

文章编号: 1003-1480 (2025) 02-0091-06

基于电感耦合等离子体质谱仪测定射击残留物特征元素分布

李 想, 夏鑫鑫, 宋 辉, 朱 昱

(中国刑事警察学院, 辽宁 沈阳, 110854)

摘 要: 为优化射击残留物特征元素检测方法, 采用 79 式微型冲锋枪和 92 式手枪在不同距离射击纺织品, 采用超声提取技术对不同弹孔距离处的纺织品样品进行前处理, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 检测不同射击距离、不同弹孔距离下, 射击残留物中 Sn、Sb、Ba、Pb 元素的相对含量。结果表明: Sn、Sb、Ba、Pb 标准曲线的线性相关系数为 0.999 3 ~ 0.999 7, 检出限为 0.03 ~ 0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 样品中 Sn、Sb、Ba、Pb 的加标回收率为 87.5% ~ 106.0%, 精密密度为 2.9% ~ 5.5% ($n=9$); 4 种特征元素相对含量与射击距离和弹孔距离的关系曲线均呈指数回归。该方法可用于不同种类枪支射击残留物中特征元素含量的检测分析, 为侦查办案提供科学依据。

关键词: 79 式微型冲锋枪; 92 式手枪; 电感耦合等离子体质谱; 射击残留物; 元素分布

中图分类号: TJ450.6 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.02.013

Determination of Characteristic Element Distribution of Shooting Residue Based on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

LI Xiang, XIA Xin-xin, SONG Hui, ZHU Yu

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

Abstract: In order to optimize the detection method of characteristic elements in shooting residues, type 79 miniature submachine gun and type 92 pistol were used to shoot textiles at different distances. Ultrasonic extraction technology was used to preprocess textile samples at different bullet hole distances. Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) was used to detect the relative content of Sn, Sb, Ba, and Pb elements in shooting residues at different shooting distances and bullet hole distances. The results show that the linear correlation coefficients of the standard curves for Sn, Sb, Ba, and Pb are 0.999 3 ~ 0.999 7, and the detection limits are 0.03 ~ 0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; The recovery rates of Sn, Sb, Ba, and Pb in the samples are 87.5% ~ 106.0%, with a precision of 2.9% ~ 5.5% ($n=9$); The relationship curves between the relative content of the four characteristic elements and the shooting distance or bullet hole distance all show an exponential regression. This method can be used for the detection and analysis of characteristic element content in shooting residues of different types of firearms, providing scientific basis for investigation and case handling.

Key words: Type 79 miniature submachine gun; Type 92 pistol; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Shooting residue; Element distribution

射击残留物是指射击时从枪口喷出的击发药和发射药燃爆产生的烟灰、未燃尽的火药颗粒、枪油和

金属微粒^[1-2], 通常附着在近距离 (射击距离在 80 cm 以内) 目标物的射入口周围。由于射击距离与射入口

收稿日期: 2024-11-08

作者简介: 李想 (1987-), 女, 实验师, 主要从事刑事科学技术研究。

通讯作者: 朱昱 (1964-), 男, 教授, 主要从事刑事科学技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No.21805310); 公安部技术研究计划项目 (No.2019JSYJC24)。

引用本文: 李想, 夏鑫鑫, 宋辉, 等. 基于电感耦合等离子体质谱仪测定射击残留物特征元素分布[J]. 火工品, 2025(2): 91-96.

周围射击残留物特征元素的含量和分布有关^[3],因此,射击残留物的检验在许多涉枪案件中起到关键作用。射击残留物的特征元素主要包括锑(Sb)、钡(Ba)、铅(Pb)、锡(Sn)等^[4],其中,Sb、Ba、Pb来源于起爆药,Sn来源于底火封装材料。传统的检验方法包括化学法^[5-8]、扫描电镜-能谱法^[9-10]、傅里叶变换红外光谱仪法^[11-12]、X射线荧光光谱法^[13-14]等。其中,最常用和最有效的检测方法是化学法,该方法采用化学试剂对附着在射入口周围的射击残留物进行显色反应,以此来检测射击残留物中亚硝酸根的分布,但视觉检测可能存在人为原因造成的误差。扫描电镜-能谱仪通过检测射入口周围无机射击残留物(IGSR)中Sb、Ba、Pb、Sn的分布密度,与同种枪支、子弹在不同距离上射击残留物的分布密度进行比对,从而判定射击距离,但该方法在制样时若粘取力度不同,则取得的射击残留物颗粒也不同,从而造成误差。傅里叶变换红外光谱仪法通过红外吸收光谱来检验有机射击残留物(OGSR)单一组分,但作为目标物的纺织品颜色对检验结果的干扰极大。X射线荧光光谱法通过元素分布形态推断射击距离,但不同材质的纺织品也会造成背景干扰。

由于电感耦合等离子体质谱具有灵敏度高、定量准确、重现性好等优点^[15],有望用于射击残留物检测,但目前国内外未见相关文献报道。本文采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定了79式微型冲锋枪和92式手枪在不同距离射击时,不同弹孔距离处射击残留物的特征元素分布,验证了采用ICP-MS检测射击残留物的可行性。该研究对涉枪案件中射击距离的推断具有理论及实际意义。

1 实验

1.1 仪器与试剂

iCAPQ电感耦合等离子体质谱仪,美国赛默飞公司;KQ-200VDE超声提取仪,中国舒美公司。

65%浓硝酸,优级纯,国药试剂有限公司;超纯水,电阻率18.25 MΩ·cm;Sn、Sb、Ba、Pb标准溶液,100.0 μg·mL⁻¹,国家标准物质中心;Re标准溶液,

100.0 μg·mL⁻¹,国家标准物质中心。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器工作参数

ICP-MS开机后,当真空度小于10⁻⁷时,点火,仪器的主要工作参数如表1所示。

表1 iCAPQ的主要工作参数
Tab.1 Operation parameters of iCAPQ

参数	数值
等离子体功率/W	1 498.2
检测器电压/V	972
等离子体气体/(L·min ⁻¹)	22.73
冷却器流速/(L·min ⁻¹)	14.84
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	0.9
雾化器流速/(L·min ⁻¹)	1.00
雾化器温度/°C	2.69
采样深度/mm	5

1.2.2 样品采集

将纺织品(涤纶布)尺寸裁剪为40 cm×40 cm,用超纯水洗涤晾干,备用。将纺织品固定于靶体上,在弹道实验室分别采用79式微型冲锋枪和92式手枪在距离靶体10, 20, 40, 60, 90, 120 cm处垂直射击纺织品,保存不同射击距离下的纺织品,备用。以纺织品射入口中心为原点,分别从4个径向,距离原点1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 cm处取样,每个样品为1 cm×1 cm纺织品,采样方法如图1所示。

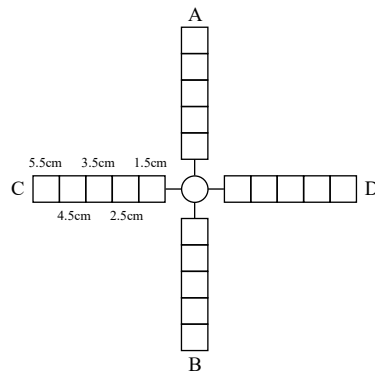


图1 射击残留物采样方法示意图

Fig.1 Schematic diagram of obtaining the samples for shooting residues

1.2.3 样品前处理

将纺织品样品(1 cm×1 cm)置于15 mL聚丙烯试管内,加入2 mL 10% HNO₃(体积比);将试管置于80 °C水浴,45 kHz超声提取30 min;纺织品取出后,溶液定容至10 mL。

1.2.4 ICP-MS检验

首先,采用2% HNO₃对Sn、Sb、Ba、Pb标准

溶液进行逐级稀释,采用电感耦合等离子体质谱仪分别测定 1.0, 10.0, 30.0, 60.0, 80.0, 100.0, 200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下的 Sn、Sb、Ba、Pb 标准溶液,绘制标准曲线。然后,分别测定空白溶液和样品溶液,其中,空白溶液是指未经射击的纺织品经过前处理后得到的溶液;样品溶液是指射击后的纺织品经过前处理后得到的溶液。最后,将 100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Re 标准溶液稀释至 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,建立 Re 内标标准曲线,计算样品溶液中 Sn、Sb、Ba、Pb 的含量。

2 结果与讨论

2.1 方法性能指标

2.1.1 标准曲线和检出限

对空白溶液进行 10 次平行测定,得出相对标准偏差,以空白溶液 3 倍相对标准偏差对应的浓度作为各元素的检出限,以 10 倍相对标准偏差对应的浓度作为各元素的定量限,得到 Sn、Sb、Ba、Pb 的线性回归方程和检出限,如表 2 所示。

表 2 元素线性回归方程和检出限
Tab.2 Linear regression equation and detection limit of element

元素	回归方程	线性范围 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Sn	$y=6.980\times10^3x+5.536\times10^2$	1.0 ~ 200.0	0.999 4	0.10
Sb	$y=7.146\times10^3x+5.167\times10$	1.0 ~ 200.0	0.999 3	0.04
Ba	$y=3.365\times10^3x+2.107\times10^3$	1.0 ~ 200.0	0.999 4	0.20
Pb	$y=9.113\times10^4x+9.842\times10^3$	1.0 ~ 200.0	0.999 7	0.03

由表 2 可见,Sn、Sb、Ba、Pb 标准曲线的线性相关系数为 0.999 3~0.999 7,检出限为 0.03~0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.2 回收率和精密度

按照 1.2.3 样品前处理方法,对样品进行加标回收率实验,样品加标量为 20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平行测定 9 次,计算回收率和精密度,结果如表 3 所示。

表 3 回收率与精密度 ($n=9$)
Tab.3 Recovery rate and precision of the method ($n=9$)

元素	试样值 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标值 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 /%	精密度 /%
Sn	6.7	20.0	93.5 ~ 106.0	3.1 ~ 4.1
Sb	4.1	20.0	87.5 ~ 90.5	4.5 ~ 5.5
Ba	5.1	20.0	92.5 ~ 96.5	3.5 ~ 4.6
Pb	14.5	20.0	95.0 ~ 105.5	2.9 ~ 3.2

由表 3 可见,样品中 Sn、Sb、Ba、Pb 的加标回

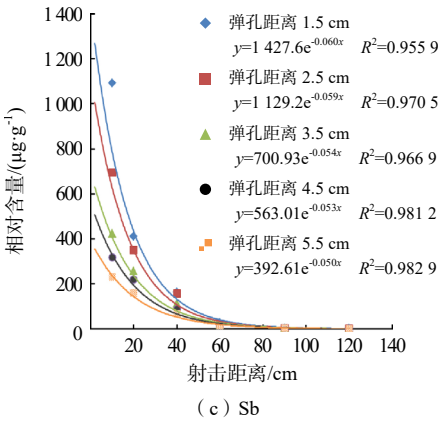
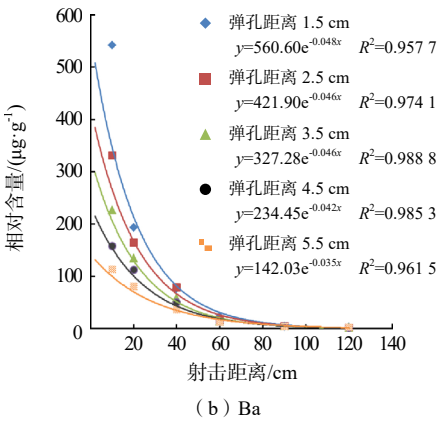
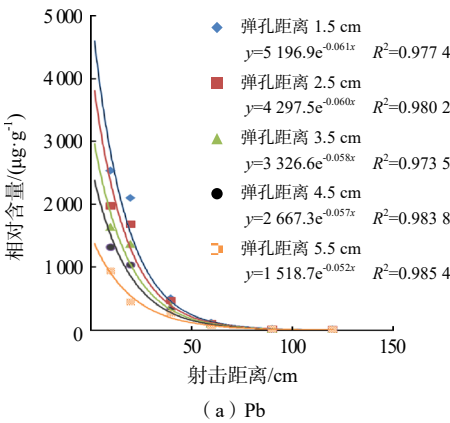
收率为 87.5%~106.0%,精密度的 2.9%~5.5%。

2.2 射击残留物特征元素分布

采用 ICP-MS 检验时,在相同射击距离、相同弹孔距离下取样 4 次,求平均值。为消除取样大小对检测结果的影响,采用特征元素质量与纺织品质量的比值,即元素相对含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),分别与射击距离和弹孔距离进行拟合。

2.2.1 不同射击距离下的特征元素分布

79 式微型冲锋枪和 92 式手枪在不同距离射击时,不同弹孔距离的射击残留物中 Pb、Ba、Sb 和 Sn 相对含量与射击距离的关系曲线如图 2~3 所示。



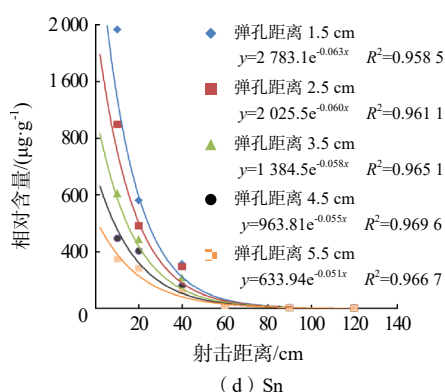


图 2 不同弹孔距离处射击残留物中的 Pb、Ba、Sb 和 Sn 相对含量与射击距离的关系 (79 式微型冲锋枪)

Fig.2 The relationship between the relative content of Pb, Ba, Sb, and Sn in shooting residues at different bullet hole distances and the shooting distance (type 79 miniature submachine gun)

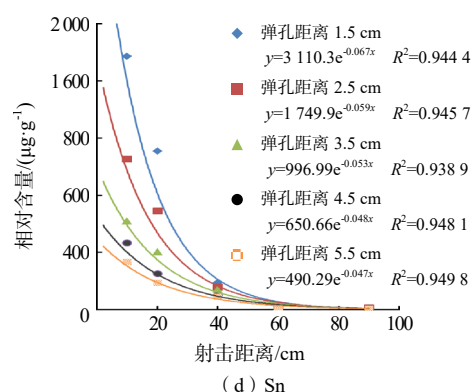
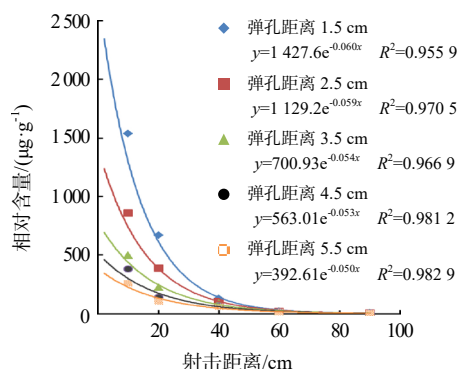
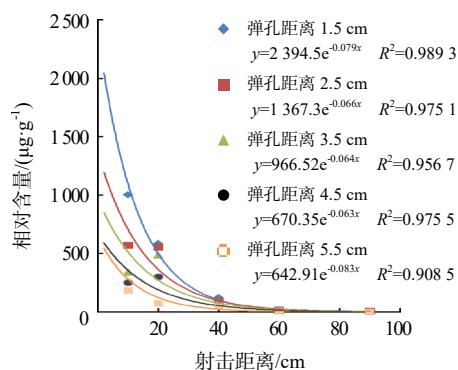
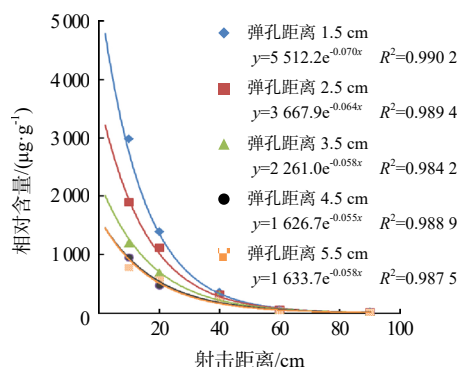


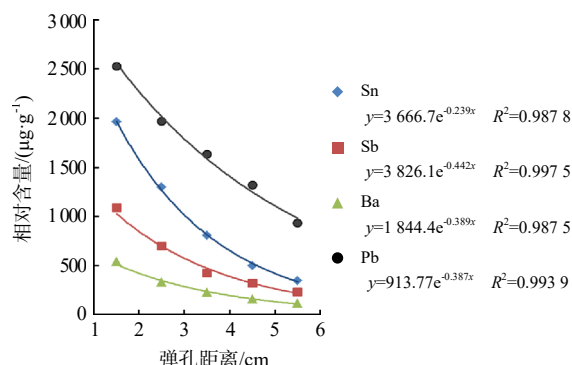
图 3 不同弹孔距离处射击残留物中的 Pb、Ba、Sb 和 Sn 相对含量与射击距离的关系 (92 式手枪)

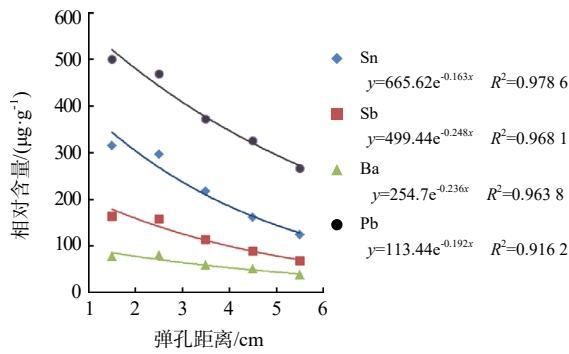
Fig.3 The relationship between the relative content of Pb, Ba, Sb, and Sn in shooting residues at different bullet hole distances and the shooting distance (type 92 pistol)

由图 2~3 可见, 采用 79 式微型冲锋枪和 92 式手枪射击时, Pb 元素相对含量均随着射击距离增大而逐渐减小。79 式微型冲锋枪的射击距离超过 120 cm 后, 无法检出 Pb 元素; 92 式手枪的射击距离超过 90 cm 后, 无法检出 Pb 元素。并且, Pb、Ba、Sb 和 Sn 元素相对含量在不同弹孔距离下的分布规律相似: 4 种特征元素相对含量与射击距离均呈现指数回归模型, 其指数回归方程如图 2~3 所示。

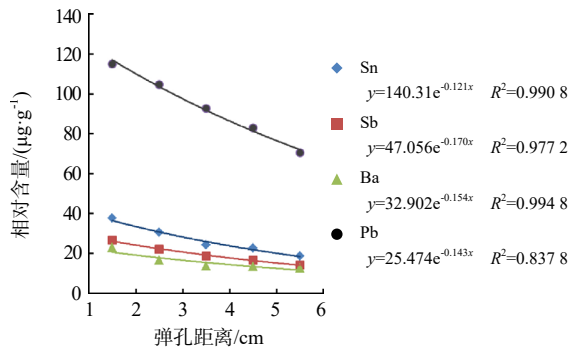
2.2.2 不同弹孔距离处的特征元素分布

采用 79 式微型冲锋枪分别在 10, 40, 60, 120 cm 距离下射击时, 不同弹孔距离处射击残留物中的特征元素相对含量如图 4 所示。采用 92 式手枪分别在 10, 40, 60, 90 cm 距离下射击时, 不同弹孔距离处射击残留物中的特征元素相对含量如图 5 所示。由图 4~5 可见, 采用 79 式微型冲锋枪和 92 式手枪射击时, Pb、Ba、Sb 和 Sn 元素相对含量随着弹孔距离增大而逐渐减小, 且 4 种特征元素相对含量与弹孔距离均呈指数回归趋势, 其指数回归方程如图 4~5 所示。

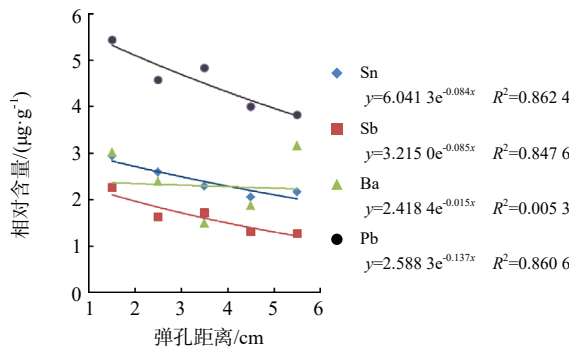




(b) 射击距离为 40 cm



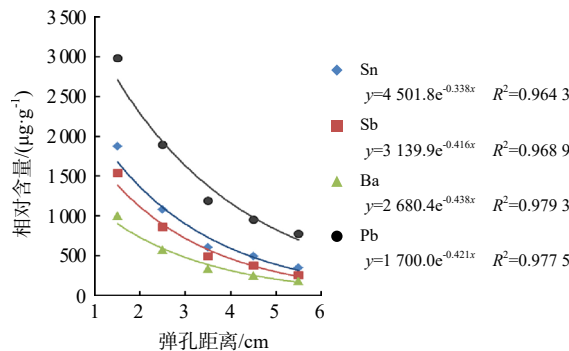
(c) 射击距离为 60 cm



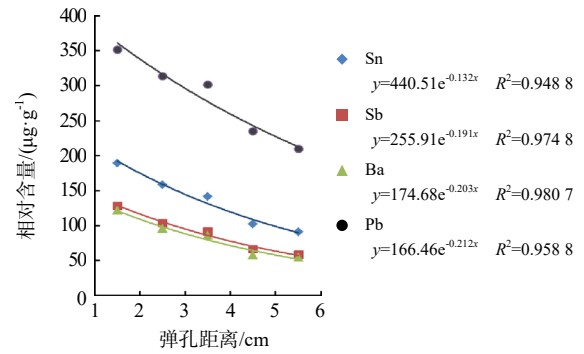
(d) 射击距离为 120 cm

图4 射击距离为 10, 40, 60, 120 cm 时, 射击残留物中的 Pb、Ba、Sb 和 Sn 相对含量与弹孔距离的关系 (79 式微型冲锋枪)

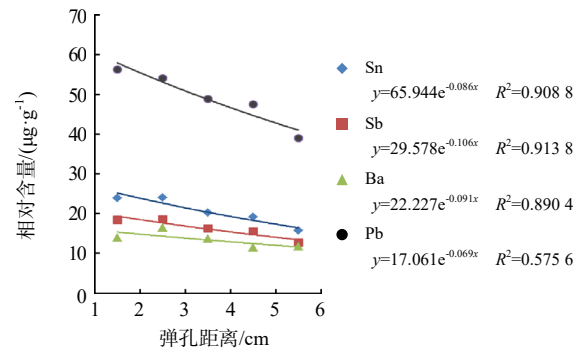
Fig.4 The relationship between the relative content of Pb, Ba, Sb, and Sn in the shooting residue and the bullet hole distance at shooting distances of 10, 40, 60, and 120 cm (type 79 miniature submachine gun)



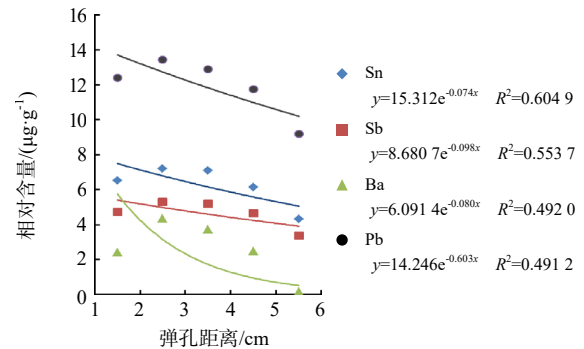
(a) 射击距离为 10 cm



(b) 射击距离为 40 cm



(c) 射击距离为 60 cm



(d) 射击距离为 90 cm

图5 射击距离为 10, 40, 60, 90 cm 时, 射击残留物中的 Pb、Ba、Sb 和 Sn 相对含量与弹孔距离的关系 (92 式手枪)

Fig.5 The relationship between the relative content of Pb, Ba, Sb, and Sn in the shooting residue and the bullet hole distance at shooting distances of 10, 40, 60, and 90 cm (type 92 pistol)

3 结论

本研究通过电感耦合等离子体质谱对 79 式微型冲锋枪和 92 式手枪在不同射击距离和不同弹孔距离的射击残留物中的特征元素含量进行测定, 发现在不同弹孔距离下, Pb、Ba、Sb 和 Sn 4 种元素相对含量与射击距离的关系曲线呈指数回归; 在不同射击距离下, Pb、Ba、Sb 和 Sn 4 种元素相对含量与弹孔距离的关系曲线呈指数回归。获得的指数回归模型可为 79

式微型冲锋枪在射击距离大于 120 cm 和 92 式手枪在射击距离大于 90 cm 下推算射击距离提供理论依据。

参考文献：

- [1] Wongpakdee T, Bukiing S, Ratanawimarnwong N, et al. Simple gunshot residue analyses for estimating firing distance: Investigation with four types of fabrics[J]. *Forensic Science International*, 2021, 329(6): 111-118.
- [2] 赵森, 梁孝天, 俞孟柯, 等. 显微拉曼光谱检验射击残留物[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(10): 3142-3146.
- [3] Maria L L, Carmen G R. Recent non-chemical approaches to estimate the shooting distance [J]. *Forensic Science International*, 2014, 239(1): 79-85.
- [4] Emanuela T, Giovanni P D P, Antonio N, et al. Analytical and quantitative concentration of gunshot residues (Pb, Sb, Ba) to estimate entrance hole and shooting-distance using confocal laser microscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analysis: an experimental study [J]. *Forensic Science International*, 2013, 231(1): 142-149.
- [5] 黎乾, 温锦锋, 彭聪, 等. 格里斯熏显反应测定 64 式手枪射击距离[J]. *刑事技术*, 2015, 40(3): 184-188.
- [6] Nadia G, Bart N, Sebastien C. Implementation and optimization of the sodium-rhodizonate method for chemographic shooting distance estimation [J]. *Journal of Forensic Science*, 2019, 64(4): 1169-1172.
- [7] Vinokurov A, Zelkowicz A, Wolf E, et al. The influence of a possible contamination of the victim's clothing by gunpowder residue on the estimation of shooting distance[J]. *Forensic Science International*, 2009, 194(1): 72-76.
- [8] Niewöhner L, Barth M, Neimke D, et al. Development, design, and realization of a proficiency test for the Forensic Determination of Shooting Distances – FDSD 2015[J]. *Forensic Chemistry*, 2016, 1(1): 22-30.
- [9] Ristova M, Skenderovska M, Skulic Z, et al. A study of dispersion of gunshot residue from a frequently used Serbian ammunition cal. 7.65 mm to support selected aspects of casework in North Macedonia [J]. *Science Justice*, 2023, 63(3): 396-405.
- [10] Zuzanna B M. A study of gunshot residue distribution for close-range shots with a silenced gun using optical and scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and infrared spectroscopy [J]. *Science Justice*, 2017, 57 (2): 87-94.
- [11] Zhang M M, Zhang J. Research on testing technology of gunshot residues on textile by infrared spectroscopic imaging [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 565(1): 12042-12047.
- [12] Rolf H, Stefan G, Stephan C. The use of unburned propellant powder for shooting-distance determination. part I: infrared luminescence [J]. *Forensic Science International*, 2017, 273 (1): 10-19.
- [13] Karla L M, Fernando E. O O, Carmen G R, et al. Shooting distance estimation based on gunshot residues analyzed by XRD and multivariate analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2019, 193 (C): 103831-103836.
- [14] Silke L, Dieter N, Rüdiger S, Martin B, Ludwig N. Shooting distance determination by m-XRF—examples on spectra interpretation and range estimation [J]. *Forensic Science International*, 2021, 223 (1-3): 273-278.
- [15] 李想, 吕晓森, 朱昱. 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、锶和锡[J]. *火工品*, 2021(3): 44-47.