

GCMS 法测定乳化炸药中的乳化剂

GCMS-113

摘要：乳化剂是制造乳化炸药的关键组分，常用乳化剂为 Span-80（失水山梨醇单油酸酯），乳化剂含量通常约占乳化炸药总质量的 0.5%–2.5%。如果能在复杂的爆炸残留物中检测到微量乳化剂 Span-80，可直接鉴定爆炸所用炸药为乳化炸药。本文将乳化剂 Span-80 进行酯交换、硅烷化衍生后，采用 GCMS-SIM 法对衍生产物进行测定。该方法检出限低，重复性好，适用性强，可为乳化炸药的鉴定提供科学依据。

关键词：气相色谱 – 质谱联用仪 乳化炸药 乳化剂 Span-80

乳化炸药是目前民爆行业中使用最广泛的一种不含 TNT 的硝酸炸药。近年来经常出现使用乳化炸药进行爆炸犯罪的案件。乳化炸药由氧化剂水溶液、乳化剂、燃料油、敏化剂等组成。乳化剂是制造乳化炸药的关键组分，一般认为用 Span-80（失水山梨醇单油酸酯）作乳化剂，效果较为理想，乳化剂含量通常约占炸药总质量的 0.5%–2.5%。

乳化剂 Span-80（失水山梨醇单油酸酯，Sorbitan monooleate）是一种非离子型表面活性剂，琥珀色至棕色油状液体，沸点 579.3℃，工业乳化剂 Span-80 是以山梨醇、油酸为原料，在氢氧化钠的催化作用下，经酯化反应获得的产物。其产物虽然主要是单酯，但也含有双酯、三酯、倍半油酸酯及失水山梨醇的内醚化产物等复杂产物，在乳化炸药中起乳化作用的是失水山梨醇单油酸酯，其结构如图 1 所示。

乳化剂为乳化炸药的成分，如果能在复杂的爆炸残留物中检测到微量的乳化剂 Span-80，可直接鉴定爆炸所用炸药为乳化炸药，更好地为案件侦破提供线索和证据。

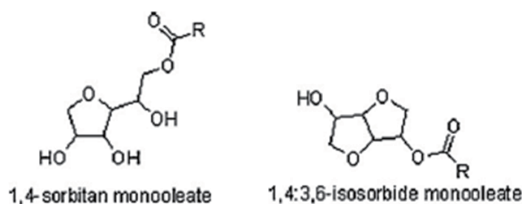


图 1 失水山梨醇单油酸酯的结构

(R -C₁₆H₃₁, -C₁₇H₃₃, -C₁₇H₃₅)

本文将乳化剂 Span-80 进行酯交换、硅烷化衍生后，采用 GCMS-SIM 法对衍生产物进行分析。该方法检出限低，重复性好，适用性强，可为乳化炸药的鉴定提供科学依据。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 – 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：DB-5 ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：260℃

柱温程序：60℃ (2 min)_10℃ /min_290℃ (10 min)

恒线速度方式：36.3 cm/sec

进样方式：不分流进样，高压进样 (250 Kpa)

离子化方式：EI

离子源温度：200℃

接口温度：290℃

溶剂延迟时间：4 min

采集方式：Scan，扫描范围 45–700

SIM，碎片见表 1

1.3 样品前处理

1.3.1 酯交换

取 1 mL 10 μg/mL 的工业级乳化剂 Span-80 的标准溶液，加入 0.1 mol/L KOH/CH₃OH 溶液 0.1 mL，混匀，水浴超声 10 min 后，用 N₂ 吹干。

1.3.2 硅烷化衍生

将上述残留液中加入 0.1 mL 的吡啶，0.2 mL 的 BSTFA+TMS(99:1)，充分震荡，密封后放在 60℃ 的水浴中衍生 40 min。多余的溶剂和衍生化试剂用氮气吹干，用 1 mL 正己烷溶解定容，待 GC/MS 分析。

结果与讨论

2.1 乳化剂 Span-80 酯交换、硅烷化衍生产物

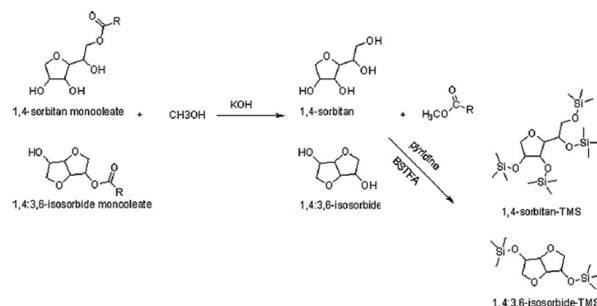


图 2 乳化剂 Span-80 的酯交换、硅烷化衍生反应

工业级乳化剂 Span-80 酯交换、硅烷化两步衍生反应方程式如图 2 所示，乳化剂 Span-80 在 KOH/CH₃OH 溶液作用下生成脂肪酸甲酯和山梨醇，产物山梨醇与 BSTFA 进一步衍生生成山梨醇硅烷酯。衍生产物脂肪酸甲酯和山梨醇硅烷酯的总离子流色谱图见图 3，各衍生产物的特征离子见表 1。

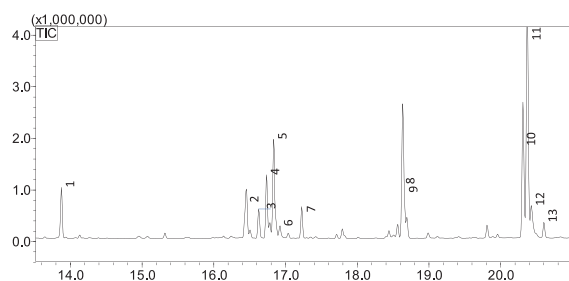


图 3 Span-80 标准溶液 (10 µg/mL) 衍生产物的 TIC 图

表 1 特征离子

峰号	化合物名称	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	1, 4, 3, 6 失水山梨醇-TMS	117	73、275、290
2	1, 4-失水山梨醇 -TMS 或 1, 5-失水山梨醇 -TMS 及其同 分异构体	217	73、259、362
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9	棕榈酸甲酯	74	87、143、270
10	亚油酸甲酯	67	81、262、294
11	油酸甲酯及 同分异构体	55	69、264、296
12			
13	脂肪酸甲酯	74	87、255、298

2.2 标准曲线

取工业级 Span-80 标准品溶液，配制浓度为 1、5、10、50、100 µg/mL 的标准系列溶液，进行酯交换、硅烷化衍生后，用 GCMS-SIM 方式进行分析。以山梨醇衍生产物 (1,4,3,6 失水山梨醇-TMS、1,4-失水山梨醇-TMS、1,5-失水山梨醇-TMS 和山梨醇-TMS) 做标准曲线如图 4 所示，相关系数 R=0.9996；以另一衍生产物脂肪酸甲酯 (棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸

甲酯和脂肪酸甲酯) 做标准曲线如图 5 所示，相关系数 R=0.9993。通过实验得工业级乳化剂 Span-80 最低检出限为 0.01 µg/mL。

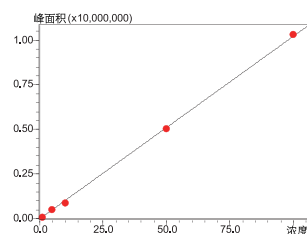


图 4 Span-80 酯交换、硅烷化衍生产物山梨醇-TMS 的标准曲线图

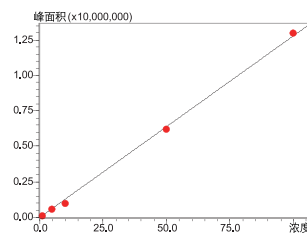


图 5 Span-80 酯交换、硅烷化衍生产物脂肪酸甲酯的标准曲线图

2.3 重现性实验

取 1 µg/mL 工业级乳化剂 Span-80 标准溶液，经酯交换、硅烷化衍生后，重复进样 5 针，山梨醇-TMS 和脂肪酸甲酯的峰面积结果见表 2，结果表明重现性良好。

表 2 Span-80 酯交换、硅烷化衍生产物重现性结果

峰面积 名称	1	2	3	4	5	RSD%
山梨醇-TMS	66246	66524	66314	66181	66432	0.21
脂肪酸甲酯	83046	82735	83208	83379	82966	0.29

2.4 回收率实验

取空白土壤，加入 10 µg/mL 工业级 Span-80 标样，平行处理 3 份，回收率如表 3 所示，回收率在 90%~96% 之间。

表 3 加标回收率及重现性 (n=3)

加标量 (µg/mL)	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
	1	2	3		
10	90.90	95.78	93.26	93.31	2.61

结论

利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪对乳化炸药中乳化剂 Span-80 衍生产物进行分析，该方法检出限低，重复性好，适用性强，为乳化炸药的法庭鉴定提供科学依据。