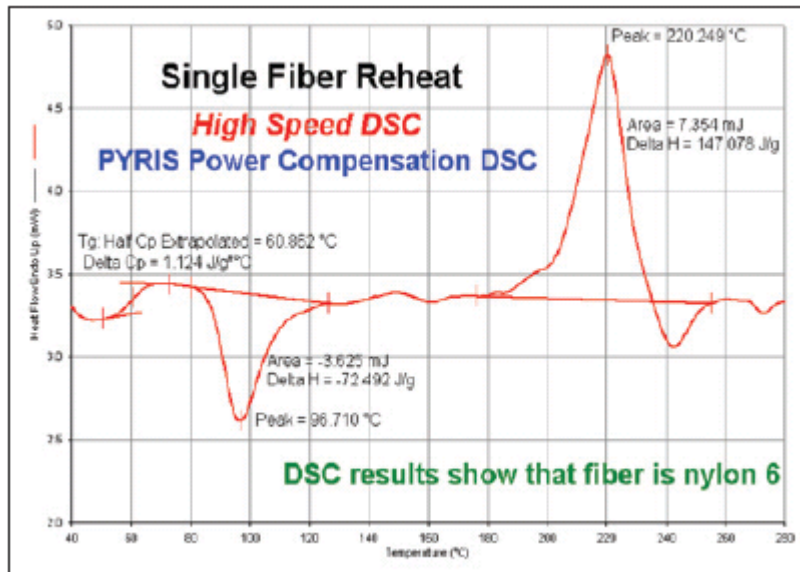


图2.淬冷纤维样品的高速DSC结果。

采用高速DSC方法，纤维样品提供了大量的特征信息。在101 °C有一个宽的吸热转变，给出了这个特别现象的温度，它非常像由于水分蒸发引起的吸热。在224 °C有一个熔融峰，熔融热为229焦耳/克。另外，在180和209也观察到吸热峰，这些很大程度上像是加工或热定型引起的。

这纤维试样获得的特定热特性显示，它非常像是尼龙6<sup>2</sup>。由于这个单纤观察到的热特性提供了材料的“指纹”特性，有助于追踪这种地毯线的特定生产者，因此用于法医学目的非常有价值。

为了更好地判定这个地毯单纤材料是否属于尼龙6，样品被淬冷到室温，然后再加热。第二次用200 °C/分钟的速率加热，结果如图2示。再次加热的DSC结果证实这种特定地毯样品的所用聚合物为尼龙6。DSC曲线显示61 °C有一个玻璃化转变 (T<sub>g</sub>)，98 °C处发生了冷结晶，220 °C有一个熔融峰。所有的信息都与尼龙6的特征一致。

第二种地毯单纤样品也用高速DSC方法进行了分析，结果如图3所示。

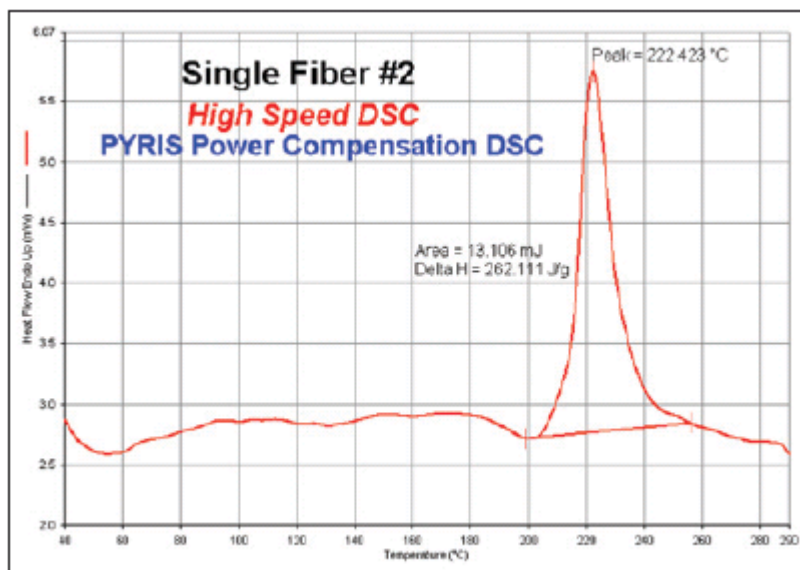


图3.第二种单纤样品的高速DSC结果。

这些DSC结果显示，纤维在222 °C熔化，熔融热为262焦耳/克。这些数据显示这种纤维

维最有可能是尼龙 6。在熔化以下热特性显著不同于另一个原始地毯单纤（图 1 示），说明这两种不同纤维，尽管都是尼龙 6，但来自两张不同的地毯。用高速 DSC 得到的这两种不同的地毯试样的热特性对于确定纤维的本质特性和可能的来源/生产者非常有用。

### 小结

两种地毯单纤样品（质量只有0.05毫克）用功率补偿型DSC结合高速DSC方法进行了表征。非常快的升温速率的使用(100到400 °C/分钟)，为成功表征非常小质量材料的特性提供了大大增强的灵敏度。这对样品质量通常很小的法医学应用尤其有用。在本应用研究中，用高速DSC对两种不同的单纤样品进行了分析。实验数据证明，纤维最有可能由尼龙6聚合物制成。从每个纤维试样得到的特别热性质，为法医学鉴定目的提供了有用的“指纹”信息。

功率补偿DSC和高速DSC方法为法医学常用手段-红外显微学作了补充。珀金埃尔默公司是唯一一个能够提供高速DSC和红外显微系统的公司。

### 参考文献

1. W.J. Sichina, 珀金埃尔默 热与元素分析, 技术文献 PETech-50
2. R.P. Chartoff, 聚合物材料的热特性, 第二版, Edith Turi 主编, 学术出版社(1997), p. 606.