

## 显微拉曼光谱检验射击残留物

赵 森, 梁孝天, 俞孟柯, 蔡 竞\*

浙江警察学院, 浙江省毒品防控技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310053

**摘 要** 建立了一种使用显微拉曼成像光谱仪检验发射火药、火药燃烧后产物和射击残留物的方法。取警用仿 9×19 巴拉贝鲁姆手枪弹发射药颗粒和“QSZ92 式”9 毫米手枪发射药燃烧后的产物, 同时提取射击者手部射击残留物、枪管内射击残留物和目标靶物上射击残留物。使用显微拉曼成像光谱仪对采集的发射火药、火药燃烧后产物和射击残留物样本进行拉曼检测。实验中发现检测上述样品宜采用 455 nm 波长激光, 此波段激光可有效避开荧光的干扰; 激光强度选择 6.0 mW, 该能量下拉曼强度可达到最大, 与其他杂峰有较好的区分; 同时观察物镜选择 50 倍条件, 该倍数条件下, 可看到待测样本的微观形态特征, 也可以最大程度的吸收拉曼信号。采用以上参数, 待测样本获得的拉曼信号效果最好。拉曼光谱的检测谱图结果证明发射火药、火药燃烧后成分和其他部位提取的射击残留物主要成分基本一致, 这些成分主要来源于待测样品中的有机成分部分。火药燃烧后成分和其他部位提取射击残留物的某些部分拉曼强度相对于发射火药有所下降和变化, 实验中荧光现象有所加强, 证明了射击后某些特定的成分会发生变化。50 倍物镜条件下, 微观形态可比性强, 发现待测物表面存在表面黑亮、塌陷空洞和裂缝等特点, 这些特点可视为不同类型待测样品的典型微观形态特征, 也可作为判定射击残留物的有力证据。该方法可利用拉曼光谱对发射火药、火药燃烧后产物和射击残留物进行无损检验, 符合当下光谱检验和法庭科学对此类样品的检验要求。同时方法的灵敏度高, 分析速度快, 操作简便。

**关键词** 显微拉曼光谱仪; 射击残留物; 拉曼光谱; 微观形态特征

**中图分类号:** O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3142-05

## 引 言

涉枪案件在我国屡禁不止, 对公安工作提出了较为严峻的考验。而在涉枪案件中, 除需进行枪弹痕迹检验、损伤鉴定等工作外, 射击残留物(Gunshot Residue)的检验往往起到非常关键的作用<sup>[1]</sup>。随着涉枪案件的频发性和恶劣性, 对射击残留物的检测也提出了更高的要求。基于此, 本文对射击残留物的显微拉曼光谱检测进行了讨论<sup>[2]</sup>, 希望对射击残留物的检测提供更加高效的研究思路。

枪支击发后必然会产生射击残留物, 主要来源是底火、发射药未充分燃烧和充分燃烧后残留的有机物和子弹本身和枪管摩擦产生的无机物<sup>[3]</sup>。针对射击残留物有不同的检验方法, 比如较为常见的研究方法有气相色谱法<sup>[4]</sup>、液相色谱法<sup>[5]</sup>、红外光谱法<sup>[6]</sup>、扫描电子显微镜/能谱分析法<sup>[7]</sup>等。以上都对无机或者有机的射击残留物的检测提供了较多的选

择。以上方法均存在被测样品量大、检材被破坏等困难, 同时射击残留物一般存在于射击者持枪手、衣物或者目标靶物当中, 需要较为快捷、灵敏、无损的检测方法<sup>[8]</sup>。本实验中使用的 Thermo Fisher DXR2xi 显微拉曼光谱具有定性能力强、检测灵敏度高、无损检测等特点, 除了在传统的医学、动植物学等领域外, 也在法庭科学领域取得了较大发展<sup>[9]</sup>。本文探讨了显微拉曼光谱在检测射击残留物检测中的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与参数

Thermo Fisher DXR2xi 显微拉曼成像光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司), 该仪器的频率分辨精度为  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 。该仪器的主要配备: 激光发生器(455, 633 和 785 nm)、光谱仪主机、可调节光源、物镜(10×, 20×, 50×)、滤光片、载物台、光栅和光谱数据处理软件(OMNICxi)。本

收稿日期: 2020-10-09, 修订日期: 2021-02-04

基金项目: 科技部国家级项目(2018YFC0807401), 浙江警察学院课堂改革项目(20190215)资助

作者简介: 赵 森, 1986 年生, 浙江警察学院讲师 e-mail: zhaosen@zjcxxy.cn

\* 通讯作者 e-mail: caijing@zjcxxy.cn

研究中所用激光波长为 455 nm, 激光强度为 6.0 mW, 物镜选择 50×物镜, 使用 50 μm 孔径的光圈, 曝光时间 0.01 s, 扫描次数为 1 000 次。

1.2 样品

在学院射击靶场进行射击实验, 实验枪支为“QSZ92 式”9 毫米手枪, 子弹为警用仿 9×19 巴拉贝鲁姆手枪弹。将子弹头拧下取出发射药, 作为样品 1; 多次射击后, 用指尖衬垫在双面宽胶带下反复粘取射击者手背、虎口等手部位置进行残留物提取, 使有效颗粒富集浓缩在指尖胶带局部位置, 作为样品 2; 点燃发射药后取燃烧产物, 作为样品 3; 枪支拆卸后, 用棉签头擦取枪管内射击残留物, 作为样品 4; 多次射击后(5 m 胸环靶), 使用与收集样本 3 同样的方法用胶带多次粘取目标靶物表面, 提取射击残留物, 作为样品 5。以上五组样本均采用镊取、抖落或者直接黏贴的方式放置于仪器配套尺寸的载玻片上方, 固定于仪器中进行下一步拉曼测试。

1.3 方法

待光谱仪预热校准后, 将待检测样品转移至样品台进行拉曼光谱检测。扫描得到谱图之后根据图像的成像效果以及

信噪比, 来调节激光强度、曝光时间、扫描次数等参数。在不曝光过度的情况下, 固定物镜倍数前提下适当改变参数, 以得到最优的拉曼光谱图, 见图 1。同时在 50 倍物镜下, 取得 5 种待测样品射击残留物的微观形态进行分析比较, 见图 2。

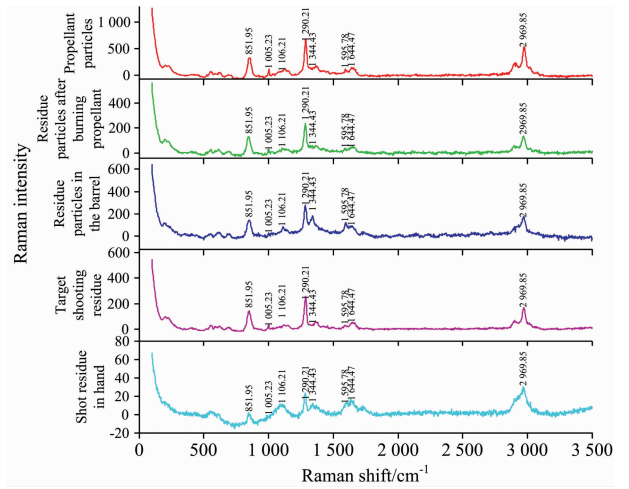


图 1 五种样品待测样品拉曼谱图

Fig. 1 Raman spectrum of five samples

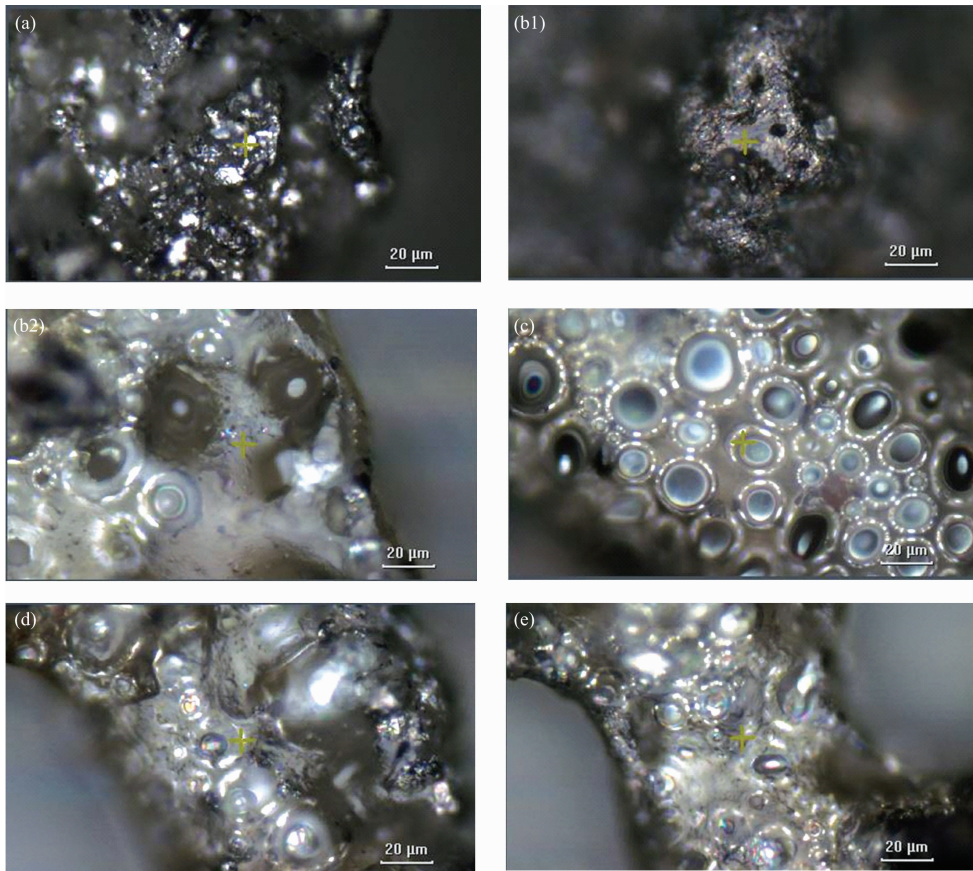


图 2 五种样品的微观形态

(a): 发射药颗粒; (b1): 枪管内残留物颗粒; (b2): 枪管内残留物颗粒; (c): 发射药燃烧后残留物颗粒; (d): 手部射击残留物; (e): 目标靶物射击残留物

Fig. 2 Microscopic forms of five samples

(a): Propellant particles; (b1): Residue particles in the barrel; (b2): Residue particles in the barrel; (c): Residue particles after burning propellant; (d): Shot residue in hand; (e): Target shooting residue

## 2 结果与讨论

### 2.1 最优激发波长选择

拉曼光谱强度与入射激光频率密切相关。入射光频率变化后, 相对应散射光频率会发生变化, 拉曼位移也就产生差异。本研究中, 分别采用 455, 633 和 785 nm 三种不同激发波长激发发射药颗粒进行拉曼测试, 结果如图 3 所示。实验结果表明, 在 455 nm 激光激发下, 能够获得较为理想的拉曼谱线, 各特征峰比较明显, 基线平稳无明显噪声干扰, 能够达到较好实验效果。633 和 785 nm 激光激发的拉曼曲线噪声干扰较高, 虽然相比较而言主要趋势类似, 但特征峰表现不明显, 峰强度没有 455 nm 强度大, 因此本实验选择 455 nm 作为激发波长。

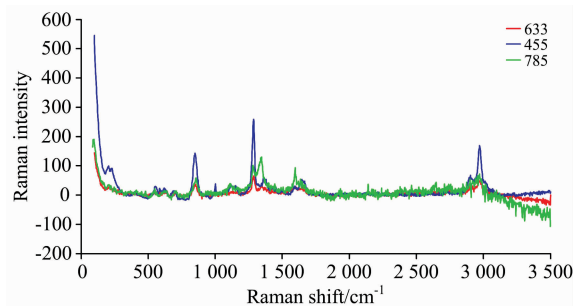


图 3 不同激发波长拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of different excitation wavelengths

### 2.2 物镜倍数选择

被激发后的拉曼光谱需要通过特殊装置对这种散射光进行收集并且分析, 本实验中仪器的物镜能够起到收集拉曼散射光的作用, 同时可以用相应的倍数观察射击残留物的微观形态。物镜放大倍数不同, 与待测物的距离便不同, 因此物镜的倍数, 同时也能影响到对拉曼散射光的收集效率。本实验中固定激发波长为 455 nm, 对比了 10 倍、20 倍、50 倍三种物镜条件下发射药颗粒的拉曼谱图, 结果如图 4 所示。10 倍、20 倍物镜基线噪声较大, 虽然基本的拉曼光谱峰都能出现, 但特征峰表现不明显且杂峰较多; 50 倍物镜拉曼谱图基线平稳, 拉曼峰强度大。同时考虑到同时需要 50 倍物镜下的射击残留物微观形态, 因此本实验选择 50 倍物镜进行实验。图 4 也表明 50 倍物镜下更能够充分收集射击残留物表面的拉曼散射谱线, 拉曼基线稳定噪声干扰较低。

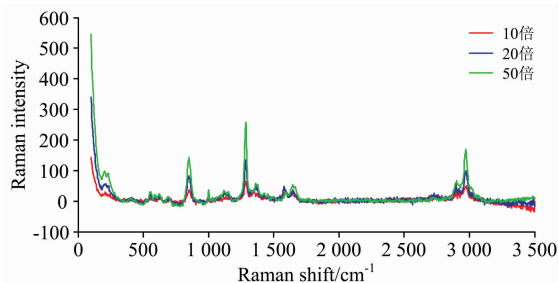


图 4 不同物镜条件下拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of different objective conditions

### 2.3 微观形态分析

枪支击发后, 底火部分和发射药部分可以在枪膛内发生剧烈的化学、物理变化, 产生高压高温气体, 导致弹头与枪膛的摩擦产生金属碎屑。在这个过程中, 会有完全燃烧的火药、不完全燃烧的火药等有机射击残留物, 也会有金属碎屑等无机射击残留物。这些残留物颗粒会分散在射击者持枪手、枪管和目标靶物上, 可以通过微观形态的观察来分析这些射击残留物。

通过图 2 可知, 各个部位所取得射击残留物存在形状都不均匀, 状态各不相同但同时存在一定相似性和可比性。(a) 发射药颗粒表面黑亮并且不均匀, 是典型的未燃烧前发射药的微观形态。(b1) 和 (b2) 展现了枪管内两种残留物的形态。(b1) 表面黑亮但比 (a) 多了很多孔洞、塌陷和裂缝, 可以认为是不充分燃烧的佐证<sup>[10]</sup>, 而不同的表现形式可以解释为燃烧的程度不同导致的。(b2) — (e) 展现了更多的相似性: 表面颜色倾向于灰白色, 同时存在金属光泽的气泡和不同程度的凹陷圆洞。造成这些的原因可以解释为来自底火和发射药中的金属元素 Sn, Pb 和 Sb 等。在高温高压状态下, 可使枪管内温度瞬间达到 2 000~4 000 °C<sup>[11]</sup>, 这种高温会使金属元素沸腾然后迅速降温, 这个过程中会产生金属光泽的气泡, 如果气泡破裂, 便会形成凹陷的圆洞。这可以认为是底火和发射药完全燃烧的典型微观特征。放大 50 倍后观察, 在枪管中残留物、手中残留物、发射药燃烧后残留物和目标靶物残留物中都能观察到这种微观特征。因此这几种特征可以认为是射击残留物微观形态特征。

### 2.4 拉曼谱线分析

由于发射药具体成分配比涉密不能确定其标准的拉曼光谱, 可以通过对收集到的发射药及射击残留物的颗粒进行多次、多点扫描, 能够得到较为满意的拉曼谱图, 便可通过谱图进行进一步的分析, 具体可见图 1。从图中可以看到, 5 种待测物的主要拉曼峰一致、走向相同, 因此主要的组成成分基本一致。而发射药拉曼光谱存在基线相对其他较高、拉曼峰相对杂乱且峰强度大等问题, 也说明发射药组成种类相对于射击残留物更为复杂, 燃烧后会有成分的变化, 而主要的基因成分变化不大。手部的射击残留物拉曼谱线整体强度较低, 某些谱线不明显, 说明相对来讲手部残留物含量较少。

通过分析拉曼光谱主要的几个峰位置, 研究待测物中相对应的化学键特征峰, 可以对发射药和射击残留物的主要成分进行推断。851.95  $\text{cm}^{-1}$  附近出峰代表—NO 伸缩振动的存在, 1 290.21  $\text{cm}^{-1}$  附近出峰代表的是—NO<sub>2</sub> 对称伸缩振动; 1 644.47  $\text{cm}^{-1}$  附近出峰, 代表的是—NO<sub>2</sub> 反对称伸缩振动, 说明了待测物中硝酸盐的存在; 1 106.21  $\text{cm}^{-1}$  附近出峰代表 CO<sub>3</sub> 对称伸缩振动, 说明了碳酸盐的存在; 其中 1 344.23  $\text{cm}^{-1}$  位置是 2-硝基二苯胺, 可以看出手部的射击残留物与发射药拉曼谱线在 1 344.43  $\text{cm}^{-1}$  处基本一致, 与其他三种射击或燃烧后样品差距较大, 说明手部射击残留物存在未燃烧完全的射击火药。1 595.78  $\text{cm}^{-1}$  附近是非晶碳的特征拉曼出峰位置, 表明发射药和其中有机物燃烧后会在表面形成碳; 虽然射击瞬间温度高, 但 2 969.85  $\text{cm}^{-1}$  附近出峰代表的是 C—H 键振动峰、1 005.23  $\text{cm}^{-1}$  附近出峰代表的是苯环类推

进剂的存在,说明了发射药存在不完全燃烧的情况,其中含有有机物残留<sup>[12-14]</sup>。这些位置的特征峰,都是可以作为分析射击残留物较为直观、可靠的参照。

### 3 结 论

利用显微拉曼光谱检测提取到的发射药颗粒和四个部位

存在的射击残留物颗粒,使用得到的特征拉曼谱线和放大 50 倍的微观形态进行分析,在发射药成分配比因保密不宜得到的情况下,分析出了发射药和射击残留物可能的主要组成部分,得到了其主要的微观形态特征,表明了发射药和射击残留物的差异性和相关性。此实验实现了无损、快速、简便的鉴定射击残留物,对公安涉枪案件中嫌疑枪支与案件现场射击残留物的同一对应关系提出了一个可供参考的研究方向。

### References

- [ 1 ] ZHAO Peng-cheng, ZOU Ning, ZHENG Ji-long(赵鹏程, 邹 宁, 郑吉龙). Journal of People's Public Security University of China • Science and Technology(中国人民公安大学学报·自然科学版), 2003, 9(6): 16.
- [ 2 ] QIAN Xiao-fan, SHI Ying, ZHANG Peng-xiang, et al(钱晓凡, 施 英, 张鹏翔, 等). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2001, (1): 47.
- [ 3 ] Dalby O, Butler D, Birkett J W. Journal of Forensic Sciences, 2010, 55(4): 924.
- [ 4 ] Tarifa A, Almirall J R. Science & Justice, 2015, 55(3): 168.
- [ 5 ] Laza D, Nys B, De Kinder J, et al. Journal of Forensic Sciences, 2007, 52(4): 842.
- [ 6 ] Aksoy C, Bora T, Şenocak N, et al. Forensic Science International, 2015, 250: 87.
- [ 7 ] Zuzanna Broek-Mucha. X-Ray Spectrometry, 2007, 36(6): 398.
- [ 8 ] Geiman I, Leona M, Lombardi J R. Journal of Forensic Sciences, 2010, 54(4): 947.
- [ 9 ] Braz André, López-López María, García-Ruiz Carmen. Forensic Science International, 2015, 249: 92.
- [10] QIN Zhen-ke, YANG Fei-yu, LIU Wen-bin, et al(秦真科, 杨飞宇, 刘文武, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(1): 114.
- [11] WU Bin, XIA Wei, TANG Yong, et al(吴 斌, 夏 伟, 汤 勇, 等). Acta Armamentarii(兵工学报), 2003, 24(4): 525.
- [12] Bueno J, Sikirzhyski V, Lednev I K. Analytical Chemistry, 2012, 84(10): 4334.
- [13] María López-López, Juan José Delgado, Carmen Garcia-Ruiz. Analytical Chemistry, 2012, 84(8): 3581.
- [14] Paris C, Coupry C. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(1): 77.

## Study on the Inspection of Shooting Residues by Micro-Raman Spectroscopy

ZHAO Sen, LIANG Xiao-tian, YU Meng-ke, CAI Jing\*

Zhejiang Police College, Key Laboratory of Drug Prevention and Control Technology of Zhejiang Province, Hangzhou 310053, China

**Abstract** To establish a method to use Raman Microscope Imaging Spectrometer to inspect the propellant powder, the product after the propellant combustion, and the shooting residue. Collect the propellant particles of the imitation  $9 \times 19$  Balabellum pistol ammunition and the combustion product of the "QSZ92" 9 mm pistol propellant and extract the shooting residue from the shooter's hand, the shooting residue in the barrel and the target. Shoot the residue on the target. The Raman Microscope Imaging Spectrometer was used to perform Raman detection on the collected propellant gunpowder, gunpowder combustion products and shooting residue samples. The experiment found that 455 nm laser should be used to detect the above samples. This wavelength laser can effectively avoid the interference of fluorescence; the laser intensity is 6.0 mW, the energy Raman intensity can reach the maximum, and it can be better distinguished from other impurity peaks; observe the objective lens at the same time choose the 50 times condition. Under these multiple conditions, the microscopic morphological characteristics of the sample to be tested can be seen, and the Raman signal can be absorbed to the greatest extent. Using the above parameters, the Raman signal obtained by the sample to be tested has the best effect. The results of the detection spectrum of Raman spectroscopy proved that the main components of the gunpowder, the composition after the burning of the gunpowder and the shooting residue extracted from other parts were basically the same, and these components were mainly derived from the organic components in the sample to be tested. After the gunpowder is burned, the Raman intensity of some parts of the gunpowder and other parts extracted from the shooting residue has decreased and changed relative to the fired gunpowder. The fluorescence

phenomenon has been strengthened in the experiment, which proves that certain specific components will change after the shooting. Under the condition of a 50x objective lens, the microscopic morphology is highly comparable. It is found that the surface of the object to be tested has the characteristics of the black and bright surface, collapsed voids and cracks. These characteristics can be regarded as the typical microscopic morphological features of different types of samples to be tested and can also be used as a judgment shot strong evidence of residue. This method can use Raman spectroscopy to perform non-destructive testing of propelled gunpowder, products after burning of gunpowder, and shooting residues, which meets the current spectral inspection and forensic inspection requirements for such samples. At the same time, the method has high sensitivity, fast analysis speed and easy operation.

**Keywords** Microscopic Raman spectrometer; Shooting residue; Raman spectrum; Microscopic features

(Received Oct. 9, 2020; accepted Feb. 4, 2021)

\* Corresponding author