

离子色谱法检测爆炸残留物中的氯酸根和高氯酸根 Determination of Chlorate and Perchlorate in Explosive Residues by Ion Chromatography

刘晓锋, 黄克建, 李 璐

LIU Xiao-feng, HUANG Ke-jian, LI Lu

(广西壮族自治区公安厅物证鉴定中心, 广西南宁 530012)

(Institution of Forensic Science, Public Security Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning, Guangxi, 530012, China)

摘要:采用 Dionex IonPac AS20 大容量阴离子分析柱, KOH 梯度洗脱和抑制电导离子色谱法检测爆炸残留物中氯酸根和高氯酸根。结果表明, 氯酸根和高氯酸根在 1~100 mg/L 范围内具有良好的线性和重现性。该方法对 ClO_3^- 离子的检出限为 0.05 mg/L, 回收率为 96.4%~101.1%, *RSD* 为 3.2%~3.8%; 对 ClO_4^- 离子的检出限为 0.1 mg/L, 回收率为 90.2%~102.3%, *RSD* 为 2.2%~4.4%。该方法具有快速、准确、灵敏等优点, 已成功应用于实际案件的检验中。

关键词:离子色谱法 氯酸根 高氯酸根 爆炸残留物

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2010)03-0268-02

Abstract: The method was developed for the determination of chlorate and perchlorate in explosive residues by ion chromatography. The sample was separated by high capacity anion-exchange column (IonPac AS20) with gradient elution of KOH and determined by Ion Chromatography with suppressor conductivity detector. The result showed that chlorate and perchlorate is linear with excellent recurrence in the range from 1 mg/L to 100 mg/L. The detection limit, recovery and *RSD* of chlorate was 0.05mg/L, in the range of 96.4%~101.1%, and in the range of 3.2%~3.8% respectively. The detection limit, recovery and *RSD* of perchlorate was 0.1mg/L, in the range of 90.2%~102.3%, and in the range of 2.2%~4.4%. This method was rapid, accurate and sensitive, which can be applied to the real cases successfully.

Key words: ion chromatography, chlorate, perchlorate, explosive residues

近年来, 犯罪分子利用含氯酸盐或高氯酸盐类烟花炮竹自制炸药进行犯罪活动的案件时有发生, 其爆炸残留物主要为氯离子, 还有少量未分解的氯酸盐或高氯酸盐等^[1]。然而, 对爆炸残留物中氯酸根离子(ClO_3^-)的检验, 一直以来主要是采用化学试验法。但是, 化学试验法灵敏度低、干扰多, 而且高氯酸根(ClO_4^-)无法用化学试验法检验。目前对于氯酸根离子和高氯酸根离子的检验, 多采用离子色谱法测定^[2-5]。离子色谱法具有灵敏度高、选择性好、线性范围宽、抗干扰能力强、分析结果准确可靠等优点^[6], 已经成为当前检测无机阴、阳离子的最有力的分析手段, 在环境检测、食品安全和生命科学等领域得到了广泛的应用, 而且在法庭科学领域中也起着

重要而独特的作用。本文采用 Dionex IonPac AS20 大容量阴离子柱作为分析柱, KOH 梯度洗脱和抑制电导离子色谱法检测爆炸残留物中的氯酸根离子和高氯酸根离子, 取得满意效果, 建立的检测方法准确、可靠、快速, 已经应用到实际案例的检测。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dionex ICS 1000 离子色谱仪(美国戴安公司出品), 配 ASRS 300 阴离子抑制器、DS6 电导检测器、RFC-30 淋洗液自动发生装置、Chromleon 6.80 色谱工作站。HITECH 超纯水机(上海和泰仪器公司出品), 0.22 μm 微孔滤膜(上海新亚净化器材厂生产)。

氯化钾、高氯酸钾(AR, 上海化工试剂二厂生产), F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 阴离

收稿日期: 2010-06-09

作者简介: 刘晓锋(1980-), 男, 工程师, 主要从事理化检验工作。

子混合标准储备液均是美国戴安公司产品,实验用水为电阻率为 18.2 MΩ·cm 的去离子超纯水。

氯酸根离子储备液(1000mg/L)是称取 36.8mg 氯酸钾于 25ml 容量瓶中,加超纯水定容溶解制备而得,高氯酸根离子储备液(1000mg/L)是称取 34.8mg 样品于 25ml 容量瓶中,加超纯水定容溶解制备得。

1.2 IC 分析条件

色谱柱为 Dionex IonPac AS20 (4mm × 250mm),保护柱为 IonPac AG20 (4mm × 50mm),柱温 30℃,检测器温度 35℃,抑制电流 120mA, KOH 梯度淋洗程序:0~10min(10mM)、10~25min(10~45mM)、25~30min(45mM)、30~35min(45~10mM),流速 1.0ml/min,进样方式为手动进样,进样量 25μl。

1.3 爆炸尘土样品采集

提取爆炸中心尘土以及以爆炸点为中心,向外沿一定方向,一定距离内,定面积提取系列爆炸尘土。同时提取空白对照样品。

1.4 样品前处理

称取约 1g 样品于烧杯中,加 20ml 超纯水溶解后,摇匀,静置,取上清液适量过 0.22μm 微孔滤膜后,取约 2ml 于 10ml 塑料试管中,供分析。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

由于 ClO₃⁻ 为易极化的阴离子^[7,8],对阴离子交换固定相的亲合力较强,在常规阴离子交换柱上易出现保留时间很长,峰宽而且拖尾,不易被洗脱,因此选择 3 种亲水性强的高效阴离子分离柱:Dionex IonPac AS16,AS19 和 AS20 进行对比试验。结果这 3 种色谱柱上都实现了 9 种常规阴离子的成功分离,其中 AS20 分离效果最好,分析时间较短(见图 1)。试验选择 AS20 阴离子交换柱作为分析柱。

2.2 标准曲线及检出限

用超纯水将 ClO₃⁻ 和 ClO₄⁻ 稀释,配制成 1.0mg/L、10.0mg/L、25.0mg/L、50.0mg/L、100.0mg/L 的混合标准系列溶液,在实验条件下用离子色谱测定,以浓度为横坐标,分析物为纵坐标绘制标准曲线,结果在 1.0~100.0 mg/L 浓度范围内,ClO₃⁻ 离子线性方程为 $y = 0.0935x$,相关系数(r^2)为 0.9995,检出限为 0.05 mg/L;ClO₄⁻ 离子线性方程为 $y = 0.0809x$,相关系数(r^2)为 0.9982,检出限为 0.1 mg/L。

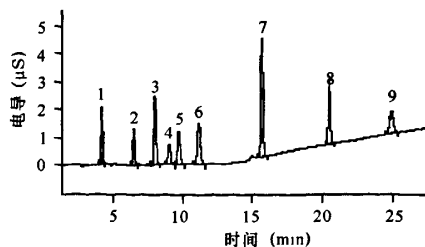


图 1 9 种阴离子的离子色谱

1. F⁻, 2. Cl⁻, 3. NO₂⁻, 4. ClO₃⁻, 5. Br⁻, 6. NO₃⁻, 7. SO₃²⁻, 8. PO₄³⁻, 9. ClO₄⁻。

2.3 方法重现性和回收率

以空白样品进行 2 个水平浓度的添加回收试验结果(表 1)显示,方法的重现性好,样品回收率为 90.2%~102.3%。

表 1 回收率及精密度(n=6)

离子	添加浓度 (mg/g)	测定浓度 (mg/g)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
ClO ₃ ⁻	0.1	0.096	96.4	3.8
	1.0	1.01	101.1	3.2
ClO ₄ ⁻	0.1	0.090	90.2	4.4
	1.0	1.02	102.3	2.2

3 实例应用

利用建立的检测方法对 11 起爆炸案件现场样品进行检验,其中 7 例检出 ClO₃⁻,另外 4 例既检出 ClO₃⁻,也检出 ClO₄⁻。检验结果均与案件破获后犯罪分子供述使用的炸药成分一致。该方法快速、准确、可靠。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 陈承现,李仁勇,周革荣,等.离子色谱法检测土制硝酸氯化炸药爆炸残留物中的氯酸根[J].刑事技术,2008(3):3-6.
- [3] 吕小宝,丁敏菊,娄建武.离子色谱-抑制电导法测定爆炸残留中的硝酸根及氯酸盐[C].厦门:第十二届全国离子色谱学术报告会论文集,2008:231-234.
- [4] 焦霞,李秀玲,叶明立,等.离子色谱法测定高锰酸钾中以及高浓度硝酸根中的高氯酸根[J].分析化学,2007,35(11):1633-1635.
- [5] 崔建华,林爱武,杜兵,等.离子色谱法分析饮用水中污染物高氯酸盐[J].现代科学仪器,2004(6):51-52.
- [6] 刘晓锋,黄克建,罗正坚,等.离子色谱法检测爆炸尘土中的阴离子和阳离子[C].厦门:第十二届全国离子色谱学术报告会论文集,2008:214-216.
- [7] 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盐[J].分析化学,2006,34(11):1575-1578.
- [8] 方黎,吴杰,苏宇亮.离子色谱法测定水中的高氯酸盐[J].广东微量元素科学,2008,15(12):61-63.

(责任编辑:邓大玉)