

LC-MS/MS 法定性分析三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物成分

LCMSMS-700

摘要：本文基于《三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物检验 液相色谱 - 质谱法》的标准要求，利用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物的分析方法。土壤样本经丙酮溶液浸泡、提取，液相色谱 - 串联质谱法测定。根据各成分的保留时间、定性离子和离子对丰度比进行定性检验。并对该方法的检出限、检测重复性、仪器残留等参数进行测试。本方法中 6 种有机炸药的检出限在 1~30 ng/mL 之间，表明方法灵敏度良好。该方法适用于三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物的定性检测，也可作为相关从业人员分析检测提供参考。

关键词：三重四极杆液质联用仪 有机炸药及爆炸残留物

有机炸药及其爆炸残留物的鉴定是刑事侦查中微量分析工作的重点之一。分析爆炸物的组成成分，为爆炸类案件的侦办提供有利线索，具有十分重要的意义。同时，对提升相关物质的管制，提供有利的技术支持。

常见有机炸药的检验方法主要有：薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、质谱法、红外光谱法等。本文使用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪，

以甲酸铵水溶液和甲醇作为流动相，建立超高效液相色谱串联质谱分析方法，实现爆炸类案件中三硝基甲苯（TNT）、季戊四醇四硝酸酯（PETN）、环三亚甲基三硝胺（RDX）、硝化甘油（NG）、环四亚甲基四硝胺（HMX）和三硝基苯甲硝胺（Tetryl）六种有机炸药原体及其爆炸残留物成分的准确、高效检验，以满足刑事案件的检验需求；可为该类爆炸物质的研究提供帮助。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪，具体配置为：

输液泵：LC-40B X3

系统控制器：CBM-40

自动进样器：SIL-40C X3

柱温箱：CTO-40C

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99; LabSolutions Insight Ver. 3.7

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18-HP (150 mm×4.6 mm I.D., 3.0 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-30041-05)

流动相：A 相 -12 mmol 甲酸铵水溶液；B 相 - 甲醇

流速：0.5 mL/min

进样体积：10 μL

柱温：40 °C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 30 %，洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time (min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	B.Conc	95
6.00	Pumps	B.Conc	95
7.50	Pumps	B.Conc	30
9.00	Pumps	B.Conc	30
9.01	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：ESI-

加热模块温度：400°C

雾化气流速：3.0 L/min

DL 温度：200°C

加热气流速：15.0 L/min

接口温度：100°C

干燥气流速：5.0 L/min

扫描模式：MRM (-)

接口电压：3.5 kV

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 优化参数

序号	化合物	保留时间 (min)	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	Q1 (V)	CE (V)	Q3 (V)
1	三硝基甲苯 (TNT)	6.354	225.95	46.05*	10.0	31.0	16.0
				196.20	16.0	13.0	11.0
2	环三亚甲基三硝胺 (RDX)	5.732	266.95	46.05*	19.0	10.0	16.0
				92.00	19.0	6.0	20.0
3	硝化甘油 (NG)	6.254	271.75	62.10*	32.0	14.0	22.0
				46.05	32.0	6.0	20.0
4	三硝基苯甲硝胺 (Tetryl)	6.092	288.05	194.15*	21.00	12.00	18.0
				212.15	22.0	10.0	20.0
5	环四亚甲基四硝胺 (HMX)	5.006	341.05	45.90*	16.0	22.0	17.0
				100.10	13.0	-24.0	-14.0
6	季戊四醇四硝酸酯 (PETN)	6.427	361.20	62.00	13.0	16.0	22.0
				46.00	15.0	28.0	27.0

注：* 为定量离子

■ 样品前处理

取适量待检尘土样品，装入 50 mL 离心管中，加适量丙酮浸泡，振荡 5 min，5000 rap/min 离心 2 min，取上清溶液。再次加入适量丙酮，振荡 1 min，5000 rap/min 离心 2 min，取上清溶液，合并提取液，并于氮气常温下吹干，用 1 mL 甲醇复溶，经有机系微孔滤膜过滤，滤液待仪器检测。

■ 结果与讨论

3.1 MRM 色谱图

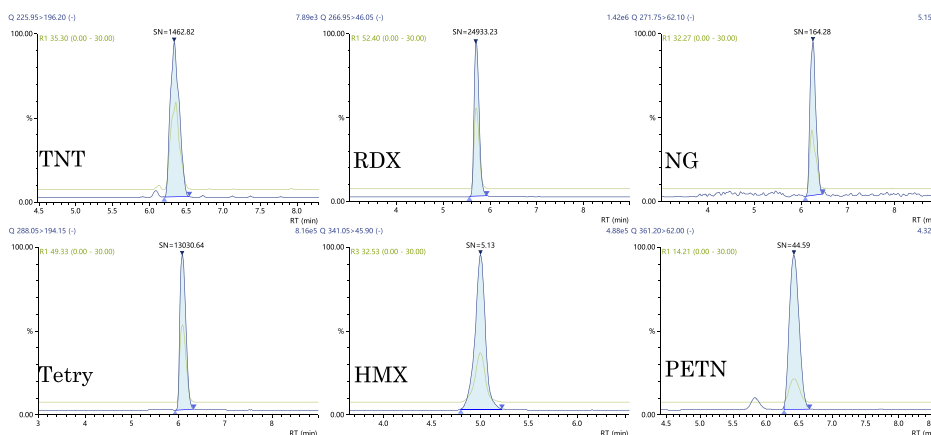


图 1 6 种有机爆炸物标准溶液的 MRM 色谱图 (100 ng/mL)

3.2 检出限

通过 Labsolutions 软件依据信噪比自动计算检出限 ($S/N \geq 3$)，检出限结果见表 3：

表 3 检出限结果

序号	化合物名称	保留时间 (min)	检出限 (ng/mL)
1	Tetryl	6.092	1.0
2	RDX	5.732	1.0
3	TNT	6.354	10.0
4	HMX	5.006	1.0
5	NG	6.254	10.0
6	PETN	6.427	5.0

3.3 考察仪器残留

对 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的高浓度标准溶液进行分析，并在分析后，对阴性空白进行分析，空白结果显示未检出目标物成分，标准溶液与空白分析叠加色谱图如图 2 所示：

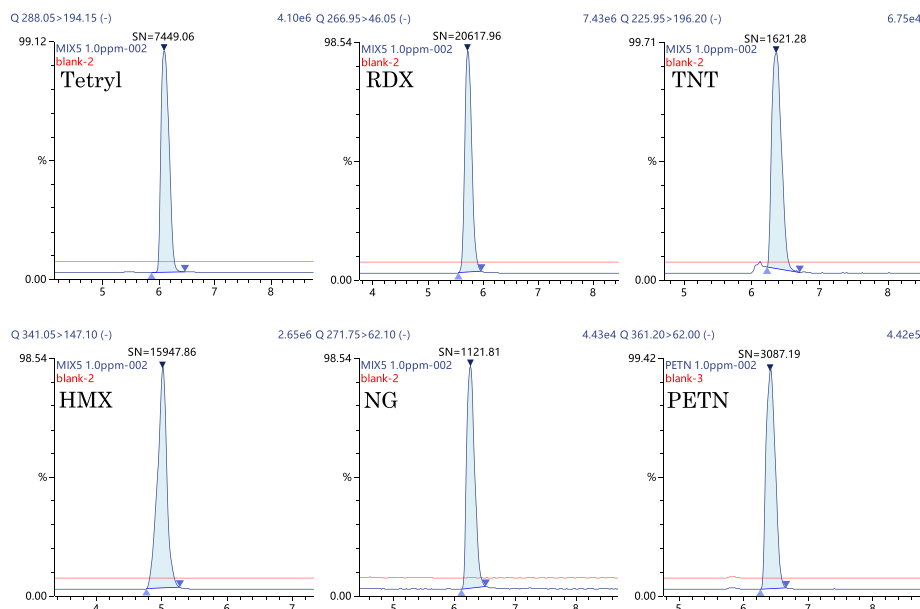


图 2 叠加色谱图 (“—” 为空白分析结果；“—Δ—” 为高浓度标准品分析结果)

3.4 重复性结果

对 100 ng/mL 的标准溶液和 100 ng/mL 加标样本分别进行平行六次检测，结果显示重复性良好，该方法稳定可靠。其重复性结果如表 4 所示：

表 4 重复性结果 (100 ng/mL, n=6)

序号	化合物名称	标准溶液		加标样本	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	Tetryl	0.06	0.40	0.05	1.07
2	RDX	0.06	0.42	0.08	0.38
3	TNT	0.23	1.56	0.23	1.32
4	HMX	0.06	1.74	0.07	3.21
5	NG	0.08	2.10	0.16	2.34
6	PETN	0.04	1.17	0.05	1.72

3.5 加标样本定性分析结果

表 5 50 ng/mL 加标样本与标准溶液分析比对结果

序号	化合物名称	保留时间 (min)		相对误差 (%)	定量离子丰度比 (%)		允差范围 (%)
		加标样本	标准溶液		加标样本	标准溶液	
1	Tetryl	6.096	6.091	0.08	50.13	49.97	42.61~57.64
2	RDX	5.712	5.711	0.02	50.52	52.96	40.42~60.62
3	TNT	6.363	6.336	0.43	50.93	54.69	40.74~61.12
4	HMX	5.018	5.003	0.30	65.39	68.72	52.31~78.58
5	NG	6.261	6.239	0.35	40.83	35.65	30.63~51.04
6	PETN	6.422	6.427	0.08	20.03	22.62	16.03~24.03

称取约 1 克阴性尘土，按前述 2 步骤，制备浓度为 50 ng/mL 的加标样本溶液，分析结果显示，加标样本溶液中目标物与标准物质的色谱峰保留时间一致，相对误差在 0.02%~0.43% 之间，且各目标物的离子丰度比符合定性要求，阴性质控样品无干扰，其结果如表 5 所示。

■ 结论

本文基于《三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物检验 液相色谱 - 质谱法》的标准要求，利用岛津公司 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪对三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物成分建立检验方法。结果显示：重复性实验中，标准溶液和加标样品溶液中，6 种目标物的峰面积和保留时间的重复性结果分别在 0.38%~3.21% 和 0.04%~0.23% 之间；以阴性尘土为基质，对加标样本进行分析，其结果与标准物质分析结果比对，其保留时间、离子丰度比均符合阳性定性要求。基于各项数据，证明本方法灵敏度高、重复性好，分析效率高，适用于三硝基甲苯等 6 种有机炸药及其爆炸残留物成分的定性分析，也可为相关化合物检测提供参考。

岛津应用云

