

文章编号: 1003-1480 (2021) 03-0044-04

# 电感耦合等离子体质谱法测定枪械上射击 残留物中的铅、钡、锑和锡

李 想, 吕晓森, 朱 昱

(中国刑事警察学院, 辽宁 沈阳, 110854)

**摘 要:** 为快速准确检验射击残留物中的铅、钡、锑和锡, 提出采用电感耦合等离子体质谱法对检材进行检验, 对前处理方法进行了选择, 确定检出限及定量限, 并开展空白回收率实验。采用该检测方法检测了8种不同型号枪械上的射击残留物元素, 并对其来源及含量, 不同部位残留物的分布进行了分析。研究表明该检测方法的精密度较高, 样品回收率为87.4%~105.2%。本研究为涉枪案件司法鉴定提供参考。

**关键词:** 射击残留物; 枪支; ICP-MS

中图分类号: TJ450.6 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.03.012

## Determination of Lead, Barium, Antimony and Tin in Gunshot Residue on Firearms by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Xiang, LÜ Xiao-sen, ZHU Yu

(Criminal Investigation Police University of China, Shenyang, 110854)

**Abstract:** In order to inspect lead, barium, antimony and tin in gunshot residue fastly and accurately, the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was proposed to analyze shooting residue from firearms. The pretreatment method was selected, the detection limit and quantification limit were determined, and the blank recovery experiment was carried out. By means of the method, the elements distribution of gunshot residue on eight different types of firearms was investigated, the source and content of the element, as well as residue distribution on different part of firearms were analyzed. The study indicate the inspection method has higher accuracy, the recovery rate of sample reaches 87.4% to 105.2%, the method has important reference value for forensic identification of gun-related cases.

**Key words:** Gunshot residues; Firearms; ICP-MS

在涉枪案件中, 对射击残留物进行检测鉴定是一项重要的工作。射击残留物的无机元素检验是射击残留物司法鉴定重要组成部分, 可为案件侦破和法庭诉讼提供线索和科学证据<sup>[1]</sup>。ICP-MS 技术是以电感耦合等离子体为离子源, 以质谱仪为检测器的无机元素分析技术, 是无机元素定量测定的有力手段。在射击残留物分析中, 与化学法<sup>[2]</sup>、扫描电镜-能谱法<sup>[3-4]</sup>、

原子吸收光谱法<sup>[5-6]</sup>相比, ICP-MS 具有高灵敏、抗干扰、定量准确、重现性好等优点。目前国内普遍采用扫描电镜-能谱法检验射击残留物, 但其无法实现准确定量, 不适用于研究射击残留物分布。而采用 ICP-MS 对射击残留物中 Pb、Ba、Sb 和 Sn 进行定量分析, 可用于研究射击残留物分布。

国外曾有采用 ICP-MS 法分析射击者手上、弹

收稿日期: 2021-03-01

作者简介: 李想 (1987-), 女, 实验师, 从事微量物证分析研究。

基金项目: 公安部技术研究计划项目 (NO: 2019JSYJC24)。

壳上和被射击的布上射击残留物的报道<sup>[7]</sup>, 本文研究枪械上射击残留物中 Pb、Ba、Sb 和 Sn 无机元素的 ICP-MS 检测方法, 并测定了手枪、步枪和微型冲锋枪 8 种型号枪械射击后不同部位射击残留物的分布含量, 分析了分布规律, 为涉枪案件司法鉴定提供重要的参考依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

iCAPQ 电感耦合等离子体质谱仪(带碰撞池), 美国 Thermo Fisher 公司; KQ-200VDE 超声清洗仪, 中国昆山舒美公司。

65%浓硝酸, 优级纯; 乙二胺四乙酸, 分析纯; 实验用水, 超纯水(18.2MΩ·cm)。

Sn、Sb、Ba、Pb 标准储备溶液:  $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 介质为  $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸溶液。

Re 标准储备溶液:  $1\ 000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 介质为  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸溶液。

Re 标准溶液:  $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 将  $1\ 000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的标准储备溶液用 2%硝酸溶液逐级稀释成  $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准溶液。

移取 Sn、Sb、Ba、Pb 标准储备溶液适量于 7 个不同 100mL 容量瓶中, 配制成浓度为 0,  $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $80\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $200\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合标准溶液。

### 1.2 仪器工作条件

使用调谐液对 ICP-MS 仪器进行自动调谐, 使得仪器条件自动优化, 优化过的仪器条件见表 1。

表 1 ICP-MS 主要参数

Tab.1 Main ICP-MS parameters

参数	数值	参数	数值
等离子体功率/W	1 545.2	检测器电压 /V	954
采样深度 /mm	5.00	雾化器温度/°C	2.67
冷却器流速( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	13.78	辅助气流速( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0.80
雾化器流速( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	1.04	等离子体气体( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	22.78

### 1.3 枪支弹药类型

54 式手枪采用 51 式子弹。59 式手枪采用 59 式子弹。64 式手枪采用 64 式子弹。77 式手枪采用 64 式子弹。92 式手枪采用 DAP92A 子弹。81 式步枪采

用 56 式子弹。95-1 式步枪采用 DBP10A。79 式微型冲锋枪采用 51 式子弹。

### 1.4 样品采集及处理

#### 1.4.1 样品采集

试验前用丙酮擦拭枪支, 防止交叉污染。蘸取 2% EDTA (W/V) 的棉花试子在采集区域  $1\text{cm}\times 1\text{cm}$  处擦拭枪支上的射击残留物 1min。54 式、59 式、77 式、64 式和 92 式枪支采集区域为枪口、抛壳口、击锤、扳机和握把。95-1 式和 81 式步枪采集区域为枪口、抛壳口、护木、握把。79 式微型冲锋枪采集区域为枪口、抛壳口、护木和握把。

#### 1.4.2 样品处理

将采集射击残留物后的试子放入聚丙烯试管, 加入  $2\text{mL}5\%\text{HNO}_3(\text{V}/\text{V})$ 。将试管置于超声水浴中 30min, 水浴温度为  $80^\circ\text{C}$ , 频率为 45kHz。将溶液从试管中取出, 用超纯水稀释至 10mL, 备用。对于高含量的样品, 需要稀释高倍数以使其浓度落在线性范围内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理方法的选择

与湿法消解方法和微波消解方法相比较, 用酸溶液直接从样品中提取待测成分, 不需要完全分解破坏有机物, 只需将待测成分定量转移至溶液中。所用试剂量小, 处理过程简单, 实验条件温和, 空白值低, 待测成分损失小且污染可能性小。

试验考察了 2%、5%、10%、30% (V/V) 的硝酸提取溶液对 Sn、Sb、Ba、Pb 元素测定结果的影响, 在蘸有 2% EDTA 的棉花试子上滴加  $500\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 Sn、Sb、Ba、Pb 元素混合标准溶液  $20\mu\text{L}$ 。

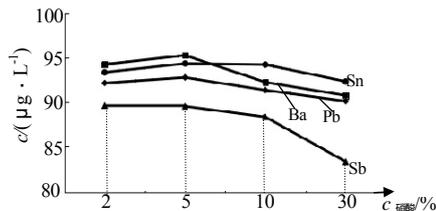


图 1 硝酸浓度对 Sn、Sb、Ba、Pb 提取量的影响  
Fig.1 Effects of  $\text{HNO}_3$  concentration on the extraction amount of Sn, Sb, Ba and Pb

由图1可见,硝酸用量对提取效果没有显著影响,考虑到硝酸的强腐蚀性影响仪器配件的使用寿命,尽量采用低的硝酸用量。综合考虑采用5% $\text{HNO}_3$ (V/V)提取样品。

## 2.2 线性范围、检出限及定量限

以待测元素质量浓度为横坐标,待测元素与内标元素强度信号为纵坐标绘制标准曲线。对空白溶液平行测定11次,计算标准偏差,以3倍的标准偏差为方法的检出限,以10倍的标准偏差为方法的定量限。本文采用92式手枪建立方法,线性范围、检出限及定量限如表2所示。

表2 标准曲线、检出限及定量限

元素	线性范围 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	线性回归方程	$r^2$	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Sn	1~200	$y=2.703\times 10^4x+5.483\times 10^3$	0.999 5	0.12	0.39
Sb	1~200	$y=2.628\times 10^4x+1.819\times 10^3$	0.999 6	0.29	0.96
Ba	5~200	$y=1.245\times 10^4x+7.632\times 10^3$	0.999 7	1.50	4.95
Pb	5~200	$y=2.183\times 10^4x+8.550\times 10^3$	0.999 4	0.42	1.39

## 2.3 空白回收率实验

按照实验方法对样品进行加空白回收实验,分别测定6次,计算锡、锑、钡、铅元素的回收率,数据见表3,由表3可见样品的加标回收率在87.4%~105.2%之间,回收效果良好。

表3 空白回收率及精密度( $n=6$ )

Tab.3 Spiked recoveries and blank standard precisions( $n=6$ )

元素	本底值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定总量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 /%	精密度 /%
Sn	1.38	5.0	6.64	105.2	4.01
	1.38	10.0	10.82	94.4	3.12
	1.38	20.0	20.66	96.4	4.12
Sb	1.54	5.0	5.91	87.4	5.24
	1.54	10.0	10.36	88.2	5.35
	1.54	20.0	19.56	90.1	4.27
Ba	5.38	5.0	10.15	95.4	3.62
	5.38	10.0	14.80	94.2	4.52
	5.38	20.0	24.64	96.3	4.26
Pb	5.82	5.0	10.69	97.4	2.73
	5.82	10.0	16.24	104.2	2.79
	5.82	20.0	25.44	98.1	3.01

## 2.4 射击残留物分析

### 2.4.1 射击残留物中Pb、Ba、Sb和Sn的来源和含量

射击残留物是指枪支在射击后随子弹一起冲出枪膛,并随之喷射出的气体和固体颗粒的统称。射击残留物的形成和分布与射击物和射击距离密切相关,

射击者身上和手上的射击残留物是在枪支抛壳的过程中,由于弹壳与膛壁间密封被破坏,含有击发药和发射药残留物的气固流从抛壳口、套筒与枪体结合部位泄漏出来而产生的。而被射客体上射击残留物的来源则是在近距离射击时,当推动弹头的气固流离开枪口后,其中残留物颗粒随之一同喷出,附着在弹着点周围而形成烟晕。

Sn来源于底火中锡箔片;Sb、Ba、Pb来源于无腐蚀击发药。在射击残留物中,Pb、Ba、Sb、Sn相对含量较高,常被作为判断射击残留物的特征元素。对不同种类枪支的不同位置采集射击残留物,测量结果如表4~6所示。

表4 手枪的测量结果 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

枪式手枪	元素	采样部位			
		枪口	抛壳口	握把	扳机
54式手枪	Sn	2 038.94	995.32	839.71	555.33
	Sb	1 103.04	671.70	746.96	458.72
	Ba	3 357.98	1 287.56	1 313.66	1 165.56
	Pb	2 944.85	1 624.26	847.47	1 848.62
59式手枪	Sn	776.57	143.12	188.84	157.99
	Sb	395.48	1 272.98	314.80	277.57
	Ba	2 114.82	197.10	357.13	301.06
	Pb	3 120.06	1 466.44	694.64	732.95
64式手枪	Sn	1 956.84	2 293.29	205.23	107.54
	Sb	792.36	946.92	203.48	102.32
	Ba	2 712.63	4 917.96	501.32	289.13
	Pb	5 469.50	2 796.18	524.07	607.76
77式手枪	Sn	776.57	2 481.03	222.11	506.67
	Sb	395.48	1 245.36	198.73	316.38
	Ba	2 157.09	3 966.30	382.92	843.56
	Pb	3 120.06	2 488.56	778.36	729.05
92式手枪	Sn	400.26	258.86	43.97	69.22
	Sb	58.86	61.20	13.88	17.28
	Ba	306.01	127.32	111.76	53.26
	Pb	958.08	306.27	52.97	43.33

表5 步枪的测量结果 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

枪式步枪	元素	采样部位		
		枪口	抛壳口	护木
81式步枪	Sn	870.04	128.18	147.50
	Sb	835.84	252.78	166.55
	Ba	110.20	295.13	384.88
95-1式步枪	Sn	724.32	1 014.30	169.50
	Sb	315.28	244.85	181.85
	Ba	1 482.63	1 707.35	384.64
Pb	2 404.65	676.36	477.04	

表6 微型冲锋枪的测量结果 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

枪式微型冲锋枪	元素	采样部位		
		枪口	抛壳口	握把
79式微型冲锋枪	Sn	627.23	338.16	94.75
	Sb	456.69	274.44	139.90
	Ba	986.22	597.79	263.68
	Pb	2 468.94	1 423.20	869.84

表 4~6 结果表明射击残留物中 Pb 和 Ba 的含量普遍显著高于 Sb 和 Sn, Sb 和 Sn 的含量接近。这种元素分布的主要原因是 Pb 来源于起爆药斯蒂芬酸铅, 由于密度相对较大 ( $11.34\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 在射击残留物射出速度相同的条件下不易分散, 所以含量最高; Ba 来源于氧化剂硝酸钡 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), 其含量大于可燃剂硫化锑 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), 所以 Ba 浓度大于 Sb; Sn 来源于底火中的锡箔片, 而且 Sn 密度 ( $7.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 与 Sb 密度 ( $6.68\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 相近, 所以 Sb 和 Sn 在射击残留物中的浓度也相近。

#### 2.4.2 枪支不同部位射击残留物的分布

对枪支不同部位采集射击残留物, 采集部位选择在击发部位(击锤)部位, 气固流泄出部位(枪口、抛壳口等), 以及射击者手握部位(扳机、护木、握把等), 由表 4~6 测定结果发现枪口处采集的射击残留物含量最高, 抛壳口次之。

由表 4 手枪的测量结果可见, 枪口射击残留物含量高于转轮或抛壳口, 握把、扳机和击锤含量相对较低。这是由于枪口是开放式, 击发药和发射药燃烧产生的气流和其中的射击残留物向枪口射出, 因此射击残留物在枪口处含量最高; 少部分击发药和发射药的燃烧气流经过抛壳口逸出, 且弹壳经抛壳口抛出, 气流中和弹壳上射击残留物也会留在抛壳口处, 因此, 其射击残留物含量尽管低于枪口处, 但往往远高于握把、扳机和击锤上附着的射击残留物。

由表 5 步枪的测量结果可见, 护木上射击残留物的量往往高于握把处, 主要是由于更接近于枪口和抛壳口。表 6 微型冲锋枪的护木上射击残留物含量高于握把也是同样的原因。

### 3 结论

ICP-MS 技术具有灵敏、选择性好等优点, 可以有效定量分析锡、锑、钡、铅。本研究利用 ICP-MS 检验枪支射击残留物中金属元素, 分别考察不同枪支

不同部位, 选择最佳采样区域进行测定。结果发枪口处射击残留物锡、锑、钡、铅含量较高。通过对数据进行解释分析, 进而分析金属元素的来源, 由此可以用于说明枪支是否近期射击过, 可用于侦查办案中射击残留物的提取和检验。本研究表明 ICP-MS 可有效实现对射击残留物的分析鉴定。

#### 参考文献:

- [1] 丁洋. 公安机关扫黑除恶面临的挑战及应对策略[J]. 江苏警官学院学报, 2019, 34(6): 60-64.
- [2] 黎乾, 温锦锋, 林贤文. 格里斯熏显反应测定 64 式手枪射击距离[J]. 分析测试学报, 2015, 34(4): 453-457.
- [3] Luis Ch á vez Reyes, C é sar Elgueta L ó pez, Ana Briceño Barrios, et al.. Development and application of a new nose hairs sample collection device for GSR Particles by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)[J]. Forensic Science International, 2018 (290): 42-48.
- [4] S é bastien Charles, Thierry Dodier, Monika Kaindl, et al.. Conduction of a round-robin test on a real sample for the identification of gunshot residues by SEM/EDX[J]. Forensic Science International, 2020(309): 1-8.
- [5] Gabriela Vanini, Murilo O. Souza a, Maria T.W.D. Carneiro a, et al.. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues[J]. Microchemical Journal, 2015(120): 58-63.
- [6] 王明, 陈智群, 潘清, 等. 光谱分析技术鉴定未知爆炸物[J]. 火工品, 2011(5): 46-50.
- [7] Rayana A. Costa, Larissa C. Motta, Caline A, et al.. Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM/EDX, colorimetric test and ICP-MS: a comparative approach between the analytical techniques[J]. Microchemical Journal, 2016, 129(7): 339-347.