

离子色谱法检测氯酸盐炸药爆炸残留物中 ClO_3^- 和 ClO_4^-

杨开莲

(武汉工程大学分析测试中心,湖北 武汉 430074)

摘要:利用离子色谱法检测氯酸盐类炸药爆炸残留物中的 ClO_3^- 和 ClO_4^- ,采用大容量阴离子分析柱 IonPac AS23、抑制型电导检测,以 KOH 为流动相,等度淋洗。19 min 内测定样品中包含 ClO_3^- 和 ClO_4^- 在内的 4 种阴离子, ClO_3^- 和 ClO_4^- 的保留时间分别为 5.0 min 和 17.7 min,检出限($S/N=3$)分别为 3.0 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。将此法应用于两起爆炸案的检材测定,4 种阴离子的加标回收率在 94.2%~101.1% 之间。

关键词:离子色谱;爆炸残留物;氯酸根;高氯酸根

中图分类号:O611.5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.012

0 引言

国内外各类爆炸案件、爆炸事故频繁发生,为了迅速查明爆炸原因、侦破案件需要收集检材,对爆炸物或爆炸残留物进行检验,从而为查明爆炸原因、侦破案件提供线索和证据。爆炸残留物是指爆炸后爆炸现场上残留的炸药微粒和分解产物。爆炸后,炸药绝大部分都在高温、高压的作用下分解为气体产物,只有极少量炸药未被分解,以极细的微粒分布在现场的尘土中或其它物品中,肉眼看不到,但它们是极为重要的爆炸物证。

炸药的种类很多,常见的有铵梯炸药、铵油炸药、黑火药、无烟火药、氯酸盐炸药等。氯酸盐类炸药常用原料是氯酸钾、高氯酸钾,然后加入其它可燃物质混合即成,但高氯酸钾价格远远高于氯酸钾,一些土制炸药和不规范生产厂家往往用氯酸钾代替高氯酸钾,这也是在氯酸盐类炸药的 actual 样品检测中有的检测出 ClO_3^- 和 ClO_4^- ,而大多只检测出 ClO_3^- 的原因。氯酸盐类炸药爆炸以后,爆炸残留物中可检出 ClO_3^- 和 ClO_4^- ,这是区别于其它种类炸药爆炸的一个显著特征。因此,能否准确测定 ClO_3^- 和 ClO_4^- ,对事件的调查起着至关重要的作用^[1]。 ClO_3^- 的检测方法已有不少报道^[2-8],但文献^[2]的方法有特殊的安全技术规定,且测定范围规定 ClO_3^- 的质量分数大于 0.02%,不适合残留物的检测;痕量 ClO_4^- 的检测方法主要是离子色谱法^[9-11]。而采用离子色谱法同时检测残留物中 ClO_3^- 和 ClO_4^- 的方法未见报道。采用 Dionex IonPac AS23 色谱柱、KOH 淋洗液和抑制性电导检

测器测定氯酸盐类炸药爆炸残留物中的 ClO_3^- 和 ClO_4^- ,方法简单,灵敏度高,选择性好,分析速度快,可用于实际样品的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS-1500 型离子色谱仪,配有 RFC-30 在线淋洗液发生器,电导检测器,Chromeleon 6.8 色谱工作站(美国戴安);OnGuard II RP 柱(1.0 cc,美国戴安);OnGuard II Na 柱(1.0 cc,美国戴安);0.22 μm 尼龙滤膜(美国戴安);arium 611 UV 超纯水机(德国赛多利斯 SARTORIUS);超声波清洗机(苏州富怡达)。

四种阴离子 Cl^- , NO_3^- , ClO_3^- 和 ClO_4^- 标准储备液(1 000 mg/L,国家标准物质研究中心)。

1.2 样品前处理

称取 1 g 样品于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 超纯水,超声振荡 5 min,然后将溶液用定性滤纸过滤,取滤液依次通过活化好的 0.22 μm 尼龙滤膜、OnGuard II RP 柱和 OnGuard II Na 柱处理,弃去初始流出液 6 mL 后收集 2 mL 即为测试所用样品溶液。每组样品做 3 次平行实验。

1.3 测定条件

色谱柱:IonPac AS23 分离柱 + IonPac AG23 保护柱;淋洗液:40 mmol/L KOH,等度淋洗;流速:1.0 mL/min;进样:手动进样 25 μL ;检测器:电导检测器;检测池温度:30 $^{\circ}\text{C}$;抑制器:ASRS 4 mm 阴离子抑制器,外加水抑制模式,抑制电流 100 mA。

收稿日期:2010-04-27

作者简介:杨开莲(1969-),女,湖南南县人,工程师。研究方向:化工分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱参数的优化

根据待测样品组分的初步信息,样品中可能含有 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_3^- 和 ClO_4^- 四种阴离子, ClO_4^- 为易极化离子,对阴离子固定相的亲合力较强,在普通色谱柱上的保留时间很长,峰宽而且拖尾,甚至不被洗脱。IonPac AS23 色谱柱的填料制作过程中采用了独特的聚合物粘贴技术,离子交换功能基采用全新的接枝型缩聚物,通过静电作用将此缩聚物连接到大孔聚合物基体的表面。在这种阴离子交换树脂的制备过程中,在树脂基体表面用环氧单体和胺进行交互涂层处理, IonPac AS23 色谱柱的柱容量达到 320 μeq ,保证了待测组分的有效分离,同时可以耐受复杂的基体。淋洗液的浓度与分离度的大小有着直接的关系。淋洗液的浓度太高,分离效果会变差;淋洗液的浓度太低,分离时间会变长。选定淋洗液浓度为 40 mmol/L,等度淋洗, Cl^- 、 NO_3^- 和 ClO_3^- 能有效分离, ClO_4^- 在 18 min 左右被洗脱,19 min 内完成一次样品分析。4 种阴离子标准溶液的色谱图见图 1。

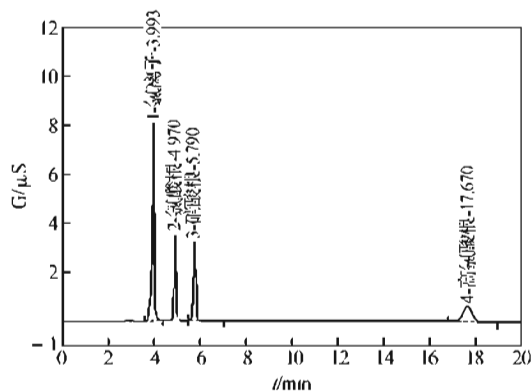


图 1 4 种阴离子标准溶液的色谱图

Fig.1 Chromatogram of the four anion standard solution

2.2 精密度、线性关系和检出限

在选定的色谱条件下,取 Cl^- (0.05 mg/L)、 NO_3^- (0.25 mg/L)、 ClO_3^- (0.25 mg/L)和 ClO_4^- (0.25 mg/L)混合标准溶液连续进样 7 次,以峰面积进行评价, Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_3^- 和 ClO_4^- 的相对标准偏差分别是 0.70%、0.78%、1.36%和 2.13%。选取适宜范围离子混合标准溶液做标准曲线,线性方程、相关系数和根据三倍于基线噪音计算 4 种阴离子检出限如表 1 所示。

2.3 实际样品测定、样品前处理方法的重现性及加标回收率

分别就湖北两起爆炸案的检材进行测试,检材一的色谱图(见图 2)表明爆炸残留物中含有

表 1 线性关系和检出限

Table 1 Linear relationship and detection limit of the method

阴离子	线性方程	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	相关 系数	检出限/ ($\mu\text{g/L}$)
Cl^-	$Y = -0.017\ 05 + 0.002\ 63X$	10 ~ 10 000	0.999 98	1.0
ClO_3^-	$Y = 0.374\ 15 + 0.006\ 55X$	20 ~ 50 000	0.999 63	3.0
NO_3^-	$Y = -0.334\ 08 + 0.008\ 74X$	20 ~ 50 000	0.999 86	3.0
ClO_4^-	$Y = 0.042\ 69 + 0.005\ 55X$	50 ~ 20 000	0.999 75	5.0

ClO_3^- 和 ClO_4^- ,检材二的色谱图(见图 3)表明爆炸残留物中只含 ClO_3^- ,由图可见,本法可以很好地完成爆炸残留物中痕量 ClO_3^- 和 ClO_4^- 的定量分析,样品中含量较高的 Cl^- 、 NO_3^- 和其它共存离子不干扰测定。

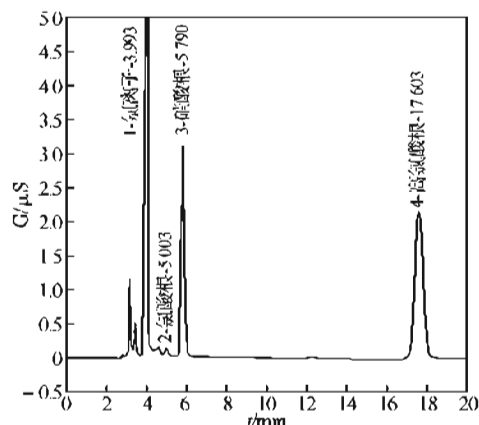


图 2 检材一的色谱图

Fig.2 Chromatogram of the first sample

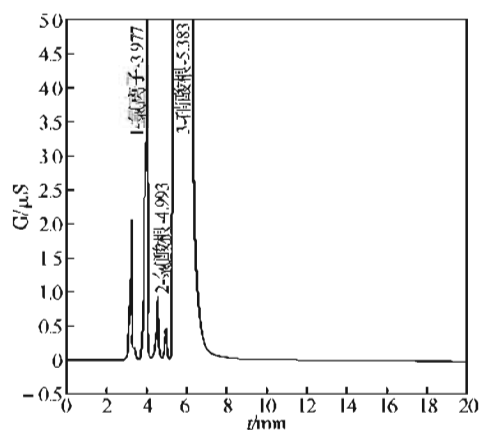


图 3 检材二的色谱图

Fig.3 Chromatogram of the second sample

由于爆炸物自身在爆炸过程中已受到严重破坏,爆炸残留物具有微量性、隐蔽性、破碎性、变化性和广泛性等特点^[12],以致提取的爆炸案件中爆炸残留物样品可能含有多种疏水性污染物如油脂、染料和重金属等,若不经恰当处理会污染色谱柱,引起色谱柱的柱效下降,在进样前使用聚二乙烯基苯聚合物型固相萃取小柱 OnGuard II RP 柱可有效去除疏水性物质,使用 OnGuard II Na 柱对样品进行处理可避免重金属在色谱柱上的沉

积. 每个样品平行取样三次,按照上述的前处理方法进行样品处理,测定4种阴离子的相对标准偏差在0.64%~3.92%之间,表明前处理方法具有较好

的重现性;对两个样品进行加标回收实验,测试结果如表2所示,4种阴离子的回收率在94.2%~101.1%之间,证明本方法同时具有较高的准确性.

表2 实际样品测定、前处理方法重现性($n=3$)及加标回收率

Table 2 Analytical results of actual sample, reproducibility of pretreatment method and Spiked recoveries

样品	阴离子	测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	测定平均值/ ($\mu\text{g/g}$)	RSD/ %	加标量/ ($\mu\text{g/g}$)	加标测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	回收率/ %
检材一	Cl^-	5.364, 5.247, 5.144	5.252	2.11	5.000	10.368	101.1
	ClO_3^-	0.072, 0.073, 0.068	0.071	3.73	0.100	0.161	94.2
	NO_3^-	2.784, 2.594, 2.614	2.664	3.92	2.500	5.106	98.9
	ClO_4^-	4.749, 4.926, 4.885	4.853	1.91	5.000	9.602	97.4
检材二	Cl^-	4.886, 4.819, 4.867	4.858	0.71	5.000	9.874	100.16
	ClO_3^-	0.262, 0.253, 0.270	0.262	3.25	0.250	0.493	96.29
	NO_3^-	21.12, 20.89, 21.11	21.05	0.64	20.00	39.82	97.00
	ClO_4^-	ND	ND	—	0.100	0.096	96.00

注:ND为未检出(Not detected).

3 结 语

使用 OnGuard II RP 柱和 OnGuard II Na 柱处理样品,用 Dionex IonPac AS23 色谱柱、40 mmol/L KOH 等度淋洗和抑制性电导检测器测定氯酸盐类炸药爆炸残留物中的 ClO_3^- 和 ClO_4^- ,选择性好,灵敏度高,分析速度快,方法简单实用.

参考文献:

[1] 郑一平,李跃辉,张峰.仪器重大爆炸案件爆炸成因分析和认定[C].CPSE 第十届国际公共安全产品博览会(法庭科学).2005:154-155.
 [2] 烟火药剂中氯酸盐含量的测定,GB/T 19468-2004[S].
 [3] Chriswall B, Keller B. Spectrophotometric method for the determination of chlorite and chlorate[J]. Analyst, 1993, 118(1):1487-1459.
 [4] 陈慧,王改珍,魏东斌.二氧化氯、亚氯酸根及氯酸根含量在水处理中的分析方法[J].甘肃环境研究与监测,1996,9(2):9-12.

[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] 刘玉玲.饮用水中亚氯酸根离子及氯酸根离子的检测[J].现代食品科技,2006,22(3):242,215.
 [7] 台红霞.离子色谱法快速测定盐水中氯酸根和硫酸根含量[J].中国氯碱,2009(3):37-39.
 [8] 李蕾.氧弹燃烧—离子色谱法测定机油中的氯、硫、磷含量[J].武汉工程大学学报,2009,31(7):38-40.
 [9] 刘勇建,牟世芬,杜兵,等.微波浓缩-离子色谱法测定饮用水中的痕量溴酸根和高氯酸根[J].色谱,2002,20(2):129-132.
 [10] 王真,郭怀成,郁亚娟,等.离子色谱法-抑制型电导检测城市污水中的高氯酸根[J].中国环境监测,2009,25(5):31-34.
 [11] 张萍,史亚利,蔡亚岐,等.大体积进样离子色谱法测定环境水样中高氯酸根[J].分析化学,2006,34(11):1575-1578.
 [12] 王俭.微量物证分析[M].北京:警官教育出版社,1998:42-67.

Determination of chlorate and perchlorate in explosive residues of chlorate explosive by ion chromatography

YANG Kai-lian

(Analytical and Test Center of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: An ion chromatography method has been employed to determine the chlorate and the perchlorate in explosive residues of chlorate explosive based on a high capacity anion analytical column named IonPac AS23, suppressor conductivity detection and KOH used as isocratic elution. Four anions covering chlorate and perchlorate could be eluted within 19 min and the retention times of chlorate and perchlorate were 5.0 min and 17.7 min, the detection limits were 3.0 $\mu\text{g/L}$ and 5.0 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$) respectively. When applied in two cases, the spiked recoveries of four anions were from 94.2% to 101.1%.