

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2022.04.013

X射线荧光光谱在物证鉴定中的应用进展

吴世豪^{1,2} 张云峰^{2*} 王继芬¹ 赵鹏² 宋祥瑞² 吴小军² 常靖²

(1. 中国人民公安大学 侦查学院,北京 100038;2. 公安部物证鉴定中心,北京 100038)

摘要 作为一种常用的元素分析方法,X射线荧光光谱(XRF)技术具有分析范围广、检测速度快、不损耗样品等优点,被广泛应用于各类痕迹物证的检验鉴定。简要介绍了XRF技术的发展现状,重点阐述了这项技术在国内物证鉴定领域的应用进展,并对当前研究中的不足以及进一步的发展做了简要展望。

关键词 光谱技术;X射线荧光光谱法;物证鉴定;元素分析;无损检测

中图分类号:O657.34 TH744.15 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)04-0089-08

Application Progress of X-ray Fluorescence Spectroscopy in Physical Evidence Identification

WU Shihao^{1,2},ZHANG Yunfeng^{2*},WANG Jifen¹,ZHAO Peng²,SONG Xiangrui²,
WU Xiaojun²,CHANG Jing²

(1. School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;
2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract As a commonly used element analysis method,X-ray fluorescence spectrometry has many advantages, such as wide analysis application scope,fast detection speed and no loss of samples, etc. It is widely used in the inspection and identification of multiple kinds of trace material evidence. This paper briefly introduced the development status of XRF analysis technology,and focused on the application progress of this technology in the field of physical evidence identification at home and abroad. Besides,a brief prospect on the current shortcoming and further development of XRF analysis technology was also given.

Keywords spectral technology;X-ray fluorescence spectrometry;physical evidence identification;elemental analysis;non-destructive detecting

1 XRF技术的发展现状

X射线荧光光谱法(X-ray Fluorescence

Spectrometry,XRF)通过分析待测元素受到激发后产生的荧光X射线来确定物质中元素的组成与含量。按照分光系统的不同,X射线荧光光谱仪在实际

收稿日期:2022-05-20 修回日期:2022-06-05

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(25903)

作者简介:吴世豪,男,硕士研究生。主要从事毒物毒品和微量物证分析。E-mail:1449708607@qq.com

*通信作者:张云峰,女,研究员。主要从事体内药毒分析研究。E-mail:17020395@qq.com

引用格式:吴世豪,张云峰,王继芬,等.X射线荧光光谱在物证鉴定中的应用进展[J].中国无机分析化学,2022,12(4):89-96.

WU Shihao,ZHANG Yunfeng,WANG Jifen,et al. Application Progress of X-ray Fluorescence Spectroscopy in Physical Evidence Identification[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(4):89-96.

发展的过程中被分为波长色散 X 射线荧光光谱仪 (WDXRF) 和能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDXRF) 两大类^[1], 基本构造见图 1。由于能量色散型在检测荧光 X 射线时无需分光晶体部件, 且 X 光管发射光谱的能量相对较低, 因此硬件易于实现小型或微型化^[2]。而在实际的元素分析中, 波长色散型和能量色散型各有优劣: 能量色散型在 X 射线短波区域的分辨

率较高, 此区域重金属易于产生特征 X 射线, 因此对于重金属元素的分析效果更佳^[3]; 而波长色散型在 X 射线长波区域的分辨率较高, 易于得到轻质金属元素的响应信号。自 1948 年 Friedmann 和 Birks 研制出第一台商品性的波长色散型 XRF 仪以来, X 射线荧光分析技术蓬勃发展, 已逐渐成为大多数实验室及工业部门不可或缺的分析仪器设备^[4]。

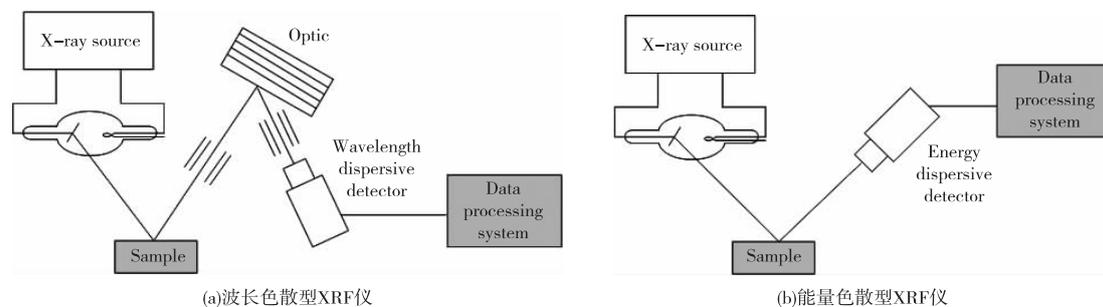


图 1 XRF 分析系统

Figure 1 XRF analysis system. (a) Wavelength dispersive XRF instrument; (b) Energy dispersive XRF instrument

从理论上讲, XRF 技术能够分析元素周期表中的任何一种元素。但由于 B、C、N、O 等超轻元素以及 P、S、Cl 等轻元素的荧光产额极低, 并且特征谱线的波长较长, 在光路中容易被吸收^[5], 因此 XRF 技术难以对这些元素进行有效测定。近年来, 得益于电子学技术、计算机科学技术以及半导体材料的发展^[6], X 射线荧光光谱仪在硬件结构和分析算法方面均取得了巨大的进步, 检测性能显著提升。在激发系统方面, 随着微聚焦 X 光管、质子和同步辐射光源等技术的发展, XRF 仪在轻元素的痕量分析^[7-8]、非均匀样品的表面微区分析^[9-11]中展现出了巨大的应用潜力。在探测系统方面, 用于 X 射线荧光能谱分析的硅漂移探测器能够在更短的成型时间内获得更好的能量分辨率^[12], 极大地提高了便携式 XRF 仪的计数率。在分析算法方面, 随着重叠峰解析、基体效应校正等技术的不断成熟与完善, XRF 定量分析时存在的元素间吸收增强效应以及谱线重叠等干扰能够更加有效地进行排除^[13-14], 从而实现精准的痕量元素分析, 逐渐得到各领域研究人员的重视。

2 XRF 技术在物证鉴定中的应用

作为常用的物质成分分析手段, XRF 技术具有快速、无损、多元素同时分析等优点, 在医疗卫生、环境地质、石油化工等领域发挥了重要的作用^[15]。在物证鉴定领域, XRF 分析技术因其独特的优势, 在

物证的无损和快速检验中得到了广泛应用, 具有不可替代的地位。

2.1 痕迹物证检验

2.1.1 潜在指纹显现

指纹因其“人各不同、终身不变”等特性, 是判断犯罪嫌疑人身份的重要痕迹物证。对于犯罪现场中最常出现的潜在指纹, 人们通常利用指印成分的光学性质、化学性质等进行显现。如果借助仪器分析的方法直接检验指印中的化学成分, 不仅能够实现指纹的可视化与识别, 还能获取更加丰富的信息^[16]。作为一种无损分析手段, 微束 X 射线荧光技术 (μ -XRF) 能够对极小区域内的无机元素进行分析, 通过元素的分布来获取指纹的纹路信息。相比于传统的指纹显现方法, μ -XRF 技术不会受到深色背景的干扰, 同时也不会对痕迹物证造成任何破坏或改变, 在分析复杂背景上的潜在指纹时更具优势。如 ZHENG 等^[17]使用同步辐射 X 射线荧光光谱仪 (SRXRF) 检测塑料薄膜、玻璃、纸张和硅片等不同客体上指纹中的防晒霜成分, 获得了多种元素的分布及浓度信息, 并根据其中 Zn 和 Ti 元素的分布获得了较为明显的指纹图像, 结果与指印的光学显现图像基本一致, 见图 2。WORLEY 等^[18]使用微束 XRF 技术分别检测了含有汗液、唾液、洗手液、香蕉等不同成分的指纹, 通过分析指纹中的 Na、Mg、Si、K、Ca 等无机成分, 实现了聚丙烯薄膜和黑色纸张等客体上潜在指纹的可视化。

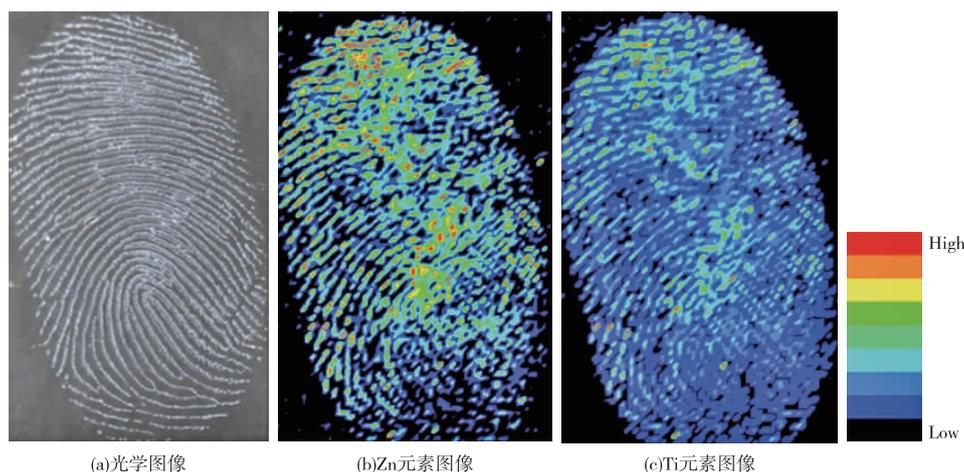


图 2 光学相机和 SRXRF 对防晒霜指纹的显现结果

Figure 2 The appearance results of sunscreen fingerprints by optical camera and SRXRF.

2.1.2 弹着痕迹检验

弹着痕迹是指射击弹头在侵彻或贯穿目标时形成的弹道、弹着点以及反跳点等^[19]。在分析枪击案件现场的弹着痕迹时,勘查人员主要依赖于痕迹的形态特征,然而当形态特征不明显时,则需要结合痕迹样本中射击残留物的检验才能作出判断^[20]。在分析射击残留物中的无机成分时,目前常用的方法包括扫描电镜/能谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等^[21]。这些方法在实际应用中展现出了很好的检测效果,但也存在操作过程复杂、仪器便携性差等问题,无法用于枪击现场的快速检测,降低了检测的时效性。因此,探究建立简便、快速、高效的射击残留物检验方法,能够为弹着痕迹的现场检验提供极大的帮助。庄岩^[22]以织物、木板、钢板等不同客体上 QSZ92 式 9 mm 手枪的射击残留物为检验对象,使用便携式 X 射线荧光光谱技术建立了弹着痕迹的快速检测方法。研究表明,X 射线荧光光谱法在分析多种承痕客体上的射击残留物时表现出了良好的检测效果,具有分析速度快、准确度高等优点,能够用于案件现场弹着痕迹的快速分析与检验。FONSECA 等^[23]针对白色绵纸上格洛克 17 型、19 型(Glock 17、Glock 19)等多种类型手枪的弹着痕迹,使用 XRF 技术进行了快速的检验,通过分析射击残留物中 Cu、Zn、Sb、Ba、Pb 等无机元素含量的变化,对射击距离进行了准确的判断。

2.2 文书物证检验

2.2.1 纸张墨迹判断

不同签字笔、打印机的油墨中无机元素的组成和含量通常存在一定的差异,这种差异会反映到纸

张上的书写或印刷墨迹中。采用元素分析技术对墨粉样品进行元素成分分析和比对检验,能够快速区分不同笔书写的文件或不同设备打印的文件,从而有助于认定文件物证是否同一或同源,具有重要的意义。在进行相关检验时,激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱^[24]、X 射线光电子能谱^[25]、扫描电镜/能谱^[26]等方法已经得到了应用,其中扫描电镜/能谱法的应用最为广泛。相比之下,XRF 分析技术具有样品制备简单、检测速度快、不损耗样品等优点,更适合于墨粉样品中重金属元素的检验。如衡磊等^[27]使用质子激发 X 射线荧光分析技术(PIXE)对 14 种圆珠笔的书写字迹进行了检测,发现不同笔的墨迹中 Cu、Zn、Fe、Al、Pb 等金属元素的含量存在明显的差异,能够用作同一认定的重要特征。赵莹莹^[28]使用 30 个不同品牌或型号的激光打印机,在原装墨盒的情况下打印文件,而后利用 X 射线荧光光谱法检测墨迹中的 Fe、Cu、Sn 等无机成分,实现了惠普、佳能、富士施乐等 7 种品牌不同型号的激光打印机打印文件的有效区分。

2.2.2 纸币真伪鉴别

在鉴别纸币的真伪时,除了能够借助纸币的荧光、磁性等特性进行常规检验外^[29],鉴定人员还针对其中的无机成分展开了研究。利用 XRF 技术无损分析的特点,能够对纸币、邮票等进行非破坏性的检验,通过比较纸币中无机元素组成方面的差异,快速地实现真伪以及种类的区分。如 MELENDEZ 等^[30]使用能量色散 X 射线荧光光谱仪对 8 张伪造印花税票和 19 张原始印花税票进行了测定,而后结合多元统计学对油墨印刷区域和全息印刷区域中

Ti、Ca 等元素的含量进行分析,有效鉴别了印花税票的真伪。此外,当纸币被有机染料染黑时,难以通过紫外荧光分析法、红外透射法、光反射法等传统的纸币光学鉴别手段进行有效检验^[31]。利用 X 射线极强的穿透性以及轻元素 X 射线荧光产额极低的特点,XRF 技术能够有效地检验“黑纸币”,避免纸币表面的染料中 C、N、O 等轻元素的干扰。如胡孙林等^[31]使用微束 XRF 技术对 32 例诈骗案件中 225 件被有机染料染黑的真假纸币物证进行了检验,根据纸张元素分布特征的差异,实现了纸币真伪以及种类的鉴别。

2.3 毒物毒品检验

2.3.1 毒品来源推断

在毒品的生产与贩运过程中,往往会掺杂多种痕量的无机元素。然而由于毒品原材料、生产设备、工艺流程的不同以及掺入各种添加剂稀释等问题^[32],无机元素的组成与含量通常存在不可避免的差异。使用 XRF 技术分析毒品样品中的无机成分,能够有效地区分不同来源的毒品,并进一步获取毒品的原产地等信息。如 NINOMIYA 等^[33]使用 XRF 技术测量了来源不同但熔点相同的两份“纯”甲基苯丙胺盐酸盐晶体,根据其中 Br 含量的差异推断出两份毒品纯化过程的不同。ZANCAJO 等^[34]使用波长色散 X 射线荧光光谱仪对含有合成卡西酮的样品进行了检测,根据其中 Cl、Br 等无机元素含量的差异,将来自不同商店的 8 份样品按照生产商来源的不同进行了划分。然而与其他常用的元素分析方法相比,XRF 技术的缺点在于灵敏度相对较低,在分析毒品样品中的某些痕量组分时检测能力有限,因此在一些情况下无法用于不同来源样品的区分。如 EL-DEFTAR 等^[35]评估了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、激光诱导击穿光谱法(LIBS)以及微束 X 射线荧光光谱法对不同营养液中生长的大麻植物的区分能力,发现由于 B、Rb 等元素的含量低于 μ -XRF 仪的检测限,因此实验中 μ -XRF 技术无法用于不同来源大麻的区分。

2.3.2 重金属中毒检验

在检测重金属中毒案件中的生物样品时,电感耦合等离子体质谱法具有灵敏度高、抗干扰能力强等优点,是物证鉴定领域的常用方法。但该方法在检测前需要进行微波消解等复杂的前处理,将处于有机结合态的重金属释放解离出来,整个分析过程较为繁琐^[36],并且依赖于实验室中的大型仪器设备,不适用于案件现场的快速检验以及大批量样品

的快速筛查。X 射线荧光光谱法无需复杂的样品前处理,具有检测速度快、不损耗样品等特点,但由于其无法对低浓度的元素进行有效测定^[37],因此在检测生物体中痕量的有毒重金属时应用较少。近年来,随着 XRF 软硬件技术的发展,仪器的检测性能大幅提升,在重金属中毒的检测中得到了一定的应用。如王西^[38]使用滤纸制样-X 射线荧光光谱建立了血液中铁、锌、铜等重金属元素同时测定的方法,检出限为 0.17~6.02 mg/L,各元素加标回收率为 91.4%~107%,适用于血中多种微量元素的同时测定。王墨等^[39]使用 X 射线荧光光谱分析法对入发中 Zn、Cu、Fe 等重金属元素进行了测定,发现头发内各元素的含量与年龄、是否吸烟、是否染发等因素存在一定的关系。FIGUEROA 等^[40]使用 XRF 成像系统对砷暴露大鼠的肾皮质进行扫描,获得了其中 As、Cu、Fe 等元素的分布图像,并证明该方法能够直接测定人体表面组织(皮肤、骨骼、脂肪)等大型生物样本中主要元素的浓度和分布。

2.4 微量物证检验

微量物证是指作案人在实施犯罪过程中,遗留、附着在现场或从现场带走的能够用以揭露和证实犯罪行为的一切量小质微的物质^[41]。其种类繁多,常见的有塑料、橡胶、纤维、油漆、玻璃和土壤等。通过对微量物证进行元素成分分析和比对检验,能够快速地区分不同来源的样品,从而证明嫌疑人同现场或案件的联系,具有十分重要的意义。如张岚泽等^[42]使用 X 射线荧光光谱技术对面积约 1 cm × 1 cm 的橡胶鞋底碎块样品进行元素分析,建立了一种对橡胶鞋底的分类研究方法。付钧泽等^[43]借助手持式 XRF 仪对不同品牌、同一品牌不同系列的 42 种香烟烟灰样品进行了元素测定,利用化学计量的方法初步建立起了香烟烟灰的区分模型,实现了对样品的准确归类检验。然而对于单根纤维、玻璃碎片等极其微量的物证,目前缺乏无损且灵敏的元素分析方法。常规 XRF 技术难以将高强度的 X 光束聚焦至几十微米的范围内,从而难以对单根纤维进行检验;扫描电镜/能谱分析技术的灵敏度较低,检测下限约为 0.1%,无法用于样品中微量元素的检测;激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱、激光诱导击穿光谱等技术具有激发斑点小、灵敏度高等优点,但会对样品的表面造成破坏,不适用于微量物证的检验。

近年来,随着微聚焦 X 射线光学器件的发展,新型 X 射线荧光光谱仪不仅能够在微米甚至纳米

尺度内达到极佳的空间分辨率,同时还保留了 XRF 技术无损、高灵敏度等优点,从而能够对单根纤维等微小样品进行有效检验。如 NISHIWAKI 等^[44]使用同步辐射-微束 X 射线荧光技术分析取自日本常用服装的 22 根白色聚酯纤维,通过比较 Ti、Sb、Zr、Nb 等元素特征 X 射线强度比值的差异,实现了单根服装纤维的有效区分。SHIMAMOTO 等^[45]使用便携式 XRF 仪对滤纸上的巴西指甲油划痕进行了测定,根据残留物中 Ca、Ti 等元素含量的差异,实现了 5 个不同品牌共计 42 份指甲油样品的有效分类。微聚焦 XRF 技术逐渐得到司法鉴定工作者的重视,在微量物证的无损检验中体现出了广阔的应用前景。

2.5 法医学物证检验

2.5.1 尸骨来源判断

法医人类学家在检验与案件相关的人类遗骸时,首先需要确定未知材料是否来自人体骨骼或牙齿,通常情况下根据形态学特征即可作出判断。然而在自然灾害、大型交通事故等极其复杂的现场,人体遗骸往往已经遭到严重的烧焦、碎裂等破坏,难以通过形态学方法作出判断。在这种情况下,研究人员尝试采用一些快速检验的技术,将人体骨骼与其他相似材料进行区分,从而为后续的 DNA 检验提供便利。如 CHRISTENSEN 等^[46]借助 XRF 技术对未知材料中无机元素的组成与含量进行了分析,发现骨骼和牙齿组织中含有特征水平的 Ca 和 P,即使经受过烧焦、风化等严重的破坏,也能用于人体骨骼的判断。此外,当来自不同个体的大量遗骸混杂堆积在一起时, DNA 检验也存在过程复杂、成本高等问题,并非首选的方法。由于生活环境、饮食习惯等的差别,不同人体内微量元素的含量通常存在不可避免的差异,这种差异会反映到骨骼中。使用 X 射线荧光光谱技术进行元素分析,可以快速区分来自不同个体的骨骼,具有十分重要的意义。如 GONZALEZ 等^[47]利用便携式 XRF 仪测定了人骨中 Pb、Sr、Zn、Fe、Ca、K 等具有饮食与生理意义的元素,根据不同骨头中特定元素含量比值的差异进行聚类分析,发现当来自四个不同个体共计 92 块骨头混杂在一起时,使用该方法亦能实现准确的区分。

2.5.2 潜在生物物证的发现

获益于 X 射线源及探测器技术的发展,新型 XRF 仪能够利用毛细管 X 射线光学器件将高能 X 射线光束聚焦到微米尺度范围内,并通过具有高计数率和高能量分辨率的硅漂移探测器进行检测,从

而实现对大面积待测区域的快速逐点扫描,获得具有优异分辨率的元素分布图像^[48],此即广域 X 射线荧光扫描成像技术(MA-XRF)。作为一种无损分析手段,MA-XRF 技术在绘画、考古文物等大型样品的元素表征方面得到了广泛应用。如文物保护工作者对壁画、匾额、金属器物等文物进行扫描,通过分析得到了文物的制作材料、制作方式及保护修复历史等信息^[49]。在物证鉴定领域,勘查人员能够利用此技术对犯罪现场中具有深色背景的大面积区域进行扫描,快速地发现其中潜在的血液、精液等生物物证,进而分析作案人的作案过程,具有十分广泛的适用范围。如 LANGSTRAAT 等^[50]使用 MA-XRF 技术对黑色棉质 T 恤、女性内衣等较大面积的区域进行了扫描成像,根据 Fe、Zn、K、Cl、Ca 等元素的检验结果对衣服上潜在的人体血液、精液、唾液、汗液和尿液等微量生物物证进行了可视化和表征。并且研究指出,可以通过元素 K、Cl 和 Fe 检测发现血液,通过元素 K、Cl 和 Zn 检测发现精液,通过元素 K 检测发现唾液,通过元素 K、Cl 和 Ca 检测发现尿液和汗液,同时可以根据元素 Fe 和 Zn 的检验结果来区分血液精液与其他类型的生物物证。

3 总结与展望

经过几十年的发展,XRF 技术不断趋于成熟,已成为实验室及现场中主、次量和痕量元素分析的常用方法,在无损和原位分析方面具有不可替代的地位。但该技术物证鉴定领域的应用,仍存在一些亟需解决的问题。首先,在对土壤、生物样本等基质复杂的物证进行检验时,元素间吸收增强效应、谱线重叠等干扰较为显著,若不进行校正与排除,则会导致测量结果出现严重的偏差。随着化学计量学与数据处理方法在 XRF 中的应用,研究人员正在不断地尝试建立更加精准的定量分析模型,而针对物证鉴定领域中血液、毛发、骨骼等特殊基质的复杂样品,也亟需建立相应的模型与算法。

其次,需要进一步推动新型 X 射线荧光光谱分析技术在物证鉴定中的应用,拓宽 XRF 技术在各类痕迹物证检验中的实际应用范围。随着偏振分析、X 射线全反射、同步辐射与微束聚焦等技术的发展,X 射线荧光光谱法的检测性能大幅提升,分析功能也更加多样化,在痕量多元素分析和超轻元素分析、非均匀样品的表面微区分析等方面展现出了巨大的应用潜力。在物证鉴定领域,各种新型的 XRF 分析技术逐渐得到相关工作人员的重视,在今后的物证

鉴定中必将发挥出更加重要的作用。

参考文献

- [1] 孙梦荷, 汤淑芳, 李华昌, 等. XRF 在稀土分析中的应用与进展[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 55-67.
SUN Menghe, TANG Shufang, LI Huachang, et al. Application and progress of XRF in rare earth analysis[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 55-67.
- [2] 刘春, 符斌. 在 RoHS 检测中大显身手的能量色散 X 射线荧光光谱仪[J]. 中国仪器仪表, 2009, 29(1): 59-63.
LIU Chun, FU Bin. Energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer strut its stuff in RoHS determination[J]. China Instrumentation, 2009, 29(1): 59-63.
- [3] 李叶丽. 基于 EDXRF 技术对茶叶中重金属元素检测条件的优化[D]. 太原: 山西大学, 2019.
LI Yeli. Optimization of detection conditions for heavy metal in tea based on EDXRF [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.
- [4] 章连香, 符斌. X-射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 1-7.
ZHANG Lianxiang, FU Bin. Advances in X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 1-7.
- [5] 卓尚军, 陶光仪, 殷之文, 等. X 射线荧光光谱定量分析中超轻元素的处理方法[J]. 化学学报, 1999, 57(12): 1348-1351.
ZHUO Shangjun, TAO Guangyi, YIN Zhiwen, et al. Treatment of ultra-light elements in quantitative X-Ray fluorescence spectrum analysis[J]. Acta Chimica Sinica, 1999, 57(12): 1348-1351.
- [6] 张林艳. 能量色散 X 射线荧光光谱线分析算法的研究[D]. 南京: 东南大学, 2010.
ZHANG Linyan. Study on analysis algorithm of energy dispersive X-ray fluorescence spectrum [D]. Nanjing: Southeast University, 2010.
- [7] 王祎亚, 邓赛文, 王毅民, 等. X 射线荧光光谱在痕量和超轻元素分析中的应用评介[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 12-31.
WANG Yiya, DENG Saiwen, WANG Yimin, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in trace and ultra-light elements analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(10): 12-31.
- [8] 敖海麒. 轻元素 XRF 分析仪激发探测装置的优化研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
AO Haiqi. Optimization research on excitation and detection device of light element XRF analyzer [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020.
- [9] MARTINEZ-LOPEZ C, OVIDE O, CORZO R, et al. Homogeneity assessment of the elemental composition of windshield glass by μ -XRF, LIBS and LA-ICP-MS analysis[J]. Forensic Chemistry, 2022, 27: 100384.
- [10] 王祎亚, 王毅民, 邓赛文, 等. 中国微束 X 射线荧光分析技术应用评介[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1728-1734.
WANG Yiya, WANG Yimin, DENG Saiwen, et al. Review on the application of micro-X-ray fluorescence analysis technology in China [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1728-1734.
- [11] 黄宇营, 钟信宇. 同步辐射 X 射线荧光光谱国内外研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(2): 333-340.
HUANG Yuying, ZHONG Xinyu. Progress of synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry in China and overseas [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(2): 333-340.
- [12] 郝晓雯. 新型 X 射线荧光光谱仪对微量元素的分析研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2016.
HAO Xiaowen. Study on trace elements by new X-ray fluorescence spectrometer [D]. Yantai: Yantai University, 2016.
- [13] 殷惠民, 杜祯宇, 任立军, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱谱线重叠和基体效应校正系数有效性判断及在土壤、沉积物重金属测定中的应用[J]. 冶金分析, 2018, 38(7): 1-11.
YIN Huimin, DU Zhenyu, REN Lijun, et al. Coefficient effectiveness judgment of overlapping line and matrix effect correction in wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry and its application in determination of heavy metal elements in soil and sediment samples [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7): 1-11.
- [14] 白海涛, 葛良全, 张庆贤, 等. EDXRF 无标样分析未知样品含量的算法研究[J]. 同位素, 2018, 31(1): 14-19.
BAI Haitao, GE Liangquan, ZHANG Qingxian, et al. The algorithm study on the EDXRF analysis of unknown sample content without using standard samples [J]. Journal of Isotopes, 2018, 31(1): 14-19.
- [15] 封亚辉, 侯建军, 潘生林, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定钴精矿中钴、铜和锰含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 13-18.
FENG Yahui, HOU Jianjun, PAN Shenglin, et al. Determination of cobalt, copper and manganese in cobalt concentrate by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 13-18.
- [16] 杜秋瑶, 张云峰, 王继芬, 等. 超高效液相色谱-三重四

- 极杆复合线性离子阱质谱法同时测定指印中36种降压药[J]. 色谱, 2022, 40(2): 182-189.
- DU Qiuyao, ZHANG Yunfeng, WANG Jifen, et al. Simultaneous determination of 36 hypotensive drugs in fingerprints by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole composite linear ion trap mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(2): 182-189.
- [17] ZHENG L N, MA R L, LI Q, et al. Elemental analysis and imaging of sunscreen fingermarks by X-ray fluorescence[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(18): 4151-4157.
- [18] WORLEY C G, WILTSHIRE S S, MILLER T C, et al. Detection of visible and latent fingerprints using micro-X-ray fluorescence elemental imaging[J]. Journal of Forensic Sciences, 2006, 51(1): 57-63.
- [19] 张晨旭. 枪弹痕迹检验中射击痕迹的分析[J]. 法制博览, 2019(24): 156, 158.
- ZHANG Chenxu. Analysis of shooting trace in bullet trace inspection[J]. Legality Vision, 2019(24): 156, 158.
- [20] 庄岩, 王晓琳, 郭威, 等. 便携式X射线荧光光谱分析仪快速检测弹着痕迹[J]. 刑事技术, 2019, 44(3): 246-249.
- ZHUANG Yan, WANG Xiaolin L, GUO Wei, et al. Using portable X-ray fluorescent spectrometry to rapidly test the impact marks at gunshot spot[J]. Forensic Science and Technology, 2019, 44(3): 246-249.
- [21] 高梦林, 沈尧, 李轶昶, 等. 弹着点射击残留物转印介质的比较研究[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 97-107.
- GAO Menglin, SHEN Yao, LI Yiyi, et al. Comparative study of transfer medias of gunshot residues at impact point[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 97-107.
- [22] 庄岩. 便携式X射线荧光光谱分析仪快速检测弹着痕迹的研究应用[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2019.
- ZHUANG Yan. Experimental study of gunshot residue spot test on impact marks by portable X-ray fluorescence spectrometry[D]. Beijing: People's Public Security University of China, 2019.
- [23] FONSECA J F, CRUZ M M, CARVALHO M L. Muzzle-to-target distance determination by X-ray fluorescence spectrometry[J]. X-Ray Spectrometry, 2014, 43(1): 49-55.
- [24] 马栋, 沈敏, 罗仪文, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱鉴别蓝色圆珠笔色痕[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2816-2819.
- MA Dong, SHEN Min, LUO Yiwen, et al. Determination of blue ballpoint pen ink by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2816-2819.
- [25] 张凌云, 张建华, 齐宇颂. 综合应用拉曼光谱法、X射线光电子能谱法检验印刷光盘油墨1例[J]. 中国司法鉴定, 2016(1): 95-98.
- ZHANG Lingyun, ZHANG Jianhua, QI Yusong. A case of comprehensive application of Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy to the inspection of printing disc ink[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2016(1): 95-98.
- [26] 王晓宾, 黄建同. 扫描电镜/能谱法检验激光打印文件[J]. 刑事技术, 2015, 40(3): 222-226.
- WANG Xiaobing, HUANG Jiantong. Discrimination of laser printing documents by SEM/EDX[J]. Forensic Science and Technology, 2015, 40(3): 222-226.
- [27] 衡磊, 丁永生. 应用PIXE技术对书写字迹的分析[J]. 光谱实验室, 2005, 20(5): 928-932.
- HENG Lei, DING Yongsheng. Applications of PIXE technology on ink[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005, 20(5): 928-932.
- [28] 赵莹莹. X射线荧光光谱仪检测激光打印文件[J]. 中国刑警学院学报, 2021, 28(2): 119-123.
- ZHAO Yingying. X-ray fluorescence spectrometer detects laser printed documents[J]. Journal of Criminal Investigation Police University of China, 2021, 28(2): 119-123.
- [29] 王明顺, 王俊生. 基于DSP的纸币光变油墨自动识别的研究[J]. 中国图象图形学报, 2009, 14(5): 950-956.
- WANG Mingshun, WANG Junsheng. Research of automatic recognition of bank note's photo-induced discoloration printed ink based on DSP[J]. Journal of Image and Graphics, 2009, 14(5): 950-956.
- [30] MELENDEZ-PEREZ J J, CORREA D N, HERNANDES V V, et al. Forensic application of X-ray fluorescence spectroscopy for the discrimination of authentic and counterfeit revenue stamps[J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(11): 1910-1915.
- [31] 胡孙林, 沈辉, 戴维列, 等. 微束X射线荧光光谱分析技术在一种黑色纸张物证检验中的应用研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 824-828.
- HU Sunlin, SHEN Hui, DAI Weilie, et al. Study on application of micro-XRF mapping analysis in identification of a new kind of black paper evidence[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(7): 824-828.
- [32] 陈宁. 利用现代物证分析技术推断毒品的来源[J]. 政法学刊, 2004, 21(6): 73-74.
- CHEN Ning. Using modern analytic technique of physical evidence to determine the origins of drugs[J]. Journal of Political Science and Law, 2004, 21(6): 73-74.

- [33] NINOMIYA T, NOMURA S, TANIGUCHI K, et al. Applications of a glazing incidence X-ray fluorescence analysis to forensic samples[J]. *Analytical Sciences*, 1995, 11(3): 489-494.
- [34] ZANCAJO V M R, BRITO J, CARRASCO M P, et al. Analytical profiles of "legal highs" containing cathinones available in the area of Lisbon, Portugal[J]. *Forensic Science International*, 2014, 244: 102-110.
- [35] EL-DEFTAR M M, ROBERTSON J, FOSTER S, et al. Evaluation of elemental profiling methods, including laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), for the differentiation of Cannabis plant material grown in different nutrient solutions [J]. *Forensic Science International*, 2015, 251: 95-106.
- [36] 兰冠宇, 李鹰, 俞晓峰, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中 13 种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(5): 1-8.
LAN Guanyu, LI Ying, YU Xiaofeng, et al. Determination of 13 elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with ultra-microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(5): 1-8.
- [37] 陈文魁. X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法与电感耦合等离子体发射光谱法对土壤中重金属元素的测定及比较[J]. *低碳世界*, 2017(16): 10-11.
CHEN Wenkui. Determination and comparison of heavy metal elements in soil by X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Low Carbon World*, 2017(16): 10-11.
- [38] 王西. 滤纸制样-X 射线荧光光谱法同时测定血液中 7 种微量元素[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(6): 67-70.
WANG Xi. Simultaneous determination of seven elements in blood by X-ray fluorescence spectrometry with filter paper sample preparation [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2020, 29(6): 67-70.
- [39] 王墨, 康明铭, 王金垚, 等. X 荧光分析法测量不同人群头发中的重金属含量[J]. *大学物理*, 2019, 38(7): 52-57.
WANG Zhao, KANG Mingming, WANG Jinyao, et al. Measurement of the content of heavy metals in different human's hair by X-ray fluorescence analysis[J]. *College Physics*, 2019, 38(7): 52-57.
- [40] FIGUEROA R G, LOZANO E, BONGIOVANNI G. Element distribution imaging in rat kidney using a 2D rapid scan EDXRF device [J]. *Revista Mexicana De Fisica*, 2013, 59(4): 292-295.
- [41] 张雅威. 简述微量物证的应用[J]. *辽宁警察学院学报*, 2017, 19(1): 60-63.
ZHANG Yawei. The application of trace material evidence[J]. *Journal of Liaoning Police College*, 2017, 19(1): 60-63.
- [42] 张岚泽, 姜红, 刘津彤, 等. X 射线荧光光谱结合多元线性回归对橡胶鞋底的分类研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(14): 490-497.
ZHANG Lanze, JIANG Hong, LIU Jintong, et al. Classification of rubber soles by X-ray fluorescence spectrometry based on multiple linear regression[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(14): 490-497.
- [43] 付钧泽, 姜红, 李意, 等. XRF 结合化学计量学检验香烟烟灰物证[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(6): 411-418.
FU Junze, JIANG Hong, LI Yi, et al. Examination of cigarette ash evidence by XRF combined with chemometrics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(6): 411-418.
- [44] NISHIWAKI Y, HONDA S, YAMATO T, et al. Nondestructive differentiation of polyester single white fibers using synchrotron radiation microbeam X-ray fluorescence spectrometry with vertical focusing [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2020, 65(5): 1474-1479.
- [45] SHIMAMOTO G G, TERRA J, BUENO M. Use of portable X-ray fluorescence to discriminate brands of nail polishes; a potential forensic tool[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013, 24(5): 731-735.
- [46] CHRISTENSEN A M, SMITH M A, THOMAS R M. Validation of X-ray fluorescence spectrometry for determining osseous or dental origin of unknown material[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2012, 57(1): 47-51.
- [47] GONZALEZ-RODRIGUEZ J, FOWLER G. A study on the discrimination of human skeletons using X-ray fluorescence and chemometric tools in chemical anthropology[J]. *Forensic Science International*, 2013, 231(1): 407. e1-407. e6.
- [48] 邵仁忠. X 射线物理学[J]. *物理*, 2021, 50(8): 501-511.
TAI Renzhong. X-ray physics[J]. *Physics*, 2021, 50(8): 501-511.
- [49] SAVERWYNS S, CURRIE C, LAMAS-DELGADO E. Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 137: 139-147.
- [50] LANGSTRAAT K, KNIJNENBERG A, EDELMAN G, et al. Large area imaging of forensic evidence with MA-XRF[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15056.