

GCMS 法测定射击残留物中二苯胺等 5 种常见有机组分

GCMS-541

摘要： 射击残留物是指枪械开火时，随着弹头和弹壳一起飞出枪膛、会沾染到枪械周围物体上的一些微量物质。不同枪械、不同弹药的射击残留物有一定差异。本文使用 GCMS-QP2020 NX 和 GCMS-TQ8040 NX 建立了二苯胺等 5 种射击残留物中有机组分的定性分析方法。方法稳定可靠，灵敏度高，可用于疑似射击残留物样品中有机组分的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 三重四极杆气质联用仪 射击残留物

技术特点：

- ❖ 参考标准方法，使用丙酮提取样品中的目标物，样品前处理简单。
- ❖ 采用 SIM 和 MRM 模式进行定性分析，减少了化学背景干扰，方法灵敏度高。

枪支在击发过程中，撞针撞击底火引燃发射药，发射药燃烧产生的气体将弹头从枪口推出，弹壳从抛壳孔抛出。射击残留物就是在这个过程中，随着弹头和弹壳一起飞出枪膛的一些微量物质。射击残留物包括有机组分和无机组分两类。有机组分主要来自发射药，如硝化甘油、2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)、2,6-二硝基甲苯(2,6-DNT)、二苯胺(DPA)等。无机组分主要来自于子弹底火、弹壳和枪体，主要是一些含 Pb、Fe、Cu、Zn、Sn、K、S、Cl 等元素的物质。

射击残留物在枪械每次开火后都会产生，并且

会沾染到枪械周围的物体上，不同枪械、不同弹药的射击残留物有一定差异。因此在枪击案件调查中，提取和分析射击残留物十分重要。本文参考 GA/T 2076-2023 《法庭科学 射击残留物中二苯胺等 5 种常见有机组分检验 气相色谱-质谱法》，使用 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪和 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了射击残留物中 5 种常见有机组分的定性分析方法。实验结果表明，该方法稳定可靠，灵敏度高，满足标准要求，可用于疑似射击残留物检材样品中有机组分的测试。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040 NX

1.2 GCMS 分析条件

GC 参数：

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：90°C_15°C/min_290°C (5 min)

进样口温度：280°C

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

载气：氦气

载气控制方式：色谱柱流量

色谱柱流量：1.4 mL/min

MS 参数:

离子化方式 : EI

接口温度 : 280°C

离子源温度 : 230°C

溶剂延迟时间 : 4 min

检测器电压 : 相对调谐结果 +0.2 kV

采集模式 : SIM, 离子信息见表 1

1.3 GCMSMS 分析条件

GC 参数和 1.2 中一致

MS 参数:

离子化方式 : EI

离子源温度 : 230°C

接口温度 : 280°C

溶剂延迟时间 : 4 min

检测器电压 : 相对调谐结果 +0.6 kV

采集模式 : MRM, 离子对和碰撞电压信息见表 3

■ 样品前处理

取疑似射击残留物检材于离心管中, 用丙酮浸没, 超声提取 15 min。浸提液用有机滤膜过滤后氮吹至近干, 再用 1 mL 丙酮复溶后取上清液上机测试。

■ 结果与讨论

3.1 GCMS 分析结果

取浓度为 0.5 mg/L 的射击残留物定性用标准溶液, 采用 GCMS 检测, 得到标准溶液谱图见图 1, 各化合物保留时间和选择离子见表 1。采集浓度为 0.05 mg/L 的质控用标液数据, 以 3 倍信噪比计算 5 种组分仪器检出限, 各化合物检出限见表 1, 质量色谱图见图 2。

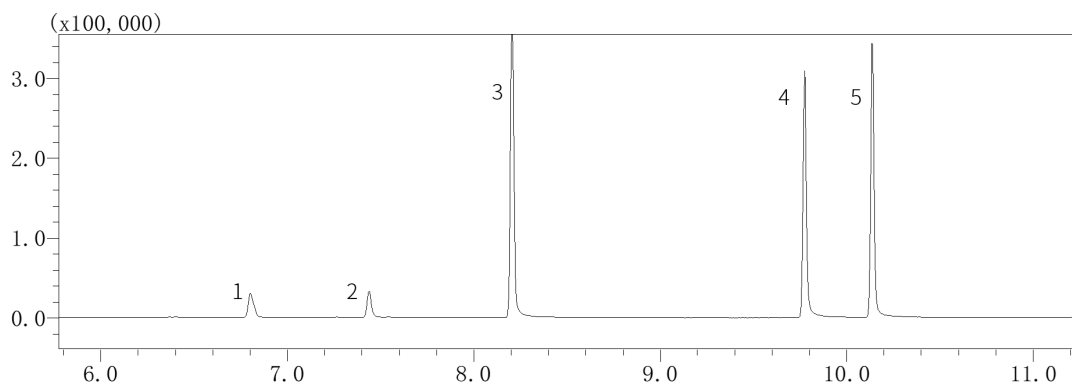


图 1 射击残留物中 5 种有机组分的 GCMS 色谱图 (0.5 mg/L)

表 1 射击残留物中 5 种有机组分色谱质谱参数

No.	化合物名称	英文缩写	Cas No.	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	仪器检出限 (µg/L)
1	2,6-二硝基甲苯	2,6-DNT	606-20-2	6.802	165	89、63、148	6.6
2	2,4-二硝基甲苯	2,4-DNT	121-14-2	7.439	165	89、119、63	10.2
3	二苯胺	DPA	122-39-4	8.205	169	168、167、170	1.3
4	甲基中定剂	MC	611-92-7	9.774	134	106、240、183	1.0
5	乙基中定剂	EC	85-98-3	10.136	120	148、164、268	1.7

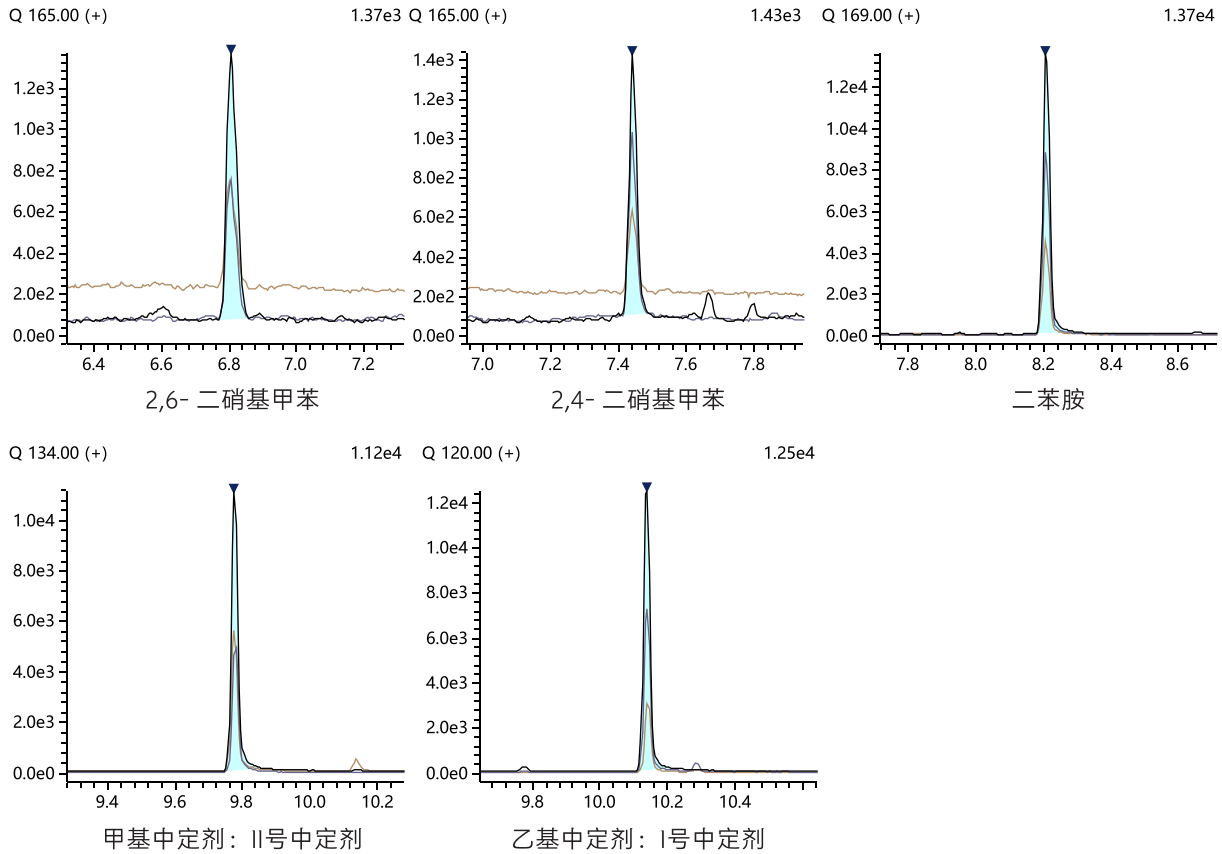


图 2 射击残留物中 5 种有机组分的质量色谱图 (0.05 mg/L)

取浓度为 0.05 mg/L 的混标溶液, 平行测试 6 次, 连续进样, 考察各目标物峰面积的重复性, 测定结果见表 2。

表 2 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	2,6-二硝基甲苯	2738	2891	2968	2917	2812	2743	3.27
2	2,4-二硝基甲苯	2115	2216	2213	2121	2028	2047	3.75
3	二苯胺	19616	20216	20473	20364	20705	20998	2.31
4	甲基中定剂	15384	15909	16188	16105	16418	16812	2.98
5	乙基中定剂	12390	13573	13469	13371	13594	13908	3.88

按章节 2 处理疑似射击残留物检材样品, 上机测试。下图 3 为检材样品、GCMS 定性用标准溶液 (0.5 mg/L) 和质控用标准溶液 (0.05 mg/L) 对比色谱图。质控用标准溶液出峰正常。检材样品中组分 1 和组分 2 参考离子比率和标准溶液参考离子比率不一致, 组分 3-5 保留时间处未出峰。检材样品结果为阴性。

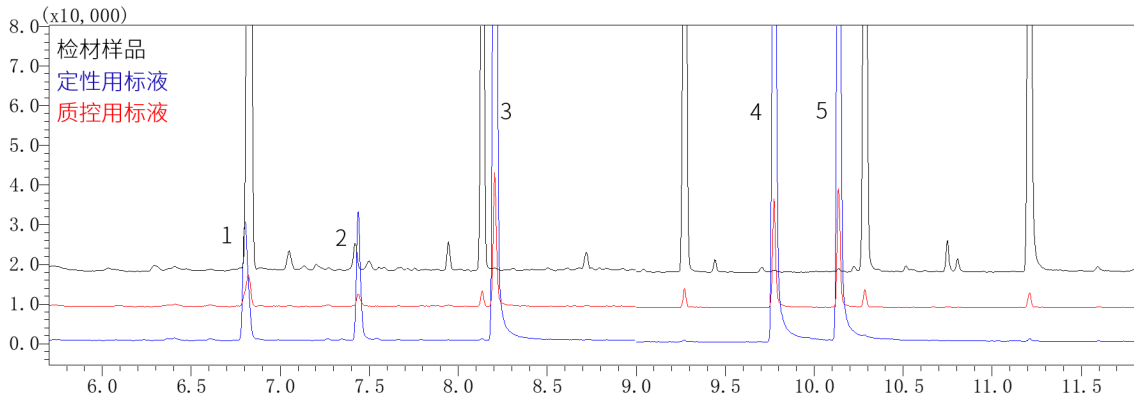


图3 疑似射击残留物检材样品、定性用标准溶液、质控用标准溶液 GCMS 对比色谱图

3.2 GCMSMS 样品分析结果

取浓度 0.05 mg/L 的射击残留物定性用标准溶液，采用 GCMSMS 检测，得到标准溶液谱图见图 4，各化合物保留时间和选择离子对、碰撞电压见表 3。采集浓度为 0.005 mg/L 的质控用标液数据，以 3 倍信噪比 (ASTM) 计算 5 种组分仪器检出限，各化合物检出限见表 3，质量色谱图见图 5。

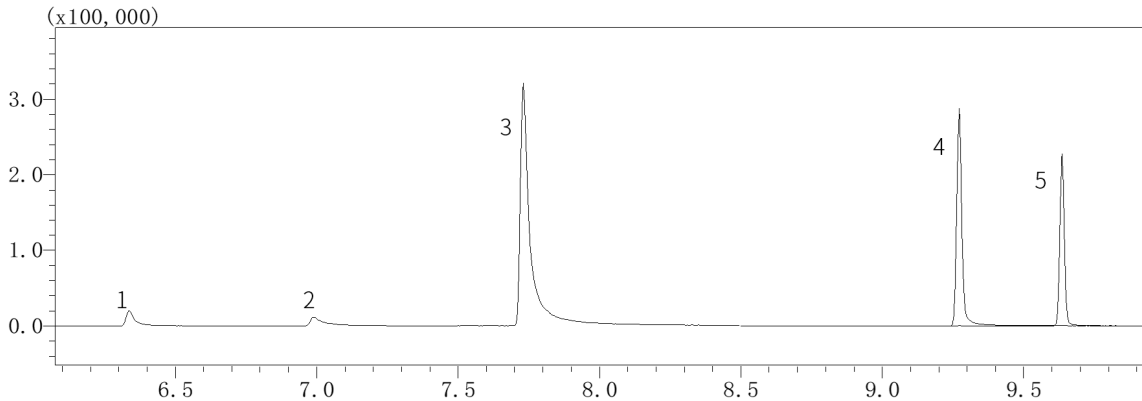


图4 射击残留物中 5 种有机组分的 GCMSMS 色谱图 (0.05 mg/L)

表3 射击残留物中 5 种有机组分色谱质谱参数

No.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)	仪器检出限 (µg/L)
1	2,6- 二硝基甲苯	6.341	165.00>148.00	5	165.00>63.00	20	1.8
2	2,4- 二硝基甲苯	6.996	165.00>119.00	5	165.00>63.00	25	0.8
3	二苯胺	7.735	169.00>168.00	10	168.00>167.00	15	0.1
4	甲基中定剂	9.273	134.00>106.00	5	134.00>77.00	10	0.1
5	乙基中定剂	9.636	148.00>120.00	5	120.00>77.00	15	0.1

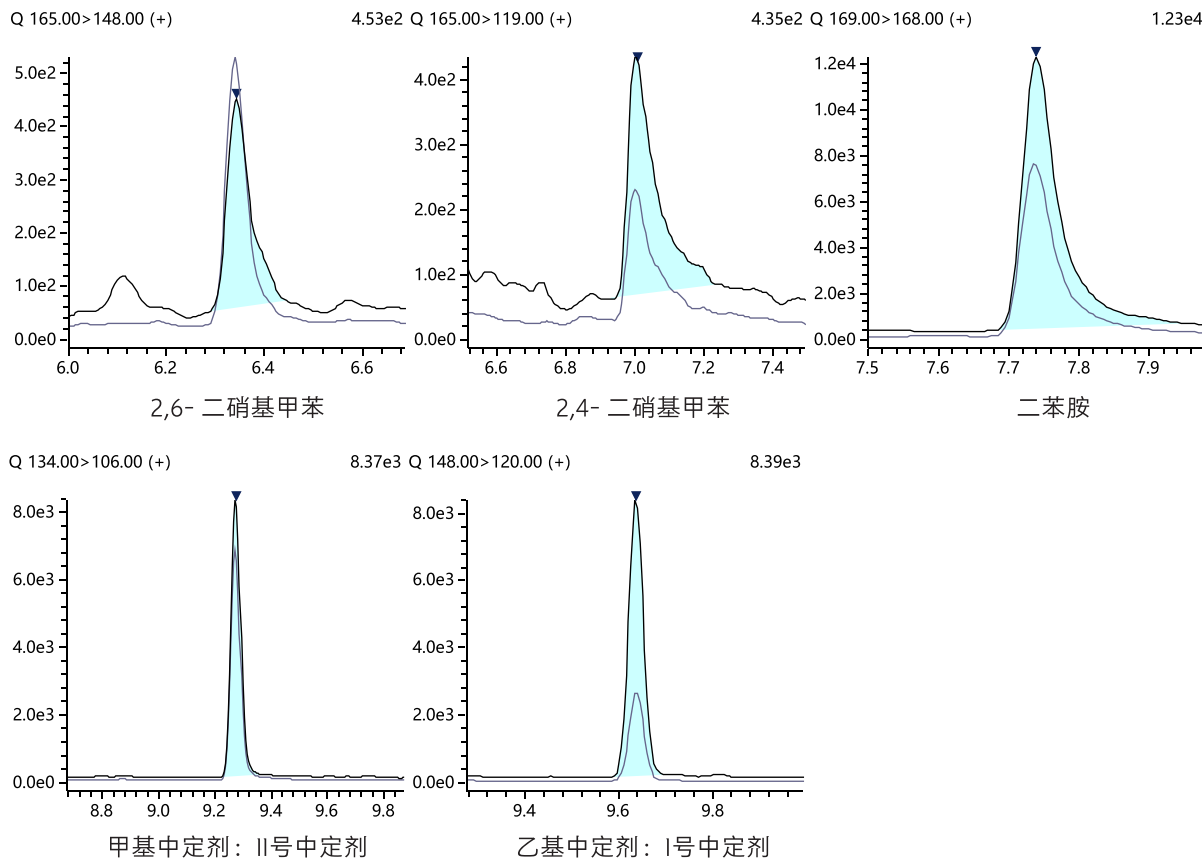


图5 射击残留物中5种有机组分的质量色谱图(0.005 mg/L)

取浓度为0.005 mg/L的混标溶液,平行测试6次,连续进样,考察各目标物峰面积的重复性,测定结果见表4。

表4 重复性实验结果(n=6)

组分名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	平均峰面积	RSD (%)
2,6-DNT	1351	1341	1465	1417	1523	1452	1425	4.92
2,4-DNT	1783	1918	1868	1855	1892	2055	1895	4.78
DPA	42782	42876	44361	45270	45326	44270	44148	2.52
MC	18844	18793	19523	19485	19631	19307	19264	1.87
EC	17993	18118	18530	18310	18718	18640	18385	1.59

按章节2处理疑似射击残留物检材样品,上机测试。下图6为检材样品、GCMSMS定性用标准溶液(0.05 mg/L)和质控用标准溶液(0.005 mg/L)对比色谱图。质控用标准溶液出峰正常。检材样品中组分1和组分3参考离子比率和标准物质参考离子比率不一致,组分2、组分4和组分5保留时间处未出峰。检材样品结果为阴性。

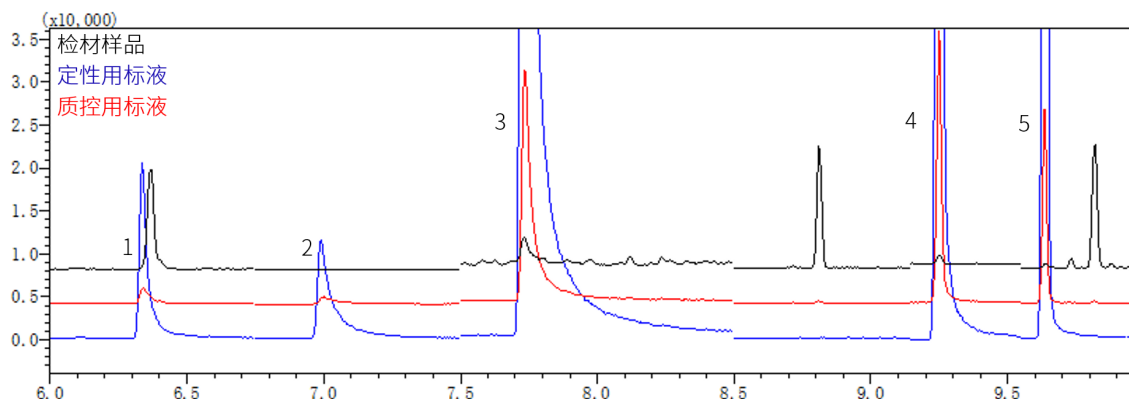


图 6 疑似射击残留物检材样品、定性用标准溶液、质控用标准溶液 GCMSMS 对比色谱图

■ 结论

本文使用 GCMS-QP2020 NX 和 GCMS-TQ8040 NX 建立了射击残留物中 5 种有机组分的测定方法。实验结果表明，浓度为 0.05 mg/L 的 GCMS 定性质控用标准溶液平行进样 6 次，各组分 RSD 均小于 4%；以 3 倍信噪比（ASTM）计算各组分 GCMS 上的仪器检出限在 1.0~10.2 $\mu\text{g/L}$ 之间。浓度为 0.005 mg/L 的 GCMSMS 定性质控用标准溶液平行进样 6 次，各组分 RSD 均小于 5%；以 3 倍信噪比（ASTM）计算各组分 GCMSMS 上的仪器检出限在 0.1~1.8 $\mu\text{g/L}$ 之间。该方法操作简单，重复性好，灵敏度高，满足标准检出限要求，可用于射击残留物中有机组分的测定。

岛津应用云

