

导爆管的示踪剂溯源方法研究^{*}

段红珍^{①②} 钱 华^{①③} 万 方^① 潘 峰^{①③} 杨祖一^④ 刘大斌^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②中北大学理学院化学系(山西太原,030051)

③国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

④中国爆破器材行业协会(北京,100089)

[摘 要] 为了使导爆管具有良好的可溯源特性,研究了示踪剂在导爆管中的添加方法以及检测方法,通过改变示踪剂的组分及其添加量,得到含有不同种类示踪剂的导爆管,利用电感耦合等离子发射光谱对爆前和爆后样品中的示踪剂配比及含量进行研究,探讨了导爆管的装药均匀性、导爆管取样长度、导爆管取样位置对爆后测试结果的影响。结果表明,导爆管的装药均匀性及取样位置对示踪效果影响较小,长度为 10cm 的导爆管取样量可以保证检测结果的有效性,半定量设计配比法可以有效地解决导爆管的溯源问题。

[关键词] 塑料导爆管 示踪剂 溯源特性 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)

[分类号] TJ45+7

引言

爆破器材和炸药溯源问题,是当前刑事技术方面的一个重要课题^[1],在不同厂家生产的导爆管导爆药上加载不同的示踪信息,使导爆管在传爆后仍可通过对残留物的分析测试,实现对其生产厂家的准确溯源,这是涉爆案件侦破的主要手段。目前所采用的信息加载方法有两个:其一是在导爆管外壁上采用塑料喷码的办法加注生产厂家的信息^[2-3];其二是在导爆药中添加示踪剂^[4]。前者是在导爆管传爆后目视识读其管壁的信息,但由于其在塑料导爆管流通和使用过程中很易被磨损擦除,或被犯罪分子人为刮除,故可能会造成溯源失败;后者是在导爆管导爆药中添加示踪元素,导爆管传爆后所添加的示踪元素仍保留在导爆管残留物中,通过化学测试手段便可以实现准确溯源。本文研究的内容就是关于示踪元素的选择和导爆管爆后溯源的测试方法。

通过在导爆药中添加惰性示踪剂,制得具有示踪功能的可溯源导爆管,是一种有效的解决方案。本文主要研究了示踪剂的添加及检测方法,确定了合适的示踪剂种类、示踪剂添加量以及分析检测方法。通过对导爆管炸后残留物进行检测,可实现对导爆管准确、快速的溯源。

1 试样准备及测试方法

1.1 示踪剂的选择原则

所选择的示踪剂,在导爆管使用前,能够保持优良的安定性、与导爆药的相容性以及导爆管内壁的粘附性;在导爆管使用中,示踪剂不对导爆管的传爆和点火性能产生影响,同时又不被导爆药形成的爆轰波所毁灭;在导爆管使用后,留在管内的示踪剂的残留物质能够被特定的检测方法所鉴别,以满足导爆管溯源的需要^[4]。

1.2 导爆管试样的制备

试验样品:导爆管试样的外径为 (3.0 ± 0.1) mm,内径为 (1.5 ± 0.1) mm;管壁材料为上海石化生产的 N210 型低密度聚乙烯;导爆药基础配比为超细黑索今:铝粉=75:25。

1.3 试验方法

选择惰性金属氧化物或金属盐类化合物作为示踪剂,其中本文所用的示踪剂以 A、B、C 等代码代替,以金属元素的检测为识别方法。

检测仪器:SPS8000 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)。

导爆管的制备:将黑索今与超细铝粉以 75:25 的比例均匀混合,作为导爆药的母体,再外加一定比例的示踪剂,均匀混合,然后进行导爆管的拉制(装药量 14 mg/m),每种导爆管拉制 300 m 备用^[5-8]。

2 示踪剂的添加与检测方法

^{*} 收稿日期:2012-02-29

基金项目:公安部重点研究项目(2009ZDYJNJC032)

作者简介:段红珍(1971~),女,博士,副教授,主要从事纳米材料制备及性能测试方面的研究。E-mail:duanhz2000@163.com

通讯作者:刘大斌(1963~),男,教授,博导,主要从事含能材料的制备与应用研究。E-mail:dabin63@vip.sina.com

综合考虑成本、传爆及点火可靠性、检测灵敏度等因素,选取 10 种示踪剂,对不同示踪剂增加量的导爆管进行爆速的测定,发现当添加量 $\leq 15\%$,导爆管的爆速都不会发生显著的变化,同时符合上述的示踪剂的选择原则,因此,本文所选的组合添加剂可以作为导爆管内的示踪剂。

2.1 方案设计

初步选取 10 种含有不同元素的添加物作为备选成分,以字母 A~J 作为此 10 种添加剂的代号,通过相容性试验及添加剂本身的综合性质,从中确定 7 种综合性能满足要求的示踪剂单元组分。

从 7 种示踪剂中选取 1~3 种不同单元组分组合作为一个配方添加到导爆药中,可构成 $C_7^3 + C_7^2 + C_7^1 = 61$ 组配方,能够满足目前国内 40 余家导爆管生产厂家的需求。每一种金属元素在导爆药中只有 2 种状态:存在与不存在。参照示踪剂配伍表,即可确定导爆管的生产厂家。

2.2 检测手段

由于残留物的检测是以金属元素的检测为识别方法,理论上只要能检测出金属元素的测试方法均可作为此示踪的检测方法,比如原子吸收光谱法和化学分析法。但是由于样品中金属元素的种类较多且含量较低,而使用原子吸收光谱仪测定需事先清楚导爆管中残余金属离子的种类,利用化学分析法因含量低而检测结果误差大。为提高检测效率,需采用一次性能检测出多种元素的方法,于是探索采用 ICP(电感耦合等离子发射光谱仪)进行检测的可行性。

电感耦合等离子发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Spectrometer)是目前用于原子发射光谱的主要光源。ICP 具有环形结构、温度高、电子密度高、惰性气氛等特点,用它做激发光源具有检出限低、线性范围广、电离和化学干扰少、准确度和精密度高分析性能。因此,针对爆后溯源示踪剂量少、准确度要求高的特点,ICP 是一种适合的检测手段^[9]。

2.3 设计配比

确定示踪剂总量占导爆药总质量的 5%,当采用 3 种添加剂时,每种添加剂各占 1.7%;当采用 2 种添加剂时,每种添加剂各占 2.5%;当采用 1 种添加剂时,该添加剂占 5%。为了节约试验成本,采用如下试验方法:将 10 种备选示踪剂等质量比混合均匀,各按 1% 的添加量加入到导爆药中,则惰性添加剂的总量为 10%。混合均匀后拉制导爆管,起爆后对其进行检测。

分析认为:如果该方法能可靠地检测出这 10 种备选示踪剂中固定的 7 种,则这 7 种添加物所形成的 61 种配方在最终工业化溯源中一定能确保检出。这是因为:在目前的试验中,10 种添加物的总量为 10%,每种添加物的含量为 1%;而在最终的配方中,金属添加物的总量为 5%,且种类最多为 3 种,每种添加物的含量均不低于 1.7%。如果试验阶段在 10 种添加物干扰的情况下 1% 的添加量都能准确测定,那么最多仅有 3 种添加物、添加量不小于 1.7% 的情况下一定能准确得以分辨。

2.4 检测结果

截取 10 cm 长度的爆后导爆管,沿中心剖开,并截成数段 1~2 cm 的小段,用 35% 的稀硝酸溶解,浸泡,加热回流 2 h,定容后待测。

2.4.1 装药均匀性及爆轰波对测试结果的影响

为考察导爆管装药时示踪剂分布的均匀性,以及爆轰波对其分布的影响,对所制的导爆管在起爆前和起爆后的示踪剂分布进行了检测,结果如表 1 (以金属含量来表示)。

表 1 装药均匀性及爆轰波对测试结果的影响

添加剂	mg · L ⁻¹					
	未爆样品导爆管(10 cm)			爆后样品导爆管(10 cm)		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
A	0.1520	0.1574	0.1621	0.1465	0.1405	0.1121
B	0.2022	0.1992	0.1966	0.1822	0.1781	0.2433
C	0.2295	0.2320	0.2487	0.2492	0.3268	0.1640
D	0.0289	0.0168	0.0235	0.0078	0.0121	0.0133
E	0.0655	0.0641	0.0570	0.0392	0.0471	0.0485
F	0.0680	0.0983	0.0892	0.1178	0.1552	0.1750
G	0.0716	0.0857	0.1087	0.0661	0.0745	0.0970
H	0.1750	0.1759	0.1840	0.1289	0.1330	0.1278
I	0.1632	0.1610	0.1699	0.0385	0.0629	0.1004
J	0.5345	0.5475	0.6425	0.1047	0.1727	0.0444

表 1 中,1[#]~3[#]为未起爆样品管的测试数值。其中 D、E、F、G 在稀硝酸中的溶解性不是很好,因此检测值偏低。由数据可知,示踪剂分布较均匀,且各号样本之间数据具有良好的平行性,证明混合效果良好。

4[#]~6[#]为起爆后样品管的测试数值。示踪元素分布在一定范围内有所波动,但平行性良好,不会对示踪效果产生影响。

2.4.2 导爆管取样长度对测试结果的影响

导爆管取样的长度决定了测试结果的可信度。为了验证 10 cm 的取样长度是否合理,分别对 20 cm、5 cm 的爆后样品导爆管进行检测,结果见表 2。

由表 2 可知,7[#]、8[#]的 20 cm 管检测值分布较

表 2 导爆管取样长度对测试结果的影响

添加剂	mg · L ⁻¹			
	爆后样品导爆管(20 cm)		爆后样品导爆管(5 cm)	
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
A	0.2570	0.2325	0.2295	0.1740
B	0.4750	0.6504	0.4753	0.3279
C	0.1794	0.4626	0.2177	0.2875
D	0.1399	0.3755	0.4743	0.4538
E	0.1057	0.1019	0.0497	0.0243
F	0.0971	0.5477	0.2554	0.1112
G	2.3280	2.8500	1.2870	1.1215
H	0.2846	0.2772	0.2078	0.1394
I	0.1272	0.2156	0.1252	0.0890
J	1.9790	1.5475	0.1355	1.2017

注:在 ICP 测试中,需将待测溶液中金属离子的浓度稀释至仪器最佳检测范围内(0.05 ~0.50 mg/L)。因此不同样品的稀释倍数可能不同,只可将同组数据进行对比,考察其平行性;非同组数据无对比性。

好,数据间比例与 10 cm 管检测值类似,证明 10 cm 的检测长度足以提供有效的数据,不需要增加检测长度。9[#]、10[#]的 5cm 管检测值分布不均,分析认为,由于 5 cm 管内示踪添加剂含量很少,示踪添加物分布的随机性增加,各添加物之间难以保持稳定的比例,不利于对管内示踪添加物进行分析和识别。考虑到爆炸现场的取样难度,取样长度应在不影响检测准确度的情况下尽可能短,故取样长度定为 10 cm。

2.4.3 取样位置对测试结果的影响

由于爆轰波的作用,示踪剂在导爆管内爆后的分布不是绝对均匀的,尤其是起爆始端和起爆末端。为考察取样位置对测试结果的影响,分别选取了爆后导爆管始端、中端和末端进行测试,结果如表 3 所示。

表 3 取样位置对测试结果的影响

添加剂	mg · L ⁻¹					
	起爆始端 (10 cm)		中间段 (10 cm)		起爆末端 (10 cm)	
	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]
A	0.1230	0.1309	0.0952	0.1024	0.1231	0.1127
B	0.2088	0.2506	0.2010	0.2275	0.2452	0.2204
C	0.1341	0.1656	0.1446	0.1599	0.0728	0.0871
D	0.0935	0.1060	0.0958	0.1001	0.0789	0.0755
E	0.0612	0.0663	0.0496	0.0528	0.0648	0.0564
F	0.1150	0.1360	0.1365	0.1326	0.0776	0.0759
G	0.4607	0.5524	0.5232	0.5244	0.2914	0.2846
H	0.1320	0.1685	0.1370	0.1519	0.1147	0.1137
I	0.0754	0.0856	0.0723	0.0857	0.0847	0.0794
J	0.2670	0.4290	0.3633	0.4393	0.2205	0.3782

表 3 中,为了确定导爆管不同段位中示踪元素的分布情况,取爆后管的起爆端和末端各两段,分别标记为 11[#]、12[#]和 15[#]、16[#],同时取中部两段标记为 13[#]、14[#]。11[#]、12[#]和 15[#]、16[#]的数据对比表明,无论是起爆端还是传爆末端,各种添加剂均保持了良好的平行性,示踪信息均有效保存,元素分布的变动较小。证明检测样本在导爆管内的位置对结果影响很小,加之取样仅需 10 cm 长度,故溯源时所需样本的可选择范围很大。

2.4.4 异常元素的剔除

由表 1 ~ 表 3 数据可知,D、G、J 的含量异常,与其它元素相比没有规律性。其原因主要是原材料以及生产中存在特定杂质或其它因素,以上情况不可避免,但杂质种类较为固定,仅有 3 种,可以从备选示踪添加物中除去,剩余的 7 种示踪元素完全满足溯源要求。

3 结论

将 A、B、C、E、F、H、I 这 7 种惰性金属氧化物或盐类粉末中每 1 ~ 3 种等质量混合在一起,示踪剂总量占导爆药总质量的 5%,共可提供 61 组配方。每组配方对应一个导爆管生产厂家,并录入数据库,可完全满足辨别国内现有 40 余家导爆管生产厂商的要求。

采用 ICP 对导爆管中添加的示踪剂进行检测,可保证溯源的可靠性,实现快速溯源。

参 考 文 献

[1] Tian F. F., Yu J., Hu J. H., et al. Determination of Emulsion Explosives with Span-80 as Emulsifier by Gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. J. Chromatogr. A, 2011,1218 (22):3521-3528.

[2] 杨祖一,闫正斌,亓希国. 爆破器材流向信息标识和识读方式研究[J]. 爆破器材,2004,33(增刊):109-114.

[3] 李明月,陈波. 工业雷管编码技术之比较[J]. 爆破器材,2004,33(增刊):114-117.

[4] 段红珍,钱华,万方,等. 示踪剂的添加对导爆管传爆性能的影响[J]. 爆破器材,2012,41(2):5-7.

[5] 何中其,彭金华,刘大斌,等. 导爆管传爆性能设计与参数分析[J]. 爆破器材,2010,39(3):1-3.

[6] 荆术祥,钱华,刘大斌,等. 装药量对塑料导爆管传爆性能的影响[J]. 爆破器材,2010,39(5):4-6.

[7] 刘大斌. 塑料导爆管的起爆、传爆及输出性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2002.

[8] 杨耀华. 浅析影响导爆管传爆及点火性能的因素[J]. 火工品,2003(2):44-46.

[9] 曹刚. 大型仪器在水处理吸附方面的应用[J]. 化学工程与装备, 2011(10):178-179.

Tracing Source Technology for Shock-conducting Tube

DUAN Hongzhen^{①②}, QIAN Hua^{①③}, WAN Fang^①, PAN Feng^{①③}, YANG Zuyi^④, LIU Dabin^①

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Department of Chemistry, School of Science, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

③ National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials of China (Jiangsu Nanjing, 210094)

④ China Explosive Materials Trade Association (Beijing, 100089)

[ABSTRACT] Aiming at effectively tracing the source of shock-conducting tube, tracer adding method and the detection method were studied in this paper. Shock-conducting tubes with different tracers and dosages were prepared by changing tracer component and its mass. The prepared shock-conducting tubes before detonation and after detonation were tested by Inductively Coupled Plasma method. The influence of doping uniformity, shock-conducting tube sampling length and sampling location on the test result after detonation was discussed. The results illustrate that the influences of doping uniformity and sampling location are insignificant. In addition, sampling shock-conducting tube of 10 cm can ensure the validity of the test results and the half quantitative design method could effectively solve the problem of the shock-conducting tube traceability.

[KEY WORDS] plastic shock-conducting tube, tracer, trace source characteristic, Inductively Coupled Plasma (ICP)

(上接第 11 页)

参 考 文 献

- [1] Olah G., Squire D. Chemistry of Energetic Materials [M]. San Diego: Academic Press Inc, 1991.
- [2] 孙荣康, 任特生, 高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [3] 谢智勇, 叶志文. N_2O_5 硝解均三嗪衍生物制备 RDX [J]. 含能材料, 2010, 18(5): 544-547.
- [4] 石煜. 黑索今的合成工艺研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [5] Bachmann W. E., Sheehan J. C. A New Method of Preparing the High Explosive RDX [J]. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71(5): 1842-1845.
- [6] Talawar M. B., Sivabalan R., Polke B. G., et al. Establishment of Process Technology for the Synthesis of Most Powerful Explosive of Today-CL-20 [J]. J. Hazard. Mater., 2005, 124: 153-164.
- [7] 何志勇, 罗军, 吕春绪. N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX [J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-5.
- [8] Kuo G. H., Deangelis A., Emanuel S., et al. Synthesis

and Identification of [1,3,5] Triazine-pyridine Biheteroaryl as a Novel Series of Potent Cyclin-Dependent Kinase Inhibitors [J]. J. Med. Chem., 2005, 48(14): 4535-4546.

- [9] Jonas S., Kastis K., Vale M., et al. Organic Nitrates and Nitramines: Synthesis, Electrochemistry and Cytotoxicity [C]//New Trends in Research of Energetic Materials. česko: University of Pardubice, 2010, 738-745.
- [10] 蔡春, 吕春绪. 五氧化二氮对一元取代苯的硝化研究 [J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 25-27.
- [11] Gradsten M. A., Pollock M. W. A Reaction of Formaldehyde with Nitriles [J]. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70(9): 3079-3081.
- [12] 余秦伟, 杨建明, 赵锋伟, 等. 1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物的合成 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 50-52.
- [13] Gilbert E. E., Leccacarvi J. R., Warman M. The Preparation of RDX from 1,3,5-triacylhexahydro-s-triazines [J]. ACS Symp. Ser., 1976(22): 327-340.

Preparation of RDX by Nitrolysis of 1,3,5-Triacetyl Hexahydro-1,3,5-Triazaine with N_2O_5/HNO_3

ZHANG Yuanbin, CHEN Wenjing, YE Zhiwen

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] 1,3,5-Triacetyl hexahydro-1,3,5-triazaine (TRAT) was prepared from acetonitrile and 1,3,5-trioxane in the presence of sulfuric acid as catalyst according to a literature process, and TRAT was then nitrated with N_2O_5/HNO_3 as nitrating agent to RDX. Experiment results showed that when the reaction temperature was 50°C , reaction time 1h and molar ratio of $n(N_2O_5) : n(HNO_3) : n(TRAT) = 6 : 60 : 1$, the yield of the RDX was up to 87.4%. The structure of the compound was characterized by NMR and IR. The main side product was researched and confirmed by MS.

[KEY WORDS] N_2O_5 , RDX, nitration, explosive