

# 三过氧化三丙酮的稳定同位素比值特征研究

胡 灿<sup>1</sup>,解伟亚<sup>2</sup>,黄 阳<sup>2</sup>,梅宏成<sup>1</sup>,郭洪玲<sup>1</sup>,  
李亚军<sup>1</sup>,郑继利<sup>1</sup>,邓显贺<sup>1</sup>,朱 军<sup>1</sup>

(1. 公安部鉴定中心,北京 100038;2. 中国人民公安大学,北京 100038)

**摘要:**本研究采用稳定同位素质谱(IRMS)探讨了不同原料、不同工艺合成的三过氧化三丙酮(TATP)的稳定同位素比值特征,所合成 TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值分别为  $-31.62\text{\textperthousand} \sim -27.50\text{\textperthousand}$ 、 $-144.09\text{\textperthousand} \sim -107.85\text{\textperthousand}$ 、 $30.61\text{\textperthousand} \sim 38.02\text{\textperthousand}$ 。结果表明,依据稳定同位素特征可区分不同原料、工艺合成的 TATP。所合成的 TATP 碳、氢稳定同位素比值主要受丙酮影响,氧稳定同位素比值主要与过氧化氢有关,酸作为催化剂并未对 TATP 的稳定同位素比值产生显著影响。随着反应时间的增加,TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$  值呈增加趋势。本研究结果对调查 TATP 的来源有重要意义。

**关键词:**三过氧化三丙酮(TATP);稳定同位素质谱(IRMS);溯源;爆炸

**中图分类号:**O657.63      **文献标志码:**A      **文章编号:**1004-2997(2023)05-0706-08

**doi:**10.7538/zpxb.2023.0002

## Analysis of Stable Isotope Ratios of Triacetone Triperoxide

HU Can<sup>1</sup>, XIE Wei-ya<sup>2</sup>, HUANG Yang<sup>2</sup>, MEI Hong-cheng<sup>1</sup>, GUO Hong-ling<sup>1</sup>,  
LI Ya-jun<sup>1</sup>, ZHENG Ji-li<sup>1</sup>, DENG Xian-he<sup>1</sup>, ZHU Jun<sup>1</sup>

(1. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China;

2. People's Public Security University of China, Beijing 100038, China)

**Abstract:** Triacetone triperoxide (TATP) explosive is frequently used by criminals because of its high power and easy preparation. Therefore, the traceability analysis of TATP is of great significance for fighting crime and maintaining public safety. The stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS) is a high-precision tool for the measurement of stable isotope ratio, which has been widely used in food science, environmental protection, geology, forensic science, and other fields. A few of studies have been reported to apply IRMS to analyze the isotopic ratio of TATP, verifying the feasibility of using IRMS to distinguish TATP from different sources. However, to realize the precise source tracing of TATP, it is necessary to further study the influence of synthetic raw materials and processes on the stable isotope ratio of TATP. To the end, in this work IRMS was used to explore the characteristics of stable isotope ratio of TATP synthesized by different raw materials and processes. We revealed that the values of carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ), hydrogen isotope values ( $\delta^2\text{H}$ ) and oxygen isotope values ( $\delta^{18}\text{O}$ ) of TATP ranged from  $-31.62\text{\textperthousand}$  to  $-27.50\text{\textperthousand}$  ( $SD < 0.06\text{\textperthousand}$ ), from  $-144.09\text{\textperthousand}$  to

-107.85‰ (SD<2.78‰) and from 30.61‰ to 38.02‰ (SD<0.5‰), respectively. The variation in carbon and hydrogen isotope values mostly determined by the isotopic composition of the precursor acetone, which was the donor of the carbon atoms and the main donor of hydrogen atoms in TATP. The variation in oxygen isotope values mostly depended on the isotopic composition of the precursor hydrogen peroxide, which was the donor of oxygen atoms in TATP. Significantly, the reaction pathway of TATP synthesized from acetone and hydrogen peroxide was postulated based on the results of IRMS. Moreover, a linear relationship was found for the carbon isotope values of the precursor acetone and TATP. This can be used in forensic investigations to link TATP samples to their corresponding acetone precursors. The linear relationship of the hydrogen isotope values of the precursor acetone and TATP was poor because of the possible hydrogen exchange during the synthesis. Benzoic acid serving as a catalyst has no significant impact on the stable isotope ratios of TATP. However the reaction time has a great influence on the isotopic composition of TATP. With the increasing of reaction time, the reaction yields increased and the carbon isotope values of TATP also increased because of the kinetic isotope effect. These finding are of great significance for investigating the source of TATP at the crime scene.

**Key words:** triacetone triperoxide (TATP); isotope ratio mass spectrometry (IRMS); traceability; explosion

三过氧化三丙酮(TATP)是一种敏感度极高的烈性炸药,其爆炸威力大,合成原料(丙酮、双氧水)易得,制备方法简单,且本身不含氮,普通公共安检设备难以检测,常被不法分子利用<sup>[1]</sup>。因此,TATP的检测对打击犯罪、维护公共安全具有重要意义。

在爆炸案件侦查过程中,成分分析和来源推断是检测TATP的重要内容。目前,已建立的TATP成分分析方法包括气相色谱-质谱法<sup>[2]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[3]</sup>、离子迁移质谱法<sup>[4]</sup>、拉曼光谱法<sup>[5]</sup>等,基本能够实现TATP的成分分析,但对其来源推断研究则较少,亟待建立溯源分析方法。

因同位素分馏效应,对于不同来源的原料或不同工艺生产的炸药,其稳定同位素比值存在差异<sup>[6]</sup>。因此,稳定同位素比值可作为炸药溯源的依据。稳定同位素质谱(stable isotope ratio mass spectrometers, IRMS)是一种高精度的测量技术,可以测定C、H、O、N和S等稳定同位素比值,已广泛应用于地质<sup>[7]</sup>、食品<sup>[8-9]</sup>、环保<sup>[10]</sup>、法庭科学<sup>[11]</sup>等领域的溯源研究。该技术也被用于分析三硝基甲苯<sup>[12]</sup>、硝酸铵<sup>[13]</sup>、黑火药<sup>[14]</sup>等炸药,但在TATP的分析方面研究

较少。Benson等<sup>[15]</sup>采用IRMS对TATP进行分析,从碳、氢、氧稳定同位素比值( $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ )3个维度实现了不同TATP的区分。Bezemert等<sup>[16]</sup>探究了将气相色谱-稳定同位素质谱(GC-IRMS)应用于TATP分析的潜力。这些研究证明了IRMS在区分不同TATP方面的可行性,但要实现TATP的准确溯源,还需进一步研究合成原料、合成工艺对TATP稳定同位素的影响。

基于此,本工作拟以不同来源的丙酮和双氧水为原料,采取不同方法合成TATP,并对其进行稳定同位素质谱分析,探究合成原料、合成工艺对TATP稳定同位素比值的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

元素分析-稳定同位素比值质谱仪(EA-IRMS):美国Thermo Fisher公司产品,配备Flash EA 2000型元素分析仪,ConFlo IV连续流接口,以及253 Plus稳定同位素比值质谱仪;XPR2电子天平(百万分之一):瑞士Mettler Toledo公司产品。

标准品IAEA-CH-7(聚乙烯, $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}=-100.3\%$ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=-32.151\%$ ),IAEA-602

(苯甲酸,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -28.85\%$ ): 国际原子能机构产品; 标准品 USGS 32 ( $\text{KNO}_3$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 25.7\%$ )、USGS 34 ( $\text{KNO}_3$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = -27.9\%$ )、USGS 35 ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 57.5\%$ )、USGS 62 (咖啡因,  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -156.1\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -14.79\%$ )、USGS 77 (聚乙烯粉末,  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -75.9\%$ ): 美国地质调查局产品。

丙酮 A1: 色谱纯, 美国 Fisher 公司产品; 丙酮 A2(批号 20170707)、丙酮 A5(批号 20220831)、丙酮 A3(批号 20150704, 分析纯)、30%( $w/w$ )双氧水 HP3、98%浓硫酸、盐酸: 国药集团化学试剂有限公司产品; 丙酮 A4(批号 20091120, 分析纯): 北京化工厂产品; 30%( $w/w$ )双氧水 HP1: 美国 Honeywell 公司产品; 30%( $w/w$ )双氧水 HP2: 美国 Merck 公司产品。

## 1.2 TATP 合成

TATP 对摩擦和冲击高度敏感, 其储存、合成的危险性极大。本合成工作由经过培训的技术人员在专业实验室内以及安全保护条件下进行<sup>[17]</sup>。

## 1.3 实验条件

元素分析仪载气流速 100 mL/min, 进样盘的吹扫气流速 200 mL/min。

碳稳定同位素比值测定: 称取 80~100  $\mu\text{g}$  TATP 样品包于锡杯(3.3 mm×5 mm)中, 以 IAEA-CH-7、IAEA-602、USGS 62 为标样测定碳的稳定同位素比值, 每个样品重复分析 3 次。高温裂解炉温度 900 °C, 色谱柱温度 65 °C。

氢、氧稳定同位素比值的测定: 称取 180~200  $\mu\text{g}$  TATP 样品包于银杯(3.3 mm×5 mm)中, 以 IAEA-CH-7、USGS 62 为标样测定氢的稳定同位素比值, 以 USGS 32、USGS 34、USGS 35

为标样测定氧的稳定同位素比值, 每个样品重复分析 3 次。He 吹扫流速 200 mL/min, 高温裂解炉温度 1 350 °C, 色谱柱温度 65 °C。

## 1.4 稳定同位素比值计算与分析

采用标准曲线法计算样品的稳定同位素比值。以标准品的稳定同位素测定值与真实值进行线性拟合, 得出线性方程。通过该线性方程, 以 TATP 样品  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的测定值计算得到其相应的真实值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TATP 稳定同位素比值测定

采用 EA-IRMS 分析 TATP 的 C、H、O 稳定同位素比值, 典型的 IRMS 谱图示于图 1。由图 1a 可见参考气体  $\text{CO}_2$ 、样品中 C 转化的  $\text{CO}_2$  质谱峰; 由图 1b 可见参考气体  $\text{H}_2$ 、样品中 H 转化的  $\text{H}_2$  质谱峰、样品中 O 转化的 CO 和参考气体 CO 质谱峰。样品的性质会影响分析结果的重现性, 通常来说,  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的标准偏差(SD)应分别小于 0.3‰、3‰、0.5‰<sup>[18]</sup>。本实验中, TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的 SD 分别小于 0.06‰、2.78‰、0.28‰, 表明所建立的条件适用于检测 TATP 样品, 可满足分析要求。

样品的稳定同位素比值采用标准曲线法计算得到, 即先测定标准品的稳定同位素值, 再与真实值进行线性拟合, 得出线性方程。标准品及其稳定同位素真实值由国际原子能委员会(IAEA)和美国地质调查局提供。本实验测量的标准物质及标准曲线列于表 1, 可见, SD 值均较小, 线性相关系数( $R^2$ ) $\geq 0.999$ , 表明该条件适合标准品的测量。

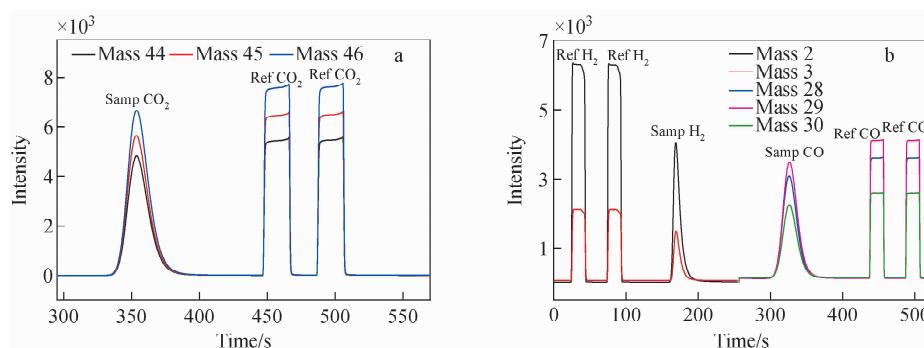


图 1 TATP 的 IRMS 谱图

Fig. 1 IRMS spectra of TATP

表 1 标准物质及标准曲线  
Table 1 Reference materials and standard curves

稳定同位素 Stable isotope	标准物质 Reference material	测量值 Measured value (mean±SD)/‰	真值 True value/‰	拟合曲线 Fit curve	线性相关系数 Linear correlation (R <sup>2</sup> )
$\delta^{13}\text{C}$	IAEA-CH-7	$-36.74 \pm 0.007$	-32.151	$y = 1.0109x + 4.9956$	1
	IAEA-602	$-33.45 \pm 0.009$	-28.85		
	USGS 62	$-19.57 \pm 0.012$	-14.79		
$\delta^{18}\text{O}$	USGS 32	$9.65 \pm 0.08$	25.7	$y = 1.0688x + 15.865$	0.9999
	USGS 34	$-41.11 \pm 0.18$	-27.9		
	USGS 35	$38.67 \pm 0.23$	57.5		
$\delta^2\text{H}$	USGS 77	$-34.021 \pm 0.90$	-75.9	$y = 1.0355x - 40.272$	0.9998
	IAEA-CH-7	$-58.54 \pm 0.66$	-100.3		
	USGS 62	$-111.68 \pm 0.81$	-156.1		

将 TATP 样品稳定同位素测量值代入线性方程,计算得到真实值。9 种不同 TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值示于图 2,  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值的分布范围分别为  $-31.62\text{‰} \sim -27.50\text{‰}$ 、 $-144.09\text{‰} \sim -107.85\text{‰}$ 、 $30.61\text{‰} \sim 38.02\text{‰}$ , 可见差异显著,这表明依据稳定同位素比值可以区分不同 TATP。将本研究结果与文献报道中来自澳大利亚<sup>[15]</sup>、荷兰<sup>[16]</sup>的 TATP 稳定同位素比值进行对比,结果列于表 2。可以看出,不同来源的 TATP 稳定同位素比值差异显著,表明依据  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值区分不同地区的 TATP 具有可行性。

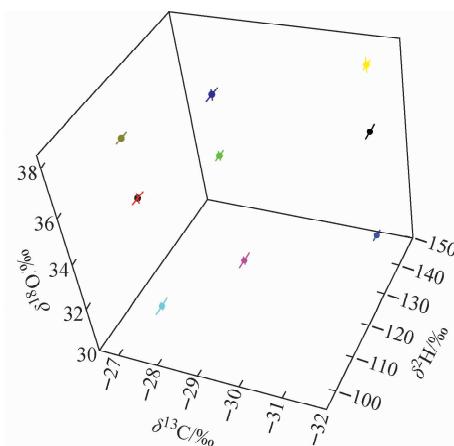
图 2 不同 TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^2\text{H}$  值Fig. 2  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values of different TATP

表 2 文献报道的 TATP 稳定同位素值

Table 2 Reported stable isotope ratios of TATP in literature

样品来源 Origin	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^2\text{H}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	参考文献 Reference
澳大利亚	$-7.6 \sim -15.3$	$-105.8 \sim -125.6$	$20.2 \sim 32.5$	[15]
荷兰	$-32.19 \sim -26.53$	$-209.49 \sim -143.54$	$16.24 \sim 25.84$	[16]
本研究	$-31.62 \sim -27.50$	$-144.09 \sim -107.85$	$30.61 \sim 38.02$	—

## 2.2 合成原料对 TATP 稳定同位素的影响

本文以 3 份不同厂家的丙酮和 3 份不同厂家的双氧水为原料,在浓硫酸的催化下反应 6 h,合成 9 份 TATP 样品。以不同原料合成的 TATP 稳定同位素比值列于表 3。9 份 TATP 的产率较接近,约为 20%。其中,

TATP1、TATP4、TATP7 的  $\delta^{13}\text{C}$  值较接近,为  $-31.48\text{‰} \sim -31.40\text{‰}$ ,均由丙酮 1 合成。TATP2、TATP5、TATP8 的  $\delta^{13}\text{C}$  值较接近,为  $-27.58\text{‰} \sim -27.50\text{‰}$ ,均由丙酮 2 合成。TATP3、TATP6、TATP9 的  $\delta^{13}\text{C}$  值较接近,为  $-28.65\text{‰} \sim -28.59\text{‰}$ ,均由丙酮 3 合成。以

表 3 不同原料合成的 TATP 稳定同位素比值  
Table 3 Stable isotope ratios of TATP synthesized by different raw materials

TATP	前体 Raw material		产率 Yield/%	产物 Product		
	丙酮 Acetone	双氧水 Hydrogen peroxide		$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^2\text{H}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
TATP1	A1	HP1	20.1	-31.40±0.04	-144.09±2.71	35.31±0.13
TATP2	A2	HP1	20.4	-27.50±0.05	-109.36±2.33	35.39±0.21
TATP3	A3	HP1	20.2	-28.59±0.06	-126.82±1.92	35.46±0.19
TATP4	A1	HP2	21.1	-31.40±0.04	-142.41±2.01	30.88±0.14
TATP5	A2	HP2	21.5	-27.51±0.03	-107.85±2.78	30.69±0.16
TATP6	A3	HP2	20.9	-28.65±0.02	-127.65±2.71	30.61±0.19
TATP7	A1	HP3	19.5	-31.48±0.06	-143.47±2.03	38.02±0.28
TATP8	A2	HP3	20.8	-27.58±0.05	-108.15±2.09	37.98±0.10
TATP9	A3	HP3	18.9	-28.61±0.06	-128.06±2.63	37.77±0.22

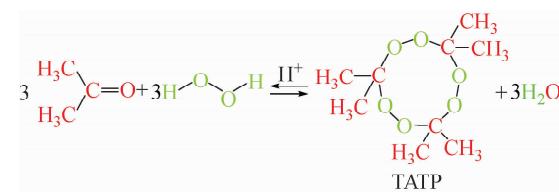
上结果表明, TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$  值主要受丙酮影响, 其碳元素主要源自合成原料丙酮。

对于氢的稳定同位素比值, TATP1、TATP4、TATP7 的  $\delta^2\text{H}$  值较接近, 为 -144.09‰ ~ -142.41‰, 均由丙酮 1 合成。TATP2、TATP5、TATP8 的  $\delta^2\text{H}$  值较接近, 为 -109.36‰ ~ -107.85‰, 均由丙酮 2 合成。TATP3、TATP6、TATP9 的  $\delta^2\text{H}$  值较接近, 为 -128.06‰ ~ -126.82‰, 均由丙酮 3 合成。以上结果表明, TATP 的  $\delta^2\text{H}$  值主要受丙酮影响, 其氢元素主要源自合成原料丙酮。

对于氧的稳定同位素比值, TATP1、TATP2、TATP3 的  $\delta^{18}\text{O}$  值较接近, 为 35.31‰ ~ 35.46‰, 均由双氧水 HP1 合成。TATP4、TATP5、TATP6 的  $\delta^{18}\text{O}$  值较接近, 为 30.61‰ ~ 30.88‰, 均由双氧水 HP2 合成。TATP7、TATP8、TATP9 的  $\delta^{18}\text{O}$  值较接近, 为 37.77‰ ~ 38.02‰, 这 3 个 TATP 均由双氧水 HP3 合成。以上结果表明, TATP 的  $\delta^{18}\text{O}$  值主要受双氧水影响, 其氧元素主要源自合成原料  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

由此推断丙酮和双氧水反应合成 TATP 的机理示于图 3。TATP 的碳和氢元素源自合成原料丙酮, 氧元素源自合成原料  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。对于碳元素, 丙酮是 TATP 的唯一碳源, 因此 TATP 的碳只能源自丙酮。对于氢元素, Oxley

等<sup>[19]</sup>以氘代丙酮为原料合成 TATP, 证实了 TATP 的氢源自丙酮。本实验的稳定同位素分析结果与文献<sup>[19-20]</sup>报道一致。



注:红色表明源自丙酮;绿色表明源自过氧化氢

图 3 TATP 合成机理图

Fig. 3 Synthesis mechanism of TATP

本研究初步建立了 TATP 与合成原料的稳定同位素相关性方程, 示于图 4。5 个不同品牌/批次的丙酮, 在相同的双氧水和反应条件下, 所合成的 5 份 TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值与丙酮均呈现一定的线性相关性,  $R^2$  分别为 0.988 6、0.966 8。相较于  $\delta^{13}\text{C}$  值,  $\delta^2\text{H}$  值的线性相关性较差, 这可能与氢易发生氢交换有关, 双氧水、酸均可提供交换氢。TATP 的  $\delta^{18}\text{O}$  值与丙酮未呈现明显的线性相关性。由于在 EA-IRMS 模式下测得的是混合物总  $\delta^2\text{H}$ 、总  $\delta^{18}\text{O}$ , 无法获得  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值, 因此, 本研究未探讨双氧水的  $\delta^{18}\text{O}$  值与 TATP 的关系。

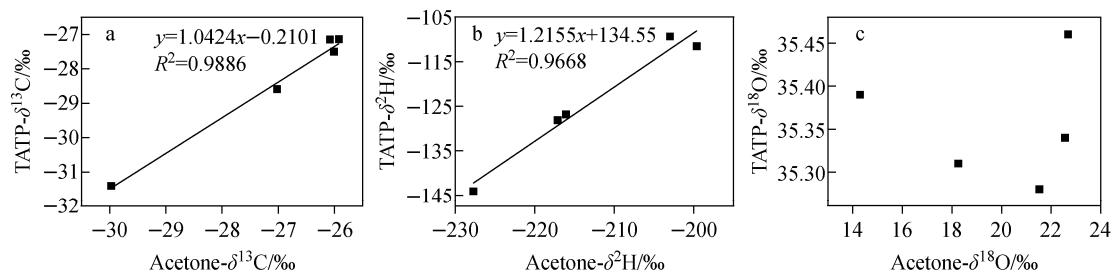


图 4 TATP 与丙酮的稳定同位素比值相关性

Fig. 4 Correlation of stable isotope ratios between TATP and acetone

### 2.3 酸对 TATP 稳定同位素的影响

在 TATP 合成过程中,酸起到催化作用。根据 TATP 的合成机理,氢全部来自丙酮。为考察酸对 TATP 稳定同位素比值的影响,本研究比较了丙酮 A1 和双氧水 HP1 分别在硫酸和盐酸催化下反应 6 h 所合成的 TATP 稳定同位素比值,结果列于表 4。在 2 种酸的作用下,所合成的 TATP  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值均无明显差异。

### 2.4 反应时间对 TATP 稳定同位素的影响

以丙酮 A1 和双氧水 HP1 为原料,在硫酸

催化下,考察了合成反应时间对 TATP 稳定同位素比值的影响,结果列于表 5。随着反应时间的增加,TATP 产率增加, $\delta^{13}\text{C}$  值增大。这可能是由于动力学同位素效应<sup>[21]</sup>,元素质量越小,振动频率越快,从而产生更小的键能和能量势垒,导致轻量同位素的反应活性较高。随着反应时间增加,更多的轻量同位素进入产物中,导致 $\delta^{13}\text{C}$  值增加。相比 $\delta^{13}\text{C}$  值, $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  值随反应时间的变化没有明显规律,可能是由于双氧水中存在大量水,发生了复杂的氢、氧元素交换。

表 4 不同酸作用下合成的 TATP 稳定同位素比值

Table 4 Stable isotopic ratios of TATP synthesized by different acids

TATP	前体 Raw material				产率 Yield/%	产物 Product		
	丙酮 Acetone	双氧水 Hydrogen peroxide	酸 Acid	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		$\delta^2\text{H}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	
TATP1	A1	HP1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	20.1	$-31.40 \pm 0.04$	$-144.09 \pm 2.71$	$35.31 \pm 0.13$	
TATP10	A1	HP1	HCl	18.7	$-31.19 \pm 0.05$	$-145.22 \pm 2.04$	$35.26 \pm 0.15$	

表 5 不同反应时间下合成的 TATP 稳定同位素比值

Table 5 Stable isotopic ratios of TATP synthesized by different reaction time

TATP	前体 Raw material			反应时间 Reaction time/h	产率 Yield/%	产物 Product		
	丙酮 Acetone	双氧水 Hydrogen peroxide	反应时间 Reaction time/h			$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^2\text{H}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
TATP1 <sup>a</sup>	A1	HP1	2	12.5	$-31.62 \pm 0.05$	$-142.20 \pm 2.14$	$35.47 \pm 0.19$	
TATP1	A1	HP1	6	20.1	$-31.40 \pm 0.04$	$-144.09 \pm 2.71$	$35.31 \pm 0.13$	
TATP1 <sup>b</sup>	A1	HP1	12	26.3	$-31.29 \pm 0.05$	$-147.79 \pm 2.24$	$35.55 \pm 0.17$	
TATP1 <sup>c</sup>	A1	HP1	24	39.2	$-31.07 \pm 0.03$	$-145.73 \pm 2.66$	$35.96 \pm 0.14$	

注:a、b、c 用于区分不同反应时间合成的 TATP

### 3 结论

本研究通过 IRMS 分析 TATP 的碳、氢、氧稳定同位素，实现了不同 TATP 的准确区分，并探索了合成原料、催化剂种类、反应时间等对 TATP 稳定同位素比值的影响。结果表明，TATP 的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$  值与合成原料丙酮相关， $\delta^{18}\text{O}$  值与合成原料双氧水有关，酸在反应中起到催化作用，并未对 TATP 的稳定同位素比值产生显著影响。此外，反应时间对 TATP 的稳定同位素比值产生了较大影响，即使原料相同，在不同反应时间下合成的 TATP 稳定同位素比值存在区别。本研究对于调查犯罪现场 TATP 的来源，以及同类案件的串并有着重要意义。

### 参考文献：

- [1] YEAGER K. Improvised explosives characteristics. In: Beveridge A, editor. Forensic investigation of explosions[M]. 2nd edn. Boca Raton: CRC Press Taylor&Francis Group, 2012: 493-538.
- [2] ARMITT D, ZIMMERMAN P, ELLIS-STEIN-BORNER S. Gas chromatography/mass spectrometry analysis of triacetone triperoxide (TATP) degradation products[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22: 950-958.
- [3] DUNN L, OBAIDLY H S A A, KHALIL S E. Development and validation of fast liquid chromatography high-resolution mass spectrometric (LC-APCI-QToFMS) methods for the analysis of hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) and triacetone triperoxide (TATP)[J]. Forensic Chem, 2018, 10: 5-14.
- [4] JIANG D, PENG L, WEN M, ZHOU Q, CHEN C, WANG X, CHEN W, LI H. Dopant-assisted positive photoionization ion mobility spectrometry coupled with time-resolved thermal desorption for on-site detection of TATP and HMTD in complex matrices[J]. Anal Chem, 2016, 88(8): 4 391-4 399.
- [5] BOTTI S, CANTARINI L, PALUCCI A. Surface-enhanced Raman spectroscopy for trace-level detection of explosives[J]. J Raman Spectrosc, 2010, 41(8): 866-869.
- [6] BERGLUND M, WIESER M E. Isotopic com-
- positions of the elements 2009[J]. Pure Appl Chem, 2011, 83(2): 397-410.
- [7] 韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 张建锋, 李军杰, 张佳, 石晓. 方解石-白云石混合物碳、氧同位素组成的 Gasbench-IRMS 选择性酸提取法研究[J]. 质谱学报, 2022, 43(2): 210-219.  
HAN Juan, LIU Hanbin, JIN Guishan, ZHANG Jianfeng, LI Junjie, ZHANG Jia, SHI Xiao. Carbon and oxygen isotope analysis of calcite and dolomite mixtures using selective acid extraction by Gasbench-IRMS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2022, 43(2): 210-219(in Chinese).
- [8] QIE M J, LI T W, LIU C C, ZHAO Y. Direct analysis in real time high-resolution mass spectrometry for authenticity assessment of lamb[J]. Food Chemistry, 2022, 390: 133 143.
- [9] 马玉华, 唐方东, 刘佳煜, 忻智炜, 曾友石, 杜林, 刘卫. 稳定同位素比技术用于橄榄油的掺假鉴定[J]. 质谱学报, 2021, 42(2): 189-196.  
MA Yuhua, TANG Fangdong, LIU Jiayu, XIN Zhiwei, ZENG Youshi, DU Lin, LIU Wei. Olive oil adulteration identification using stable isotope ratio technique[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(2): 189-196(in Chinese).
- [10] BERENS M J, HOFSTETTER T B, BOLOTIN J, ARNOLD W A. Assessment of 2, 4-dinitroanisole transformation using compound-specific isotope analysis after in situ chemical reduction of iron oxides[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(9): 5 520-5 531.
- [11] 胡灿, 梅宏成, 郭洪玲, 孙振文, 刘占芳, 朱军. 常见炸药的稳定同位素比值分析方法研究进展[J]. 色谱, 2021, 39(4): 376-383.  
HU Can, MEI Hongcheng, GUO Hongling, SUN Zhenwen, LIU Zhanfang, ZHU Jun. Recent advances in stable isotope ratio analysis of common explosives[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(4): 376-383(in Chinese).
- [12] MICHAEL B, JAKOV B, THOMAS B H. Compound-specific nitrogen and carbon isotope analysis of nitroaromatic compounds in aqueous samples using solid-phase microextraction coupled to GC/IRMS[J]. Anal Chem, 2007, 79: 2 386-2 393.
- [13] HU C, MEI H C, GUO H L, YU Z Y, ZHU J.

- Purification of ammonium nitrate via recrystallization for isotopic profiling using isotope ratio mass spectrometry[J]. Forensic Sci Int, 2021, 328: 111 009.
- [14] HUANG Y, ZHU J, HU C, MEI H C, YU Z Y, QIN H. Desulfurization of black powder for isotopic profiling using isotope ratio mass spectrometry[J]. Forensic Sci Int, 2022, 337: 111 379.
- [15] BENSON S J, LENNARD C J, MAYNARD P, HILL D M, ANDREW A S, ROUX C. Forensic analysis of explosives using isotope ratio mass spectrometry (IRMS)-preliminary study on TATP and PETN[J]. Sci Justice, 2009, 49: 81-86.
- [16] BEZEMER K D B, KOEBERG M, ANTOINE E D M, HEIJDEN V D, DRIEL C A V, BLAGA C, BRUINSMA J, ASTEN A C V. The potential of isotope ratio mass spectrometry (IRMS) and gas chromatography-IRMS analysis of triacetone triperoxide in forensic explosives investigations[J]. J Forensic Sci, 2016, 61(5): 1 198-1 207.
- [17] FAINA D, RONNIE K, JOSEPH A, YEHUDA Z, ROLAND B, HAREL I, AARON A, EHUD K. Decomposition of triacetone triperoxide is an entropic explosion[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 1 146-1 159.
- [18] CARTER J F, BARWICK V J. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry[M]. UK: the FIRMS Network, 2011: 1-35.
- [19] OXLEY J C, SMITH J L, STEINKAMP L, ZHANG G. Factors influencing triacetone triperoxide (TATP) and diacetone diperoxide (DADP) formation: part 2[J]. Propellants, Explos, Pyrotech, 2013, 35: 1-11.
- [20] MATYAS R, PACHMAN J. Primary explosives [M]. Berlin: SpringerVerlag, 2013: 255-288.
- [21] BENSON S, LENNARD C, MAYNARD P, ROUX C. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry-a review[J]. Forensic Sci Int, 2006, 157: 1-22.

(收稿日期:2023-01-03;修回日期:2023-04-18)