

法庭纤维物证检验研究进展

吕金峰,李重阳,王俐睿

(甘肃政法学院 证据科学学院,兰州 730070)

摘要: 纤维是案发现场常见的微量物证之一,其分析检测对于法庭科学领域具有重要意义。文章概述了国内外纤维物证的发现与提取技术、纤维的显微镜检验法、热分析法、光谱检验方法及最新研究进展。对于纤维中染料的检验介绍了光谱、色谱、质谱检验方法及其联用技术,并对未来纤维的检验鉴定方法进行了展望。由于纤维及纤维染料的种类繁多、成分复杂,研究人员应致力于高效、灵敏、无损的分析方法和新技术的研究,并及时建立样本数据库,以更好地发挥纤维物证在侦破案件中的作用。

关键词: 法庭科学;纤维物证;染料;检验研究;进展

中图分类号: TS101.92

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)09-0027-06

引用页码: 091105

The research progress of forensic fiber material evidence examination

LÜ Jinfeng , LI Chongyang , WANG Lirui

(Gansu Institute of Political Science and Law , School of Evidence Law and Forensic Science , Lanzhou 730070 , China)

Abstract: Fiber is one kind of the common trace evidence found on the crime scene. The analysis of fiber is extremely important in forensic science field. In this paper , the technology of discovery and extraction of trace fibers in cases , the microscopic method , thermal analysis , spectrum methods and the latest research progress in detecting fibers are summarized. In addition , the methods of spectrum , chromatography and mass spectrometry as well as relevant coupling techniques of dye examination in fibers are described , and the identification method of fiber and fiber dyes in the future is prospected. Due to wide varieties of fiber and fiber dyes and their complex composition , researchers should be devoted to studying efficient , sensitive and non-destructive analysis methods and new technologies , and establishing sample database , hoping to improve the function of fiber material evidence in the criminal cases.

Key words: forensic science; fiber material evidence; dyes; examination research; progress

纤维作为纺织品的基本单元,与人们的日常生活密不可分。尤其是在爆炸、纵火、盗窃等刑事案件犯罪现场和交通事故现场,经常能提取到各种颜色的纺织纤维和纺织品残片。作为常见的微量物证之一,法庭纤维物证在锁定犯罪嫌疑人、查明案件事实的过程中起到至关重要的作用。通过对纤维的种类、纤维上的染料,以及纺织品的组织结构进行及时

准确地检验分析,可以有效地缩小侦查范围,为法庭诉讼提供证据。

近年来,国际法庭科学领域极为重视纤维检验研究方法,许多欧美国家更是设立了专门的纤维物证检验实验室,成立了专门性的学术团体,如美国在材料分析工作组(SWGMAT)下设纤维研究组、欧洲法庭科学网成立欧洲纤维工作组(EFG)。这些研究组织在开展区域性合作研究、检验标准制定及检验技术等方面做了大量研究工作,推动了纤维物证检验的发展^[1]。中国对纤维物证检验的研究起步于20世纪80年代,随着光谱、色谱等技术的大力发展,已有许多新技术应用于纤维物证的检验,但是在纤维

收稿日期: 2017-12-21; 修回日期: 2018-06-25

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(1107RJZA139)

作者简介: 吕金峰(1993—),男,硕士研究生,研究方向为物证技术学的研究。通信作者: 李重阳,教授,lcy6059@gsli.edu.cn。

的检验与提取等方面仍然存在不足。本文对近年来国内外纤维物证发现与提取、纤维物证检验鉴定,以及纤维上染料检验的新技术进行分析和梳理,并对中国现阶段纤维物证检验鉴定提出建议,以期完善法庭纤维物证检验研究体系。

1 纤维物证的发现与提取

纤维物证会随着时间的推移或受到外界的作用力从原客体上脱落或在两客体之间发生转移。对纤维脱落和转移特性的研究,有利于提高犯罪现场纤维物证的发现率和提取率,通过对转移后的纤维和原纤维的比较研究,还可以确定其是否来自于同一纤维客体。早在1975年Pounds等^[2]通过实验率先对纤维的转移、滞留的特性进行了研究。随后Robertson等^[3]研究发现影响纤维物证检验结果的一个重要因素是纤维的提取时间,研究表明在案发的4h之后80%以上的纤维物证会发生转移或灭失。因此在案发后要及时提取案发现场的一切可疑纤维和纺织品残片。

由于纺织品残片比较小,纺织纤维更加短而纤细,在案发现场上很难发现,通常采用强光照射,并借助放大镜来寻找。提取纤维物证时应根据纺织品残片及纤维的量和附着部位选择不同的提取方法,通常有镊子夹取法、胶带粘取法、刮擦法和真空法等。其中胶带粘取法是提取纤维物证最常用的方法,是由Max Frei-Sulzer^[4]在1951年首次提出的,此方法常用于在纺织物或相对平坦的客体上提取纤维物证,操作简便、且便于保存。对于非纺织物客体上的纤维物证提取,Keutenius等^[5]研究了一种利用带静电荷的聚苯乙烯棒提取的新方法,在凶器、纸张及塑料等不同客体上的平均提取成功率达到了99.1%。这种新方法提取成功率高,非常适用于在复杂的犯罪现场提取纤维物证,今后有望将其引入公安司法机关的实践领域。

2 纤维物证的检验方法

2.1 显微镜检验法

天然纤维由于其生长过程和种属的特异性,形成了各自独特的外观形态、结构特征和光学性质,在生物显微镜下可进行种类区别和检验^[6]。合成纤维因化学成分、加工工艺不同导致其结晶度、取向度不同,因而具有光学异向性。纤维具有双折射性,在单

色光照射下会产生两束折射率不同的光束,用偏振光显微镜观察,不同种类的纤维具有不同的干涉条纹,可据此鉴别合成纤维的种类。早在1953年Heyn^[7]就提出利用纤维的双折射率可以鉴别合成纤维。其中,油浸双折射检验法是利用偏光显微镜检测纤维双折射率的有效方法,Johni等^[8]利用该法对同一厂家不同细度的聚酯纤维进行鉴别,验证了油浸双折射法对纤维具有鉴别能力。目前偏振光显微镜鉴别法在司法实践中已发展成熟,有很多司法鉴定实例,然而该方法对于颜色相近、分子结构相同的纤维不能有效区分。

2.2 热分析法

不同种类的纤维由于结构不同,在加热时表现出来的热学性质也不一样。根据纤维的结晶热、熔融热、熔点等热学参数,可以鉴别不同种类的纤维物证。近年来国内外学者在纤维的热学性质检验方面做了大量研究。Farah等^[9]利用热显微镜对不同的尼龙和烯烃纤维进行研究,发现尼龙6约在213℃熔化,而尼龙66则在250℃熔化;聚乙烯纤维在135℃熔融,而聚丙烯纤维约在170℃熔化。根据其热学性质的不同,可以鉴别尼龙和烯烃纤维。Kiziltas等^[10]通过热重分析(TGA)研究了天然纤维混合物和聚酰胺6(PA6)合成后,其混合材料热性能的变化,发现随着天然纤维含量的增加,复合材料的热稳定性降低。研究结果表明,热分解温度从440℃(纯PA6)降至420℃(含20%质量天然纤维混合物)。热重分析技术可以为纤维种属认定及材料性能检验提供一种新思路,然而目前在司法实践中案例甚少,尚未推广。

欧阳春等^[11]通过差示扫描量热法(DSC)对丙纶纤维、涤纶纤维、天丝纤维及芳纶纤维进行热性能研究后发现,丙纶纤维的熔点为161℃,涤纶纤维的熔点为255℃;而天丝纤维和芳纶纤维在300℃内具有较好的稳定性,没有明显的相变。王振华等^[12]通过TGA法测量了市面上常见的五种聚苯硫醚纤维的质量变化与温度变化的关系,发现在200℃前质量没有明显的损失,证实了聚苯硫醚纤维具有良好的热稳定性。这些纤维的热分析研究可为法庭纤维物证提供新的鉴别方法,如若能借鉴相关领域的研究成果,应用并开发新的热分析方法,将使法庭纤维物证鉴定体系更加完善。

2.3 红外光谱分析法(IR)

IR法因其样品用量少,分析速度快,并且不破坏

纺织纤维残片,在法庭纤维物证鉴定上具有明显的优势。不同的纤维具有不同的分子基团和化学键,在红外光谱中会出现不同的特征吸收谱带,根据图谱的指纹区,可实现不同种类纤维的鉴别。随着光谱分析技术的不断发展,红外光谱技术在纤维检验鉴定中的应用研究越来越深入。Zoccola 等^[13]研究发现近红外光谱(NIR)可用来快速鉴别未经处理的未知动物纤维,他们用 NIR 法成功鉴别了羊毛、羊绒、牦牛和安哥拉兔纤维,得到了不同动物毛发的光谱图。Causin 等^[14]用红外显微光谱法对 48 种无色聚丙烯腈纤维(腈纶)进行研究,发现特征基团氰基—CN 在 $2\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 附近有强吸收,羰基和 C—H 键的特征吸收峰分别在 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 附近。Peets 等^[15]使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪加 ATR 附件对 26 种纺织纤维进行鉴别。在对不同类型纯纤维光谱分析过程中,得到了棉、麻、羊毛、醋酸纤维、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸等纤维的特征吸收谱图,并发现具有相似成分的不同纤维之间的差异性。

3 纤维染料的检验

染料是使纤维着色的物质,由于每种纤维具有特定的化学结构,染色时需选用不同的染料进行染色。如前所述对于不同种类的纤维可以通过其表面结构、光学、热学等性质来分析鉴定;对于同种纤维的鉴别,可以通过检验纤维上的染料来实现。由于纤维染料的种类繁多且在犯罪现场勘查过程中提取到的纤维物证往往是微量的,因此对于检测方法的灵敏度提出了较高的要求。目前,对于纤维染料检验的方法主要有光谱法、色谱法和质谱法。

3.1 光谱法

3.1.1 红外光谱法(IR)

IR 法可以快速准确地鉴别不同种类的纤维,但是对于纤维上染料的检验并不具有优势。这是由于纤维上染料含量低,染料中特征官能团的红外吸收峰容易被水蒸气的伸缩振动峰掩盖,其特征吸收峰不能在红外光谱图上体现出来。故而,IR 法常与其他方法结合使用来检验纤维中的染料。Kokot 等^[16]用漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)结合化学计量的方法,成功区别了用不同活性染料染色的棉纤维。Mottaleb 等^[17]将 FTIR 法与高效液相色谱法(HPLC)联用,借助 HPLC 的强大分离功能将混合染料分开,成功地用 FTIR 分析测定了活性染料。

3.1.2 拉曼光谱法

拉曼光谱法作为一种快速、无损的检验方法,在对纺织纤维进行定性分析中已有许多司法实例^[18-19]。相比 IR 法,拉曼光谱法操作更加简便、省时省事,尤其是在微量的纤维检验中,不仅可以区分纤维种类,还可以反映出纤维染料信息。这是因为多数染料中含有的偶氮、吡啶环等对称基团在拉曼光谱下皆为强振动,染色纤维的拉曼光谱图反映了染料的拉曼信号,进而可以获得染料信息。Was-Gubala 等^[20]使用拉曼光谱法,成功地区分了相同或相似浓度染料染色的棉花纤维和粘胶纤维,获得了激发波长为 514、633 nm 和 785 nm 时的棉纤维和粘胶纤维的拉曼光谱图。罗仪文等^[21]用显微激光拉曼光谱对 21 种直接染料进行了分析,得出激光波长为 514 nm 时,拉曼光谱质量及区分效果最佳的结论。随后用 21 种直接染料对棉、苕麻和粘胶三种纤维织物进行染色,用显微拉曼光谱法检验单根染色纤维,结果表明当染料本身的拉曼信号强时,用其染色后的纤维拉曼信号也较强;当染料本身拉曼信号较弱时,容易受到荧光的干扰,其染色纤维的拉曼信号也相应较弱。

为了避免荧光干扰、增强拉曼信号,近年来在法庭科学领域将表面增强拉曼光谱技术(SERS)应用于检验染色纤维。SERS 法可以有效地淬灭吸附分子的荧光以增强分子自身的拉曼信号,实现对单根纤维上的染料检测。Platania 等^[22]制定了一种靛类染料的萃取方法,并通过 SERS 法检测古代纺织品中的靛类染料,得到了高质量的表面增强拉曼光谱图。Zaffino 等^[23]将傅立叶变换表面增强拉曼光谱(FT-SERS)应用于纺织纤维中天然染料的鉴定,建立了一种以银胶颗粒为基底的无需萃取的直接分析染料的方法,该方法对于古代纺织品上的染料也能检测到较强的拉曼信号。

3.1.3 显微分光光度法(MSP)

MSP 法可以快速地区分目视颜色接近,但存在细微差别颜色的各种纤维,克服了检验人员人眼主观判断的误差。自从 Laing 等^[24]将 MSP 法引入纤维染料检验以来,研究人员在该领域做了大量的研究以扩大 MSP 的应用范围。其中,紫外-可见显微分光光度法(UV-Vis MSP)被认为是分析有色纺织纤维最有效的方法。该方法仅需少量的染色纤维样本就可以快速分析纺织纤维颜色且不对样本造成破坏,避

免了耗时长和破坏性提取的问题。Was-Gubala 等^[25]用 MSP 法在 200 ~ 800 nm 的紫外和可见光波长范围内对不同浓度活性染料染色的单一棉纤维进行了区分。Sauzier 等^[26]用 MSP 结合化学计量学的方法对视觉上相似的蓝色丙烯酸纤维进行区分,在 121 个纤维样品中,成功将 118 个纤维分类。通常认为 MSP 法是非破坏性检验方法,但已有研究人员发现在检验过程中会发生染料颜色损失^[27]。因此,为避免染料损失的无损检验,对于痕量纤维物证检测具有重大意义,是目前亟待解决的难题。

3.2 色谱法

3.2.1 薄层色谱法(TLC)

TLC 法可以对纺织纤维上的染料进行快速分离和定性分析,分析时需要选择不同的展开剂对不同种类的染料进行展开、分离、定性。早在 1979 年,Macrae 等^[28]就用 TLC 法建立了羊毛纤维上染料分类、萃取程序。随后,棉纤维及各种合成纤维上染料的 TLC 分析也相继报道出来^[29]。TLC 法因其良好的分离效果常与其他方法联用来分析纤维染料。Sciutto 等^[30]开发了一种分析混合染料的新方法,他们将 TLC 与 SERS 技术结合,以碘化银(AgI)作为固定相涂抹于镀金的薄层板上,分离分析染料混合物,成功地分析了染色羊毛纤维中的染料。随后经过测试不同合成染料的混合物,结果发现在几十纳克数量级的痕量鉴定中仍然有效。Cañamares 等^[31]先通过 TLC 分离合成染料紫苏,再用 SERS 分析其分子结构,得到了高质量的拉曼光谱图,取得了较好的检测效果,可以应用于法庭科学领域纤维染料的检测。

3.2.2 高效液相色谱法(HPLC)

高效液相色谱法是以液体为流动相并采用颗粒极细的高效固定相的柱色谱分离技术,相较 TLC 法,HPLC 具有更强的分离能力,灵敏度更高,在法庭科学领域应用广泛。Mouri 等^[32]用 HPLC 法分析了纺织纤维上的茜草红染料,以二极管阵列检测器检测蒽醌类标记物,用以区分不同的茜草属染料。龚立斌等^[33]用乙腈-水为流动相,建立了一种涤纶纤维中分散红染料的 HPLC 分析方法,检出限达到 0.503 ~ 10.060 $\mu\text{g}/\text{mL}$,该方法稳定性好,可靠性高,且简便高效,有望在公安司法鉴定中推广。Taujenis 等^[34]提供了一种检验纤维染料的新方法,实验用超高效液相色谱分离、光电二极管检测(UPLC-PDA)分析 9 种天然染料,在反相条件下研究 C18、C8、苯基三个固

定相,发现以 C18 为固定相具有更高的分辨率,并用含有 0.1% 三氟乙酸(TFA)的乙腈-水为流动相进行梯度洗脱,在不到 6 min 内完成了八种染料的完全分离。

3.3 质谱法

3.3.1 直接质谱分析

质谱法也常用于法庭纤维物证的检验,检测灵敏度高,且能够分析出待检物的相对分子质量,进而推断出其分子结构信息,实现定性定量检测。实时直接分析质谱(DART-MS)是一种无需制备样品,可以直接对纤维表面的染料进行实时、无损耗的定性分析与定量分析的方法,在法庭科学领域极具应用前景。Selvius 等^[35]用 DART 和高分辨率飞行时间质谱(TOF)串联分析了纤维上的染料,对槲皮素、靛蓝、茜素类染料进行了鉴定,整个分析过程用时不到 1 min。随后他们又将该方法用于检测古代纺织品上的染料,成功检测出 128 年前棉纤维上的姜黄染料^[36]。Day 等^[37]用 DART-TOF-MS 对历史文物挂毯中的蓝色和红色纤维染料进行分析,得到了靛蓝和包括茜素、紫红素在内的几种蒽醌类化合物的谱图,证明了蓝色和红色纤维分别是由靛蓝和茜草染色。

3.3.2 色谱-质谱联用分析

在法庭鉴定中,送检的有色纤维通常由多种染料共同染色而成,此时往往需要结合色谱强大的分离技术,先将混合染料分离开,再进行定性定量检测。质谱作为高灵敏检测器常与色谱仪联用,色谱-质谱联用分析方法对于含有混合染料的纤维检验更加准确。早在 2006 年 Petrick 等^[38]就尝试将液相色谱-质谱(LC-MS)联用以检验法庭纤维物证,实验使用酸液和丙烯酸结合,成功分离并鉴别了 15 种基本染料和 13 种分散染料。Carey 等^[39]将 HPLC-MS 联用并以二极管阵列检测为检测器(DAD),分析了纺织纤维上活性、碱性、酸性、直接及分散染料,发现该法对于最小长度为 1 mm 的单根纤维上染料仍具有很好的检验效果。Schotman 等^[40]报道了 HPLC-DAD-MS 联用法在法庭科学中应用的 7 个案例,通过对爆炸和车祸现场等案件中纺织纤维染料进行鉴定,将得到的色谱图与已知的染料色谱图进行对比分析来鉴定未知染料,从而为案件侦查提供有用线索。

4 总结与展望

近年来,国内外建立了纤维种类鉴别和染料分

析的多种方法,仪器联用新技术越来越受到法庭科学领域的重视,FTIR 与 HPLC、TLC 与 SERS、HPLC-MS 等仪器联用检验方法也相继报道出来,未来色谱-原子光谱、色谱-质谱等联用技术有望取代传统的显微镜检验法,成为纤维物证的主要分析方法。目前,还有许多具有应用前景的新方法,如利用显微 X 射线荧光光谱(Micro-XRF)对纤维的元素进行成分分析鉴别不同纤维,将激光剥蚀等离子体技术(LA-ICP-MS)用于单根纤维的元素分析等新型技术手段。然而在检测方面仍然存在一些亟待解决的难题。例如,对于痕量级单根纤维的快速准确鉴别方法还有待进一步研究;对于微量纤维中混合染料的检测仍然是一个技术难点,需要开发灵敏度更高、分离能力更强的检验方法,尤其是对于纤维及纤维染料的无损检验是相关领域内重要的研究方向。鉴于中国对于纤维物证检验的重视程度不够,在案发现场难以提取到有价值的纺织纤维物证,公安机关应该重视现场勘查中纤维物证的提取与检验,及时将相关领域内的新技术、新方法应用于纤维物证检验鉴定中,并建立全面的纤维及纤维染料样本数据库,供法庭检验比较研究,以更好地发挥纤维物证在侦破案件中的作用。

参考文献:

[1] 刘海霞,权养科. 纤维物证检验技术的现状及发展[J]. 刑事技术 2011(3): 39-42.
LIU Haixia, QUAN Yangke. Progress on fiber evidence examination technology [J]. Forensic Science and Technology, 2011(3): 39-42.

[2] POUNDS C A, SMALLDON K W. The transfer of fibres between clothing materials during simulated contacts and their persistence during wear: part I-fibre transference [J]. Journal of the Forensic Science Society, 1975, 15(1): 17-27.

[3] ROBERTSON J, ROUX C. Forensic Examination of Fibres [M]. New York: CRC Press, 1999.

[4] FREI-SULZER M. Die sicherung von mikros Spuren mit klebeband [J]. Kriminalistik, 1951, 10(51): 191-194.

[5] KEUTENIUS E, O'KEEFFE P, ALLEN K. The recovery of fibres from non-textile items using a static charge [J]. Science & Justice, 2013, 53(2): 171-177.

[6] 刘淑霞,李啸. 刑事化验教程[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2004: 170-171.
LIU Shuxia, LI Xiao. Criminal Chemical Examination [M]. Beijing: People's Public Security University of China Press,

2004: 170-171.

[7] HEYN A N J. The identification of synthetic fibers by their refractive indices and birefringence [J]. Textile Research Journal, 1953, 23(4): 246-251.

[8] JOHRI M C, JATAR D P. Identification of some synthetic fibers by their birefringence [J]. Journal of Forensic Science, 1979, 24(3): 692-697.

[9] FARAH S, KUNDURU K R, TSACH T, et al. Forensic comparison of synthetic fibers [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(7): 785-796.

[10] KIZILTAS E E, YANG H S, KIZILTAS A, et al. Thermal analysis of polyamide 6 composites filled by natural fiber blend [J]. BioResources, 2016, 11(2): 4758-4769.

[11] 欧阳春, 吴立群. 几种化学纤维热性能对比[J]. 中国造纸, 2012, 31(9): 28-31.
OUYANG Chun, WU Liqun. Comparison of thermal performances of four kinds of chemical fiber [J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(9): 28-31.

[12] 王振华, 薛婷婷, 梁珍, 等. 袋式除尘滤料常用聚苯硫醚纤维性能的对比试验研究[J]. 环境工程, 2014, 32(2): 77-80.
WANG Zhenhua, XUE Tingting, LIANG Zhen, et al. Comparative experimental study on performances of polyphenylene sulfide (PPS) fibers for bag filter [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(2): 77-80.

[13] ZOCCOLA M, LU N, MOSSOTTI R, et al. Identification of wool, cashmere, yak, and angora rabbit fibers and quantitative determination of wool and cashmere in blend: a near infrared spectroscopy study [J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(8): 1283-1289.

[14] CAUSIN V, MAREGA C, SCHIAVONE S, et al. A quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy [J]. Forensic Science International, 2005, 151(2/3): 125-131.

[15] PEETS P, LEITO I, PELT J, et al. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017(173): 175-181.

[16] KOKOT S, CRAWFORD K, RINTOUI L, et al. A DRIFTS study of reactive dye states on cotton fabric [J]. Vibrational spectroscopy, 1997, 15(1): 103-111.

[17] MOTTALEB M A, LITTLEJOHN D. Application of an HPLC-FTIR modified thermospray interface for analysis of dye samples [J]. Analytical Sciences, 2001, 17(3): 429-434.

[18] 吴俭俭, 孙国君, 谢维斌, 等. 红外光谱与拉曼光谱技术在纤维定性分析中的应用[J]. 丝绸, 2013, 50(7): 27-33.

- WU Jianjian, SUN Guojun, XIE Weibin, et al. Discussion on application of Infrared spectrometry and Raman spectrometry in qualitative analysis of fiber [J]. *Journal of Silk*, 2013, 50(7): 27-33.
- [19] 吴俭俭, 孙国君, 戴连奎, 等. 纺织纤维拉曼光谱定性分析法[J]. *纺织学报*, 2011, 32(6): 28-33.
- WU Jianjian, SUN Guojun, DAI Liankui, et al. Qualitative analysis of textile fiber by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Textile Research*, 2011, 32(6): 28-33.
- [20] WAS-GUBALA J, MACHNOWSKI W. Application of Raman spectroscopy for differentiation among cotton and viscose fibers dyed with several dye classes [J]. *Spectroscopy Letters*, 2014, 47(7): 527-535.
- [21] 罗仪文, 孙其然, 奚建华, 等. 显微激光拉曼光谱鉴别直接染料及其染色纤维[J]. *中国司法鉴定*, 2012(6): 28-32.
- LUO Yiwen, SUN Qiran, XI Jianhua, et al. Discrimination of direct dyes and dyed fibers by Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Forensic Sciences*, 2012(6): 28-32.
- [22] PLATANIA E, LOFRUMENTO C, LOTTINI E, et al. Tailored micro-extraction method for Raman/SERS detection of indigoids in ancient textiles [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(21): 6505-6514.
- [23] ZAFFINO C, BRUNI S, GUGLIELMI V, et al. Fourier-transform surface-enhanced Raman spectroscopy (FT-SERS) applied to the identification of natural dyes in textile fibers: an extractionless approach to the analysis [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(3): 211-218.
- [24] LAING D K, HARTSHORNE A W, HARWOOD R J. Colour measurements on single textile fibres [J]. *Forensic Science International*, 1986, 30(1): 65-77.
- [25] WAS-GUBALA J, STARCZAK R. UV-Vis microspectrophotometry as a method of differentiation between cotton fibre evidence coloured with reactive dyes [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015 (142): 118-125.
- [26] SAUZIER G, REICHARD E, VAN Bronswijk W, et al. Improving the confidence of “questioned versus known” fiber comparisons using microspectrophotometry and chemometrics [J]. *Forensic Chemistry*, 2016(2): 15-21.
- [27] FORSTER A L, BITTER J L, ROSENTHAL S, et al. Photofading in cotton fibers dyed using red, yellow, and blue direct dyes during examination with microspectrophotometry (MSP) [J]. *Forensic Chemistry*, 2017, 5: 72-78.
- [28] MACRAE R, DUDLEY R J, SMALLDON K W. The characterization of dyestuffs on wool fibers with special reference to microspectrophotometry [J]. *Journal of Forensic Science*, 1979, 24(1): 117-129.
- [29] WIGGINS K G. *Forensic Examination of Fibres* [M]. London: Taylor & Francis, 1999: 291-310.
- [30] SCIUTTO G, PRATI S, BONACINI I, et al. A new integrated TLC/MU-ATR/SERS advanced approach for the identification of trace amounts of dyes in mixtures [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 991: 104-112.
- [31] CAÑAMARES M V, REAGAN D A, LOMBARDI J R, et al. TLC-SERS of mauve, the first synthetic dye [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(11/12): 1147-1152.
- [32] MOURI C, LAURSEN R. Identification of anthraquinone markers for distinguishing Rubia species in madder-dyed textiles by HPLC [J]. *Microchimica Acta*, 2012, 179(1/2): 105-113.
- [33] 龚利斌, 姜传国, 周超峰, 等. 高效液相色谱法分析涤纶纺织纤维中分散红染料[J]. *警察技术*, 2012(2): 36-38.
- GONG Libing, JIANG Chuanguo, ZHOU Chaofeng, et al. Determination of disperse red dyes in polyester textile fibers by high performance liquid chromatography [J]. *Police Technology*, 2012(2): 36-38.
- [34] TAUJENIS L, OLŠAUSKAITE V. Identification of main constituents of historical textile dyes by ultra performance liquid chromatography with photodiode array detection [J]. *Chemija*, 2012(23): 210-215.
- [35] DEROO C S, ARMITAGE R A. Direct identification of dyes in textiles by direct analysis in real time-time of flight mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(18): 6924-6928.
- [36] LANG P L, ARMITAGE R A. Collaborative Endeavors in the Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials [M]. Washington, DC: American Chemical Society 2012: 123-129.
- [37] ARMITAGE R A, BURTON J H. *Archaeological Chemistry VIII* [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2013: 69-85.
- [38] PETRICK L M, WILSON T A, RONALD Fawcett W. High-performance liquid chromatography-ultraviolet-visible spectroscopy-electrospray ionization mass spectrometry method for acrylic and polyester forensic fiber dye analysis [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2006, 51(4): 771-779.
- [39] CAREY A, RODEWIJK N, XU X, et al. Identification of dyes on single textile fibers by HPLC-DAD-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(23): 11335-11343.
- [40] SCHOTMAN T G, XU X, RODEWIJK N, et al. Application of dye analysis in forensic fibre and textile examination: case examples [J]. *Forensic Science International*, 2017, 278: 338-350.