

液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用定性检测可疑爆炸物中的未知物

LCMS-QTOF-002

摘要：本文利用岛津液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱 (LCMS-9030) 对可疑爆炸物中的未知成分进行定性分析。通过紫外色谱图确定未知物的出峰时间，获取对应时间的一级高分辨质谱信息，并用 Formula Predictor 软件预测可能的分子式。将可能的分子式导入 ChemSpider 数据库进行检索，检索结果显示该未知物可能是 HMX。将 HMX 的结构式导入 ACD/Labs 软件，对二级高分辨质谱图中高丰度碎片进行结构解析，并推导可能的裂解规律，从而进一步确认了该未知物是 HMX。

关键词：液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱 Q-TOF 爆炸物 HMX

爆炸活动现已成为恐怖袭击的主要手段，针对可疑爆炸物和爆炸残余物的探测分析技术不断发展。检测爆炸物的方法有很多，包括犬科动物识别、离子迁移谱、液相色谱质谱、气相色谱质谱等。离子迁移谱技术由于检测设备体积小检测速度快，在机场安检有广泛的应用。其原理是利用带电离子在电场作用下迁移率不同，对应的飞行时间不同而分析、检测。弊端是离子迁移谱

技术对结构相近的物质分别能力差，且对数据库列表之外的爆炸物无能为力。随着爆炸物品种越来越多，特别是一些自制炸药、混合炸药的出现，对爆炸物检测技术提出新的挑战。本文使用岛津高分辨液质联用仪 LCMS-9030，利用其高质量准确度，同时结合 ChemSpider 数据库快速锁定可能的化合物。最后通过二级谱信息，结合 ACD/Labs 软件进一步确认。

实验部分

1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 Nexera 系统串联四极杆飞行时间质谱仪 LCMS-9030。Nexera 系统包括 LC-30AD×2 (输液泵)，DGU-20A₅ (在线脱气机)，SIL-30AC 自动进样器)，CTO-20AC (柱温箱)，SPD-M20A (二极管阵列检测器)，CBM-20A (系统控制器)。数据采集和分析由 LabSolutions Ver5.95 (工作站) 完成。质谱图结构分析由 ACD/Labs Ver2012 完成。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack GIST 2.1 mm I.D.
×100 mm L, 2.0 μm

流动相：A 相 -5 mM 甲酸铵水；B 相 - 甲醇

流速：0.5 mL/min

柱温：40°C

进样量：2 μL

检测波长：190-800 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.0	Pumps	Pump B Conc.	5
8.0	Pumps	Pump B Conc.	60
12.0	Pumps	Pump B Conc.	60
12.1	Pumps	Pump B Conc.	5
15.0	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-9030

离子化模式：ESI(-)

加热气：空气 10.0 L/min

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 10.0 L/min

碰撞气：氩气

接口温度：300°C

DL 温度：250°C

加热模块温度：400°C

扫描模式：MS full scan m/z: 100-800

MSMS(DDA) m/z: 100-500 CE:30±10 V

Loop time: 0.2 s

1.3 样品前处理方法

称取可疑爆炸物样品 10 mg，用 10 mL 甲醇超声 10 分钟，3000 rpm 离心 10 分钟，取上清液 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤后至进样小瓶，待检。

结果与讨论

2.1 可疑爆炸物样品的紫外色谱图

可疑爆炸物的 254 nm 下紫外色谱图见图 1，图 1 中 4.72 min 处有明显色谱峰，可能是未知爆炸物。

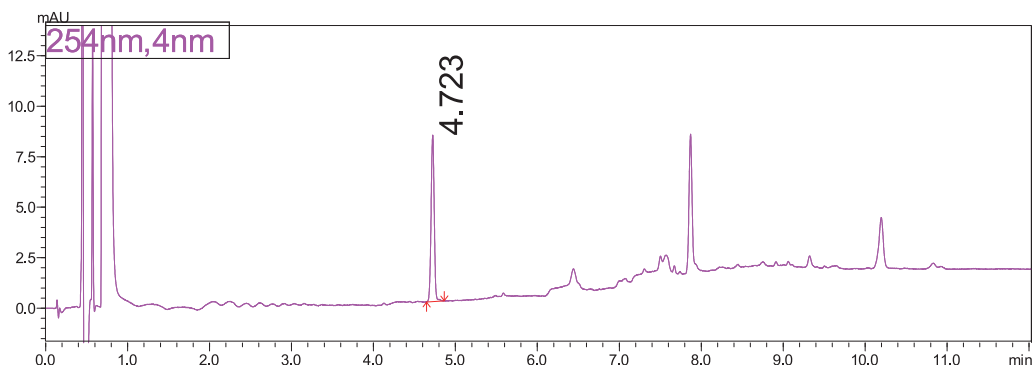


图1 可疑爆炸物样品紫外色谱图

2.2 RT 4.72 未知物的质谱图解析及分子式预测结果

图 2 为可疑爆炸物的质谱 BPC 色谱图，图中显示 4.77 分钟有明显的信号，与紫外色谱图 4.72 分钟的物质对应。后续将对 RT 4.72 的未知物进一步分析。

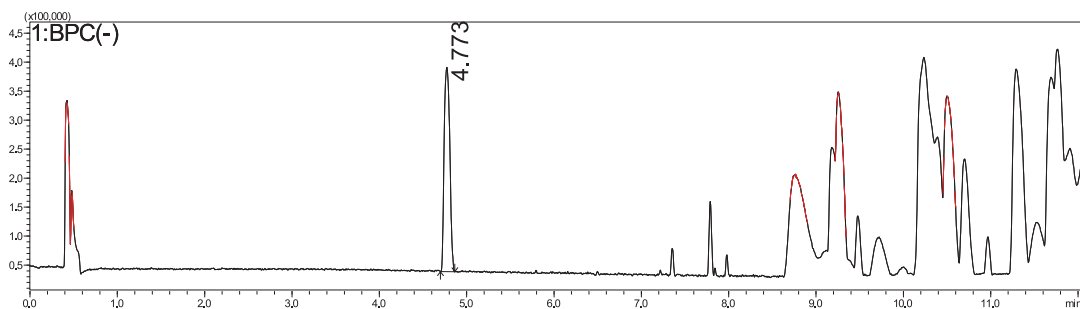


图2 可疑爆炸物样品BPC色谱图

图 3 为 RT 4.72 的一级质谱图及放大图。对 RT 4.72 进行高分辨质谱解析，利用岛津 LCMS-9030 高质量精度的特点，内标法质量轴准确度小于 1 ppm/hr。使用 Formula Predictor 软件预测其分子式，设置 C、H、O、N、Cl 各元素最大数目分别为：150、300、12、10、1。m/z 331.0156 预测结果如图 5。得到唯一可能的分子式为 C₄H₈N₈O₈，质量数偏差 -0.90 ppm。图 4 为 m/z 331.0156 与 m/z 341.0447 的提取离子流图，图中显示两者均有相同的出峰时间，极有可能指向同一个化合物。对 m/z 341.0447 进行预测，预测结果见图 6。综合判定其为 [M+HCOO]⁻，质量数偏差 -0.11 ppm，在预测列表中排名第一。

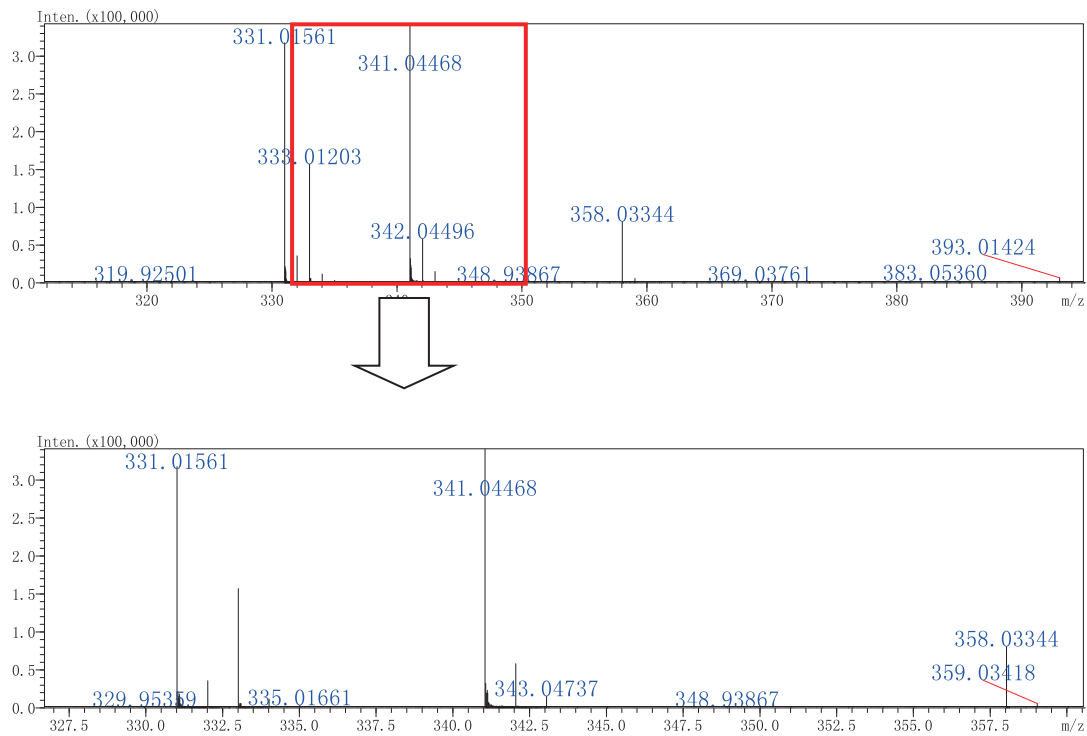


图3 RT 4.72的一级质谱图及放大图

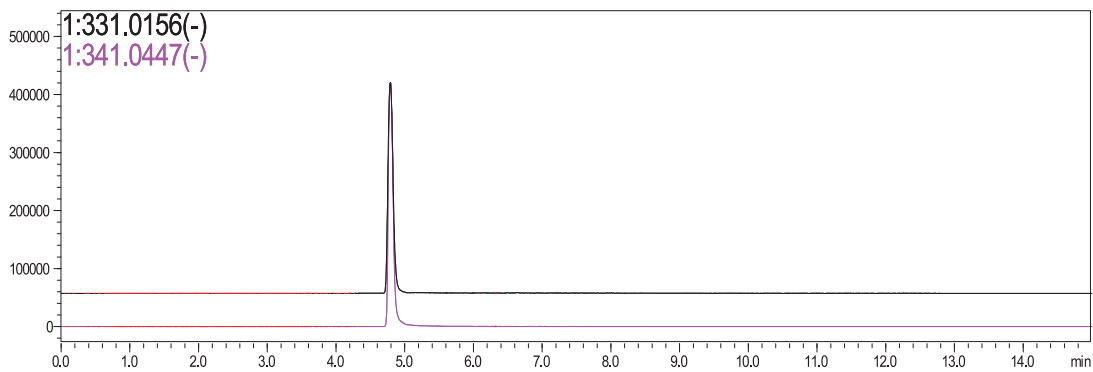


图4 m/z 331.0156与m/z 341.0447的提取离子流图

Formula Predictor - 331.015614 - MS(ESI-) RT: 4.755 - 4.797 Scan#: 2656 - 2678

331.015614 Charge: 1

Error Margin: 2 ppm

Fixed

DBE Range: -2 - 1000

Electron Ions: Both configurations

Limit

HC Ratio: 0 - 3

Apply Nitrogen Rule

Max results: 500

#	Score	Pred. (M)	Pred. m/z	Meas. m/z	Diff. (mDa)	Formula (M)	Ion	Diff. (ppm)	Iso Score	DBE
1	41.55	296.046509	331.015911	331.015614	-0.297	C4 H8 N8 O8	[M+Cl]-	-0.8961	35.56	5.0

图5 m/z 331.0156的分子式预测结果

Formula Predictor - 341.044675 - MS(ESI-) RT: 4.755 - 4.797 Scan#: 2656 - 2678

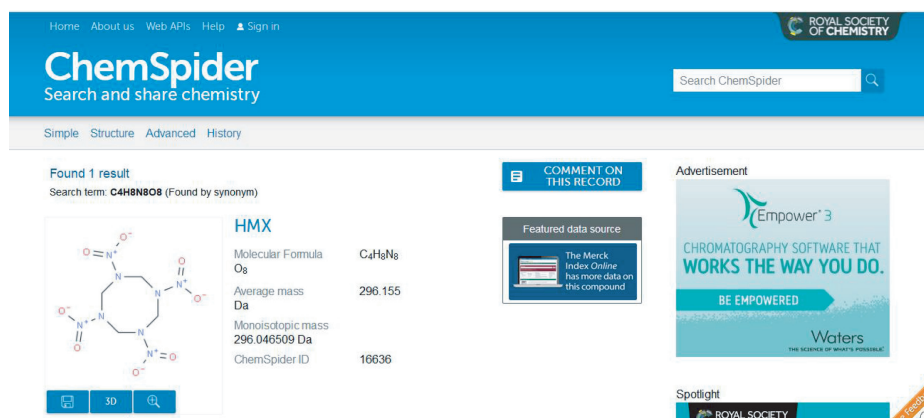
Charge: 1

Rank	Score	Pred. (M)	Pred. m/z	Meas. m/z	Diff. (mDa)	Formula (M)	Ion	Diff. (ppm)	Iso Score	DBE
1	66.75	C ₅ H ₁₀ N ₈ O ₁₀	341.044712	341.044675	-0.037	C ₅ H ₁₀ N ₈ O ₁₀	[M-H] ⁻	-0.1091	63.08	5.0
2	66.74	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	341.044712	341.044675	-0.037	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	[M+HCOO] ⁻	-0.1091	63.08	5.0

图6 m/z 341.0447的子式预测结果

2.3 ChemSpider 库检索结果

ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>) 是一个免费的化学化合物检索数据库，整合了来自 253 个平台的 6800 万个化合物信息。提供分子式、化学名、商品名、结构式等多样的检索方式，是未知物结构鉴定使用最为广泛的数据库。将 2.2 预测出的 C₄H₈N₈O₈ 导入 ChemSpider 进行检索，检索结果如图 7。唯一的候选化合物为 HMX。其中文名称为奥克托今，熔点 282°C，密度 1.96 g/cm³，常温下为白色结晶体，易溶于丙酮、乙腈、氯仿等溶剂。是一种军用猛炸药，爆炸威力相当于 1.5 倍的 TNT 当量。



Home About us Web APIs Help Sign in

ChemSpider
Search and share chemistry

Search ChemSpider

Simple Structure Advanced History

Found 1 result
Search term: C₄H₈N₈O₈ (Found by synonym)

HMX

Molecular Formula: C₄H₈N₈
Da
Average mass: 296.155
Da
Monoisotopic mass: 296.046509 Da
ChemSpider ID: 16636

COMMENT ON THIS RECORD

Featured data source

Advertisement

Empower 3
CHROMATOGRAPHY SOFTWARE THAT WORKS THE WAY YOU DO.
BE EMPOWERED
Waters

Spotlight

图7 C₄H₈N₈O₈的ChemSpider数据库检索结果

2.4 RT 4.72 二级谱结合 ACD/Labs 碎裂规律推测结果

将 RT4.72 的 m/z 341.0447 对应的二级质谱图 (图 8) 导入 ACD/Labs，结合 2.3 预测出的可能的结构式，进行高丰度碎片的结构预测，预测结果见图 9。从而推导出可能的碎裂规律见图 10。

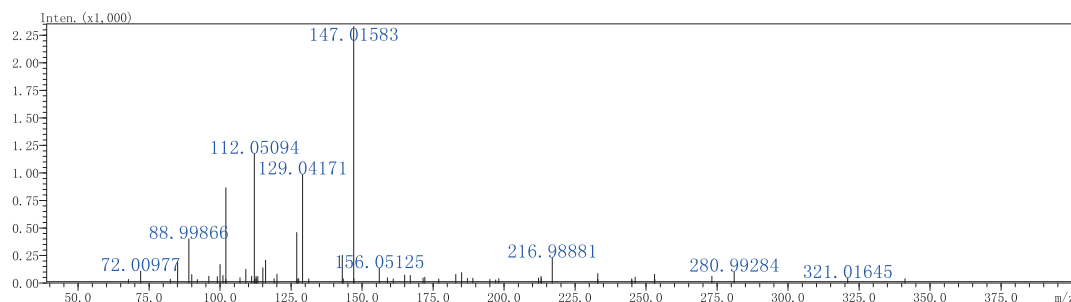


图8 RT4.72的m/z 341.0447的二级质谱图

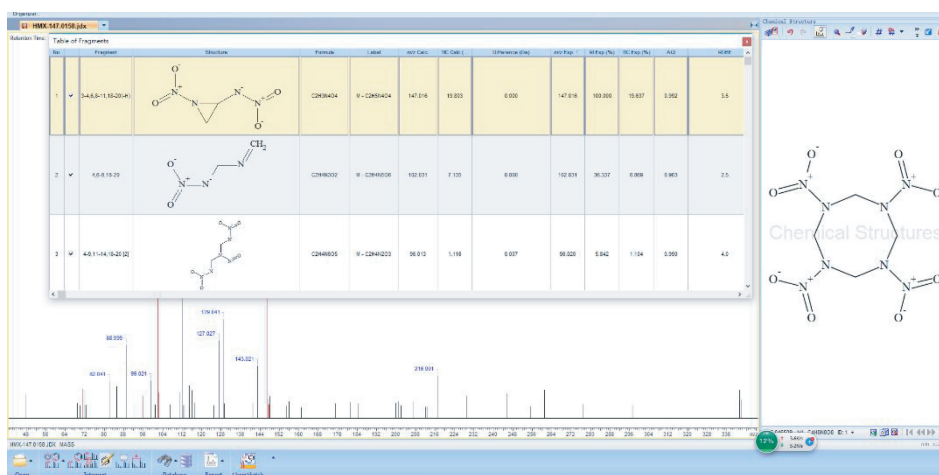


图9 m/z 341.0447的二级质谱图ACD/Labs碎片结构预测结果

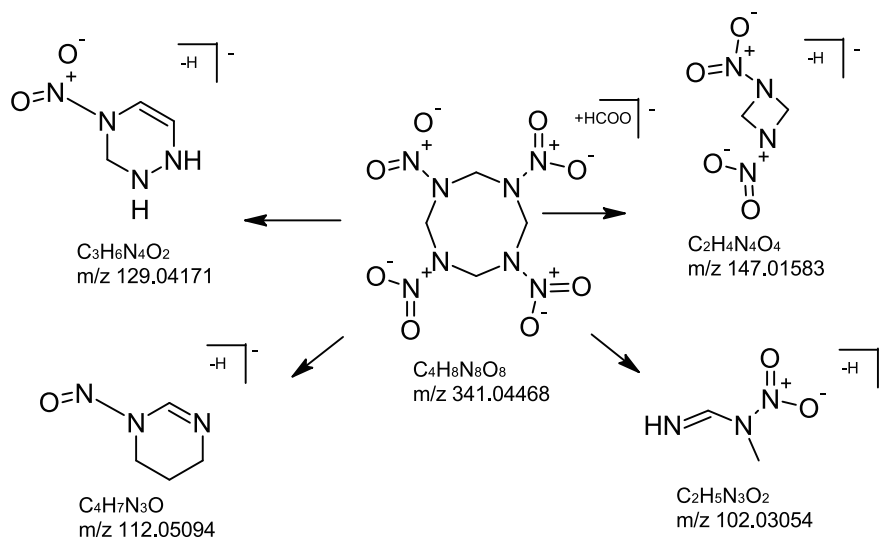


图10 m/z 341.0447可能的二级碎裂规律

结论

本文利用岛津 LCMS-9030 高分辨率、高质量准确度等优点，结合 Formula Predictor、ChemSpider、ACD/Labs 等多种辅助软件及数据库，成功用于可疑爆炸物中未知物的结果鉴定。实测结果显示 LCMS-9030 具有亚 ppm 的误差，是未知物分子式预测和结构推导的利器。