

离子色谱法检测土制硝铵氯化炸药爆炸残留物中的氯酸根

陈承现¹, 李仁勇², 周革荣¹, 梁立娜² (1. 山西省公安厅科技处, 太原 030001; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 本文建立了离子色谱-抑制电导检测测定含有高浓度硝酸根的爆炸尘土中残留氯酸根的方法。使用高容量阴离子分析柱 IonPac AS19, 以 KOH 为流动相, 梯度淋洗, 氯酸根在 8min 左右出峰, 15min 之内完成常规离子的分析, 方法的检测限为 2.67 ng/ml (S/N=3)。方法的线性范围为 0.01~1000 μ g/ml, 线性相关系数为 0.9998。模拟样品中 1 μ g/ml ClO_3^- 的峰面积相对标准偏差为 0.98%, 峰高的相对标准偏差为 0.66%。将此法应用于两起爆炸案的爆炸尘土样品测定, 加标回收率在 99% 以上。对主要干扰物离子硝酸根的研究发现, 即使 3000 μ g/ml 的硝酸根对低浓度氯酸根 (几个 ppm 级) 的测定也不存在干扰, 确保了测定结果的准确性。

关键词: 离子色谱; 爆炸尘土; 爆炸残留物; 硝酸根; 氯酸根

中图分类号: DF794.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-3650(2008)03-0003-04

Determination of residuary chlorate in explosion dust by Ion Chromatography

CHEN Cheng xian, LI Ren yong, ZHOU Ge-rong, et al. (Public Security Department of Shanxi Province, Taiyuan 030001, China)

ABSTRACT: An ion chromatography method with suppression conductivity detection has been developed for the detection of residuary chlorate in the soil after explosion with a high concentration of nitrate. Chlorate can be detected in 8 minutes with one step gradient elution of KOH and a high capacity anion-exchange column. The detection limit is 2.67 ng/ml (S/N=3). The method has broad linearity range (0.01~1000 μ g/ml), good linear correlation ($r=0.9998$) and low RSD ($<0.96\%$). When applied in two cases, the average recovery rates were above 99%. The influence of nitrate was also studied, and nitrate at 3000 μ g/ml does not interfere the determination of low chlorate.

KEY WORDS: Ion Chromatography; soil; explosion; nitrate; chlorate

近年来, 山西省内多次发生硝铵炸药自燃自爆的重大事故, 造成了人员的重大伤亡和财产的巨大损失。一些不法分子, 为了提高硝铵炸药的爆发感度, 在硝铵炸药中加入氯酸盐, 成为土制硝铵氯化炸药。氯酸盐与炸药中的硝酸铵反应, 生成极不稳定的氯酸铵。而氯酸铵加热到 102℃ 即可爆炸, 与硝铵炸药中的木粉、谷糠、柴油等混合时会着火, 受热或受震则可能起爆。因此这种炸药与一般硝铵炸药相比具有分解速度快, 单位时间放出的热量大, 热稳定性极差等特点^[1]。在散热不良的条件下, 由于热量聚集, 极易自然自爆。这种炸药爆炸以后, 爆炸残留物中可检出氯酸根离子, 这是区别于其它种类硝铵炸药爆炸的一个显著特征。因此, 能否准确测定氯酸根, 对事件的调查起着至关重要的作用^[2]。常规的氯酸根分析方法主要有比色法^[3]、碘量法^[4]等, 而这些方法由于

基体中其它离子的干扰, 不适于复杂样品的测定, 因此近年的研究多集中在离子色谱法的开发。硝酸根与氯酸根都是一价离子, 离子半径相似, 与常用阴离子交换柱固定相的亲合力十分相近, 很难实现分离^[5-6]。同时需要注意的是, 硝铵炸药产生的爆炸尘土中含有的硝酸根浓度远高于样品中的氯酸根浓度, 这就更增加了离子色谱分离的难度。裴茂清等^[7]研究了离子色谱法检测常规无机炸药的方法, 但方法梯度步骤较复杂, 且易干扰的硝酸根和氯酸根保留时间相差较小, 硝酸根位于氯酸根前出峰, 若要实现高硝酸根基体中低浓度氯酸根的分析比较困难。本文的研究旨在寻求测定含有高浓度硝酸根的样品中低浓度氯酸根的离子色谱分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

ICS 2000 离子色谱仪 (美国戴安), 配有 RFIC 系统的 EG50 淋洗液自动发生装置, Chromleon 6.80 色谱工作站。

所用阴离子标准储备液 (1000 μ g/L 或 100mg/L)

作者简介: 陈承现 (1946—), 男, 广东雷州人, 大专毕业, 主要从事刑事技术理化检验工作。Tel: 13363510817
E-mail: bilin@jeyan@163.com

均购自国家标准物质研究中心。所有用水均为电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

1.2 样品处理

称取爆炸尘土样品 5g 至干燥的 250ml 锥形瓶中,准确加入 50ml 水,室温下 200r/min 振荡 1h。静置后取上层清液,离心(6000r/min)10min。再取其清液,过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙微孔膜。取过膜后液体通过已活化的 OnGuard II RP 柱(2.5cc),弃去初始流出液 6ml 后收集 2ml 即为测试所用样品。每组样品做 2 次平行实验。

1.3 测定条件

分析柱: IonPac AS 19, 250mm \times 4mm; 保护柱: IonPac AG 19, 50mm \times 4mm; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 淋洗条件: KOH(淋洗液在线发生装置产生) 梯度淋洗, 0~15 min, 9~55 mmol/L; 15.1~20 min, 9 mmol/L; 流速: 1.00ml/min; 手动进样 25 μl ; 抑制器: ASRS UL-RA II 4mm, 自循环电抑制, 电流为 100 mA。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

根据所要测定样品基体和待测组分的初步信息,使用 Chromleon 软件的虚拟柱(Virtual Column)功能找出推荐柱型,包括 ASI1-HC、AS15、AS16、AS17、AS18、AS19。再选择相应色谱条件由软件给出各离子的分离信息。从虚拟柱软件给出的结果来看,上述色谱柱均不能实现等度分离样品中的各种离子,故主要研究这几种分离柱的梯度淋洗条件。实验表明,在 ASI1-HC 色谱柱(中低疏水性)上,无论 KOH 梯度斜率陡缓,NO₃⁻ 均在 ClO₃⁻ 前出峰,且保留时间相差较小。而样品中硝酸根的浓度远高于氯酸根^[2],故 ASI1-HC 不适于分离爆炸土壤中的离子。AS15 色谱柱具有中高的疏水性,因而可利用 NO₃⁻ 与 ClO₃⁻ 的疏水性差异进行分离,实验中两种离子的保留时间相差可达 6min,但总体完成分离需要 30min 以上,时间太长。AS16 柱为强亲水性色谱柱,价态和离子半径相近的 ClO₃⁻、NO₃⁻、Br⁻ 共淋洗而不能分离。在 AS17 柱上,由于柱容量较低,NO₃⁻、ClO₃⁻ 保留时间相差小,分离效果不好。AS18 则为高容量低疏水性分离柱,NO₃⁻、ClO₃⁻ 与柱填料的亲和性相近,故氯酸根和硝酸根在柱上的保留时间相差也不大。而 AS19 柱虽也是高容量低疏水性分离柱,但在基体上吸附了新研制的高分子聚合物,并采用了环氧单体和胺交替处理工艺,在远离基体表面处形成了一层覆盖层。这种结构使得 NO₃⁻ 在 ClO₃⁻ 之后约 2min 出峰,对 ClO₃⁻ 干扰小,且保留相对较强的 PO₄³⁻ 在 15min 内出峰,样品分析时间较短,故选择 AS19 色谱柱进行分离。

2.2 淋洗液梯度条件优化

针对可能的样品基体情况,配制出模拟高浓度硝酸根样品(1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ClO₃⁻, 3000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NO₃⁻, 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ SO₄²⁻, 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cl⁻)对 AS19 色谱柱的梯度条件进行研究。实验结果表明,随着淋洗液浓度梯度的斜率逐渐增加,各离子的保留时间都越来越短,但是硝酸根和氯酸根之间的保留时间差变化不大。但是在梯度斜率大于 3 mmol/L/min 之后,NO₃⁻、SO₄²⁻ 保留时间在缩小,分离效果开始变差。故而最终选择梯度条件为一步淋洗,梯度斜率约为 3 mmol/L/min,在 15min 内, KOH 浓度由 9mmol/L 升到 55mmol/L,模拟样品的分离谱图如图 1 所示,样品中的高浓度离子并不干扰低浓度氯酸根的分析。

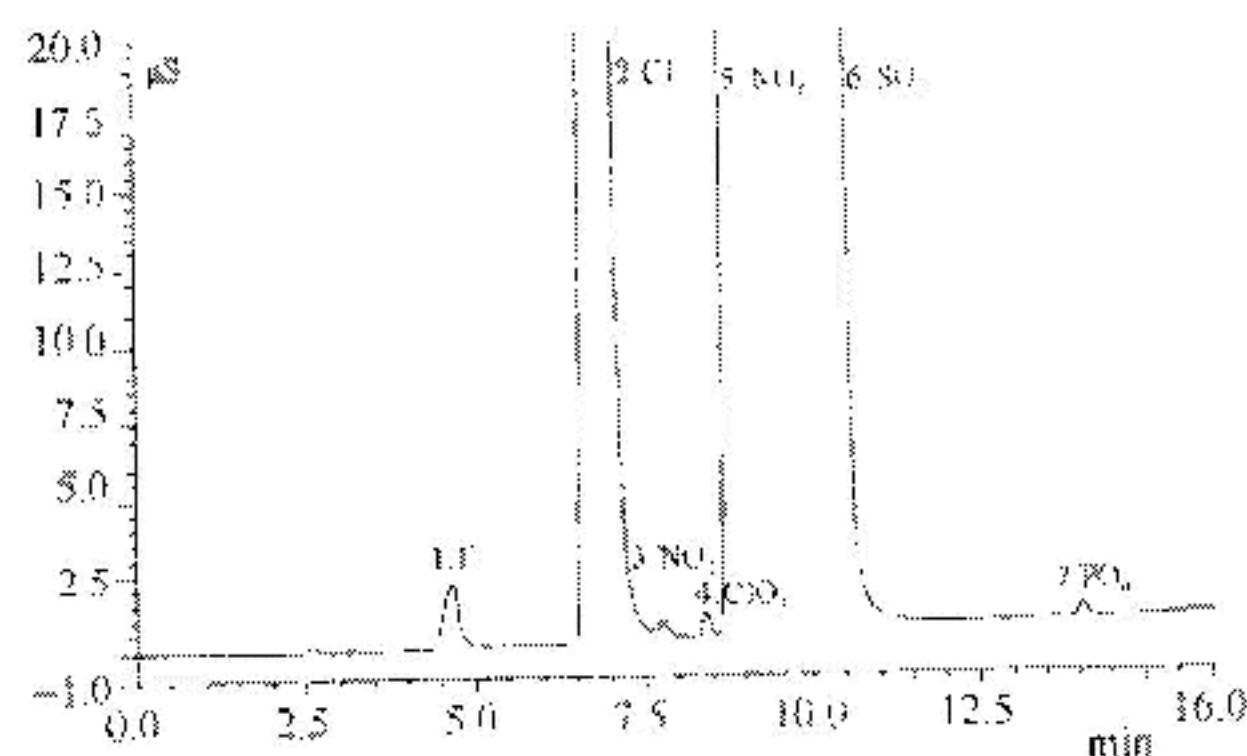


图 1 模拟样品的分离谱图

2.3 标准样品分析

2.3.1 标准样品分离色谱图 在选定的梯度淋洗条件下,进 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 混合标准溶液,分离谱图如图 2 所示。由图可见, F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、ClO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 均可以实现非常好的分离,这 8 种阴离子在 15min 内可完全出峰。

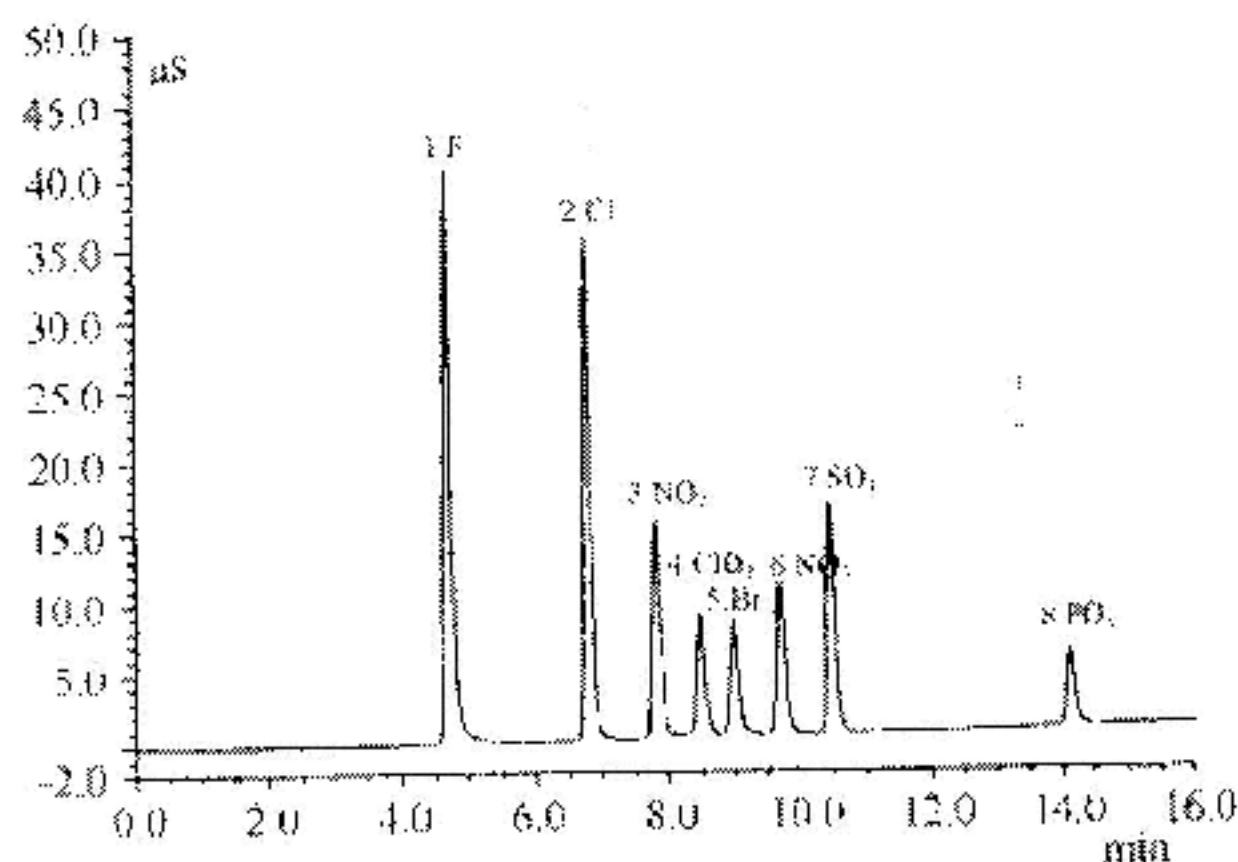


图 2 标准溶液色谱图(各离子均为 10ppm)

2.3.2 测定方法的重现性、线性范围及检出限 以 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ClO₃⁻ 标准溶液(500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NO₃⁻, 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ SO₄²⁻, 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cl⁻)进样 6 次, ClO₃⁻ 保留时间的相对标准偏差为 0.05%, 峰面积的相对标准偏差为 0.98%, 峰高的相对标准偏差为 0.66%。以 1 $\mu\text{g}/$

ml ClO_3^- 标准溶液 ($3000\mu\text{g}/\text{ml}$ NO_3^- 、 $2000\mu\text{g}/\text{ml}$ SO_4^{2-} 、 $500\mu\text{g}/\text{ml}$ Cl^-) 进样 6 次, ClO_3^- 保留时间的相对标准偏差为 0.03%, 峰面积的相对标准偏差为 0.42%, 峰高的相对标准偏差为 0.58%, 如图 3 所示, 这些数据充分说明在此梯度测定条件下检测氯酸根具有很好的重现性。

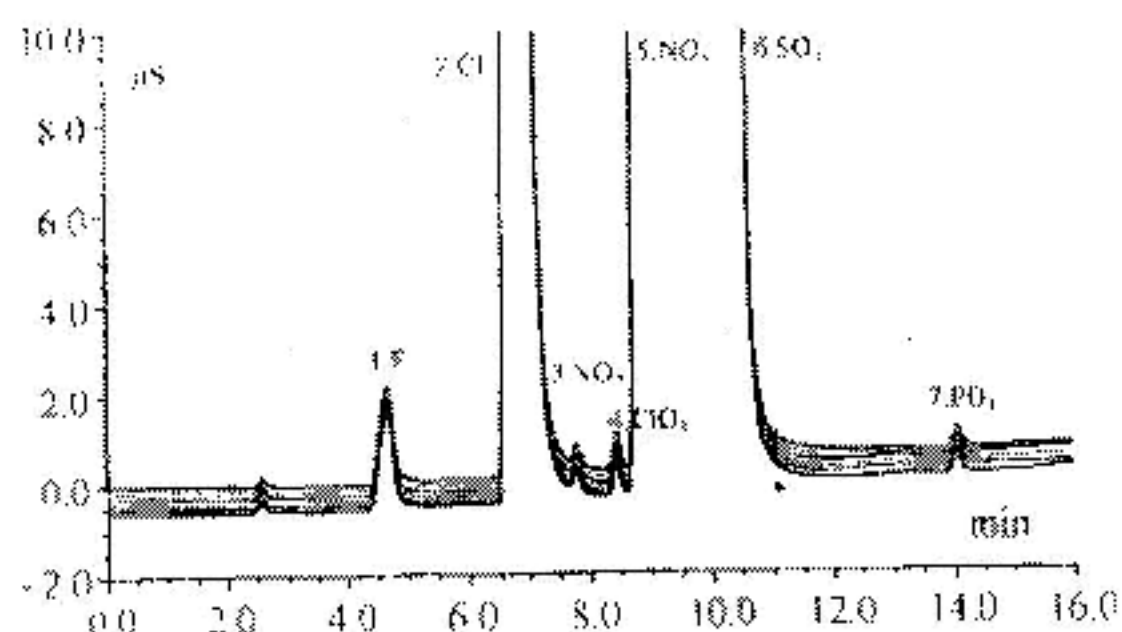


图 3 方法的连续洗样重现性谱图

以峰面积进行评价, 本测定方法在浓度范围 $0.01\sim 1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 具有很好的线性, 线性相关系数在 0.9998, 且表明本方法适用的浓度线性范围较广。需要注意的是, 由于自淋洗效应的存在, 高浓度的氯酸根保留时间会有所前移 ($1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 时保留时间为 8.21min)。根据 $3S/N$ 可计算出本方法测定氯酸根的检出限为 $2.67\text{ng}/\text{ml}$ 。

3 案例分析测试

3.1 样品分离谱图

分别测定陕西某地两起爆炸案中心点爆炸尘土样品, 其分离谱图分别如图 4 和图 5 所示, 由图可见, 本法可以很好的完成对低浓度氯酸根的定量分析, 高含量的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和其它共存离子不干扰测定。

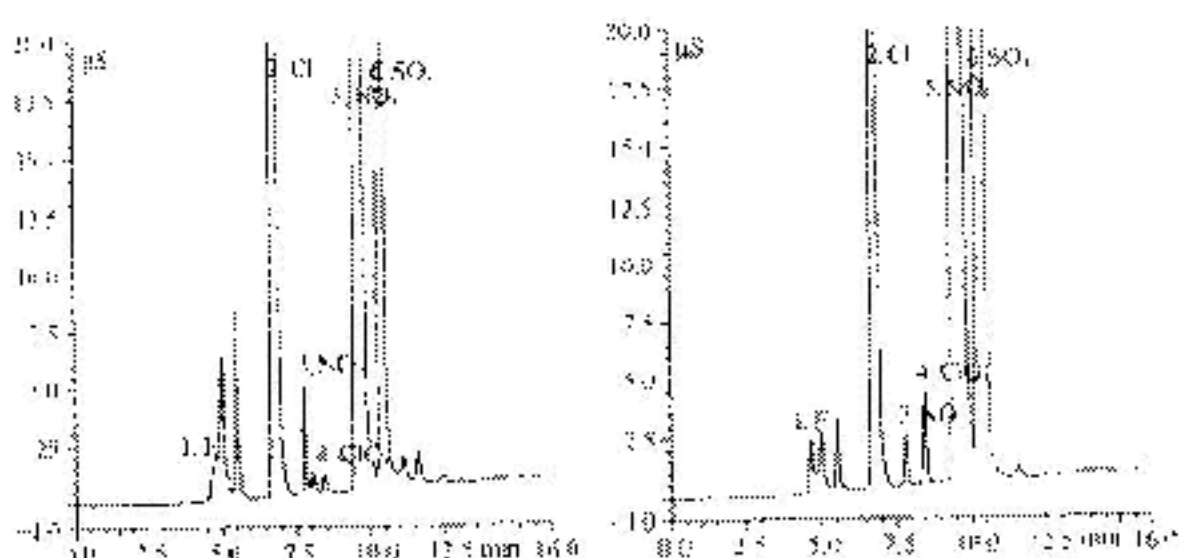


图 4 案件 1 爆炸尘土样品色谱图; 图 5 案件 2 中心点爆炸样品色谱图

3.2 样品前处理方法的重现性和加标回收率

每种样品平行取样两次, 按照上述的前处理方法进行样品处理, 分析结果如表 1 所示, 标准相对偏差在 0.31%~0.58% 之间, 表明本文所采用的前处理方法重现性很好。取相同质量样品, 加入标准溶液后按前处理方法进行处理后再测定, 测定结果见表 2。由表可见, 本法测定的加标回收率可以达到 99% 以

上, 说明本法用于测定爆炸尘土中的低浓度的氯酸根同时具有较高的准确性。

表 1 前处理方法的重现性

	测定值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)		平均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD
	1	2		
案件 1 爆炸尘土	0.705	0.711	0.708	0.58%
案件 2 中心点爆炸土	2.918	2.905	2.911	0.31%

表 2 方法测定的回收率

	基础值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	标准添加 值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	加标测得 值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	加标回收 率 (%)
案件 1 爆炸尘土	0.708	2.000	2.691	99.15
案件 2 中心点爆炸土	2.911	2.000	4.909	99.88

3.3 共存离子的干扰

通过实验发现, 即使高达 $3000\mu\text{g}/\text{ml}$ 的硝酸根亦不影响低浓度氯酸根的测定, 如图 1 所示, 这是因为 AS19 分析柱为高容量离子交换柱, 其离子承载能力相对要强很多。另外爆炸尘土中还含有较高浓度的 Cl^- , 但由于保留时间比较靠前, 对测定没有影响。从 2 份实际样品分析结果来看, Cl^- 浓度约为 $50\mu\text{g}/\text{ml}$, NO_3^- 浓度约为 $200\mu\text{g}/\text{ml}$, SO_4^{2-} 约为 $200\mu\text{g}/\text{ml}$ 。由图 4、5 可见, 这些离子均不干扰低浓度氯酸根的分离测定。对于更低浓度的氯酸根测定, 可以通过加大称样量和减少用于提取的水量来实现。以前文测定的 2 份爆炸土壤样品为例, 若浓度降低为十分之一, 只需要将称样质量提高 10 倍或者减少提取的水量就可以实现测定, 此时 NO_3^- 浓度约为 $2000\mu\text{g}/\text{ml}$, SO_4^{2-} 约为 $2000\mu\text{g}/\text{ml}$, Cl^- 浓度约为 $50\mu\text{g}/\text{ml}$, 并不干扰 ClO_3^- 的测定。

4 结论

(1) 用高容量高选择性的 AS19 与 AG19 色谱柱一步梯度淋洗分析爆炸尘土中的低量氯酸盐, 与常规阴离子可以实现很好的分离, 且具有较好的线性、较高的准确性和较宽的浓度适用范围, 为氯酸根的定性和定量分析提供了可靠的保证。常规 7 种阴离子和氯酸根在 15min 以内全部出峰, 高含量的氯离子、硝酸根、硫酸根均不干扰低含量氯酸根测定。

(2) AS19 柱的推荐淋洗液由 RFIC 淋洗液在线产生系统提供, 以水电解产生高纯 KOH, 无需手工配制淋洗液, 连续再生阴离子捕获柱 (CR-ATC) 的使用, 保证电解产生的淋洗液没有碳酸盐的污染, 从而减小梯度分析时的基线漂移, 可得到较好的保留时间重现性和较低的背景电导和检出限。

(3) 由样品的分离谱图可知, 本法亦可用于土壤

中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子的测定,分离效果亦很好,但由于这些离子的分析测定比较常规,本文不再就此作进一步的研究。

参考文献:

- [1] 陈承现.论硝酸铵炸药的自然自爆性[C].全国爆炸放火案件物证检验技术专题研讨会,2006:79~83.
- [2] 邵一平,李跃辉,张峰.仪器重大爆炸案件爆炸成因分析和认定[C].CPSE 第十届中国公共安全产品博览会(法庭科学),2005:151~155.
- [3] 刘文明,马卫兴,刘新河,等.罗丹明 6G 褪色光度法测定氟酸根[J].分析试验室,1999,18(3):77~79.
- [4] 余华.微量法测定硝酸铵溶液中的氟酸根[J].铀矿冶,1989,8(1):53~55.

- [5] 魏丹毅,朱岩,王素芬,等.离子色谱法测定水中的氯酸根[J].分析仪器,1998,3:36~39.
- [6] Halstead JA, Edwards J, Somacco RJ, et al. Potential for chlorate interference in ion chromatographic determination of total nitrogen in natural waters following alkaline persulfate digestion[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 857:337~342.
- [7] 裴茂清,郭海荣.离子色谱在无机炸药分析中的应用[J].刑事技术,2005(6):13~14.

收稿日期:2007-03-31

· 经验交流 ·

智能手机在刑侦工作中的应用

韩中海 (山东省威海市公安局滨东分局,东营 257004)

关键词:智能手机;基站;定位;查询

中图分类号:DF793.2 文献标识码:B

文章编号:1008-3630(2008)03-0005-01

随着通讯工具的普及和发展,手机成为了我们工作和生活中不可缺少的设备,随着智能手机的研发,使它除了具备通话功能外,还具备了 PDA 的大部分功能,特别是个人信息管理以及基于无线数据通信的浏览器和电子邮件功能。如:股票、新闻、天气、交通、商品、应用程序下载、音乐图片下载等等。下面以笔者所使用的多普达 D700 手机为例,向大家介绍一些适用于刑侦工作的功能。

1 信息查询功能

1.1 身份证查询

通过安装身份证查询软件可以查询该号码的户籍所在地及证件的真伪。

1.2 车牌号码查询

通过安装车牌属地查询软件可以查询车辆牌照所在地。

1.3 手机号码查询

通过手机上网登录 <http://wap.ip138.com> 输入手机号码便可以查询出该手机的号码归属地。

1.4 卫星地图浏览

在手机上安装 google 地图软件,通过 wap 上网便可以浏览全球的卫星照片,在户外执行抓捕或其它

任务时可以通过它来观看该处所的地理环境。

1.5 测量 GSM 基站

在手机上安装 CellTrack 软件,通过手机内安装的移动或联通的手机卡,便可以检测出你所在位置手机接收的移动或联通的 GSM 基站代码,通过基站代码可以到移动或联通公司调取发案地通过该基站打入和打出的手机号码,通过案情的分析可以从中找出犯罪嫌疑人使用的号码。

2 位置查询

2.1 查找基站位置

在某些案件中需要通过犯罪嫌疑人通话中所使用的基站来确定他的活动范围,通过安装中国移动的手机地图,使用上面提到的 CellTrack 测到你想知道位置的基站代码时,点击手机地图菜单中的我在哪里,软件便可以在地图上指示出你的位置,该位置便是你所测出的基站代码的移动基站位置,剩下的工作就是需要你抬起头在该位置寻找铁架子塔。

2.2 GPS 定位导航

购买 GPS 导航模块,在 D700 上安装灵图天行者 5,通过蓝牙便可以使用 GPS 导航模块进行定位导航,在外地出差办案时十分方便,当然也可以直接购买多普达 800 手机或是其它内置了 GPS 导航模块的手机。

3 电话录音

智能手机本身就带有录音功能,通过安装 AudioNotes 软件可以实现打入打出电话自动录音,可以以音频文件记录一些重要的电话,在接到骚扰电话时取证比较方便。

智能手机通过第三方软件还可以实现其它很多功能,还有待于我们去开发和利用。

收稿日期:2007-07-16