

离子色谱法检验液体炸药爆炸尘土中的胍离子^{*}

王 勇¹, 耿 庆¹, 左跃先¹, 周新文¹, 练鸿振^{2*}, 潘广文³

(1. 南京市公安局, 江苏 南京 210001; 2. 生命分析化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院
和现代分析中心, 江苏 南京 210093; 3. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海 201203)

摘要:建立了离子色谱检测液体炸药爆炸尘土中胍离子的方法。用去离子水超声提取尘土样品中的胍离子,离心后取上清液并将其分别过 OnGuard II RP 小柱和 0.22 μm 过滤膜,经 IonPac CS-12A 阴离子色谱柱(250 mm $\times$ 4 mm)分离,采用 5 mmol/L 甲基磺酸等度淋洗,0.1 mol/L NaOH 溶液柱后加碱,金电极安培检测器检测。结果表明,胍离子质量浓度在 0.02~2.0 mg/L 范围内的线性关系良好(相关系数 $r^2=0.9997$)。以信噪比(S/N)为 3 确定方法检出限为 5.0 $\mu\text{g/L}$, S/N 为 10 确定方法定量限为 16.6 $\mu\text{g/L}$ 。方法回收率在 95.4%~99.1%之间,相对标准偏差(RSD, $n=5$)在 2.1%~3.3%之间。应用该方法检测液体炸药爆炸尘土中胍离子的含量为 10.3 mg/kg。该方法操作简便,结果准确,适用于液体炸药爆炸尘土中胍离子的定量检测,满足刑事物证鉴定工作的需要。

关键词:离子色谱法;柱后加碱;胍;爆炸尘土;液体炸药;刑事物证鉴定

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2013)09-0920-04

Determination of hydrazine ion in explosion dust of liquid explosive by ion chromatography

WANG Yong¹, GENG Qing¹, ZUO Yuexian¹, ZHOU Xinwen¹,
LIAN Hongzhen^{2*}, PAN Guangwen³

(1. Nanjing Public Security Bureau, Nanjing 210001, China; 2. State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry & Chemical Engineering and Modern analysis center, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. ThermoFisher Scientific (China) Limited, Shanghai 201203, China)

Abstract: A method for the determination of hydrazine ion in explosion dust of liquid explosive has been established by ion chromatography. The hydrazine ion in an explosion dust sample was extracted with deionized water by sonification and centrifugation. The large molecules and solid particles in supernatant were removed by an OnGuard II RP column and a 0.22 μm filtration membrane, respectively. The filtrate was separated on an IonPac CS-12A column with isocratic elution of 5 mmol/L methanesulfonic acid (MSA). Then 0.1 mol/L NaOH solution was post-column added and the resultant solution was detected by an ampere detector with golden electrode. The results showed that, the calibration curve was linear in the range of 0.02–2.0 mg/L with a correlation coefficient (r^2) of 0.9997. The limits of detection (LOD, $S/N=3$) and quantification (LOQ, $S/N=10$) of hydrazine were 5.0 $\mu\text{g/L}$ and 16.6 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recoveries ranged between 95.4% and 99.1% with the relative standard deviations (RSDs, $n=5$) of 2.1%–3.3%. The hydrazine content in a real explosion dust sample of liquid explosive was 10.3 mg/kg by this method. The method is simple, accurate, and suitable for the quantitative detection of hydrazine ions in explosion dust of liquid explosive, and the method can meet the needs of the criminal evidence identification work.

Key words: ion chromatography (IC); post-column alkalization; hydrazine; explosion dust; liquid explosive; criminal evidence identification

* 通讯联系人. Tel: (025)83686075, E-mail: hzlian@nju.edu.cn.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2009CB421601, 2011CB911003); 国家自然科学基金项目(21275069, 90913012).

收稿日期: 2013-04-15

★此文系“2012年第五届华东地区色谱质谱学术报告会暨仪器展示会”优秀论文。

胍(hydrazine),又称联氨(分子式: $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$),是一种有毒的强极性化合物,常态下呈无色油状液体,溶于水、醇、氨等溶剂,通常以水合胍的形式存在。胍常用作生产火箭推进剂和炸药;用作炸药时,通常是以硝酸胍-水合胍混合物的形式存在,二者按比例混合即是一种二元体系的混合液体炸药^[1,2]。因其具有良好的爆炸性能,近些年来得以不断发展;同时因其制造工艺简单,原料来源广泛,且呈液态易于伪装,故易被恐怖分子加以利用进行恐怖袭击。然而,对于胍离子的检验,目前国内外均鲜见报道。

胍的检验通常有气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[3-7]、碘滴定法^[8]、分光光度法^[9-12]和离子色谱法^[13]等。由于胍是一种强极性的化合物,采用 GC-MS 需对样品进行衍生化前处理,过程繁琐,耗时较长,且需使用有毒试剂,因此该法并不符合刑事物证鉴定中快速的要求。碘滴定法是在含胍溶液中加入硫酸生成稳定的硫酸胍,在碳酸氢钠存在下用碘溶液滴定,以过量碘溶液的颜色指示终点;该法对于工业水合胍的检测有效,但对于含量较低的爆炸尘土中的胍,定量误差较大,可靠性较差。分光光度法则利用胍与对二甲氨基苯甲醛作用生成对二甲氨基苄连氮,在酸性条件下形成醌式结构的黄色化合物而后进行紫外-可见分光光度分析;该法仍然需要通过胍与显色剂发生反应进行间接定量,无法实现胍离子的直接测定,误差较大,尤其对低含量的胍离子测定可靠性仍然较差,不符合刑事物证鉴定中准确的要求。而由于胍在水中呈离子状态,因此可使用离子色谱法对其进行检验,离子色谱法是近年来检验离子型化合物的首选方法^[13],该法可克服上述几种方法的缺陷,是胍离子检验较为理想的方法。

本文以去离子水作为尘土中胍离子的提取剂,经 OnGuard II RP 小柱和 0.22 μm 过滤膜过滤后,以 5 mmol/L 甲基磺酸为淋洗液,采用 IonPac CS-12A 离子交换色谱柱进行分离,并在柱后加碱后采用金电极安培检测器检测。经研究证明,该法可直接对胍离子进行检测,免去了繁琐的衍生化、颜色反应等前处理过程,仅用去离子水即可对胍离子进行提取,不但操作简便,重现性好,定量精确,能快速完成检测,而且检出限、精密性等参数均优于其他检测方法,能满足刑事物证鉴定中胍离子的检测与分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICS-5000 型离子色谱仪(包括四元梯度泵+等度泵(柱后加碱)、T 型三通、AS-AP 自动进样器,美国 ThermoFisher 公司);超纯水仪(美国密理博公

司);超声仪(昆山禾创公司);离心机(德国艾本德公司); OnGuard II RP 柱(1.0 mL,美国 ThermoFisher 公司); 0.22 μm 无机相针式过滤器(上海安谱公司)。

硫酸胍标准品(纯度 99%,美国 ACROS ORGANICS 公司)。

胍离子空白土壤:自行制备,土壤取自南京雨花台区某荒山,经检测不含胍离子。

1.2 色谱条件

ThermoFisher IonPac CS-12A 阳离子分析柱(250 mm $\times$ 4 mm)及其 IonPac CG-12A 保护柱(50 mm $\times$ 4 mm),柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;安培检测器:金电极,pH/Ag/AgCl 参比模式,积分脉冲安培检测(IPAD),氨基酸六电位波形,具体参数见表 1。A 泵:5 mmol/L 甲基磺酸,等度淋洗,流速 1.0 mL/min; B 泵(柱后加碱): 0.1 mol/L NaOH 溶液,流速 0.3 mL/min;自动进样,定量环 25 μL 。

表 1 检测胍的电位波形

Table 1 Potential waveform for the detection of hydrazine

Time/s	Potential/V	Command
0.00	0.130	
0.04	0.130	
0.05	0.330	
0.21	0.330	integral start
0.22	0.550	
0.46	0.550	
0.47	0.330	
0.56	0.330	integral end
0.57	-1.670	
0.58	-1.670	
0.59	0.930	
0.60	0.130	

1.3 标准溶液配制

取硫酸胍标准品,用去离子水配制成 0.02、0.1、0.2、0.4、2.0 mg/L 的胍离子标准溶液。

1.4 样品前处理

活化:使用前将 OnGuard II RP 柱先后用 5 mL 甲醇、10 mL 去离子水活化,流速均为 2 mL/min,活化时间为 30 min^[14]。

提取:取尘土样品 1.0 g,加去离子水定容至 50 mL,超声提取 30 min,于 7 000 r/min 下离心 20 min,取上清液并稀释 4 倍,分别过 OnGuard II RP 小柱和 0.22 μm 针式过滤器,弃去前 3 mL 初滤液,取续滤液进样分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择及优化

2.1.1 前处理条件的优化

胍极易溶于水,故本研究选用水作提取剂。在对土壤样品进行前处理时,分别考察了超声 20、30、

40 min 条件下提取效率的变化,结果显示超声 20 min 时加标回收率约为 91%,超声 30 min 和 40 min 时加标回收率均约为 97%,故样品超声时间选用 30 min。另外,土壤样品呈粉末状,且基体复杂,富含有机物,提取的水溶液经过离心过滤后可除去大部分颗粒物,过 OnGuard II RP 柱可除去大部分有机物,不但保证了胂的充分提取,同时又保护了色谱柱不受有机杂质的污染。

2.1.2 分离柱的选择

考察了 IonPac CS-12A 和 IonPac CS-16 两种阳离子分离柱对胂离子的分离情况,结果发现,胂离子在 CS-12A 色谱柱中与主要干扰离子铵离子分离较好。这主要是因为 IonPac CS-16 是高容量的离子色谱柱,对于某些有细微差别的离子分辨率较低,铵离子和胂离子在 IonPac CS-16 柱上的保留值接近,故分离度较低,无论是等度淋洗还是梯度淋洗都不能达到基线分离;而 IonPac CS-12A 是一种聚合物基质的阳离子交换柱,聚合物基质上键合的官能团为羧酸基团,而胂的结构中含有两个氨基,在酸性条件下可以形成带正电荷的阳离子,因此在 IonPac CS-12A 柱上可以有明显的保留,并与其他常见阳离子如锂、钠、钾、镁和钙等离子之间具有良好的分离度。同时, IonPac CS-12A 阳离子分离柱容量适中,不但分离度良好,而且分析速度快,在分离胂离子和铵离子时优势较为明显,因此本研究选用 IonPac CS-12A 色谱柱对胂离子进行分离。

2.1.3 淋洗液浓度的选择

因胂离子色谱峰附近仅有铵离子干扰较大,经考察不需要进行梯度淋洗,等度淋洗即可满足检验要求。本研究分别考察了 20、10 和 5 mmol/L 甲基磺酸作为淋洗液对胂离子分离情况的影响。结果表明,采用 20 和 10 mmol/L 甲基磺酸淋洗时,胂离子与铵离子无法完全分离;甲基磺酸浓度降至 5 mmol/L 时,胂离子与铵离子分离度可大于 1.5,分离情况良好,并可在 15 min 内完成分析,满足检验要求。因此本研究选择 5 mmol/L 甲基磺酸作为淋洗液。

2.1.4 检测器的选择

离子色谱法最常用的检测器有电导检测器和安培检测器。在胂离子的分析中二者均可应用,但优势有所差异。胂形成阳离子后能够在电导检测器中有明显的信号,但当样品浓度较低时,电导检测器的灵敏度难以满足测定的需要,并且高浓度的其他常见阳离子会对胂离子的定量造成干扰;而本研究中液体炸药爆炸尘土中胂离子的含量较低,估测在实

发案件中可低至痕量级,因此使用电导检测器并不适合。安培检测器主要是利用在特定电位条件下胂离子在电极上发生反应的特性,使电极上的电流发生改变,而电流的大小与样品的浓度之间存在比例关系,因此监测电流的变化值就可以实现对胂离子准确定量。通常安培检测器的灵敏度较高,而且只对有电化学反应的物质有信号,检测的选择性高,可排除复杂基质的干扰。因而本研究选用安培检测器对胂离子进行检测。

2.1.5 检测条件的优化

胂的结构中含有伯氨基,需要在碱性条件下才能够利用氨基酸的六电位波形在金电极上发生电化学反应,故记录电流的变化情况即可在安培检测器上测定样品中胂的含量。而本研究是在酸性条件下,采用阳离子交换柱将胂和其他阳离子分离,因此需要在柱后加入 NaOH 溶液,使得分离出来的胂离子在碱性条件下在金电极表面上发生电化学反应,产生电流信号的变化,最终实现对样品中胂含量的测定。估测样品中胂离子含量较低,因此柱后选择浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行反应。另外,在实验过程中对加碱的速度进行了优化,由于碱性越强,安培检测器的灵敏度越高,但同时可使基线噪声也增大,综合灵敏度和噪声两个因素,经测试,加碱速度定为 0.3 mL/min 能达到理想的效果。图 1 是爆炸尘土、空白添加尘土(200 $\mu\text{g/g}$)及空白尘土在优化条件下检测胂离子的色谱图。

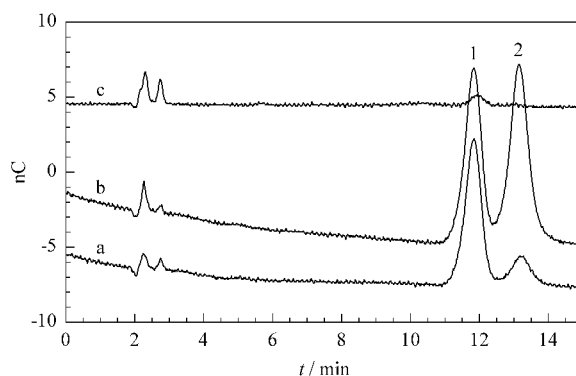


图 1 (a)爆炸尘土、(b)添加胂离子标准品(200 $\mu\text{g/g}$)的空白尘土及(c)空白尘土的离子色谱图

Fig. 1 Chromatograms of (a) an explosion dust sample, (b) a blank dust sample spiked with hydrazine standard (200 $\mu\text{g/g}$) and (c) a blank dust sample by IC
1. ammonium; 2. hydrazine.

2.2 线性范围、检出限和定量限

在所选定的色谱条件下,对质量浓度分别为 0.02、0.1、0.2、0.4、2.0 mg/L 的胂离子标准溶液进样分析,以胂离子的质量浓度(mg/L)为横坐标 X ,测得的峰面积为纵坐标 Y 进行线性回归,得到该分

析方法的胍离子线性方程为 $Y = 33.5439X - 0.8074$, 相关系数 $r^2 = 0.9997$; 以信噪比为 3 确定检出限(LOD)为 $5.0 \mu\text{g/L}$, 以信噪比为 10 确定定量限(LOQ)为 $16.6 \mu\text{g/L}$ 。结果表明该法能满足物证鉴定中对液体炸药爆炸尘土中胍离子的检验。

2.3 方法回收率和精密度

在空白尘土中分别添加 5.0 、 50.0 、 $320.0 \mu\text{g/g}$ 3 个水平的胍离子, 每个水平制作 5 份, 应用本文建立的方法进行测定, 对本方法的回收率和精密度进行考察。每个样品平行进样测定 2 次, 其平均回收率和相对标准偏差(RSD)见表 2。结果表明该法回收率和精密度均可满足检验鉴定的要求。

表 2 空白尘土中胍离子的平均加标回收率及精密度($n=5$)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of hydrazine spiked in blank dust ($n=5$)

Spiked at $5 \mu\text{g/g}$		Spiked at $53 \mu\text{g/g}$		Spiked at $320 \mu\text{g/g}$	
Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
99.1	3.3	95.4	2.1	97.5	2.1

2.4 样品测定

应用本文建立的方法对实际液体炸药爆炸尘土中的胍离子进行提取和离子色谱测定, 扣除稀释因素的影响, 最终计算得到样品中胍离子的含量为 10.3 mg/kg 。

3 结论

本文建立了液体炸药爆炸尘土中胍离子的离子色谱检测方法。该法围绕刑事物证鉴定工作中对液体炸药爆炸尘土中胍离子的检测要求, 使用去离子水作为提取剂, 经 OnGuard II RP 小柱和 $0.22 \mu\text{m}$ 过滤膜过滤去除尘土样品中的大分子有机物和固体小微粒, 滤液采用 IonPac CS-12A 离子交换色谱柱进行分离, 并在柱后加碱后采用安培检测器检测, 取

得了理想的结果。本方法具有前处理简单、定量结果精密度高、对环境污染较小等特点, 进样后在 15 min 内完成分析, 可迅速为案件定性, 并为侦察工作提供线索, 能满足刑事物证鉴定中快速、准确的工作要求。

致谢: 中国人民解放军南京理工大学吴腾芳教授和丁文博士为本研究的现场爆炸实验部分提供了帮助, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Ding W X, Ji Y P, Wu T F, et al. Explosive Materials (丁伟兴, 姬月萍, 吴腾芳, 等. 爆破器材), 2010, 39(1): 32
- [2] Li J H, Jin S H, Shi Y S. Energetic Materials (李进华, 金韶华, 史彦山. 含能材料), 2008, 13(4): 235
- [3] Su X, Xiao M, Wang Y J, et al. Occupation and Health (苏旭, 肖梅, 王英杰, 等. 职业与健康), 2009, 25(4): 372
- [4] Lu Y F, Sheng J F, Wang X C. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (陆幽芳, 盛娟芬, 汪锡灿. 中国卫生检验杂志), 2005, 15(6): 666
- [5] Yang B, Liu Z J, Yan Z G, et al. Chemical Analysis and Meterage (杨波, 刘召金, 严治国, 等. 化学分析计量), 2008, 17(3): 32
- [6] Sun M J, Bai L, Liu D Q. J Pharm Biomed Anal, 2009, 49(2): 529
- [7] Zhou Y S, Li S Y, Han D S, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (周延生, 李赛钰, 韩东升, 等. 分析实验室), 2008, 27(3): 84
- [8] HG/T 3259-2004
- [9] Tan D M, Zhang Y S, Duan X R. Zhejiang Chemical Industry (谭冬梅, 张育胜, 段仙绒. 浙江化工), 2011, 42(9): 19
- [10] Shabani A M H, Dadfarnia S, Dehghan K. Bull Korean Chem Soc, 2004, 25(2): 213
- [11] Afkhami A, Zarei A R. Talanta, 2004, 62(3): 559
- [12] George M, Nagaraja K S, Blasubramanran N. Indian J Chem Section A: Inorg Bio-inorg Phys Theor Anal Chem, 2007, 46(10): 1621
- [13] Rodin I A, Smolenkov A D, Shpak A V, et al. Russian J Phys Chem A, 2007, 81(3): 390
- [14] Wang Y, Wu B, Lian H B, et al. Chinese Journal of Chromatography (王勇, 吴波, 连厚斌, 等. 色谱), 2012, 30(4): 419