

# 同位素比值质谱法测定 TNT 的来源

汪聪慧 任 玲

(公安部物证鉴定中心 北京 100038)

方家骏

(菲尼根质谱公司 北京 100032)

**[摘要]** 炸药的来源鉴别在犯罪案件尤其是爆炸案件的侦查有着重要的价值。本文首次报导利用同位素比值质谱法对四个不同厂家的 TNT, 即硝铵炸药的主成份, 进行<sup>13</sup>C 和<sup>15</sup>N 的同位素比值测定。初步的结果表明, (1) 根据它们的同位素比值, 可以区分这四个厂家的 TNT; (2) 样品用量低于 1 微克; (3) 利用 EA 和 GC 二种进样方式, 获得了平行一致的数据; (4) <sup>13</sup>C 的测定精度  $\pm 0.20\%$ , <sup>15</sup>N 为  $\pm 0.40\sim 0.50\%$ 。

**关键词:** TNT 同位素比值质谱法 来源鉴别

爆炸案件提出了二个鉴定要求, 一是使用什么炸药, 二是炸药来源何处。众所周知, 爆炸后残留下来的原体炸药往往很少, 按照爆炸残留物的分布规律, 所能收集到的检材很有限, 例如常用硝铵炸药中的 TNT, 通常在微克量。另外, 现场的情况比较复杂, 大量杂质和基体的存在对痕量炸药的鉴定产生干扰。尽管如此, 通过各种先进的仪器和方法, 基本上可以实现对炸药品种的鉴定。但是, 对炸药来源的确定则是属于世界上尚未完全解决的难题之一。

国际上有关炸药来源的鉴定很少有公开报导。已有的二种分法, 一是美国采用的炸药标记法, 现被司法机关称之为一种“指纹方法”。在炸药中添加 0.1~ 0.5% 可组成 2 百万种的磁性标记物<sup>[1]</sup>。该标记物具有荧光和磷光性质, 便于夜间的快速发现和收集爆炸残留物。这一方法已被日本、法国、南斯拉夫等国采用。另一种方法是以色列采用的色谱法。由于炸药, 例如 TNT, 在合成过程中会形成各种副产物, 后者与工艺、合成路线相关, 加上使用的原料、试剂来源不同, 均会带来不同的杂质。利用这些杂质的品种和含量的差异可区分不同的厂家和来源<sup>[2]</sup>。这二种方法尚未普遍使用是与方法的局限性有关。前一种方法必须考虑添加的标记物是否对炸药的爆炸性能有影响。据称美国也只有 60% 工厂采用了标记方法。后一种方法显然涉及到有否足够的杂质量供检测。

作者使用了色谱方法(薄层色谱和气相色谱法)对国内四个厂家生产的 TNT 进行区分, 结果为薄层色谱法可以区分这四种 TNT, 但用量在 400~ 600 微克才能看到各杂质

斑点。采用电子捕获的气相色谱法,可以把样品用量降低到 4 纳克左右。四个 TNT 样品均获得二个主要杂质峰,它们属于一氨基二硝基甲苯的异构体。进一步发现,除一个厂家的 TNT 外其余三个厂家 TNT 中上述二种杂质的相对含量,在厂家之间的差异正好落在实验误差 ( $\pm 5\%$ ) 内。GC-ECD 谱上其余的一些小峰,由于很难排除现场外界物质的干扰,因而无法利用。就国内大部分爆炸案件中硝胺炸药居多的情况下,使用 GC-ECD 方法区分不同厂家生产的 TNT 炸药是困难的。

一种新的分析技术,称为同位素比值质谱法 (IRM S) 是本文主要讨论的内容。在具有足够的精度和在较小的标准偏差条件下,可以将原料、助剂、溶剂、合成工艺和路线等差异,最终反映到  $^{13}\text{C}$  和  $^{15}\text{N}$  等同位素丰度上,从而达到区分不同厂家的目的。

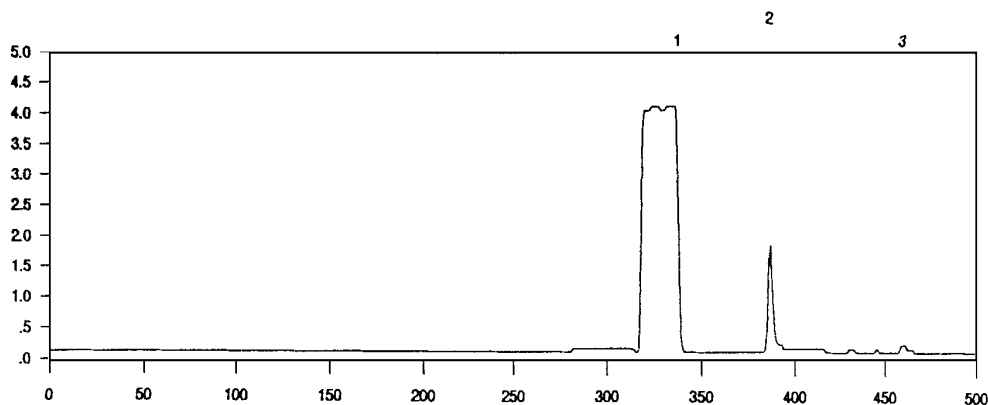


图 1 TNT 的 GC-C-IRM S 法测定的总离子流图

图 1 为 TNT 的 GC-C-IRM S 方法测定的总离子流图。图中的横座标为时间,以秒计,纵座标为信号的响应强度。图中峰 1 为参考标样  $\text{CO}_2$ , 峰 2 为 TNT, 峰 3 为主要的杂质峰。从图中可知由于 TNT 中存在着微量杂质,因此 GC-C-IRM S 的测定准确性是优于 EA-IRM S。

## 1 实验

### 1.1 样品

四个工厂生产的 TNT 纯品是由西安近代化学研究所金水铭主任赠送。在进行 GC-C-IRM S 实验时用乙醇配置成 1 微克/微升的浓度。

### 1.2 仪器

Finnigan MAT Delta plus 同位素比值质谱仪,带有 GC-C-IRM S 用的 GC/Combustion 且接口和 EA-IRM S 用的 ConFlo II 接口。质谱仪的发射电流为 1mA; 离子源真空度为  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar (He 气流下); 加速电压 3kV; 数据采集的积分时间 0.25 秒。GC-C-IRM S 的气相色谱仪为 HP6890。

1.3 GC 分析条件

使用 SE-54 石英熔融毛细管柱, 25m × 0.25mm × 0.2 μm。GC 程序为 100 停 1 分钟, 以每分钟 30 速率上升到 250 , 再停留 10 分钟。分流比为 1 : 10。GC 注射口温度 250 。注射 1 微升。

1.4 TNT 的实测精密度

|            |         |         |
|------------|---------|---------|
| EA-IRM S   | 4 μgC   | ± 0.20‰ |
|            | 5 μgN   | ± 0.40‰ |
| GC-C-IRM S | 0.4 μgC | ± 0.20‰ |
|            | 0.5 μgN | ± 0.50‰ |

2 结果与讨论

同位素比值质谱法有二种技术, 一种是针对纯净样品的, 类似于有机化合物的元素定量测定方法, 将有机物中的碳转化为二氧化碳, 氮转化为氮气, 然后进行同位素的比值测定, 故称为元素分析——同位素比值质谱法(EA-IRM S); 另一种是针对非纯净样品的, 经过气相色谱的分离, 然后再燃烧(包括氧化和还原二个步骤), 将形成的二氧化碳、氮气等进行测定, 这称为气相色谱——燃烧——同位素比值质谱法(GC-C-IRM S)。二种方法各有其特点, 前者的样品用量多, 但测量精密度高; 后者的样品用量少, 但精密度稍低于前者。

上述四个厂家生产的 TNT, 经 EA-IRM S 测定获得了相应的<sup>13</sup>C 和<sup>15</sup>N 的 δ 值, 现列于表 1 和图 2 中。从表 1 中可见, 除了 3<sup>#</sup> 样品外, <sup>13</sup>C 的 δ 值彼此差异较大。3<sup>#</sup> 与 1<sup>#</sup> 样品

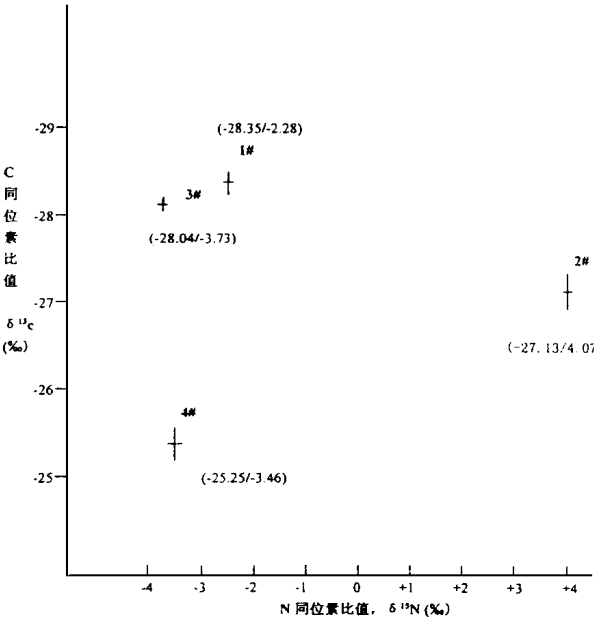


图 2 四种 TNT 的<sup>13</sup>C 和<sup>15</sup>N 的 δ 值二维图

的  $\delta$  值比较接近, 相差 0.31‰。按照测定精度  $\pm 0.20\%$  计算不能区分, 因为正好落在二者的最大误差之内。但是, 如果加上  $^{15}\text{N}$  的  $\delta$  值, 则二者是很容易区分的。因此, 一个样品同时测出  $^{13}\text{C}$  和  $^{15}\text{N}$  的同位素比值的方法, 获得的二维  $\delta$  值图具有很直观的区分结果。上述四个厂生产的 TNT 得到了完全的区分。

表 1 四种 TNT 用 EA-IRMS 法测得的  $\delta$  值

| TNT 样品         | $\delta_{\text{‰}}^{13}\text{C}$ (PDB) | $\delta_{\text{‰}}^{15}\text{N}$ ( $\text{N}_2$ ) |
|----------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 <sup>#</sup> | - 28.35                                | - 2.28                                            |
| 2 <sup>#</sup> | - 27.13                                | + 4.07                                            |
| 3 <sup>#</sup> | - 28.04                                | - 3.73                                            |
| 4 <sup>#</sup> | - 25.25                                | - 3.46                                            |

表 2 为使用 GC-C-IRMS 方法对 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品进行测试的结果与 EA-IRMS 的  $\delta$  数据相比, 三个样品的 GC-C-IRMS 的  $\delta$  值均有偏移, 这主要是来自使用的标样上有些微小差异造成的, 当然样品中的杂质也是一个因素。

这里需要提及的是样品用量。用 EA-IRMS 测定 TNT 的通常用量为上百微克, 使用 Confol II 接口和改进的软件, 可以降低至约 10 微克测  $^{13}\text{C}$  和 30 微克测  $^{15}\text{N}$  (TNT 中 C 含量为 37.0%, N 含量为 18.5%)<sup>[3]</sup>。在保持准确的  $\delta$  值和较好的精密度条件下, 用 GC-C-IRMS 法测定 TNT, 可以降低至 1 微克或更少的用量。表 2 中获得的数据是在 1 微克的注射量和 10:1 分流比的条件下获得的。作者试验了 3<sup>#</sup> 样品, 用 0.5 微克和 0.2 微克的注射量, 分别获得的  $\delta$  值为 - 28.99 和 - 29.21, 这些数据均落在 1 微克 3<sup>#</sup> 样品注射量的精度范围内, 说明 GC-C-IRMS 法适用于爆炸现场所获得的残留物中 TNT 的来源测定。实际上, 倘使用 On-Column 进样, 还可期望进一步降低样品用量。

表 2 GC-C-IRMS 法测得  $^{13}\text{C}$  的  $\delta$  值

| TNT 样品         | $\delta_{\text{‰}}^{13}\text{C}$ (PDB) |
|----------------|----------------------------------------|
| 1 <sup>#</sup> | - 28.98 $\pm$ 0.05                     |
| 2 <sup>#</sup> | - 27.97 $\pm$ 0.19                     |
| 3 <sup>#</sup> | - 29.03 $\pm$ 0.17                     |

致谢 德国菲尼根——玛特公司 Dr. H. A vak 提供了上述四个 TNT 样品的 EA-IRMS 数据, 在此深表谢意。

## 参 考 文 献

1 陈亚, 汪聪慧 < 炸药标记物 >, 公安科技信息, 1985, 4: 13~ 18 第 4 期, 13- 18 页

2 W F Ark and T H Chen Detemination of the Impurity Concentration Profile in TNT, Advance in

Analysis of Explosives, J Yinon ed Kluwer Academic Pub 1993, 165~ 172

- 3 H A vak, A H ilkert and P Pesch Forensic Studies by EA - IRM S, Isotopes Environ Health Stud, 1996, 32: 285~ 288

## Discrimination of the Source for TNT by IRM S

Wang Cong hui, Ren L ing

(Institute of Forensic Science, Beijing 100038, China)

Fang Jiajun

(Finnigan MAT Beijing Representative Office, Beijing 100032, China)

Received 1999-08-25

### Abstract

The source discrimination of explosives has important value for the investigation of crime case, especially bombing case. In this paper we report that a new method, i.e. isotopic ratio mass spectrometry, was used for the isotopic ratio determination of TNT (a main component in nitramine explosives) which came from four manufacturers.

The primary results show: (1) according to their isotopic ratios ( $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$ ), the manufacturers of origin can be distinguished each other, (2) the minimum consumable amount of sample was lower than  $1\text{ }\mu\text{g}$ , (3) there were the parallel data in EA and GC inlet modes, (4) the measurement precision fell within  $\pm 0.20\%$  for  $^{13}\text{C}$ , and  $\pm 0.40\sim 0.50\%$  for  $^{15}\text{N}$ .

Key Words: TNT, IRM S