

便携式离子色谱快速对烟火药中典型阴离子的定量分析

杨丽娟¹ 李兴^{1,2*}

1. 河北公安警察职业学院, 河北 石家庄 050091; 2. 中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038

摘要: 目的 对烟火药中 7 种典型阴离子进行了快速测定, 并将建立的方法用于实际案例样品的分析。方法 采用便携式离子色谱 (Portable Ion Chromatography, PIC) 同时测定烟火药中常见阴离子, 对前处理方法进行优化, 采用 SH-AC-12CS 阴离子分析柱等度洗脱方式, 碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液系统, 分析时间不超过 20min。结果 22 个烟火药样品通过 SPSS 22.0 软件对实验数据进行方差分析处理, 采用最小显著差 (LSD) t 检验进行验后多重比较, 区分率达到 85% 以上, 实现了烟火药中 7 种典型阴离子的检测。结论 建立了 PIC 测定烟火药中典型阴离子定量分析方法。

关键词: 烟火药; 便携式离子色谱; 现场快检; 物证溯源

Rapid Quantitative Analysis of Typical Anions in Pyrotechnic Compositions Using Portable Ion Chromatography

Yang, Lijuan¹ Li, Xing^{1,2*}

Hebei Public Security Police Vocational College, Shijiazhuang, Hebei, 050091, China

School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing, 100038, China

Abstract: Objective: To rapidly determine seven typical anions in pyrotechnic compositions and apply the established method to the analysis of actual case samples. Method: Portable Ion Chromatography (PIC) was used to simultaneously determine common anions in pyrotechnic compositions. The pre-treatment method was optimized, using an SH-AC-12CS anion analysis column with isocratic elution and a sodium carbonate-sodium bicarbonate eluent system. The analysis time was less than 20 minutes. Results: Twenty-two pyrotechnic composition samples were analyzed using SPSS 22.0 software for variance analysis of the experimental data. The Least Significant Difference (LSD) t -test was used for post-hoc multiple comparisons, achieving a distinction rate of over 85%. Detection of seven typical anions in pyrotechnic compositions was achieved. Conclusion: A quantitative analysis method for typical anions in pyrotechnic compositions using PIC was established.

Keywords: Pyrotechnic compositions; Portable ion chromatography; Rapid field detection; Traceability of forensic evidence

DOI: 10.62639/sspis32.20240103

爆炸一旦发生影响极大, 快速确定爆炸原因可为确定案件性质提供依据。快侦快破的实战需求推动了体积小、易操作、高通量、高灵敏度现场快速检测设备的不断涌现^[1-3]。便携式现场快检设备虽然不能取代实验室检验, 但它们通常价格便宜、体积小、运输方便、分析时间短、检测结果可靠, 能在短时间内给出有效情报信息^[4]。常见的便携式或手持式的 Raman 和 FTIR 光谱仪可以对少量的烟火药原料纯品粉末进行定性分析, 但对烟火药检测时易受其它组分的干扰^[5-9]。离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 是烟火药及其爆炸残留物分析最成熟的技术之一^[9-10]。目前, 国内尚未见采用便携式离子色谱 (Portable Ion Chromatography, PIC) 同时测定烟火药中阴离子的报道。

本文使用便携式离子色谱仪 (Portable Ion Chromatography, PIC), 采用 SH-AC-12CS 阴离子分析柱和碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液系统,

建立了现场快速检测烟火药中典型阴离子 Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , PO_3^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- 的定量分析方法。碳酸盐/碳酸氢盐混合粉末可预先称量, 便于携带; 同时, 碳酸盐/碳酸氢盐系统受外界干扰小、洗脱能力强, 可以在等度模式下实现多种阴离子的同时洗脱, 分析时间不超过 20min, 可满足现场分析烟火药阴离子的分析要求。

一、实验部分

1.1 仪器与试剂

便携式离子色谱仪 (天津澳金科技开发有限责任公司, 配有高压低脉冲双柱塞串联泵、大容量 SH-AC-12CS 阴离子分析柱 (250mm*4mm)、SH-G-1 保护柱)、0.45μm 微孔滤膜; 超纯水器 (美国 Millipore 公司)。METTLER TOLEDO MS205DU 型电子天平 (瑞士梅特勒公司); KQ-250DB 型数控超声波清洗

(稿件编号: IS-24-3-4006)

作者简介: 杨丽娟 (1980-), 女, 汉族, 籍贯河北平山, 硕士研究生, 副教授, 主要从事微量物证检验、公安教育研究。

通讯作者: 李兴 (1983-11), 男, 汉族, 籍贯河北邢台, 博士研究生, 副教授, 主要从事微量物证检验、毒物分析技术研究。

基金项目: 河北省教育厅 2024 年度河北省高等学校科学技术研究项目: “基于便携式离子色谱的无机爆炸物现场快速检验研究” (ZC202471)。

器（昆山市超声仪器公司）。
碳酸钠，碳酸氢钠（化学纯，北京百灵威公司）；7 种阴离子标准溶液，质量浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ （国家标准物质研究中心）。

1.2 标准溶液的配制

分别移取 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的 7 种阴离子混合标准溶液，用超纯水稀释成的系列混合标准溶液，其中 Cl^- ， NO_2^- ， NO_3^- ， ClO_3^- ， SO_4^{2-} 浓度为 0.1、0.2、0.5、1 $\mu\text{g/mL}$ ， ClO_4^- ， PO_3^{3-} 浓度为 0.2、0.4、1、2 $\mu\text{g/mL}$ ，于 4℃ 冰箱内避光保存。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品收集

所有样品来自某市公安机关在实际办案中收缴的烟火药违禁品，表 1 概述了 22 种所收缴烟花爆竹标称的生产年份、生成厂家和规格。收缴的 22 种烟花爆竹的最小个体包装，其中样品 S20-S22 为双响类，含有两种烟火药。

表 1 22 种收缴烟花爆竹标称的规格及生产信息表

样品名称	规格	生产厂家来源	年份
S01	688 型	湖南省醴陵市	2019 年 8 月
S02	3000 型	湖南省醴陵市	——
S03	688 型	湖南省醴陵市	——
S04	2000 型	湖南省醴陵市	——
S05	918 型	湖南省醴陵市	——
S06	2000 型	湖南省醴陵市	——
S07	1000 型	湖南省醴陵市	2019 年 3 月
S08	2000 型	湖南省醴陵市	2019 年 3 月
S09	1000 型	湖南省醴陵市	2019 年 3 月
S10	2000 型	湖南省醴陵市	2019 年 6 月
S11	10000 型	湖南省醴陵市	——
S12	A5 型	湖南省醴陵市	——
S13	10000 型	湖南省醴陵市	——
S14	5000 型	湖南省醴陵市	2019 年 3 月
S15	2000 型	江西省萍乡市	2018 年 5 月
S16	888 型	江西省抚州市	——
S17	——	湖南省醴陵市	——
S18	1000 型	湖南省醴陵市	——
S19	——	湖南省醴陵市	——
S20-1	双响（上）	河北省蠡县	2018 年 10 月
S20-2	双响（下）		
S21-1	双响（上）	河北省蠡县	2019 年 12 月
S21-2	双响（下）		
S22-1	双响（上）	河北安平县	——
S22-2	双响（下）		

表 2 测定 22 种收烟火药样品的离子含量（mg/L）

样品名称	NO_2^-	ClO_3^-	NO_3^-	H_2PO_4^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
S01	—	—	—	—	0.11	9.8
S02	—	—	—	—	0.08	10.4
S03	—	—	—	—	0.09	6.1
S04	—	—	—	—	0.08	10.0
S05	—	—	—	—	0.06	10.2
S06	—	—	—	—	0.08	9.3
S07	—	—	0.17	—	0.09	8.9

S08	—	—	—	—	0.06	9.2
S09	—	—	—	—	0.07	10.7
S10	—	—	—	—	0.07	10.2
S11	—	—	—	—	0.06	8.9
S12	—	—	—	—	0.07	7.7
S13	—	—	0.18	—	0.12	10.1
S14	—	—	0.17	—	0.08	10.4
S15	—	—	6.00	—	0.16	1.79
S16	—	—	0.20	—	0.10	8.16
S17	—	—	—	—	0.10	10.6
S18	—	—	0.20	—	0.10	7.2
S19	—	—	0.17	—	0.09	9.2
S20-1	—	—	1.2	—	0.40	17.4
S20-2	—	—	4.7	—	0.27	11.98
S21-1	—	—	5.7	—	0.16	12.1
S21-2	—	—	6.9	—	0.17	—
S22-1	—	—	1.9	—	0.11	13.2
S22-2	—	—	2.9	—	0.06	—

1.3.2 样品制备

用手术刀将检材进行拆解，取烟火药部分，得样品 25 份。样本不需研磨，混匀后称取 10.00 mg，加入 10 mL 超纯水混匀，超声 10min 充分提取，5000 r/min 离心 2min，取上清液用 0.45 μm 滤膜过滤，稀释 100 倍，上机测定。同时进行空白试验。

1.4 分析条件

6.0 mmol Na_2CO_3 - 6.0 mmol NaHCO_3 混合溶液等度洗脱；SH-AC-12CS 阴离子分析柱、SH-G-1 阴离子保护柱；流速 0.5 mL/min；柱温 35℃；电导池温度 35℃；抑制器为自动循环模式；进样量 200 μL 。

二、结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

高氯酸钾在水中的溶解度不高，20℃ 时为 1.5g/100g，同时可能受其它基质影响导致提取不完全。选择取 10mg 样品，加 10mL 超纯水超声 10 min 溶解，分别考察放置不同时间对测定结果的影响。结果显示，放置 4h 时检测结果达到峰值，后呈现逐渐降低趋势。考虑到前处理效率因素，选择超声 10min 并放置 4h 检测样品。

2.2 便携式离子色谱条件的选择

2.2.1 分析柱的选择

ClO_4^- 为易极化阴离子，在常规阴离子交换柱上保留时间较长、响应值低，易出现峰展宽、峰拖尾等峰型不好的情况。选择三种亲水性强的阴离子分析柱进行对比实验。结果表明，采用 SH-AC-12CS 阴离子分析柱（250mm*4mm）时 7 种离子分离效果最好， ClO_4^- 离子峰型较好。

2.2.2 洗脱液浓度和配比的选择

本方法所使用设备采用等度洗脱方式, 淋洗液为 Na_2CO_3 - NaHCO_3 混合溶液。改变淋洗液中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 浓度配比可改变保留时间。因此本研究考察了 7 种浓度配比 Na_2CO_3 / NaHCO_3 淋洗液。结果表明, 2mmol Na_2CO_3 / 2mmol NaHCO_3 混合溶液等度洗脱时, 7 种阴离子分离度表现较好, 分析时间不超过 20min。

2.3 样品分析

对 1.3.2 实际办案中收缴的烟火药违禁品按 1.4 节方法进行分析, 分析结果见表 2, 色谱图见图 1、图 2。由图 1、图 2 可知, 样品主要是以 KClO_4 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 为氧化剂的烟火药。对表 5 中数据进行分析, 市售烟花爆竹中烟火药均不含氯酸盐, 大多数鞭炮药以某一氧化剂为主, 少量的 NO_3^- 可能是加工过程中带入的杂质。部分双向类烟火药同时含有硝酸盐和高氯酸盐氧化剂。检出的 KClO_4 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 质量百分含量在 45%~70% 之间, 含量与厂家常规配制比例基本一致。22 个烟火药样品通过 SPSS 22.0 软件对实验数据进行方差分析处理, 采用最小显著差 (LSD) t 检验进行验后多重比较, 区分率达到 85% 以上。

同时, 样本中还检测到了微量的氯离子、硫酸根离子, 这可能是来自于原料粉末的水解反应:

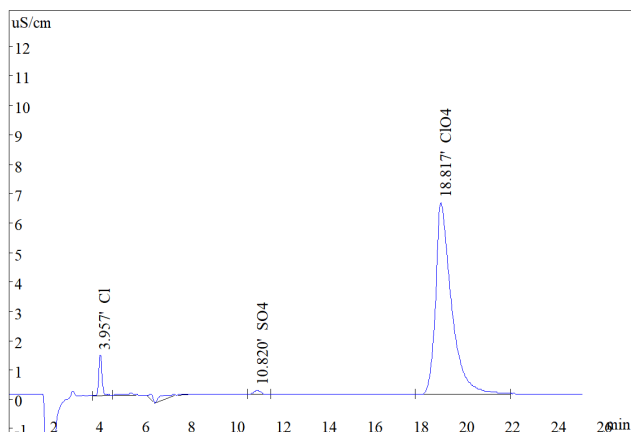
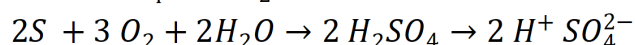
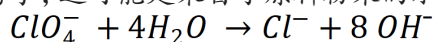


图 1 以高氯酸盐为氧化剂的烟火药样品离子色谱图

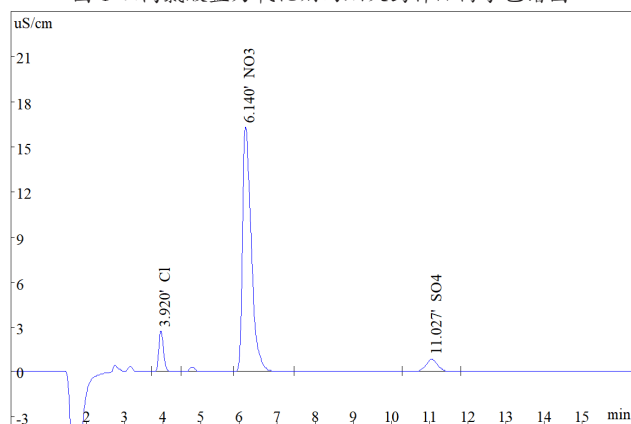


图 2 以硝酸盐为氧化剂的烟火药样品离子色谱图

三、结论

本研究首次使用 PIC, 采用 Na_2CO_3 - NaHCO_3 淋洗液体系对烟火药中 7 种典型阴离子进行了快速测定, 并将建立的方法用于实际案例样品的分析。从分析结果可以看出, PIC 采用本研究中的优化方法能对烟火药及其爆炸残留物进行准确定性和定量, 这对于现场快速对烟火药进行区分和溯源具有一定应用价值。同时, 烟火药样本取样的不均匀性会导致测定结果的不稳定, 今后的研究工作将进一步使用 PIC 对爆炸残留物中典型的阴离子 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 以及阳离子 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) 进行方法考察和测定, 从而为实战中烟火药及其爆炸残留物检验提供丰富的情报信息。

参考文献:

- [1] Bezemera K D B, Forbes T P, Hulsbergen A W C, et al. Emerging techniques for the detection of pyrotechnic residues from seized postal packages containing fireworks [J]. *Forensic Sci Int*, 2020, 308:110160.
- [2] Patel S V, Lurie I S. The use of portable separation devices for forensic analysis: A review of recent literature [J]. *Forensic chem*, 2021, 26:100365.
- [3] 陈大超. 便携式 X 射线安全检查设备在涉爆现场处置应用的几点思考 [J]. *警察技术*, 2008, (06):91-93.
- [4] 何宁, 王玲, 郝红霞. 便携式气相色谱-质谱联用技术的应用进展 [J]. *分析实验室*, 2021(09):1100-1108.
- [5] He N, Ni Y C, Teng J, et al. Identification of inorganic oxidizing salts in homemade explosives using Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019(211): 117164.
- [6] María L L, Carmen G R. Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives. *Trends in Analytical Chemistry*, 2014(54): 36-44.
- [7] Johns C, Shellie R A, Potter O G, et al. Identification of homemade inorganic explosives by ion chromatographic analysis of post-blast residues [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1182(2):205-214.
- [8] Barron L, Gilchrist E. Ion chromatography-mass spectrometry: A review of recent technologies and applications in forensic and environmental explosives analysis [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 806(28):27-54.
- [9] 于孟娇, 张振宇. 离子色谱法在爆炸物分析中的应用 [J]. *山东化工*, 2018, 47(14):115-116.
- [10] 杨璟爱, 关玉春, 赵莉, 等. 碳酸钠-碳酸氢钠体系离子色谱法测定水中丙烯酸 [J]. *山东化工*, 2021, 37(16):130-136.