

DAC/FTIR 和 GC/FTIR 联用技术鉴定爆炸残留物

李琼瑶

(公安部第二研究所 北京 100038)

摘要 来自爆炸现场的爆炸残留物样品一般呈微粒状。利用配置高压金刚石池(DAC)的傅里叶变换红外光谱仪(DAC/FTIR)可以检验小至1微克重的炸药微粒,测试样品在高压条件下,其红外吸收频率会向高波数位移。利用大口径熔融石英毛细管柱气相色谱与傅里叶变换红外光谱联用技术(GC/FTIR)可以分离、鉴定炸药混合物和现场提取的爆炸残留物。

关键词 高压金刚石池 傅里叶变换红外光谱 气相色谱 联用技术 爆炸残留物

1 前言

高压金刚石池(简称 DAC)是美国高压金刚石光学仪器公司的主导产品,它是由金刚石池、钢架和机械加压部件所构成,其核心元件是两块珍宝级Ⅱ型金刚石(呈方锥形),它们既作为透射红外光的窗口,又作为挤压被测样品的顶砧,每个顶砧的工作面直径均为0.6毫米。刑侦技术部门使用带DAC附件的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)卓有成效地解决了微量物证检验的难题,它又不损耗样品,样品回收后仍可作为法庭作证的物证^[1]。

毛细管气相色谱与傅里叶变换红外光谱联用技术(简称 GC/FTIR)是二十世纪八十年代发展起来的有效分离鉴定方法^[2],它充分发挥了 GC 的高分离性能和 FTIR 的“分子指纹”功能,使其具有分析快速、分离效率高、能提供比较直接的完整的分子结构信息。由于计算机自动检索红外谱库的不断完善,它将在鉴定物证结构方面发挥越来越大的作用。

爆炸案件是一类非常严重的刑事案件,它对人身安全和财产都会造成极大的损害,其社会影响极坏。在侦破爆炸案中,首要任务是确定爆炸物种类,因此,对爆炸现场的爆炸残留物进行准确的提取和鉴定,具有非常重要的意义。

易燃、易爆物发生作用后以残留物形式分布在爆炸现场的广泛区域,不仅量微而且污染严重,结构组成也发生了变化,给物证的提取和分离、鉴定造成了很大的困难。作者*采用 DAC/FTIR 和 GC/FTIR 联用技术对多种爆炸物和爆炸残留物进行了分离、鉴定,效果很好。

2 实验部分

2.1 爆炸残留物样品的预处理

刑侦人员从爆炸现场提取的爆炸残留物往往

是原始状态的被炸物品碎片、被害人衣服上或人体上遗留的碎粒、炸药包装物残片、导火索碎片及现场泥土及粉尘等,污染非常严重。需用立体光学显微镜、仔细观察,选取可疑的微粒,进行 DAC/FTIR 检验。余下的送检样品用丙酮浸泡、萃取后浓缩收集,用于 GC/FTIR 检验。

2.2 GC/FTIR

2.2.1 毛细管柱气相色谱

气相色谱仪:HP5880A 型 GC。

毛细管柱:HP-5 熔融硅毛细管柱

($\phi 0.53\text{mm} \times 2.65\mu\text{m} \times 10\text{M}$)

FID 检测器,载气(高纯 N_2)流量:16ml/min。

H_2 流量:40ml/min。air 流量:400ml/min。

柱温:130℃(2min.) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(10min.)

汽化室温度:230℃,检测器温度:230℃。

2.2.2 FTIR

170Sx FTIR(Nicolet instrument Co.)

接口:MCT 检测器,光管(内镀金) $\phi 1.5\text{mm} \times 150\text{mm}$

光管及传输线温度:180℃。

传输线尾吹(高纯 N_2):1ml/min。

3 结果与讨论

3.1 GC/FTIR 鉴定爆炸残留物

3.1.1 采用大口径熔融石英毛细管柱,比一般常用的填充柱有更高的柱分离效率,能使爆炸残留物的挥发组分得到很好的分离,增加了红外光谱检验的准确度。大口径熔融石英毛细管柱的开口直径有 0.33mm 和 0.53mm 两种,均比普通毛细管的开口直径(0.25mm)要大得多,允许较大的进样量,尤其是采用 $\phi 0.53\text{mm}$ 的 WCOT 毛细管柱作 GC/FTIR 联用分析,气相色谱组分的完全鉴定率可达 91% 以上^[3]。

3.1.2 我们以六种常见炸药——硝化甘油(NG)、三硝基甲苯(TNT)、黑索金(RDX)、泰安

(PETN)、二硝基甲苯(DNT)和特屈儿(CE)的混合物作为样品,它们在本实验的色谱条件下 15 分钟内能进行一次性分离。由于一些品种的炸药热稳定性差,在进行色谱分离时,色谱柱的柱温应尽可能地降低,一般控制在 130℃ 以下。色谱载气的流速应尽可能地加大一些,以样品组分能较好分离为限,例如,炸药 PETN 在载气流速低于 10ml/min 时,其色谱分离物难以检出。

我们采用大口径($\phi 0.53\text{mm}$)熔融石英毛细管标 GC/FTIR 联用技术对六种炸药成功实施了气相色谱分离、红外谱图识别和谱库检索,色谱组分的完全鉴定率达 100%。在进行 GC/FTIR 联用操作中,我们根据预先分析并推断样品的红外吸收值范围,分段设定了五个窗口($3100 \sim 2900\text{cm}^{-1}$ 、 $1680 \sim 1530\text{cm}^{-1}$ 、 $1450 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 、 $1000 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 和 $900 \sim 760\text{cm}^{-1}$,选定 $1680 \sim 1530\text{cm}^{-1}$ 窗口的数据,用 RCN 方法得到了全窗口积分重建色谱图(Reconstructed chromatogram,见图 1)。

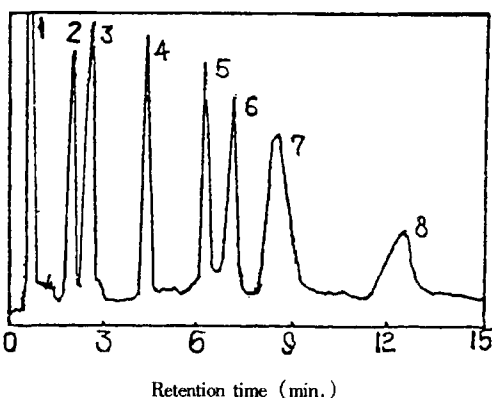


图 1 $1680 \sim 1530\text{cm}^{-1}$ 重建色谱图
3 (NG)、4 (DNT)、5 (TNT)、6 (PETN)
7 (RDX)、8 (CE) 1 和 2 (Solvent)。

我们从对应于重建色谱图中的干涉图数目内取出相应组分的存储数据,便得到了每个炸药样品的气相红外谱图(Vapor phase IR Spectra 见图 2)。再利用 170SX 型 FTIR 的 EpAgas phase 红外谱库中(存图 5500 张以上)已知标准物质汽态红外谱图中检索,确定出各气相组分是何物质。

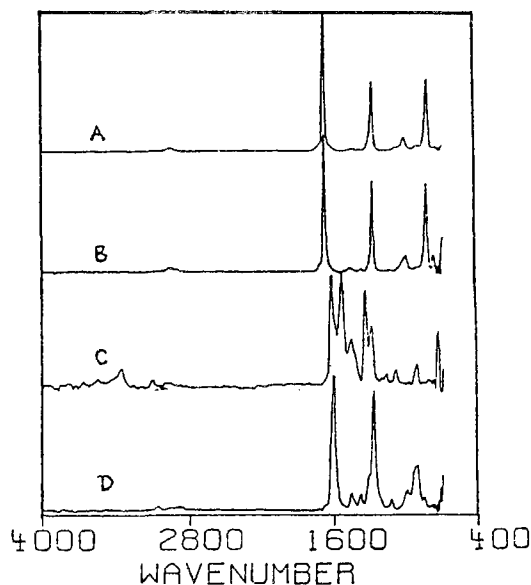


图 2 气相红外光谱

A (NG)、B (PETN)、C (CE)、D (RDX)

3.2 DAC/FTIR 鉴定爆炸物及爆炸残留物

实验使用 Nicolet Co 制造的 170SX FTIR, 在其光学台样品舱内安置 4 倍聚光器, 确保红外激光能全部透过高压金刚石池, 实验前应对空池进行扫描, 以扣除背景。需特别注意的是, 测试样品受 DAC 挤压的影响, 测得的红外吸收带与常压红外相比, 会向高波数位移。(见表 1)

表 1 爆炸物红外吸收频率的位移

爆炸物	RDX	PETN	CE	8321	8701	DNT	HMX	TNT
频率位移 cm^{-1}	+8	+7	+7	+7	+6	+6	+3	+1

* 作者同事刘淮滨在实验中做了大量工作, 特此致谢。

参考文献

- 1 吴瑾光主编,《近代傅里叶变换红外光谱技术及应用》上卷 326 页, 科技文献出版社(1994.12)。
- 2 S.A.Liebman, E.J.Levy, Rynolysis and GC in Polymer Analysis, New York (1984)
- 3 李琼瑶等; 分析化学 vol.16. No.9 801—805 (1988)

Identification of Explosive Residues by DAC/FTIR and GC/FTIR combined techniques

Li Qiong Yao

(The Institute of Forensic Science Ministry of Public Security P. R. China Beijing 100038)

Abstract When we get the sample of explosive residues from a scene, examine it for explosive particles with microscope. The sampling method with Diamond Anvil cell is useful for $1 \mu\text{g}$ particle in FTIR examination. But we must take note of frequency shift in IR spectrum under a high pressure. Then use Ge/FTIR to determine what kind of explosive and used in the scene.

Key words High pressure diamond cell FTIR Gc Combined techniques explosive residues.