

射击残留物的扫描电镜能谱特征检验

雷平*

(贵州师范大学分析测试中心/物证司法鉴定所, 贵阳 550001)

摘要: 目的 本文针对《GA/T 1522—2018 法庭科学 射击残留物检验 扫描电子显微镜/X射线能谱法》行业标准对结果的分析评价只给出了几种参考的特征形态, 没有可供参考的能谱图等参考性有限的问题, 通过模拟实验, 为射击残留物的检验提供切实可行的参考。**方法** 以54式手枪射击7.62毫米51式子弹为例, 模拟裸体射击人体和着衣射击人体的射击实验, 详细说明射击残留物的采集、制备以及检验步骤、典型的射击残留形态和成分特征。**结果** 通过模拟实验, 得出了54式手枪射击7.62毫米51式子弹产生的射击残留物扫描电镜形态和能谱特征。**结论** 每种枪弹组合, 都有其特定的扫描电镜形态和能谱特征。**关键词:** 射击残留物; 扫描电镜; 能谱; 形态特征; 能谱特征

Inspection of the scanning electron microscopy and energy spectrum characteristics for shooting residues

LEI Ping*

(Analysis and Testing Center/Identification for Evidence of Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

ABSTRACT: Objective In this paper, aiming at the shortcomings of the industry standard of GA/T 1522-2018 *Forensic Science Shooting Residue Inspection Scanning Electron Microscopy/X-Ray Spectroscopy*, which only provides a few reference characteristic forms and has limited reference such as no reference energy spectrum diagram. Through simulation experiments, a practical reference is provided for the inspection of shooting residues. **Methods** Taking the shooting of 7.62 mm Type 51 bullet with Type 54 pistol as an example, shooting experiments of naked and clothed human bodies were simulated, and the collection, preparation and inspection steps of shooting residues, typical morphology and composition characteristics of shooting residues were explained in detail. **Results** Through simulation experiments, the scanning electron microscope morphology and energy spectrum characteristics of the shooting residues produced by the Type 54 pistol shooting the 7.62 mm Type 51 bullet were obtained. **Conclusion** Each gun and bullet combination has its own specific SEM morphology and energy spectrum characteristics. **KEY WORDS:** shooting residues; scanning electron microscope; energy spectrum; morphological characteristics; energy spectrum characteristics

0 引言

射击残留物的检验主要是对持枪人手部和入射孔周围等部位附着的、由子弹发射药和击发药燃烧后, 以及子弹披甲与枪管摩擦磨损而产生物质, 这些物质既有有机物, 也有无机物, 还有金属物, 具体的检验方法有: ICP光谱法^[1]、ICP-MS法^[2]、显微拉曼光谱法^[3-4]、GC-MS法^[5-6]等, 这些方法都是通过检验残留物成分, 各有所长, 都有一个较大的缺陷: 一是有损分析,

会消耗检材, 二是无法区分射击残留物和背景物质, 容易造成误判, 没有得到业界公认。

行业认可的是公安部出台的《GA/T 1522—2018 法庭科学 射击残留物检验 扫描电子显微镜 X 射线能谱法》^[7]。该方法是通过对检测射击所产生的含有 Sb、Ba、Pb、Sn、Cu、Zn、Fe、S、Cl、K、As 等元素组成的特征颗粒物来实现, 它是对射击残留物显微形态和成分同时进行分析, 可以很好地将其与背景物质区分开来, 可靠性高。但该方法只是简单地描述了样品的制备、

* 通信作者: 雷平, 高级实验师, 研究方向: 微量物证司法鉴定和分析测试。E-mail: 13985430280@163.com

*Corresponding author: LEI Ping, Senior Experimentalist, Analysis and Testing Center/Identification for Evidence of Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China. E-mail: 13985430280@163.com

检测步骤,对结果的分析评价也只是给出了几种参考的特征形态,没有元素组成(能谱)的参考标准,更没有提供使用哪种枪弹射击产生哪种射击残留物的特征扫描电镜形态和能谱,参考性有限。

现有文献虽有报道用扫描电镜能谱法检验鉴定射击残留物^[8-10],均没有系统性地研究、说明用什么枪配什么弹、在多大的射击距离下、对什么目标物进行射击、采集何处的射击残留物得到何种典型扫描电镜特征形态(包括背散电子像和二次电子像)和特征能谱。

本文以54式手枪用7.62手普(铜)51式子弹模拟裸体射击人体和着衣射击人体的射击实验,详细说明射击残留物的采集、制备以及检验步骤、典型的射击残留物形态和成分特征,为射击残留物的检验提供切实可行的参考。

1 材料与方法

1.1 材料

手枪:54式手枪(枪号:23006820),子弹:7.62手普(铜)51式子弹(1964年2月生产的系列号为0031-11-多-45-15/63-45子弹),纯棉白布,猪皮。

猪皮去毛去皮下脂肪后,双氧水(3% 500 mL H₂O₂溶液天津华盛化学试剂有限公司)浸泡漂白1~2小时后清水清洗,经2.5%戊二醛(4% 500 mL 戊二醛固定液,厦门析标科技有限公司)固定1~2小时,90%乙醇(分析纯 500 mL 无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司)脱水30分钟,室内常温猪皮表面阴干备用。

1.2 仪器

日本捷欧JSM-6490LV扫描电镜,英国牛津INCA-350能谱仪,日本日立HUS-5GB高真空镀膜机。

工作条件:加速电压20 kV,工作距离10 cm,能谱采样计数率:1500~5000 cps。

1.3 实验方法

1.3.1 射击目标物

分两种情况,一是裸射猪皮。取20 cm×20 cm大小的猪皮作为目标物。二是着衣射外层棉布及其下猪皮。取20 cm×20 cm大小的猪皮,猪皮上面覆盖上纯棉白布作为目标物。用钉子将目标物固定在表面垫有橡胶皮作为缓冲物的自制木板靶架上,确保目标物表面平整地贴合在靶架上,目标物表面垂直于地面、高度与射手持枪的高度一致。

1.3.2 射手

每次射击前,持枪手掌用水冲洗擦干,持枪衣袖袖口覆盖纯棉白布,用于提取衣袖袖口上面的射击残留物。

1.3.3 射击方式

在专业室内靶场进行射击,射击距离分别为0、10、20、30、40、50、70、90、110、130、150 cm,枪管垂直于目标物射击。

1.3.4 射击残留物的采集

两种方式:①猪皮或射手虎口射击残留物的提取,用贴于试样台上的双面胶带反复粘取采集,直至胶带失去黏性。②棉布上的射击残留物的提取有两种方式提取:一是用贴于试样台上的双面胶带反复粘取采集;二是直接用剪刀剪下棉布用双面胶带粘于试样台上。

1.3.5 采集部位

①入射孔附近包括:裸射猪皮入射孔附近,着衣射棉布及其下猪皮入射孔附近;②射手虎口附近;③衣袖袖口附近。

1.3.6 试样镀膜

将采集后的试样,高真空喷镀碳膜后,上机检测。

1.3.7 上机分析

在合适的放大倍数下,将背散射电子像调整到足够的亮度和对比度,使得最亮颗粒和最暗颗粒的衬度能够明显区分开来,然后在背散射电子像下,选择高亮度的颗粒,用能谱仪的微区分析功能采集这些颗粒的能谱,如果这些颗粒含有Sb、Ba、Pb、Sn、Cu、Zn、Fe、S、Cl、K、As等元素,可初步确认这些颗粒是射击残留物,再作进一步的分析、确认,然后拍摄其二次电子像和背散射电子像,采集能谱图。

2 结果与分析

2.1 不同射击距离入射孔附近射击残留物的分布特征

肉眼观察,射击残留物可分为两种:一种是亚毫米级、肉眼可辨的大颗粒物;另一种是微米级甚至更小、肉眼难辨的烟熏状超细颗粒物。

2.1.1 裸射猪皮

图1是裸射猪皮,不同射击距离入射孔附近射击残留物的分布特征。

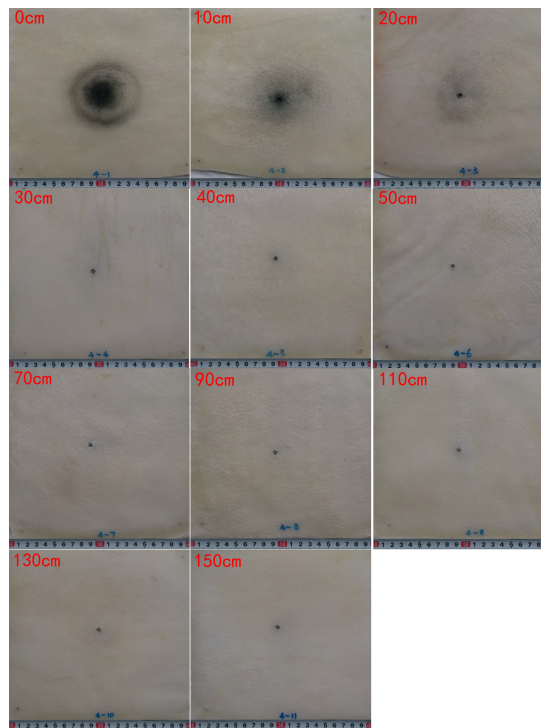


图1 裸射猪皮入射孔附近射击残留物的分布

Fig.1 The distribution of shooting residues near the entrance hole of shooting pigskin

0 cm时,射击残留物明显可见,呈以入射孔为中心、直径约为5 cm的圆和直径约7 cm环组成的双层结构,射击残留物为几十颗大颗粒物及极多的烟熏状超细颗粒物。

10 cm时,射击残留物明显可见,呈以入射孔为中心、直径约为10 cm的圆形分布,射击残留物为几百颗大颗粒物及大量的烟熏状超细颗粒物。

20 cm时,射击残留物依稀可见,呈以入射孔为中心、直径约为10 cm的圆形分布,射击残留物为上百颗大颗粒物及较多的烟熏状超细颗粒物。

随着射击距离的增加,附着在猪皮上的射击残留物越来越少,30 cm 时,还能看到几十颗大颗粒物和极少的烟熏状超细颗粒物,40、50、70、90、110 cm 时,只见零星几颗大颗粒物,烟熏状超细颗粒物几乎看不见。

130、150 cm 时,肉眼已经看不见大颗粒物及超细颗粒物了。

2.1.2 着衣射外层棉布及其下猪皮

(1) 外层棉布

图 2 是着衣射外层棉布,不同射击距离入射孔附近射击残留物的分布特征。

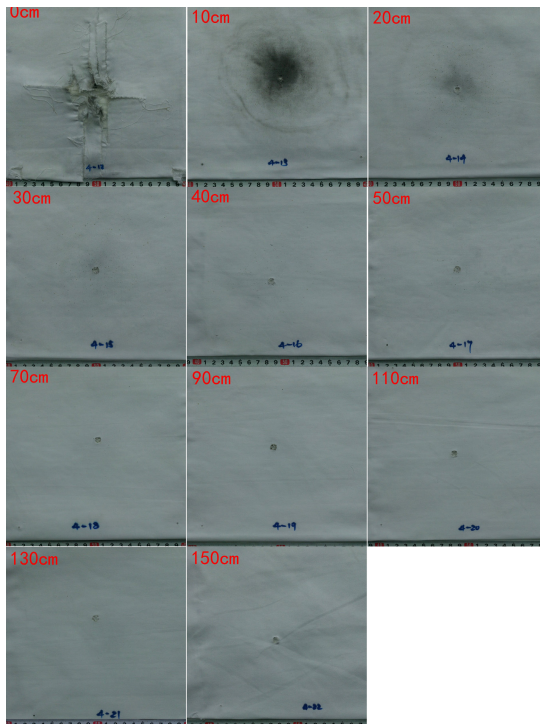


图 2 着衣射棉布入射孔附近射击残留物的分布

Fig.2 The distribution of shooting residues near the entrance hole of shooting cotton

0 cm 时,棉布受强大气流的冲击,以入射孔为中心、呈十字状撕裂,射击残留物主要分布在以入射孔为圆心、半径约 5 cm 的范围,入射孔附近见零星几颗大颗粒物及较少的烟熏状超细颗粒物。

10 cm 时,射击残留物明显可见,呈以入射孔为中心、直径约为 7 cm 的圆和直径约 12 cm 的环组成的双层结构,射击残留物为几百颗大颗粒物及极多的烟熏状超细颗粒物。

20 cm 时,与 10 cm 相似的双层结构,射击残留物为几百颗大颗粒物及较多的烟熏状超细颗粒物。

30、40、50 cm 时,射击残留物可见,呈以入射孔为中心、直径约为 12 cm 的圆形分布,大颗粒物从上百颗降到数十颗,烟熏状超细颗粒物依稀可见。

随着射击距离的增加,附着在猪皮上的射击残留物越来越少,70、90、110 cm 时,还能看到零星几颗大颗粒物,烟熏状超细颗粒物几乎看不见。

130、150 cm 时,肉眼已经看不见大颗粒物及超细颗粒物了。

(2) 棉布下的猪皮

图 3 是着衣射棉布下的猪皮,不同射击距离入射孔附近射击残留物的分布特征。

0 cm 时,射击残留物明显可见,呈以入射孔为中心、直径约为 4 cm 的圆和直径约 6 cm 环组成的双层结构,射击残留物

为几颗大颗粒物及极多的烟熏状超细颗粒物。

10 cm 时,射击残留物可见,呈以入射孔为中心、直径约为 6 cm 的圆分布,射击残留物为几十颗大颗粒物及较少的烟熏状超细颗粒物。

20 cm 时,射击残留物依稀可见数颗大颗粒物。

30、40、50、70、90、110、130、150 cm 时,几乎看不见射击残留物。

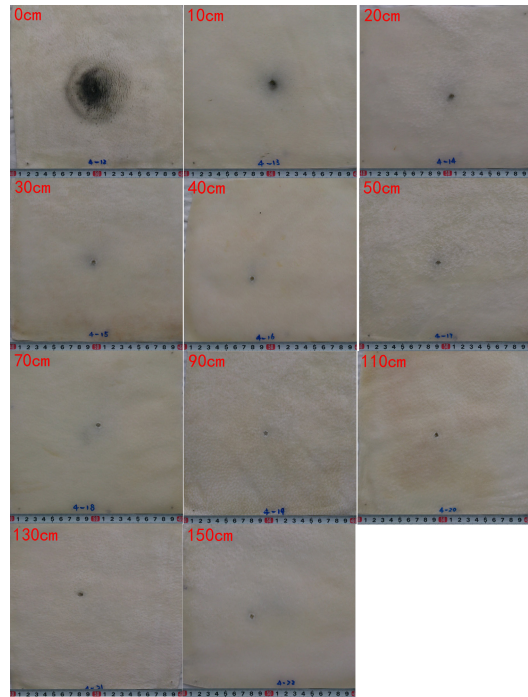


图 3 着衣射棉布下面猪皮入射孔附近射击残留物的分布

Fig.3 The distribution of shooting residues near the entrance hole of shooting pigskin under the cotton

2.2 射击残留物图像和能谱特征

从微观形态、大小及成分来看,射击残留物单颗粒分为 4 种特征类型或大小。

①弹药燃烧后或未燃尽产生的大颗粒 [图 4 (A)]: 形态特征为表面光滑的不定型熔融胶状颗粒物,粒径约 100~700 μm ,肉眼或光学显微镜下呈淡黄色或黑色。淡黄色颗粒背散射电子像呈黑色,主要成分为 C、O 元素;黑色颗粒背散射电子像呈白色高亮度特征,主要成分为 C、O,同时含有 S、Sn、Sb 等特征元素,有的颗粒还检出 Cl、Cu 等元素。

这类大颗粒的射击残留物因表面光滑,附着力弱,不容易附着在皮肤上,在棉布表面较易附着,一旦抖动,很容易掉落,现实案例中,一般很难采集到。射击实验表明,只在目标物入射孔附近采集到这类大颗粒,射手虎口和袖口没有采集到。

②弹药燃烧后产生的小颗粒 [图 4 (B)]: 形态为球形或类球形颗粒物,粒径约 10~100 μm ,肉眼或光学显微镜下呈黑色,背散射电子像呈白色高亮度特征,主要成分为 C、O、S、Sn、Sb 等特征元素,有的颗粒还检出 Cl、Cu 等元素。

③弹药燃烧后产生的超细颗粒 [图 4 (C)]: 量大团聚时,呈黑色烟熏状,肉眼或光学显微镜可见,量少单颗粒分散时,肉眼或光学显微镜不可见,单颗粒粒径约 0.1~10 μm ,呈球形,背散射电子像呈白色高亮度特征,主要成分为 C、O、S、Sn、Sb 等特征元素,有的颗粒还检出 Cl、Cu 等元素。

④弹头与枪管摩擦后产生的金属碎片颗粒 [图 4 (D)]: 呈

黄色条状颗粒物，肉眼可见，长约 0.1~1 mm，背散射电子像呈白色高亮度特征，主要成分为 Cu、Zn、Pb（子弹弹体黄铜）和 Fe（枪管铁合金成分），如其上粘有超细的颗粒，还可能同时检出 S、Sn、Sb 等元素（弹药燃烧后成分）。

3 讨论与结论

3.1 快速找到和确认射击残留物的难点

当射击距离在 20 cm 内，如图 4 (A)、图 4 (B)，目标物

上附着有较多的大、小颗粒射击残留物，在电镜上放大几十至几百倍，就比较容易找到和确认；当射击距离大于 70 cm，如图 4 (C)，目标物上只附着零星分散的单个超细颗粒，且粒径多小于 1 μm，要找到和确认这类射击残留物是有难度的。方法是放大电镜几千倍至上万倍，利用这类颗粒物在背散像下比其他颗粒呈高亮度的特征，在背散射像下，把亮度和对比度调高，使其相对其他颗粒有更高的亮度，然后用能谱仪确认是否有射击残留物的特征成分。

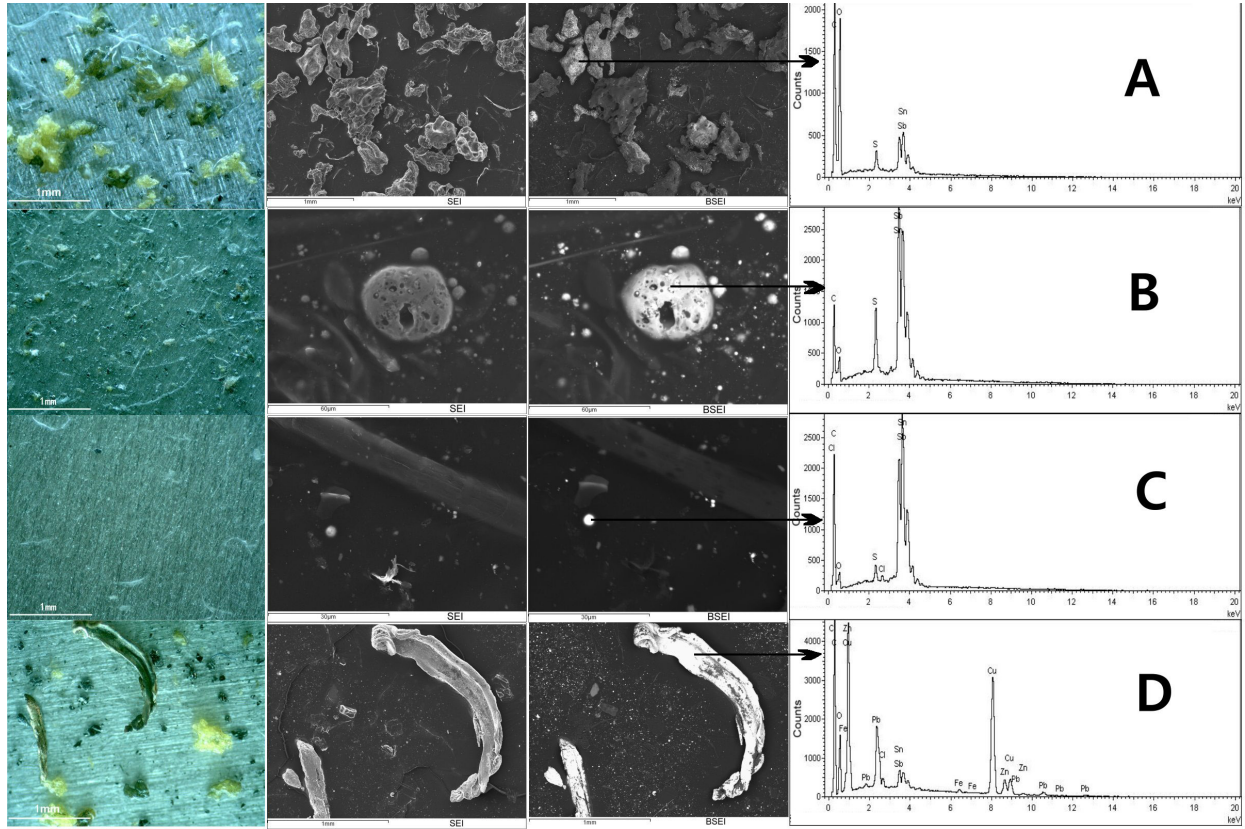


图 4 左起：射击残留物的特征光学显微像、二次电子像、背散射电子像及能谱

Fig.4 From left: The characteristic of optical microscopy image, secondary electron image, backscattered electron image and energy spectrum of the shooting residues

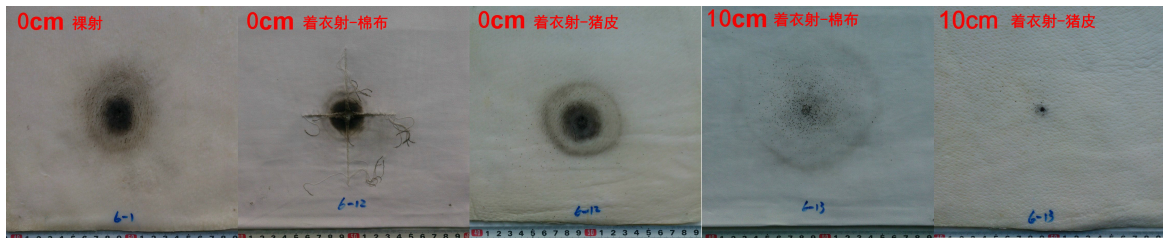


图 5 77 式手枪配备 1964 年式 7.62 毫米手枪普通弹射击时入射口射击残留物分布

Fig.5 The distribution of shooting residues near the entrance hole with the Type 77 pistol and the 1964 Type 7.62 mm pistol

另外，烟熏状的超细颗粒射击残留物其形态和成分容易同环境中、特别是漂浮在大气中的汽车尾气、燃煤飞灰、工业矿渣粉尘中的一些含 S、Pb、Ba 等元素的超细颗粒物混淆，这些颗粒在背射图像下也显示球形高亮的特征，不易区分，一般来说，只有在一个球形或类球形颗粒上能谱同时检出 C、O、S、Sn、Sb 等特征元素，方可确认为射击残留物。

3.2 不同的手枪和子弹，射击残留物的差异

射击残留物主要是源于子弹的发射药和击发药，不同的枪

弹组合，发射药和击发药的成分和能量可能是不同，形成的射击残留物的特征形态和成分也可能不同。一般来说，制式枪用子弹发射药主要成分是硝化棉和硝化甘油，还添加有稳定剂、成形剂、抑制剂等多种成分，主要成分是 C、O 元素；击发药主要是由雷汞、史蒂酚酸铅等及燃烧剂(三硫化二锑)和氧化剂(氯酸钾、硝酸钡等)组成，主要成分为 S、Cl、K、Hg、Sb、Pb、Ba 元素，而击发药封装材料主要是锡箔片，成分为 Sn 元素；枪管由碳素钢制成，弹头(披甲-铜锌合金、铅套-铅锡合金、

弹心(钢心和铅心)、弹壳(铜锌合金),这些材料的主要成分为Cu、Zn、Fe、Pb元素等。

我们同时用77式手枪(编号:1511264)配备1964年式7.62毫米手枪普通弹(311厂制)作同样的射击实验,射击残留物在入射孔附近的分布情况与用54式手枪配备7.62手普(铜)51式子弹射击结果是相同的,见图5。而在0 cm和10 cm两种情况下,射击残留物的显微形态和成分是有差异的,见图6(A),77式

手枪产生的大颗粒物多为大饼状,不同于54式手枪,其特征能谱成分为同时检出C、O、S、Sn、Sb、Pb元素,比54式手枪多检出Pb元素,除能谱外,小颗粒和超细颗粒的形态他特征是相同的,相关的文献报道也印证了这一点^[8-10]。实验也显示用77式手枪配备1964年式7.62毫米手枪普通弹,子弹与枪管摩擦磨损产生的金属颗粒没有用54式手枪配备7.62手普(铜)51式子弹多。

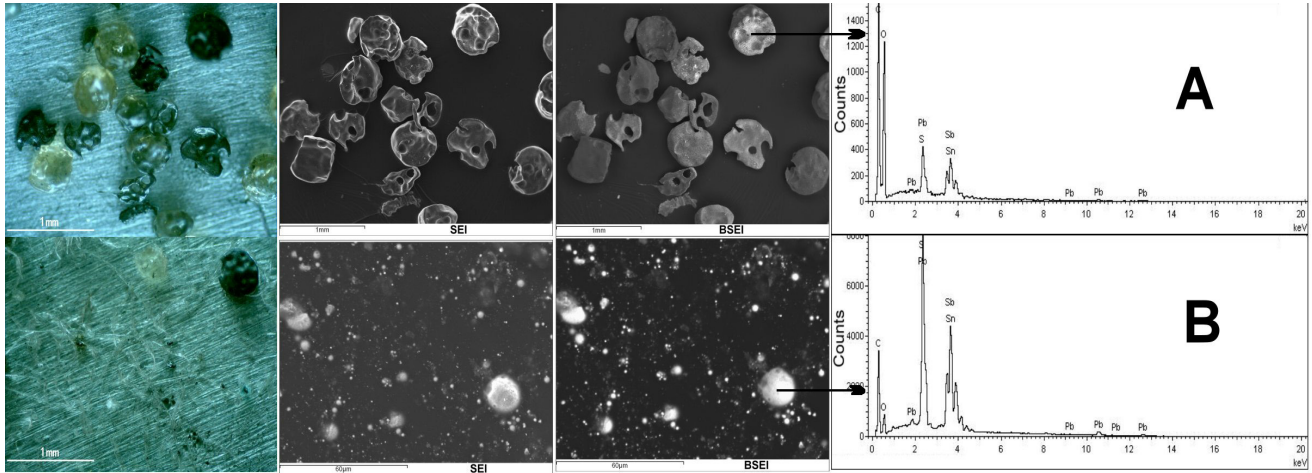


图6 左起:射击残留物的特征光学显微像、二次电子像、背散射电子像及能谱

Fig.6 From left: The characteristic optical microscopy image, secondary electron image, backscattered electron image and energy spectrum of the shooting residues

3.3 关于射击残留颗粒物的飞行距离

射击残留颗粒物被发射药激发后产生的气浪推出枪管,随子弹射出往前飞行,不同粒径的颗粒其飞行是不同的,粒径大于 $10\ \mu\text{m}$ 的大、小颗粒,其最远的飞行距离不超过130 cm,粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的超小射击残留颗粒物因超轻的质量,会飞的较远,特别是在空旷开放有风的环境,可以飞地更远,对射击距离的判定这是要综合考虑的。

3.4 关于射击残留物的采集

采集对象是根据案件的鉴定需要来选择的,如果是要确认射手,可采集嫌疑人左右手虎口及手背或衣袖,如果是要确认射击距离和枪弹类型,可在入射孔附近采集,裸射的,直接采集入射孔表皮上的射击残留物,如果是着衣射击的,主要在入射孔表层衣服上采集,也可以采集入射孔衣服下皮肤表面的射击残留物。在实际的刑侦和司法鉴定案例中,入射孔会有血液污染,尽量选择污染小的位置采集,公检法等委托单位和检验鉴定机构往往会忽略采集衣服下皮肤表面的射击残留物,是该引起关注的一个问题。

现实案例如需当场提取,在没有扫描电镜双面胶带和试样台的情况下,可以用生活中的单面透明胶带反复按压粘取采集,粘取面需悬空置于试样盒中密封送检,防止污染。

参考文献

- [1] 申泰俊,潘佩芳,董凤霞.射击残留物的等离子发射光谱鉴定[J].刑事技术,1992,(04):23-25.
- [2] 李想,夏鑫鑫,宋辉,等.基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法的射击残留物特征元素在射击者击发手上分布的研究[J].中国无物分析化学,2023,12(02):171-176.

- [3] 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.
- [4] 秦真科,杨飞宇,刘文斌,等.显微拉曼光谱技术对射击残留物的有机颗粒研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(01):114-119.
- [5] 周拓,刘俊,康伟.GC/MS快速测定射击残留物中二号中定剂二甲基二苯胺[J].中国刑警学院学报,2016,(04):77-78.
- [6] 法庭科学 射击残留物及发射药中二苯胺等5种有机组分检验 气相色谱-质谱法:GA/T 2076—2023[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [7] 法庭科学 射击残留物检验 扫描电子显微镜/X射线能谱法:GA/T 1522—2018[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [8] 胡浩浪,裴茂清,张亮.射击残留物颗粒的微观形态观察与元素成分分析[J].广东公安科技,2014,116(02):35-40.
- [9] 李浩,朱景伟.警用9 mm转轮手枪在动物体上射击残留物的扫描电镜能谱分析[J].吉林公安高等专科学校学报,2012,125(04):51-55.
- [10] 徐晓玲,贾春悦.92式手枪射击距离与射击残留物分布密度相关性的研究[J].刑事技术,2009,(03):6-9.

作者简介



雷平,高级实验师,研究方向:微量物证司法鉴定和分析测试。