

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-13

枪支有机射击残留物痕量检测技术研究进展

南策,赵鹏程,张祉悦,王逸飞,王宗兴

(中国刑事警察学院刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳 110035)

摘要: 射击残留物(GSR)是枪支发射时的重要伴生产物,GSR的分析对涉枪案件的侦查与诉讼活动中具有重要意义。传统的GSR检验主要以底火产生的无机物为主,而忽视了来自于发射药中的有机射击残留物(OGSR)成分。由于环境中普遍存在金属颗粒,以及无重金属弹药的生产应用,常规检测方法易造成假阳性或假阴性的问题,OGSR的痕量检测技术正在成为研究热点。本文综述了近年来痕量OGSR检测的研究进展,重点讨论了拉曼光谱法、质谱法、液相色谱-质谱联用法以及电化学法在OGSR检测中的优势以及局限性,介绍了化学计量学在OGSR痕量检测中的应用。其中,液相色谱-质谱联用法检测OGSR的前处理简单,检出限低,灵敏度高。今后研究重点可为基于液相色谱-质谱联用技术获得的大量数据与化学计量学的数据处理技术相结合,构建具有快速分析识别OGSR样品的检测技术。

关键词: 有机射击残留物(OGSR);仪器分析;痕量检测;化学计量学

中图分类号: TJ551.0016.5;D918.93

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024011

0 引言

射击残留物(GSR)是在枪支发射时产生的无机和有机颗粒混合物的总称^[1],主要由发射药和底火燃烧时产生的颗粒组成^[2]。这些物质微粒会在射击时从枪口、抛壳口等位置逸出,并附着在射手和附近的物体上。GSR主要成分为无机射击残留物(IGSR)以及有机射击残留物(OGSR)2种类型,IGSR由金属盐的气相沉积物组成,包括铜、铋、铅等金属^[3]。由于在无重金属的弹药的生产应用^[4]以及在IGSR检验过程中,容易出现金属颗粒的转移而出现检验结果的误判或者假阴性^[5-7],单纯的IGSR检验已经无法满足目前的实践需求。为了弥补IGSR检验的缺陷,越来越多的研究将目光聚焦在OGSR

的检测上,以寻求GSR的补充检测手段。OGSR是射击过程中发射药燃烧以及剩余未燃烧颗粒的聚集结果^[8],研究OGSR可以确定射击者与枪击事件的关系,为GSR检验提供IGSR以外的证据,在可能使用枪支的破坏公共安全事件中具有重要意义^[9-10]。因此,OGSR的痕量检测已经成为当前GSR分析的主流工作。为深入探究OGSR在涉枪事件调查中的应用,研究介绍了目前OGSR的组成成分以及常见的检验方法,评述了这些检验方法的优势以及局限性,展望了未来痕量OGSR检测研究的发展方向,为更好开展系统、高效、准确的痕量OGSR检测技术的研究提供参考。

1 OGSR的组成成分

OGSR中主要包括硝化纤维素(NC)和硝化甘油(NG)等硝基化合物^[11],以及二苯胺(DPA)、二甲基二苯胺(MC)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等稳定剂、增塑剂和闪光抑制剂^[12]。除了上述物质外,还包括DPA与MC的硝基衍生物,如N-亚硝基二苯胺(N-NODPA)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)、4-硝基二苯胺(4-NDPA)^[13]以及2-硝基二苯胺(2-NMC)、4-硝基二苯胺(4-NMC)等^[14],研究表明发射药以及射击残留物中可能存在多

收稿日期:2024-01-07;修回日期:2024-05-06

网络出版日期:2024-05-17

基金项目:公安部科技强警基础工作专项(2023JC05)、公安部科技强警基础工作专项(2022JC03)、辽宁省应用基础研究计划项目(2023JF12/101300097)

作者简介:南策(2001-),男,硕士研究生,主要从事微量物证分析研究。e-mail:13204058913@163.com

通信联系人:赵鹏程(1973-),男,教授,主要从事微量物证分析研究。e-mail:327707656@qq.com

引用本文:南策,赵鹏程,张祉悦,等.枪支有机射击残留物痕量检测技术研究进展[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024011.

NAN Ce,ZHAO Peng-cheng,ZHANG Zhi-yue,et al. Research Progress of Trace Detection Technology of Organic Gunshot Residue in Firearms[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024011.

达130种化合物^[15]。其中常见的NG、DPA、2-NDPA、MC、2-NMC、DBP的化学结构如图1所示。OGSR化合物的多样性与复杂性给OGSR的痕量检测带来了极大的挑战。

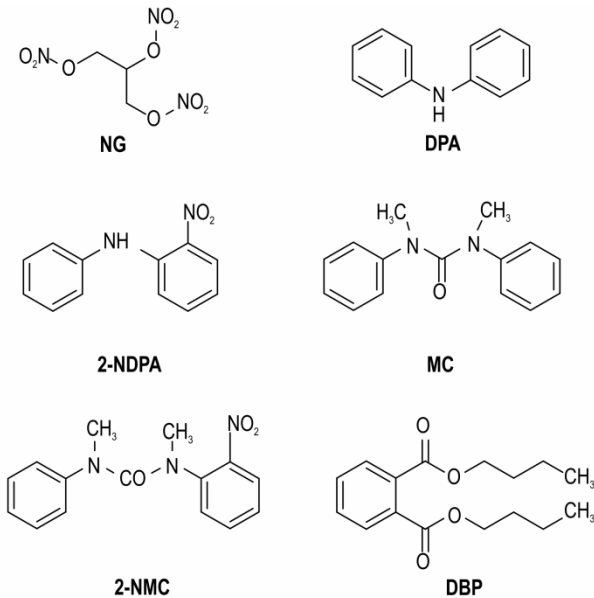


图1 发射药中常见的OGSR化合物结构

Fig.1 Structure of OGSR compounds commonly found in projectiles

2 有机射击残留物的检验方法

2.1 光谱法

光谱法主要包括紫外光谱、荧光光谱、拉曼光谱和红外光谱法等,传统的紫外光谱以及荧光光谱都可以快速的对含有紫外或荧光吸收的纯品进行定性定量分析,在面对成分复杂的OGSR时则需要借助一定的数据处理方式或前处理手段。红外光谱反应的是红外辐射与目标分子中的官能团相互作用,以光谱图的形式显示出来。拉曼光谱依赖于拉曼散射,其谱图与分子中电子的极化率相关。傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱都可以快速、方便、无损地检测和识别OGSR。由于这两种方法遵循不同的物理化学原理,因此在检验OGSR时,它们可以相互补充使用。

2.1.1 紫外光谱法

为了对混合物进行分析, Madison Reavis BS等^[16]用GC分离OGSR,再进入真空紫外光谱中进行定量,成功地测定了射击前后发射药中的NG、2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)、十七烷、DPA、二乙基二苯脲(EC)和DBP(图2)。用上述方法分析2种单基发射药和2种

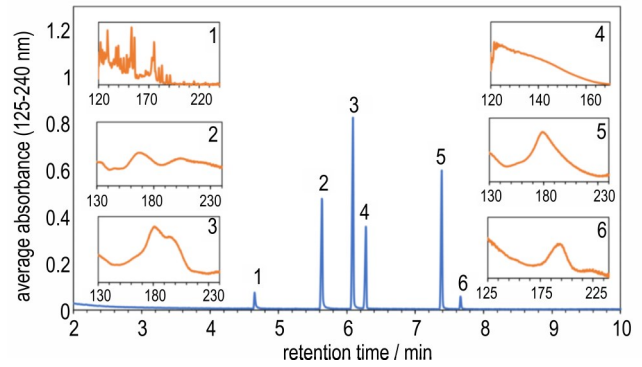


图2 NG等6种物质的色谱图及其对应的紫外光谱(1:NG, 2:2,4-DNT, 3:DPA, 4:十七烷, 5:EC, 6:DBP)^[16]

Fig.2 Chromatograms of NG and other 6 substances and their corresponding ultraviolet spectra (1: NG, 2: 2,4-DNT, 3: DPA, 4: heptadecane, 5: EC, 6: DBP)^[16]

双基发射药的OGSR,结果显示,在单基发射药的OGSR中检测到了2,4-DNT和DPA,在双基发射药的OGSR中检测到了NG、DPA和EC,研究还对上述物质进行了定量。而 Ahmad等^[17]采取最小绝对收缩和选择算子的数据处理方法,预测OGSR紫外光谱中叠加峰的物质浓度,测定发射药中DPA及其硝基衍生物的含量。

紫外光谱法能够定量的测定OGSR中单一物质的含量,但是紫外光谱的定性能力较弱,仅依靠紫外光谱难以分析成分复杂的OGSR,目前的研究正探索将紫外光谱与具有分离分析能力的仪器联用,从而达到分析OGSR的目的。

2.1.2 荧光光谱法

Naader Alizadeh等^[18]采用双扫描同步荧光光谱以解决传统荧光光谱中N-NODPA和DPA吸收峰的重叠问题,同时定量测定N-NODPA和DPA。N-NODPA的测定范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DPA的测定范围为 $4 \times 10^{-8} \sim 9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,检出限分别为 8×10^{-9} 和 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

同紫外光谱相似,荧光光谱的定性能力较弱,且结构相似的物质的吸收峰容易发生重叠。虽然已有方法能够分离重叠的吸收峰,但该方法仅针对OGSR中的2种成分,对其它成分也无能为力。如何采取方法分离更多峰重叠的物质是一个急需解决的问题。

2.1.3 红外光谱法

红外光谱是一种基于物质在红外区域吸收光谱特性的分析方法。它利用物质分子对红外光的吸收作用,通过测量样品在红外光谱区域的吸收光谱,从而获取物质的化学组成、分子结构和物理状态等信息。红

外光谱法具有快速、准确、无损、环保等优点,因此在测定 OGSR 中的单一组分时得到了广泛应用。周帅等^[19]用近红外光谱法测定单基发射药中的 DPA 含量,通过反向偏最小二乘法确定了单基发射药中 DPA 的最佳建模波数范围为 4698~4991 cm^{-1} 、6464~6761 cm^{-1} 和 9414~9708 cm^{-1} , 所得模型的校正相关系数和预测相关系数分别为 0.9953 和 0.9885, 预测均方根误差为 0.1635, 模型预测效果很好, 所得模型重复性验证的极差和标准偏差均低于 0.1%, 重复性好。在同样的条件下, Xie 等^[20]用偏最小二乘法建立 DPA 的标定模型, 确定 DPA 的最佳光谱间隔为 1081~1280 nm 和 1378~1602 nm。所开发模型的校准相关系数为 0.9907, 预测相关系数 0.9884。校准和预测的均方根误差分别为 0.0310 和 0.0342。

Ángela Álvarez 等^[21]使用衰减全反射显微傅里叶变换红外光谱法检测从射手手中收集的 OGSR, 用 6% 的 NaOCl 饱和溶液与 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 饱和溶液 1:1 配制成混合溶液对样品进行前处理, 并用红外灯烘烤 10 min 得到待测样品。研究采用主成分分析(PCA)确定样品中 NC、NG 的吸收峰。该方法可以快速检测出样品中含有的 NC、NG 成分, 确定该 OGSR 来自于单基发射药还是双基发射药, 但对其它添加剂缺乏进一步讨论, 可能造成假阳性的结果, 且无法对其中的成分进行定量分析。

通过近红外光谱法可以直接对 OGSR 中的 DPA 进行定量分析, 但仅分析 DPA 很难对 OGSR 进行准确的认定, 而 FTIR 法可以分析 NC 和 NG, 这与近红外光谱的检测内容形成互补, 结合两种方法可以初步检测 OGSR 的主要成分。

2.1.4 拉曼光谱法

Zeng 等^[22]研究了 MC 和 EC 的振动光谱, 通过密度泛函理论(DFT)模拟, 得到了 MC 和 EC 的振动频率, 并与实验结果进行了对比, 实现了识别单一物质的目的。María Lopez-Lopez 等^[23]使用拉曼光谱比较发射药的光谱和射击后获得的 OGSR 的光谱, 可以从 OGSR 颗粒中获取额外的信息。该方法可以检测和区分射击后 OGSR, 实现了对 OGSR 混合物的分析。Justin Bueno 等^[24]采用偏最小二乘判别分析(PLS-DA)对收集的 OGSR 拉曼光谱同训练集进行分类, 通过分类结果确定是否存在 OGSR。秦真科^[25]和赵森^[26]两个课题组分别采用不同波长的激发光对 OGSR 进行激发, 得到了最优激发波长, 并发现 OGSR 的某些部分拉曼强度相对于发射药有一定程度的下降和变化, 且荧

光现象有所加强, 证明在射击过程中会发生一定的化学反应, 从而导致某些特定成分发生变化。两个课题组均采用拉曼光谱对 DPA 纯品进行定量分析, 由于采用的数据处理手段不同, 二者得到的定量模型不同, 虽然都取得的良好分析结果, 但是均无法对 OGSR 混合物进行分析。

Djaafar Siddiq Karahacane 等^[27]使用拉曼光谱技术分析 7.62×39 mm 和 9×18 mm 两种弹药产生的 OGSR, 并应用 PCA 和支持向量机(SVM)等化学计量学分析方法对光谱数据进行分析, 成功区分了这两种弹药, 初步实现了利用 OGSR 识别发射药种类。Shelby R. Khandasammy 等^[28]则是利用高灵敏度荧光高光谱成像检测潜在的 GSR 颗粒, 然后使用显微拉曼光谱鉴定 GSR 颗粒。该方法能够准确地识别和检测所有 OGSR 颗粒, 并且在手部显示出 OGSR 颗粒的成像, 光谱在 850 cm^{-1} 、1287 cm^{-1} 和 2970 cm^{-1} 处显示出特征拉曼峰(图 3)。研究利用化学计量学建模来分析子弹中提取的发射药以区分制造商和口径^[29], 使用 SVM 模型成功区分了大多数样本的制造商, 同时使用 PLS-DA 建模在口径区分方面取得了优异的结果。该方法可以通过对 OGSR 进行检测而识别多种发射药种类, 进一步扩展了拉曼光谱在 OGSR 检验领域的应用。

总结上述光谱方法可以得出, 通过一定的前处理手段以及数据处理方法, 可以采用紫外和荧光光谱对 OGSR 进行定量分析, 而拉曼和红外光谱由于其仪器的限制, 对 OGSR 混合物定量还比较困难。然而, 随着便携式光谱仪器的进步, 检测人员可以直接进行现场分析, 提高了犯罪现场勘查的效率。并且, 将成像技术与光谱方法结合, 可以实现 GSR 分布的可视化。因此, 光谱法在 OGSR 的检测中能够发挥重要的作用。

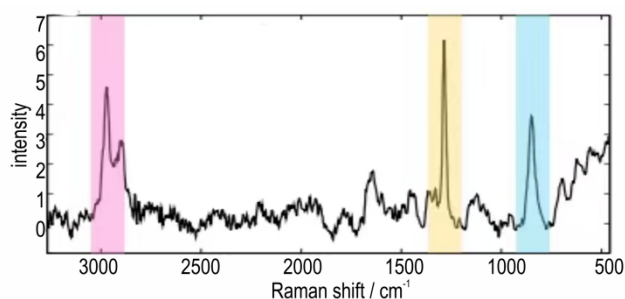


图 3 OGSR 样品的拉曼光谱图(粉区:2970 cm^{-1} , 黄区:1287 cm^{-1} , 蓝区:850 cm^{-1})^[28]

Fig.3 Raman spectra of OGSR samples (pink: 2970 cm^{-1} , yellow: 1287 cm^{-1} , blue: 850 cm^{-1})^[28]

2.2 色谱法

色谱法是对混合物进行定性与定量分析时常用的技术手段之一,对OGSR的分析离不开色谱法,其具有高灵敏度、选择性和分离复杂混合物的优势。色谱法主要分为气相色谱法和液相色谱法。相较于液相色谱法,气相色谱法受限于其原理,只能分析挥发性和半挥发性化合物,无法直接检测OGSR中的非挥发性成分NC。在检验OGSR的其他成分时,若样品中混杂有NC,也会降低色谱柱的使用寿命。

OGSR样品成分复杂,热稳定性不同,在有机溶剂中的溶解度也不同。研究者们为充分提取样品中的挥发性组分,常采用固相微萃取技术(SPME)来进行提取OGSR。SPME是一种环保无污染的提取技术,它简化了其他的分析步骤,将化合物直接从样品转移到纤维,再从纤维转移到GC的进样口中。Garrett Lee Burleson等^[30]采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)纤维提取OGSR,在95℃下提取35 min,再通过GC分析,采用氮磷检测器,程序升温,不分流进样,成功检测到DPA、MC、EC等OGSR的色谱峰(图4)。Kah Haw Chang等^[31]利用SPME对弹壳中的OGSR的成分进行提取,采用聚丙烯酸酯纤维在66℃下提取21 min,通过FID检测器进行分析,同样检测到DPA及其衍生物、DBP等。

同气相色谱相比,液相色谱法能够分析的化合物范围更广,液相色谱法大都采用溶剂直接进样。Yelyzaveta Zuy等^[32]采用高效液相色谱法(HPLC)检测出5种OGSR化合物。Lj. Jelisavac等^[33]以MC的乙醚溶液作为内标物对DPA及其衍生物进行定量测定,准确测定单基发射药中DPA及其单衍生物的含量。María Lopez-Lo'pez等^[34]则是对发射药进行人工老化

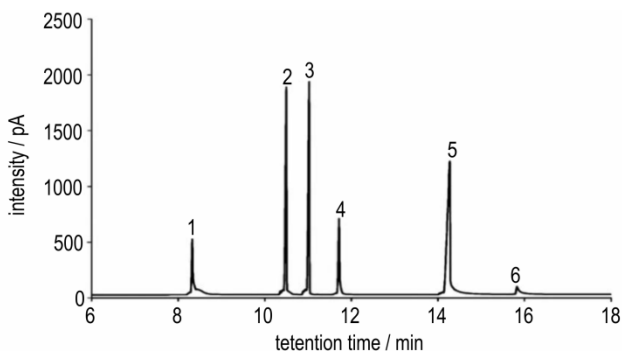


图4 (1)DPA,(2)MC,(3)EC,(4)2-NDPA,(5)4-NDPA,(6)2,4-DNDPA的色谱图^[30]

Fig.4 (1) the chromatograms of DPA, (2) MC, (3) EC, (4) 2-NDPA, (5) 4-NDPA, (6) 2,4-DNDPA^[30]

处理,得到了DPA及其衍生物的峰面积数据(图5),通过单变量回归、岭回归、偏最小二乘回归、多元线性回归等方法来构建预测火药年代的模型。文献最后根据HPLC得到的色谱峰面积计算发射药的老化时间,预测发射药中的成分,进一步得到OGSR中可能的目标物。

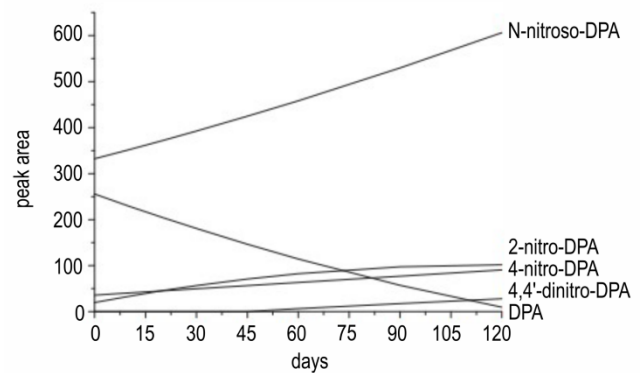


图5 65℃强制加热120天的单基发射药(37年)中DPA及其衍生物的总峰面积变化^[34]

Fig.5 Change in total peak area of DPA and its derivatives at 65℃ forced-heated single-base propellant for 120 days (37 years)^[34]

Regina Verena Taudte等^[35]扩展了HPLC检验OGSR的能力,在使用神经网络来预测目标分析物的保留时间的前提下,在27 min内分离和分析了32种潜在OGSR成分,检出限在0.03~0.21 ng。研究将该方法应用于发射药和射击者手部样品的分析,扩大了OGSR化合物的检验范围。Rick S. van den Hurk等^[36]在HPLC检测OGSR的基础上,进一步的将尺寸排除色谱(SEC)和反相液相色谱(RPLC)结合,组成在线二维液相色谱(2D-LC)系统对OGSR进行分析。在第一维度中,通过分子量分布(MWD)对发射药中的主要成分NC进行识别,并将其与其它有机小分子分离。然后将有机小分子转移到第二维度分离以获得发射药中有机小分子的特征谱图,该方法的鉴别能力为90.53%和99.47%,可以对发射药直接进行分析,无需进行繁琐的样品制备,实验误差小,方便快捷,具有一定的自动化能力。

色谱法虽然具有定性和定量的能力,但在实际情况中往往无法准确得知OGSR样品中具体的成分,无法获得标准物质,不能单纯依靠色谱的保留时间定性。因此,近期的研究已经将目光放在能够同时兼顾定性和定量分析的色谱-质谱联用技术上,以求准确的定性和定量分析OGSR。

2.3 质谱法

质谱法是将样品直接注入质谱仪分析,得到样品的特征离子碎片,通过对样品的质谱图进行分析,对样品中的成分进行鉴别,在OGSR检测领域,质谱法的检测对象往往是OGSR中的DPA、MC等稳定剂成分。Tong等^[37]利用串联质谱法检测发射药中DPA及其硝化衍生物,并对其进行定量分析,线性范围为5.0~200.0、2.0~200.0和5.0~250.0 ng·mL⁻¹,检出限分别为1.0、0.5和2.5 ng·mL⁻¹。Mahoney等^[38]利用飞行时间二次离子质谱法(TOF-SIMS)成功区分不同的发射药样品并且获取了发射药样品中各成分的空间分布信息。Chloé de Perre等^[39]则是将紫外耦合毛细管电色谱法(CEC)和TOF-MS联用,成功分离了OGSR并对其中的DPA进行定性分析。

Scherperel等^[40]和Marie Morelato等^[41]分别使用纳米电喷雾质谱(nESI-MS)和解吸电喷雾电离-质谱法(DESI-MS)对OGSR进行分析,并且成功的检出DPA、MC等物质。但是这两种方法均容易受到溶剂的影响而导致结果不准确。不同于上述的溶剂萃取的前处理方式,Taudte等^[42]将固相萃取洗脱物直接引入质谱仪,通过优化MRM条件,选择三个碎片离子中相对丰度最大的碎片作为定量依据,其他两个用于定性识别,对OGSR同时进行定性定量分析,得到较为准确的结果。Johnny J. Perez等^[43]和Castellanos等^[44]则是使用激光电喷雾质谱仪收集了OGSR的质谱数据,结合PCA和最近邻分类等离线多元统计分析方法,准确地确定实际射击样品中的OGSR的分布。

质谱法具有高灵敏度,高特异性的优点,是目前准确性最高的鉴定工具之一,通过特征离子碎片可以快速定位到OGSR中的具体成分,相比于色谱依靠保留时间定性,质谱的定性分析更加准确可靠,但是单独的质谱法无法对样品进行分离,在对混合物进行分析时,灵敏度不及色谱-质谱联用技术。

2.4 色谱-质谱联用法

色谱-质谱联用法主要包括气相色谱-质谱联用法(GC-MS)与液相色谱-质谱联用法(LC-MS),色谱-质谱联用技术具有适用范围广、高灵敏度、可提供结构信息、高样品通量等特点,是目前痕量OGSR检测的重要手段。

2.4.1 气相色谱-质谱联用法

周拓等^[45]采用无毒的乙酸乙酯代替丙酮、石油醚等有毒溶剂对OGSR进行提取,用GC-MS快速测定OGSR中的MC。Dan Muller等^[46]使用气相色谱/热

能分析(GC/TEA)来分析NG和2,4-DNT,以及气相色谱/质谱(GC/MS)来鉴定2,4-DNT、NG和一些稳定剂等有机成分,成功对OGSR进行检测并提供弹药类型分类的信息。

为了获得更好的检测效果,一些研究者们将目光转移到OGSR样品的萃取过程中。B Stevens等^[47]用热脱附的方法处理射击者手部的OGSR,再进行GC-MS分析,该方法成功确定了射击样本中OGSR化合物。研究通过对峰的保留时间、离子丰度和信噪比等信息的分析,区分出手部的干扰物和OGSR,但是该方法在热解吸时会出现气体的流动损失从而影响实验结果。还有部分研究人员借鉴了传统的气相色谱分析,采用SPME对进入GC-MS的样品进行前处理,提高了OGSR的提取效率和灵敏度。Oliver Dalby等^[48]讨论了7种不同类型SPME纤维对OGSR的提取性能。结果表明,65 μm聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB)纤维是最合适的提取材料。Ellen Goudsmits等^[49]采用65 μm的PDMS/DVB纤维进行SPME提取,优化色谱条件后,采取四段梯度升温,对三种枪弹的OGSR进行色谱分析,在三种弹药的OGSR中检测出DBP、DPA及其衍生物、EC、MC等成分。Monica Joshi等^[50]采用SPME采集和预浓缩发射药,对已知的65种发射药进行GC-MS分析,发现其中96%的发射药存在DPA,47%的发射药中存在MC,8%的发射药中含有EC,44%的双基和单基发射药检测到2,4-DNT。上述文献表明,SPME已经成为一种非常成熟的OGSR提取技术,SPME可以从复杂的样品中选择性提取和浓缩OGSR化合物。纤维涂层可以专门针对OGSR成分进行定制,最大限度地减少非相关物质的干扰,降低了样品污染的风险。SPME的选择性增强了后续分析技术的灵敏度和准确性,提高了OGSR检验结论的可靠性。SPME技术需要的样品量很少,满足OGSR痕量检验的需求。此外,SPME能够保存原始样品,在必要时可以使用其它技术对该样品进行补充分析或重新分析,是一种较好的OGSR样品前处理方式。

顶空吸附萃取(HSSE)的理论原理与SPME相似,但不使用薄层纤维,而是使用磁性搅拌棒。与SPME相比,HSSE的提取率更好、回收率更高、能检出更多的化合物。然而,要对提取的化合物进行热解吸以进入GC分析,必须在仪器中安装专用的进样模块,限制了该方法的普及。Matteo Gallidabino等^[51]用HSSE提取OGSR,在GC-MS中同时检测到51种OGSR,结果

见表1。表1结果显示,许多化合物呈现出显著且互补的老化特征。之后,作者将HSSE应用在九种不同类型的弹药的检测中^[52],共鉴定出了166种化合物,发现了许多之前的研究未报道的物质,研究还分析了不

同种发射药组分含量的差异,对发射药组分之间的反应衍生物也进行了讨论,为日后对多个化合物的GSR残留时间以及发射枪支的种类的研究提供了一种新方法。

表1 51种化合物的名称及保留时间^[51]

Table 1 Names and retention times of 51 compounds^[51]

name	retention time /min	name	retention time /min	name	retention time /min
Benzene	2.720	Quinoline	12.723	Diphenylamine	21.389
Toluene	4.172	Isoquinoline	13.205	Benzophenone	21.584
Ethylbenzene	5.676	1,4-Dicyanobenzene	13.266	Phenanthrene	24.754
<i>p</i> -Xylene	5.820	1,3-Dicyanobenzene	13.297	Anthracene	24.959
<i>m</i> -Xylene	5.841	Indole	13.943	Carbazole	25.923
Styrene	6.179	2-Meethylnaphthalene	13.984	Ethylcentralite	27.102
<i>o</i> -Xylene	6.241	1-Methylnaphthalene	14.374	Dibutylphthalate	28.415
Benzaldehyde	7.420	1,2-Dicyanobenzene	14.661	2-Nitrodiphenylamine	28.507
Benzonitrile	7.810	Biphenyl	15.912	1-Methyl-3,3-diphenylurea	29.512
2-Ethyl-1-hexanol	8.507	2-Ethyl-naphthalene	16.241	Fluoranthene	29.984
Indene	8.836	2,6-Dimeethylnaphthalene	16.477	Pyrene	30.723
Acetophenone	9.236	1,4-Dimethylnaphthalene	17.287	4-Nitrodiphenylamine	32.374
<i>o</i> -Tolunitrile	9.277	Acenaphthylene	17.512	2,4-Dinitrodiphenylamine	34.353
<i>m</i> -Tolunitrile	9.676	Biphenylene	17.677	Chrysene	34.548
<i>p</i> -Tolunitrile	9.933	Acenaphthene	18.333	Benzo[<i>a</i>]pyrene	38.128
Benzyl nitrile	10.641	4-Methylbiphenyl	18.528	Nitroglycerin	NA
Naphthalene	11.574	1-Naphthalenecarbonitrile	18.569	<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	NA
Benzo[<i>b</i>]thiophene	11.769	2-Naphthalenecarbonitrile	19.164		
Benzothiazole	12.466	Fluorene	20.528		

Anamary Tarifa 等^[53] 使用毛细管微萃取挥发物 (CMV) 装置进行 OGSR 挥发性成分的顶空萃取, 并通过 GC-MS 检测。应用这种采样技术能够检测 3 ng 的 DPA 和 8 ng 的 NG。该方法简便且灵敏度高。

GC-MS 可以检测稳定剂的种类进而判断发射药的种类, 通过结合不同的前处理方式, 如 SPME 和 HSSE 等, GC-MS 不仅可以检测出多种 OGSR 成分, 还可以对这些组分进行定量分析, 据此判断发射枪支弹药的种类。但是在众多的 OGSR 成分中, 有些物质具有热不稳定性或者非挥发性, 很难用 GC-MS 进行分析。因此, 一些研究将目光聚焦在能够检测化合物范围更大的 LC-MS 上, 以实现 OGSR 的全面检验。

2.4.2 液相色谱-质谱联用法

LC-MS 由于其定性定量准确、检出限低且能够检验 OGSR 中的热不稳定性或者非挥发性的成分, 因此在 OGSR 的研究中被广泛使用。

在 OGSR 的检测中, 取样方式是至关重要的一环, Anne-Laure Gassner^[54] 探究棉签、聚酯棉签、碳胶带和聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜 4 种取样材料对 LC-MS 分析结果的影响, 比较了它们在 GSR 采集方面的效果。实验中使用了不同的枪弹进行射击, 对射击后的手部皮肤表面进行采样。文献通过 LC-MS 分析, 确定了不同取样材料采集到的 OGSR 的种类和浓度。研究结果表明, 碳胶带在采集 OGSR 方面的效果最好, 其次是聚酯棉签。PTFE 薄膜和棉签的效果相对较差。

在碳胶带取样的基础上, Laza 等^[55] 使用 HPLC-MS/MS 技术分析 OGSR, 测定 DPA 及其硝化衍生物的检出限, 作者还分析了射击者手部的 OGSR, 得到了不同 OGSR 组分的含量, 并根据定量的结果推断发射枪支弹药的种类。Benito 等^[56] 采用 LC-QTOS-MS 法检测和鉴定 18 种 OGSR, 在质谱 MS/MS 模式下, 样品中均检测出 DPA 及其硝化衍生物。Jennifer L. Thomas 等^[57]

通过 HPLC 分离了包括 DPA、MC、EC、AK-II、NG 和 DBP 等 20 种不同的成分,在多反应监测(MRM)模式下通过 MS/MS 进行检测,所有化合物同时采用 ESI 和 APCI 检测。该方法 UV 和 MRM 检出限为 0.08~2.6 和 0.4~64 ng。Harun Sener 等^[58]以甲醇作为提取剂,正负离子电离模式和 APCI 源分析 OGSR,该方法加标回收率 >80%,对土壤中样品的检出限和定量限分别为 0.2~54.1 和 0.3~190.0 ng,胶带中样品的检出限和定量限为 0.2~132.3 和 1.1~355.0 ng,成功将检出限和定量限进一步的降低。

在实际情况下,OGSR 很有可能发生转移,从手上转移至衣服或其它位置^[59],一些文献也进行 OGSR 的转移情况的研究。Callum Bonnar 等^[60]使用 LC-MS 和 SEM-EDS 同时检测 OGSR 与 IGSR,并对半自动手枪和左轮手枪进行了实验。结果显示,半自动手枪的所有样本都呈阳性反应,检测到的化合物包括 AK-II、EC、DPA、N-NDPA 和 2-NDPA;而左轮手枪的部分样本呈阴性反应,部分样品中含有 DPA、N-NDPA 和

2-NDPA,并证实 IGSR 比 OGSR 更容易发生转移。Leah Ali 等^[61]运用 LC-MS 和 SEM-EDS 对匹兹堡警察局内的 GSR 进行检测,以探究 OGSR 的二次转移情况,结果表明 OGSR 的二次转移可以忽略不计。

William Feeney 等^[62]将 18-冠-6-醚与铅和钡配位,铈与酒石酸配位,生成的配位化合物使得无机离子可以从色谱柱中洗脱到质谱仪中,将 LC-MS/MS 用于 IGSR 和 OGSR 的色谱分离和双重检测。一个样品中 OGSR 和 IGSR 的总分析时间在 20 min 以内。线性动态范围分别分布在 0.3~200 ng·mL⁻¹ 和 0.1~6.0 μg·mL⁻¹。该方法能够同时检测 IGSR 和 OGSR,提高了检测结果的准确性。

为了更好的选择合适仪器分析方法,Courtney Vander Pyl 等^[63]用甲醇冲洗粘有 OGSR 的碳粘合剂的表面得到冲洗液,经过离心和过滤处理,用 GC-MS 和 LC-MS/MS 分析处理后的冲洗液(图 6)。研究得到 NG、DPA 在内的 8 种化合物的保留时间和特征离子碎片(表 2),比较了两种方法的检出限和定量限。结

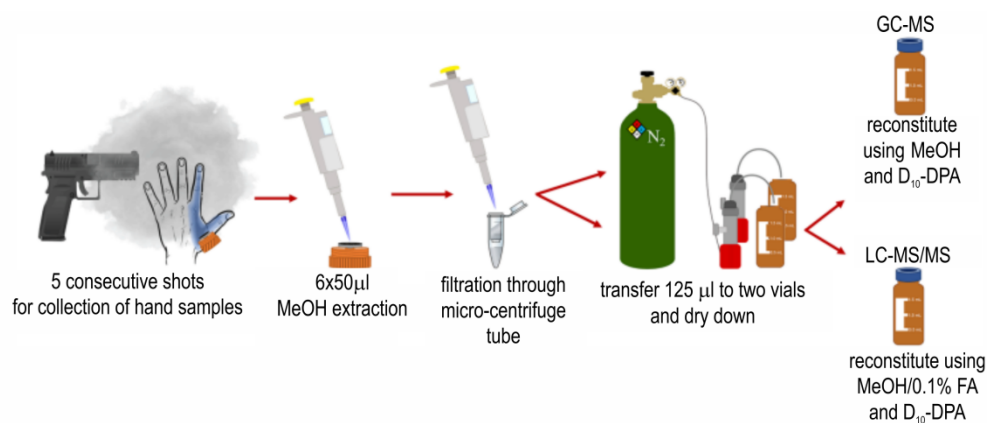


图 6 OGSR 样品提取流程^[63]

Fig.6 OGSR sample extraction process^[63]

表 2 8 种 OGSR 化合物的保留时间和监测离子^[63]

Table 2 Retention time and monitoring ions of 8 OGSR compounds^[63]

Compound	GC-MS Retention Time (min)	GC-MS Monitored Ions (m/z) (Precursor:Quantifier)	LC-MS/MS Retention Time (min)	LC-MS/MS Monitored Ions (m/z) (Precursor:Quantifier)
NG	8.329	227:46		
2,4-DNT	9.382	182:165		
DPA	9.792	169:168	3.914	170:93
MC	10.577	240:134	3.056	241:134
EC	10.740	268:120	3.673	269:148
2-NDPA	11.040	214:167	4.159	215:180
AK-II	11.173	226:169	2.336	227:170
4-NDPA	12.214	214:184	3.915	215:198

果表明,GC-MS和LC-MS/MS都可以检测手部皮肤样本中痕量的OGSR,但LC-MS/MS的灵敏度更好。

LC-MS法分析OGSR时前处理简单,且对化合物本身性质要求较低,目前已经被广泛应用于OGSR的检测中,在近乎相同的分析时间下,LC-MS比GC-MS的检测结果更加精确。LC-MS的检出限相比于其它方法更低,能够分析极其微量的残留物。此外,通过配位反应,LC-MS可以同时分析IGSR和OGSR,实现用一种仪器检验GSR的目标。不仅如此,LC-MS使用的前处理方式简单,对承载OGSR的样品的性质要求较低,这对评估OGSR的转移能力具有重要意义。

2.5 电化学法

电化学是一种成熟的分析技术,广泛应用于生物化学、热力学和环境化学等领域。通过电化学方法同时检测IGSR和OGSR是筛选GSR样品的可行方案。电化学的分析速度和便携性使其成为现场测试的理想选择。此外,电化学方法具不损害检材的特点,在必要时,可以通过其他技术对样品进行进一步检测。

Vuki,等^[64]采用循环伏安法和循环方波溶出伏安法检测NG和二硝基甲苯等OGSR成分,以及镉、铅、锌和钡等IGSR成分。Collby等^[65]使用电化学传感器对IGSR和OGSR同时分析评估。研究通过增加GSR标记物的数量,应用机器学习分类器,对395个真实射击者样本和350个背景样本进行分析,获得了一个较大的数据集。文献利用裸露的丝网印刷碳电极,成功检测和分辨了7种标记物(无机:铅、镉和铜;有机:NG、2,4-DNT、DPA和EC),其检出限低于 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。利用包括临界阈值、朴素贝叶斯、逻辑回归和神经网络等各种统计方法和机器学习算法,模型准确率达到95%。Colm McKeever等^[66]用磁性纳米颗粒修饰的玻璃碳电极和丝网印刷电对OGSR进行了定量分析,还研制一种低成本的印刷传感器,用于OGSR成分的快速分析。

电化学法可以同时检测IGSR与OGSR,相比于其他的实验室中的大型仪器,电化学法具有很好的便携性,通过制作电化学传感器,研究人员可以在现场快速分析可疑的GSR以确定射击枪支和射击者。结合一些化学计量学的应用,电化学法可以在消耗较小检材的情况下准确分析GSR,实现在犯罪现场对OGSR进行快速分析。

3 化学计量学在OGSR痕量检测中的应用

上述分析技术检测和鉴定OGSR时通常会获得大量的数据,这为采用化学计量学对实验数据进行处理提供了数据基础。一些研究已经探索了这些数据在统计模型和机器学习工具中的应用,并同高效存储和数据访问的现代计算数据系统相结合^[67]。无论是光谱、色谱、质谱或是电化学法,都可以应用这些统计工具对实验数据进行分析,得到较为准确可靠的结果。Ahmad等^[17]在紫外光谱中应用最小绝对收缩和选择算子,成功测定了DPA及其衍生物的浓度。Shelby R. Khandasammy等^[28]和Ángela Álvarez等^[21]分别在拉曼和红外光谱中应用了PCA等方法,PCA在这两种方法中的作用不同,但是都表现出了良好的数据处理能力。

Reese等^[68]利用其中一些统计分析工具开发了一种来表征OGSR的非定向方法。作者根据LC/TOF-MS获得的信息,使用PCA和层次聚类分析(HCA)对来自不同制造商、口径和年代的各种弹药进行统计分析,根据化学成分区分未燃烧发射药,并建立未燃烧发射药与OGSR化合物之间的对应关系。Cascio等人^[69]采用斯皮尔曼等级相关检验比较了HPLC和胶束电动毛细管色谱(MECC)分析OGSR的能力。2种技术的结果略有不同,斯皮尔曼等级的相关检验显示,不同分离模式得到的结果不同,两种方法存在互补的可能。Bueno等^[24]应用PCA和PLS-DA分析FTIR的光谱数据。研究利用PCA将相同口径的样品进行分组,并通过PLS-DA来区分三种不同口径的枪支。PLS-DA可以通过识别数据中最相关的集合变量来有效地降低数据的维数,这在OGSR的痕量检测应用中尤为重要,因为它可以帮助识别区分各种OGSR的光谱特征。

这些化学计量学工具和应用程序通过对OGSR进行数据分析,为未来OGSR的检测提供的可靠的数据分析手段,这些方法可以建立OGSR样本的综合数据库和分类系统,协助识别枪支特征,连接样品与特定枪支或犯罪现场,并判断可能影响OGSR特征的因素,排除背景干扰。此外,这些工具可以提高检测的准确性,并为自动化或半自动的OGSR分析系统的发展提供方法基础,未来检测OGSR的发展目标在于完善和优化这些技术,整合多种方法以确保能够得到更可靠的分析结果,并探索新兴化学计量学工具在OGSR痕量检测中的应用。

4 总结与展望

痕量OGSR的检测是涉枪案件诉讼过程中的重要一环,经过几十年的发展,OGSR检验方法经历了从单一仪器到多种仪器并用,从单纯的仪器运用到结合化学计量学进行分析的发展过程。目前的研究已经能够成功地检测、鉴定和定量分析OGSR化合物,并且通过一定的技术实现OGSR和IGSR的同时分析,准确的判断GSR的成分以及区分各类枪支弹药。尽管如此,OGSR的检测和应用仍需进一步的发展,例如:

(1)优化样品前处理方式,建立用于多种客体的样品前处理方式。目前前处理方法大多针对于手部或者弹壳中的OGSR,然而OGSR还可能残留在衣物、头发甚至于鼻腔口腔中。针对不同的客体建立不同的高效前处理方式或用一种前处理方式提取多种客体上的OGSR是未来研究的发展方向。

(2)将LC-MS与化学计量学联合使用,提供基于多维数据的OGSR分析结果。采用化学计量学工具比较和识别OGSR样品的实验数据,其工作过程中可以有效地避免主观因素的干扰,达到准确预测结果的目的。化学计量学可以成为研究数据和创建数据库的合适方法,通过液相色谱的高分离能力和质谱的高鉴别能力,可以提供大量的数据支撑,得到精确的检测结果。

(3)分析OGSR可以得到大量的数据和结论,将这些结论与枪支弹药领域内其它的重要问题联系起来,能够解决射击后的时间和射击距离、识别弹药的制造商以及发射药的老化时间等问题。将OGSR检验方法与可用于模型开发的最新统计和机器学习工具,以及用于高效存储和数据访问的现代计算数据库系统相结合,构造出一套完整的枪支弹药检验流程。

参考文献:

- [1] 陈顺昌,杨瑞琴. 射击残留物检验研究[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2009, 15(1): 13-17.
CHEN Shun-chang, YANG Rui-qin. Research on gunshot residue test [J]. *Journal of People's Public Security University of China (Natural Science Edition)*, 2009, 15(1): 13-17.
- [2] THORNTON J I. The chemistry of death by gunshot[J]. *Analytica chimica acta*, 1994, 288(1-2): 71-81.
- [3] 姜红. 枪击案件中金属残留物的检验[J]. 实验室科学, 2006, (05): 50-51+54.
JIANG Hong. Detection of metal residue in shooting cases [J]. *Laboratory Science*, 2006, (05): 50-51+54.

- [4] BLACK O, SMITH S C, ROPER C. Advances and limitations in the determination and assessment of gunshot residue in the environment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111689.
- [5] MACCREHAN W A, DUEWER D L, REARDON M, et al. Investigating the effect of changing ammunition on the composition of organic additives in gunshot residue (OGSR)[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2001, 46(1): 57-62.
- [6] MARTINY A, CAMPOS A P C, SADER M S, et al. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition [J]. *Forensic Science International*, 2008, 177(1): e9-e17.
- [7] TAUDTE R V, ROUX C, BLANES L, et al. The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(10): 2567-76.
- [8] GASSNER A-L, MANGANELLI M, WERNER D, et al. Secondary transfer of organic gunshot residues: Empirical data to assist the evaluation of three scenarios [J]. *Science & Justice*, 2019, 59(1): 58-66.
- [9] ARNDT J, BELL S, CROOKSHANKS L, et al. Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue[J]. *Forensic Science International*, 2012, 222(1-3): 137-45.
- [10] CHANG K H, JAYAPRAKASH P T, YEW C H, et al. Gunshot residue analysis and its evidential values: a review[J]. *Australian Journal of Forensic Sciences*, 2013, 45(1): 3-23.
- [11] LÓPEZ-LÓPEZ M, DE LA OSSA M Á F, GALINDO J S, et al. New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification [J]. *Talanta*, 2010, 81(4-5): 1742-1749.
- [12] MORAN J W, BELL S. Skin permeation of organic gunshot residue: Implications for sampling and analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(12): 6071-6079.
- [13] BOHN M A, EISENREICH N. Kinetic modelling of the stabilizer consumption and of the consecutive products of the stabilizer in a gun propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(3): 125-136.
- [14] MUSANIC S M, SUCESKA M, CULJAK R. The applicability of chromatographic methods in the investigation of ageing processes in double base rocket propellants [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(2): 245-262.
- [15] GOUDSMITS E, SHARPLES G P, BIRKETT J W. Recent trends in organic gunshot residue analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 74: 46-57.
- [16] REAVIS M, GOODPASTER J. Quantitative analysis of smokeless powder particles in post-blast debris via gas chromatography/vacuum ultraviolet spectroscopy (GC/VUV) [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2022, 67(4): 1431-1440.
- [17] MANI-VARNOSFADERANI A, SOLEIMANI M, ALIZADEH N. Least absolute shrinkage and selection operator as a multivariate calibration tool for simultaneous determination of diphenylamine and its nitro derivatives in propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(4): 379-389.
- [18] ALIZADEH N, FAROKHCHEH A. Simultaneous determination of diphenylamine and nitrosodiphenylamine by photochemi-

- cally induced fluorescence and synchronous fluorimetry using double scans method[J]. *Talanta*, 2014, 121: 239–246.
- [19] 周帅, 邓国栋, 王志强, 等. 近红外光谱法快速检测单基发射药中的二苯胺含量[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(3): 95–100.
ZHOU Shuai, DENG Guo-dong, WANG Zhi-qiang, et al. Rapid determination of diphenylamine content in single base propellant by near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2016, 39(3): 95–100.
- [20] XIE L, DENG H, WANG Z, et al. An approach to detecting diphenylamine content and assessing chemical stability of single-base propellants by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 285: 121906.
- [21] ÁLVAREZ Á, YÁÑEZ J. Screening of Gunshot residue in skin using attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR FT-IR) hyperspectral microscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2020, 74(4): 400–407.
- [22] ZENG J, QI J, BAI F, et al. Analysis of ethyl and methyl centralite vibrational spectra for mapping organic gunshot residues[J]. *The Analyst*, 2014, 139(17): 4270–4278.
- [23] LÓPEZ-LÓPEZ M, DELGADO J J, GARCÍA-RUIZ C. Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(8): 3581–3585.
- [24] BUENO J, LEDNEV I K. Raman microspectroscopic chemical mapping and chemometric classification for the identification of gunshot residue on adhesive tape[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(19): 4595–4599.
- [25] 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(1): 114–119.
QIN Zhen-ke, YANG Fei-yu, LIU Wen-bin, et al. Study on organic particles of gunshot residue by micro-Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(1): 114–119.
- [26] 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.
ZHAO Sen, LIANG Xiao-tian, YU Meng-ke, et al. Detection of gunshot residue by micro-Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(10): 3142–3146.
- [27] KARAHACANE D S, DAHMANI A, KHIMECHE K. Raman spectroscopy analysis and chemometric study of organic gunshot residues originating from two types of ammunition[J]. *Forensic Science International*, 2019, 301: 129–136.
- [28] KHANDASAMMY S R, RZHEVSKII A, LEDNEV I K. A Novel Two-step method for the detection of organic gunshot residue for forensic purposes: Fast fluorescence imaging followed by raman microspectroscopic identification[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(18): 11731–11737.
- [29] KHANDASAMMY S R, BARTLETT N R, HALÁMKOVÁ L, et al. Hierarchical modelling of raman spectroscopic data demonstrates the potential for manufacturer and caliber differentiation of smokeless powders[J]. *Chemosensors*, 2022, 11(1): 11.
- [30] BURLESON G L, GONZALEZ B, SIMONS K, et al. Forensic analysis of a single particle of partially burnt gunpowder by solid phase micro-extraction-gas chromatography-nitrogen phosphorus detector[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(22): 4679–4683.
- [31] CHANG K H, YEW C H, ABDULLAH A F L. Study of the behaviors of gunshot residues from spent cartridges by headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic techniques[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2015, 60(4): 869–877.
- [32] ZUY Y, SWECK S O, DOCKERY C R, et al. HPLC detection of organic gunshot residues collected with silicone wristbands[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(1): 85–90.
- [33] JELISAVAC L, FILIPOVIC M. Determination of diphenylamine and its mono-derivatives in single-base gun propellants during aging by High Performance Liquid Chromatography[J]. *Chromatographia*, 2002, 55: 239–241.
- [34] LÓPEZ-LÓPEZ M, BRAVO J C, GARCÍA-RUIZ C, et al. Diphenylamine and derivatives as predictors of gunpowder age by means of HPLC and statistical models[J]. *Talanta*, 2013, 103: 214–220.
- [35] TAUDTE R V, ROUX C, BISHOP D, et al. Development of a UHPLC method for the detection of organic gunshot residues using artificial neural networks[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(18): 7447–7454.
- [36] VAN DEN HURK R S, ABDULHUSSAIN N, VAN BEURDEN A S A, et al. Characterization and comparison of smokeless powders by on-line two-dimensional liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1672: 463072.
- [37] TONG Y, WU Z, YANG C, et al. Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method[J]. *The Analyst*, 2001, 126(4): 480–484.
- [38] MAHONEY C M, GILLEN G, FAHEY A J. Characterization of gunpowder samples using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)[J]. *Forensic Science International*, 2006, 158(1): 39–51.
- [39] DE PERRE C, CORBIN I, BLAS M, et al. Separation and identification of smokeless gunpowder additives by capillary electrochromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1267: 259–265.
- [40] SCHERPEREL G, REID G E, WADDELL SMITH R. Characterization of smokeless powders using nano-electrospray ionization mass spectrometry (nESI-MS)[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(8): 2019–2028.
- [41] MORELATO M, BEAVIS A, OGLE A, et al. Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionisation – mass spectrometry (DESI-MS)[J]. *Forensic Science International*, 2012, 217(1–3): 101–106.
- [42] TAUDTE R V, ROUX C, BISHOP D P, et al. High-throughput screening for target compounds in smokeless powders using online-SPE tandem mass spectrometry[J]. *Australian Journal of Forensic Sciences*, 2019, 53(1): 16–26.
- [43] PEREZ J J, WATSON D A, LEVIS R J. Classification of gunshot residue using laser electrospray mass spectrometry and offline multivariate statistical analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(23): 11390–11398.

- [44] CASTELLANOS A, BELL S, FERNANDEZ-LIMA F. Characterization of firearm discharge residues recovered from skin swabs using sub-micrometric mass spectrometry imaging [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(21): 4300–4305.
- [45] 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脲2例[J]. 中国刑警学院学报, 2016, (04): 77–78.
ZHOU Tuo, LIU Jun, KANG Wei. Rapid determination of 2 cases of dimethyldiphenylurea in gunshot residue by GC/MS [J]. *Journal of Chinese Criminal Police Academy*, 2016, (04): 77–78.
- [46] MULLER D, LEVY A, VINOKUROV A, et al. A novel method for the analysis of discharged smokeless powder residues [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2006, 52(1): 75–78.
- [47] STEVENS B, BELL S, ADAMS K. Initial evaluation of inlet thermal desorption GC-MS analysis for organic gunshot residue collected from the hands of known shooters [J]. *Forensic Chemistry*, 2016, 2: 55–62.
- [48] DALBY O, BIRKETT J W. The evaluation of solid phase micro-extraction fibre types for the analysis of organic components in unburned propellant powders [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(46): 7183–7188.
- [49] GOUDSMITS E, BLAKEY L S, CHANA K, et al. The analysis of organic and inorganic gunshot residue from a single sample [J]. *Forensic Science International*, 2019, 299: 168–173.
- [50] JOSHI M, RIGSBY K, ALMIRALL J R. Analysis of the headspace composition of smokeless powders using GC-MS, GC- μ ECD and ion mobility spectrometry [J]. *Forensic Science International*, 2011, 208(1–3): 29–36.
- [51] GALLIDABINO M, ROMOLO F S, BYLENGA K, et al. Development of a novel headspace sorptive extraction method to study the aging of volatile compounds in spent handgun cartridges [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(9): 4471–4478.
- [52] GALLIDABINO M, ROMOLO F S, WEYERMANN C. Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(23): 7123–7134.
- [53] TARIFA A, ALMIRALL J R. Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS [J]. *Science & Justice*, 2015, 55(3): 168–175.
- [54] GASSNER A-L, WEYERMANN C. LC-MS method development and comparison of sampling materials for the analysis of organic gunshot residues [J]. *Forensic Science International*, 2016, 264: 47–55.
- [55] LAZA D, NYS B, KINDER J D, et al. Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residue* [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2007, 52(4): 842–850.
- [56] BENITO S, ABREGO Z, SANCHEZ A, et al. Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Forensic Science International*, 2015, 246: 79–85.
- [57] THOMAS J L, LINCOLN D, MCCORD B R. Separation and detection of smokeless powder additives by ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry (UPLC/MS/MS) [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2013, 58(3): 609–615.
- [58] ŞENER H, ANILANMERT B, MAVIS M E, et al. LC-MS/MS monitoring for explosives residues and OGSR with diverse ionization temperatures in soil & hands: 30 minutes for extraction + elution [J]. *Acta Chromatographica*, 2022, 34(3): 304–314.
- [59] LENNERT E, BRIDGE C. Correlation and analysis of smokeless powder, smokeless powder residues, and lab generated pyrolysis products via GC-MS [J]. *Forensic Chemistry*, 2021, 23: 110316.
- [60] BONNAR C, MOULE E C, LUCAS N, et al. Tandem detection of organic and inorganic gunshot residues using LC-MS and SEM-EDS [J]. *Forensic Science International*, 2020, 314: 110389.
- [61] ALI L, BROWN K, CASTELLANO H, et al. A Study of the Presence of Gunshot Residue in Pittsburgh Police Stations using SEM/EDS and LC-MS/MS [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2016, 61(4): 928–938.
- [62] FEENEY W, MENKING-HOGGATT K, VANDER PYL C, et al. Detection of organic and inorganic gunshot residues from hands using complexing agents and LC-MS/MS [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(27): 3024–3039.
- [63] VANDER PYL C, FEENEY W, ARROYO L, et al. Capabilities and limitations of GC-MS and LC-MS/MS for trace detection of organic gunshot residues from skin specimens [J]. *Forensic Chemistry*, 2023, 33: 110471.
- [64] VUKI M, SHIU K K, GALIK M, et al. Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues [J]. *Analyst*, 2012, 137(14): 3265–3270.
- [65] OTT C E, DALZELL K A, CALDERÓN-ARCE P J, et al. Evaluation of the simultaneous analysis of organic and inorganic gunshot residues within a large population data set using electrochemical sensors [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2020, 65(6): 1935–1944.
- [66] MCKEEVER C, DEMPSEY E. Electroanalysis of ethyl-centralite propellant stabiliser at magnetic nanoparticle modified glassy carbon and screen-printed electrodes with extension to forensic firearm residue analysis [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 396: 134604.
- [67] SAUZIER G V B W, LEWIS S W. Chemometrics in forensic science: approaches and applications [J]. *Analyst*, 2021, 146(8): 2415–2448.
- [68] REESE K L, JONES A D, SMITH R W. Characterization of smokeless powders using multiplexed collision-induced dissociation mass spectrometry and chemometric procedures [J]. *Forensic Science International*, 2017, 272: 16–27.
- [69] CASCIO O, TRETTENE M, BORTOLOTTI F, et al. Analysis of organic components of smokeless gunpowders: High-performance liquid chromatography vs. micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. *Electrophoresis*, 2004, 25(10–11): 1543–1547.

Research Progress of Trace Detection Technology of Organic Gunshot Residue in Firearms

NAN Ce, ZHAO Peng-cheng, ZHANG Zhi-yue, WANG Yi-fei, WANG Zong-xing

(College of Criminal Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035)

Abstract: Gunshot residue (GSR) is an important concomitant product of gun firing, and the analysis of GSR is of great significance in the investigation and litigation of gun-related cases. The traditional GSR test mainly focuses on the inorganic substances produced by primer, but neglects the organic gunshot residue (OGSR) from the propellant. Due to the widespread presence of metal particles in the environment and the production and application of non-heavy metal ammunition, conventional detection methods are prone to false positive or false negative problems. The trace detection technology of OGSR is becoming a research hotspot. The research progress of trace OGSR detection in recent years was reviewed. The advantages and limitations of Raman spectroscopy, mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and electrochemical method in OGSR detection were discussed. The application of chemometrics in trace OGSR detection was introduced. Among them, liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) is a simple pre-treatment method for OGSR detection with low detection limit and high sensitivity. In the future, the focus of research is to combine the large amount of data obtained based on liquid chromatography-mass spectrometry with the data processing technology of chemometrics to build a detection technology with rapid analysis and identification of OGSR samples.

Key words: organic gunshot residue (OGSR); instrumental analysis; trace detection; chemometrics

CLC number: TJ55TQ016.5; D918.93

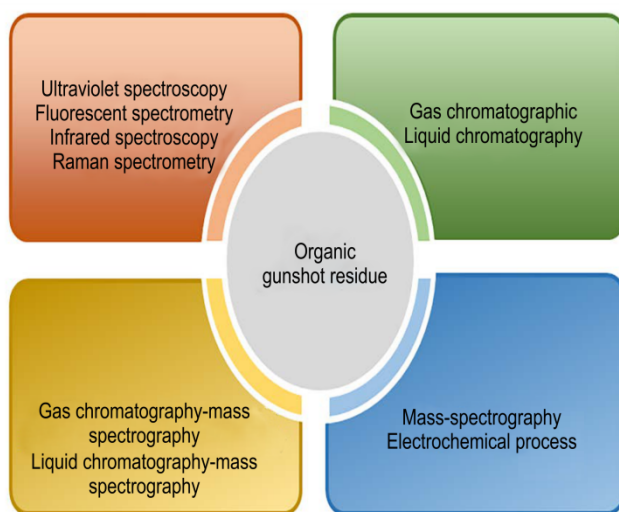
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024011

Grant support: Ministry of Public Security Science and Technology Strong Police Basic work special (No. 2023JC05), ~~Ministry of Public Security Science and Technology Strong Police basic work special (No. 2022JC03)~~, Liaoning Province Applied Basic Research Program Project (No. 2023JF12/101300097)

(责编:高毅)

图文摘要:



In this paper, the current methods for detecting trace gunshot residue (OGSR) in firearms are reviewed, their advantages and disadvantages are reviewed, and the prospect of OGSR in the future is proposed.