技术与方法 文章编号:0253-3626(2010)07-1057-03

乳化炸药爆炸残留物液相色谱/质谱分析

任 磊[1],万立华[1],李隆广[1],袁 佩[2]

(1. 重庆医科大学基础医学院法医学教研室;2. 重庆医科大学生命科学院药物工程研究中心 重庆 400016)

【摘 要】目的:运用液相色谱/质谱法对乳化炸药爆炸残留物中失水山梨醇单油酸酯(SP-80)进行检测。方法:样本用正己烷溶解、超声清洗后过滤,将得到的滤液用旋转蒸发仪蒸干,甲醇溶解后离心。色谱条件:色谱柱 Phenomenex Luna C18 3 μm,100×2.0 mm(ID);预柱 Luna C18 3 μm,(10×2.0 mm)(ID);流动相体积比为 1:200 乙酸水溶液:异丙醇 =10:90 溶液;流速:0.20 ml/min;柱温:35℃。质谱参数:干燥氮气温度 200℃;雾化器流量 1.5 L/min,检测电压 1.40 kV。结果:SP-80 在 0.2~1 mg/ml 范围内峰面积和浓度呈良好的线性关系,相关系数 r 为 0.997 8,最低检出限为 1 μg/ml。3 种提取物检测未见明显差异。2 类乳化炸药中均检出 SP-80。结论:该方法操作简便、样品用量少、灵敏度高,线性范围广。在法医微量物证检验中可用于乳化炸药的推断。

【关键词】乳化炸药;爆炸残留物;液相色谱/质谱;法医学

【中国图书分类法分类号】R89 【文献标识码】A 【收稿日期】2010-04-06

Analysis of emulsion explosives residues by LC/MS

REN Lei, et al

(*Department of Forensic Medicine, College of Basic Medicine, Chongqing Medical University*)

【Abstract】*Objective*: To use liquid chromatography/mass spectrometry to detect single-oleic acid sorbitan ester (SP-80) of emulsion explosives residues. *Methods*: Samples were collected after the ultrasonic cleaning solution with hexane, then filtered, and the filtrate were dried up with the rotary evaporator, dissolved in methanol, and then centrifuged. Chromatographic conditions were as follows: column phenomenex luna of C18 3 μm (100×2.0 mm)(ID), pre-column Luna of C18 3 μm (10×2.0 mm)(ID), mobile phase volume ratio of 1:200 aqueous solution of acetic acid, isopropyl alcohol of 10:90; flow rate of 0.20 ml/min, and column temperature of 35℃. MS parameter included drying nitrogen gas temperature of 200℃,

作者介绍:任 磊(1984-),男,硕士,
研究方向:法医微量物证。

通讯作者:万立华,男,教授,E-mail:ccwxy621@mail.cqums.edu.cn。

价指标,有一定的局限性,而续断药材中已知皂苷类成分 24 种,若要全面分析,难度较大。本实验采用总皂苷和川续断皂苷Ⅵ作为评价指标,能较好的反映续断饮片的品质,为续断炮制机理的研究奠定基础。

续断为中医临床常用中药,历代使用的续断炮制方法主要有清炒、酒炙和盐炙法,《中国药典》2005 版和《全国中药炮制规范》均只收载了酒续断和盐续断。中药炮制理论认为续断炒制可缓和其辛散之性,而补力较强;酒炙后可增强其续筋骨、调血脉的功效;盐炙则可增强入肾补之功,从而达到炮制增效的目的。实验结果表明,不同炮制方法均能提高续断总皂苷和川续断皂苷Ⅵ的含量,相比盐炙续断,酒炙续断中总皂苷和川续断皂苷Ⅵ的含量增加更明显,说明续断经炮制后能明显增加有效成分的含量,证明了续断传统炮制方法的合理性。

另外与续断生品的液相图谱图相比较发现,酒炙续断和盐炙续断色谱图中保留时间为 6.7 min 的色谱峰面积明显减少,而盐炙续断色谱图保留时间为 4.9 min 色谱峰面积明显增加,说明不同炮制方法引起了续断多种化学成分含量的变化,关于其炮制前后药效物质基础的变化有待深入研究。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国药典委员会.中国药典(第一部)[S]. 2005 版. 北京:化学工业出版社,2005. 231.

[2] 中华人民共和国卫生部药政管理局. 全国中药炮制规范[S]. 北京:人民卫生出版社,1988. 101-102.

[3] 唐青涛,邱海燕,廖伟玲,等.紫外分光法测定无患子果皮中总皂苷的含量[J].天然产物研究与开发,2008,20(B05):84-86.

[4] 薛小娟,陈晓青,李 钰.紫外分光光度法测定知母中总皂苷的含量[J].药物分析杂志,2006,26(11):1659-1662.

[5] 周欣欣.市售制剂中罗汉果总皂苷的含量测定[J].中成药,2007,29(1):152-153.

[6] 董玉琼,何晓红,钟国跃,等.正交法优选川续断的提取工艺[J].中国中药杂志,2007,32(11):1107-1109.

(责任编辑:关蕴良)

nebulizer flow of 1.5 L/min, and detection voltage of 1.40 kV. *Results*:The linearity range of the assay for SP-80 was 0.2~1 mg/ml with correlation coefficient of 0.997 8, and the detection limit of 1 μg/ml . 3 extracts detected no significant difference. SP-80 were detected in two tapes emulsion explosives. *Conclusion*: The method of LC/MS can be used to infer the types of explosives for its operative simplicity, small sample requirement, high sensitivity, and wide linear range.

【Key words】Emulsion explosives; Explosive residues; Liquid chromatography/mass spectrometry(LC/MS); Forensic medicine

近年来,全球恐怖事件多发,爆炸恐怖活动占主要部分。通过爆炸残留物的检验准确地认定炸药种类,确定爆炸装置,为侦破爆炸案件提供线索和证据,进而严厉打击利用爆炸进行的恐怖犯罪活动。检测爆炸残留物的方法有很多,包括离子色谱法(Ic)、气相色谱法、质谱法、扫描电镜/能谱仪(SEM/EDX)法、红外光谱法、毛细管电泳法(CE)等。其中气相色谱法、质谱法是最常用的有机炸药的检测方法。

乳化炸药是目前民爆行业中使用最广泛的一种不含 TNT 的硝铵炸药。近年来经常出现使用乳化炸药进行爆炸犯罪的案件。目前对乳化炸药及其爆炸残留物的检验鉴定进行详细研究的报道不多,只能通过检验确定其为硝铵类炸药,不能准确认定其是否为乳化炸药,无法更好地为案件侦破提供线索和证据。

乳化炸药由氧化剂水溶液、乳化剂、燃料油、敏化剂等组成,氧化剂以硝酸铵为主,并可添加硝酸钠作辅助氧化剂,燃料油是柴油同石蜡的混合物,并使其具有一定的粘度。乳化剂是制造乳化炸药的关键组分,一般认为用 SP-80(失水山梨醇单油酸脂)作乳化剂,效果较为理想。敏化剂多是化学发泡剂或多孔性物质(空心玻璃微珠,珍珠岩等),能形成敏化气泡[4]。SP-80 是一种非常重要的非离子型表面活性剂[5-7],是 Span 系列产品中的一个典型代表。它有优良的乳化、分散等表面活性,加之无毒、无刺激性,具有环境可降解性,对环境无害,原料来源广泛,价格便宜,因而被广泛用做乳化炸药乳化剂、纺织油剂单体以及油出破乳剂、防锈剂等。

1 材料、仪器与方法

1.1 材料与仪器

同一批次同一批号炸药各 40 g 的三级煤矿乳化炸药(由重庆顺安爆破器材有限公司生产)、二级岩石乳化炸药(由重庆顺安爆破器材有限公司生产)。按包裹物将其分为 4 组,即纱布组、棉布组、塑料组、竹筒组,其分别编号为 1、2、3、4 号;液氮;甲醇一级色谱纯(天津市四友精细化学品有限公司);丙酮分析纯(上海化学试剂总厂);乙醚分析纯(扬州三和化工有限公司);正己烷一级色谱纯(天津市四友精细化学品有限公司);异丙醇色谱纯(美国 holeywell 公司);甲酸一级色谱纯(天津市四友精细化学品有限公司);SP-80 标准品(美国 sigma 公司)液相色谱质谱联用仪(岛津 LCMS-2010A)色谱柱[Phenomenex Luna C18 3 μm, 100 × 2.0 mm(ID)];预柱[Luna C18 3 μm,(10 × 2.0 mm)(ID)];旋转蒸发仪(上海青浦沪西仪器厂);氮吹仪(北京八方世纪科技有限公司);超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);eppendorf Mini spin 离心机(基因有限公司);烤箱(重庆四达实验仪器有限公司);循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂)电子发爆器(辽宁大石桥市防爆器厂生产),电子瞬发雷管(重庆北碚 845 厂生产);

1.2 爆炸残留物的收集

取同一批量同一批号的三级煤矿乳化炸药和二级岩石乳化炸药 40 g 分为 4 等份,每份 10 g 分别用纱布、棉布、塑料、竹筒包裹后进行爆破试验(炸药使用同一批号的起爆雷管起爆炸药),爆破完毕后在爆炸点(包裹物上)收集残留物。

1.3 仪器条件

色谱柱:色谱柱[Phenomenex Luna C18 3 μm, 100 × 2.0 mm(ID)];预柱[Luna C18 3 μm,(10 × 2.0 mm)(ID)];流动相体积比为 1:200 乙酸水溶液:异丙醇 =10:90 溶液;流速:0.20 ml/min;柱温:35℃。质谱参数:干燥氮气温度 200℃;雾化器流量 1.5 L/min,检测电压 1.40 kV。

1.4 标准品配制

标准储备液:以甲醇为溶剂配制 SP-80 质量浓度为 10 mg/ml 的标准储备液装在容量瓶内 4℃保存。工作液:取储备液用甲醇稀释成实验所需浓度。

1.5 样品的预处理

将收集到的样本分成质量相同的 3 等分分别用正己烷、乙醚、丙酮溶解后超声清洗 10 min,再用漏斗和滤纸过滤,将得到的滤液用旋转蒸发仪蒸干,然后用 1 ml 甲醇溶解后装入 EP 管中氮吹仪吹干,再用 100 μl 甲醇溶解后离心10 min(12 000 r/min)。

2 结 果

2.1 提取条件的确定

选择正己烷、乙醚、丙酮 3 种溶剂对样品进行溶解,结果表明 3 者之间提取效果无明显差异,但是乙醚和丙酮易挥发且对人体有毒,故采用正己烷溶解样品。

2.2 方法学评价

2.2.1 标准曲线及检出限 用一级色谱纯甲醇溶液配制一系列不同浓度的 SP-80 标准溶液。以标准品峰面积(Y)对质量浓度(X)绘制标准曲线,求得回归方程 Y = 3E+07X(mg/ml) - 229 091 ;相关系数为 0.997 8 。以 2 倍信噪比(S/N=2)确定

检出限为 1 μg/ml 结果如下(图 1)。

2.2.2 样品的测定 将经过预处理的样品用液相色谱/质谱进行检测,均检出 SP-80。结果如下(图 2)。

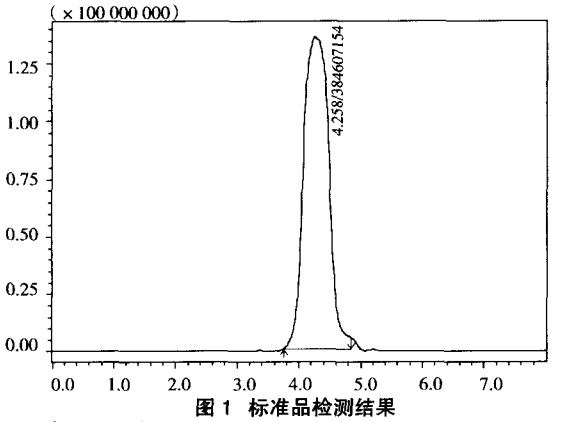


图 1 标准品检测结果

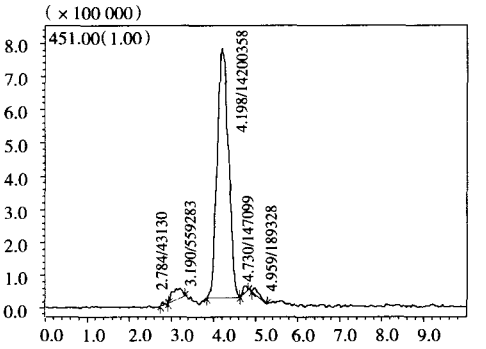


图 2 纱布包裹物上爆炸残留物检测结果

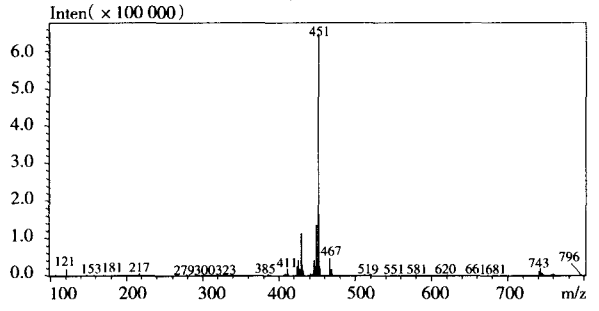


图 3 SP-80 的质谱检测结果图

3 讨 论

乳化炸药由氧化剂水溶液、乳化剂、燃料油、敏化剂等组成,氧化剂以硝酸铵为主,并可添加硝酸钠作辅助氧化剂,燃料油是柴油同石蜡的混合物。由于在自然环境中存在硝酸铵及其他碳水化合物干扰检测结果,再者乳化剂是制造乳化炸药的关键组分,一般认为采用 SP-80(失水山梨醇单油酸脂)作乳化剂,效果较为理想,在收集爆炸残留物的过程中不易受其他物质的干扰。故选用 SP-80 作为本实验的对象。由于 SP-80 分子量较大(428.61),不易挥发,气化困难,所以不选用气相色谱/质谱进行检测,故采用液相色谱/质谱进行检测。

在本研究中我们对实验条件进行了优化,在超声清洗时间上我们分别考察了 5、10、20、30 min。结果显示清洗时间超过 10 min 的样品提取达到充分。故我们在实验中选择清洗 10 min。在流动相的选择上我们分别对乙腈 - 乙酸水溶液、甲醇 - 乙酸水溶液及异丙醇 - 乙酸水溶液进行考察,结果用体积比为 1:200 乙酸水溶液:异丙醇 =10:90 溶液流动相时色谱峰达到基线分离,峰型好,峰面积最大。在柱温的选择上我们分别对 30℃、35℃、40℃进行分析, 结果提示柱温在 35℃时色谱峰分离效果最好。

根据本实验研究结果最低检测限为 1 μg/ml,说明液相色谱/质谱灵敏度高,并且该方法操作简单、自动化程度高、人为因素影响较小, 完全满足法医微量物证检测的要求,为乳化炸药爆炸残留物的检测提供了一种参考方法。

参 考 文 献

[1] 黄金铎.刑事案件现场物证分析[M].沈阳:辽宁教育出版社,1988:103-139.

[2] Tata D, Collins P, Campbell, N, et al. The identification of the emulsifier component of emulsion explosives by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Forensic Sci, 2006, 51(2): 303-307.

[3] 胡 晔.爆炸残留物的采集、提取及检验技术[J].消防技术与产品信息,2002,(4):41-44.

[4] 周学芝.中国刑事科学技术 - 理化物证检验学[M].北京:中国人民公安大学出版社.2001.145-215.

[5] 杨 峰.糖类化学利用的现状与前景[J].化工进展,1990,2:43-48.

[6] 梁梦兰.一些新型非离予表面活性剂的制备及应用[J].表面活性剂工业,2000,2:33-35.

[7] 王福海,成 溥.硬脂酸及脂肪酸衍生物生产工艺[M].中国轻工业出版社.1991.302-308.

[8] 游 娟.固相萃取/反相高效液相色谱法对血清中胰岛素的测定[J].分析测试学报,2008,8(27):898-900.

(责任编辑:关蕴良)