

# 液相色谱 - 离子阱飞行时间质谱联用仪 用于四种有机炸药的筛查分析

## LCMS-IT-TOF-046

**摘要:** 本文利用岛津液相色谱-离子阱飞行时间质谱 (LCMS-IT-TOF) 建立了 4 种有机炸药成分的定性筛查方法。通过获取一级高分辨质谱信息, 并用 Formula Predictor 软件预测可能的分子式, 再利用 IT-TOF 多级质谱功能进行结构鉴定, 确认目标物。通过离子阱飞行时间质谱对四种有机炸药进行定量分析, 考察其线性范围、精密度等, 利用外标法绘制四种有机炸药标准曲线, 线性范围为 0.02 - 1  $\mu\text{g/mL}$ , 相关系数均大于 0.999, 峰面积重复性实验显示 6 针 RSD 小于 5%, 一级质谱质量数准确性小于 3 ppm, 仪器精密度良好。

**关键词:** 液相色谱 - 离子阱飞行时间质谱 (LCMS-IT-TOF) 有机炸药 定性筛查

近年来, 以有机炸药为载体的爆炸袭击事件时有发生, 严重危害人民群众的生命财产安全。同时, 有机炸药除具有爆炸性外, 基本上都属于高毒性或致癌物质, 这些成分随废水或土壤进入生物环境, 危害动植物及人体健康。

针对可疑爆炸物和爆炸残余物的探测分析技术在不断发展。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。这类方法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。

高分辨离子阱飞行时间质谱法可以通过精确质量的测定, 计算出目标化合物的元素组成信息, 又有独特的多级质谱进一步对目标物结构进行确证, 目前已成为公安领域对未知危害物筛查分析的重要手段之一。

本文使用利用岛津液相色谱-离子阱飞行时间质谱 (LCMS-IT-TOF) 建立了 HMX(奥克托金)、RDX(黑索金)、CE(特屈尔)、PETN(泰安) 4 种有机炸药成分的定性筛查方法, 并建立了标准曲线, 证明该方法可用于爆炸物的定性筛查与定量分析。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 Nexera XR 系统离子阱-飞行时间质谱仪 LCMS-IT-TOF。Nexera XR 系统包括 LC-20ADXR $\times$ 2 (输液泵), DGU-20A5R (在线脱气机), SIL-20ACXR (自动进样器), CTO-20AC (柱温箱), SPD-20A (紫外检测器), CBM-20A (系统控制器)。数据采集和分析由 LCMSsolution Ver 3.81 (工作站) 完成。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色谱柱: Shim-pack GIST  
(2.1 mm I.D.  $\times$  100 mm L, 1.9  $\mu\text{m}$ )

流速: 0.3 mL/min

进样量: 2  $\mu\text{L}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 洗脱程序见表 1。

流动相: A 相 - (5 mM 乙酸铵 + 0.1% 甲酸) 水;  
B 相 - 甲醇

柱温: 40  $^{\circ}\text{C}$

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.5	Pumps	Pump B Conc.	10
8.0	Pumps	Pump B Conc.	90
10.0	Pumps	Pump B Conc.	90
10.1	Pumps	Pump B Conc.	10
13.0	Controller	Stop	

分析仪器：LCMS-IT-TOF

离子化模式：ESI(-)

雾化气：氮气 1.5 L/min

干燥气：氮气 10.0 L/min

碰撞气：氩气

接口温度：300°C

脱溶剂管温度：200°C

加热模块温度：200°C

扫描模式：MS full scan m/z: 250-460

Loop time: 0.63 s

### 1.3 样品前处理方法

称取 4 种有机炸药标准样品各 10 mg，混合后用 10 mL 甲醇超声提取 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 提取离子流色谱图

4 种有机炸药总离子流图、提取离子流色谱图以及结果见图 1、2、3。

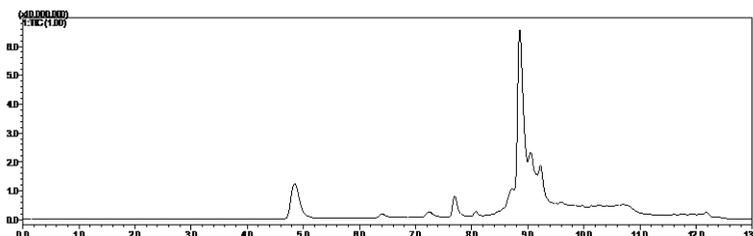


图 1. 4 种有机炸药总离子流图

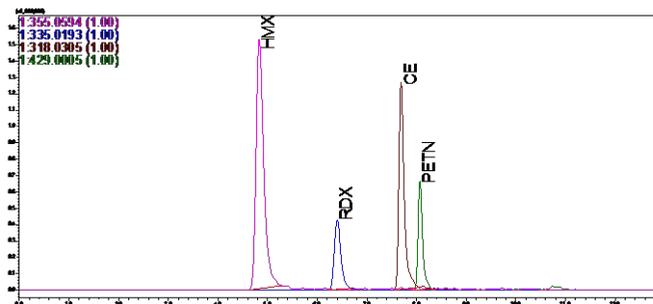


图 2. 4 种有机炸药提取离子流图



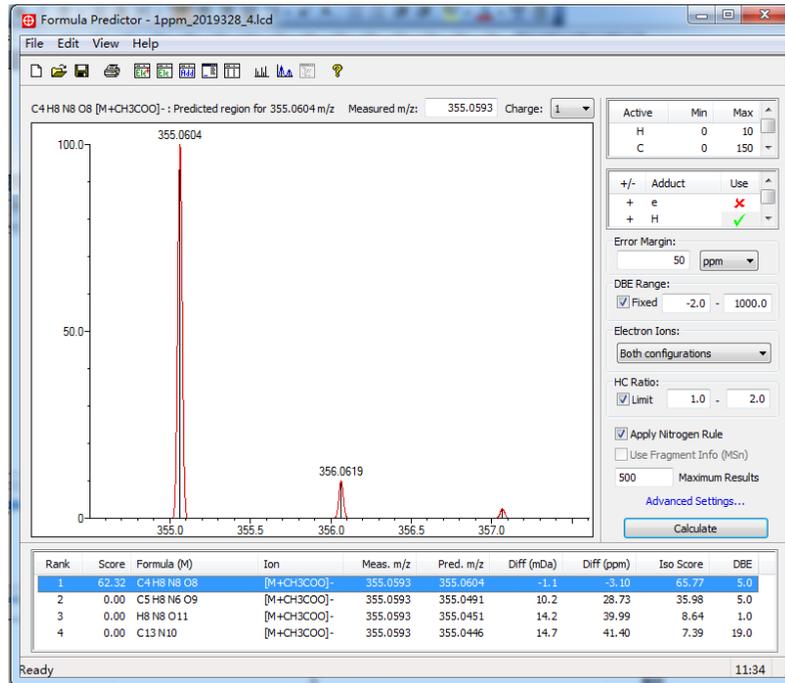


图 5. m/z 355.0593 分子式预测结果

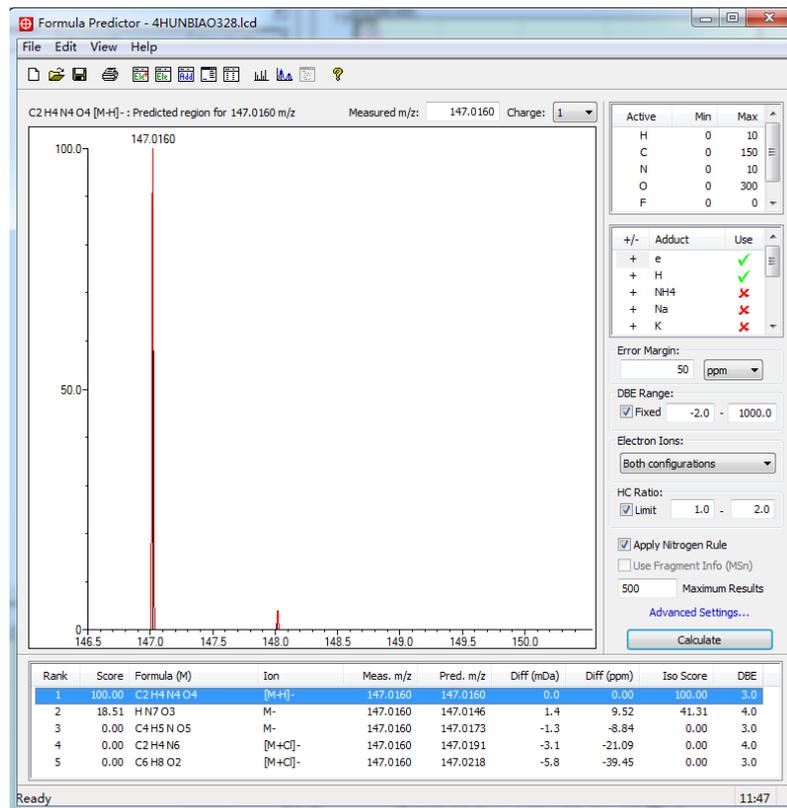


图 6. m/z 355.0593 的二级质谱图碎片结构预测结果

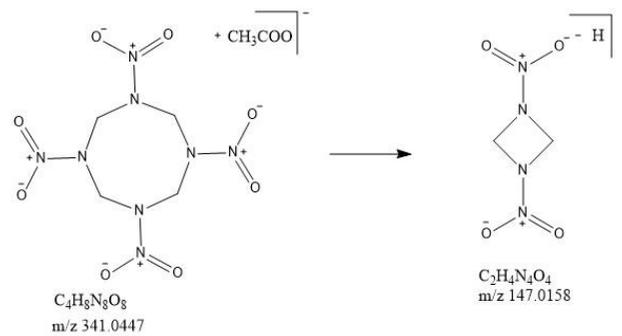
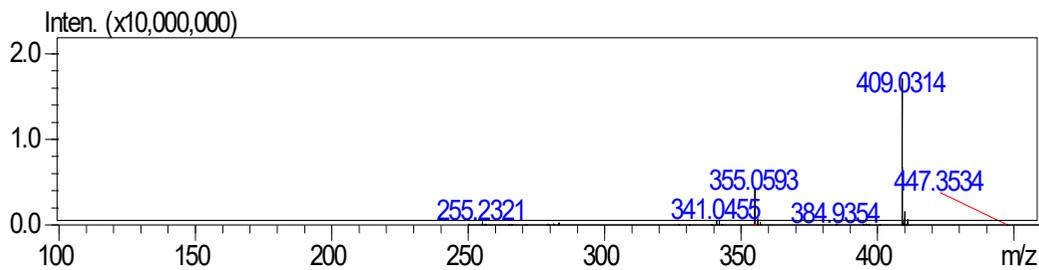


图 7.  $m/z$  355.0593 可能的二级碎裂规律

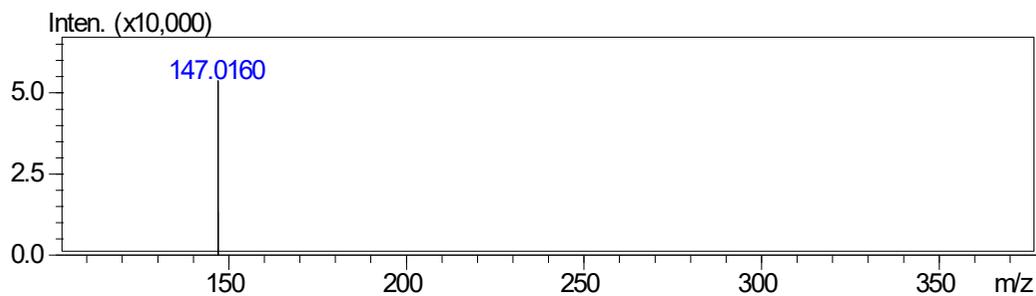
### 2.2.1 HMX( 奥克托金 )

HMX( 奥克托金 ) 的分子式为  $C_4H_8N_8O_8$ ，精确质量数为 296.0465， $[M+CH_3COO]^- = 355.0598$ ， $[M+CF_3COO]^- = 409.0315$ 。其质谱图如下所示。

MS<sup>1</sup>



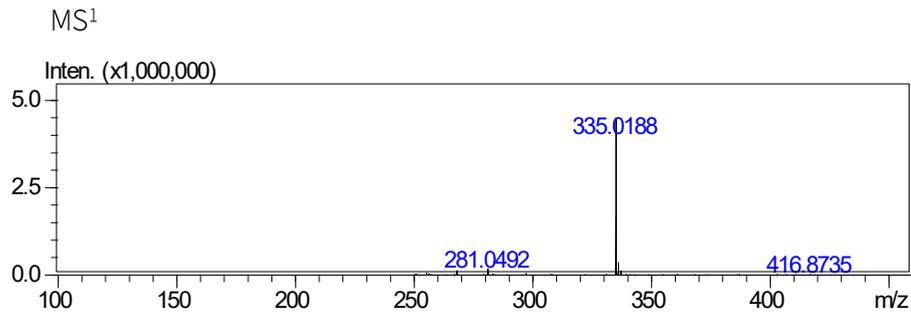
MS<sup>2</sup> 前体离子：355.0585



根据岛津分子式预测软件，根据二级子离子得到的预计结果推测为： $C_2H_4N_4O_4$

### 2.2.2 RDX( 黑索金 )

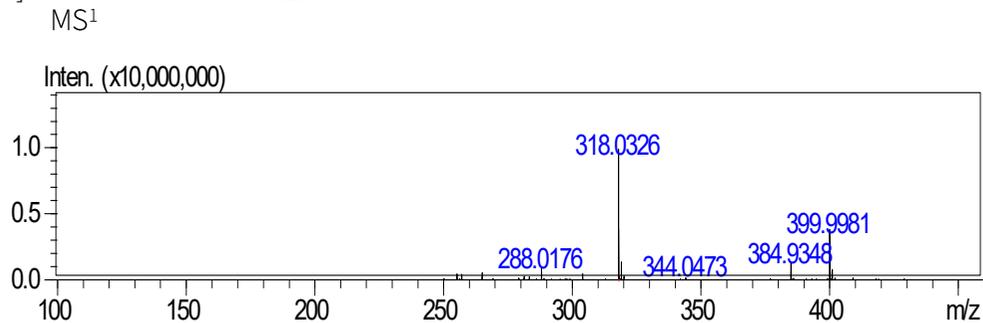
RDX( 黑索金 ) 的分子式为  $C_3H_6N_6O_6$ ，精确质量数为 222.0349， $[M + CF_3COO]^- = 335.0199$ ，其质谱图如下所示。



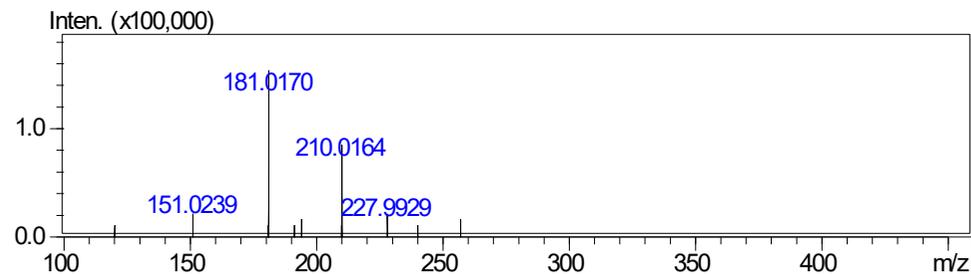
RDX(黑索金)未打出二级碎片离子

### 2.2.3 CE(特屈尔)

CE(特屈尔)的分子式为  $C_7H_5N_5O_8$ ，精确质量数为 287.0138， $[M + CH_3O]^- = 318.0327$ ， $[M + CF_3COO]^- = 399.9989$ 。其质谱图如下所示。



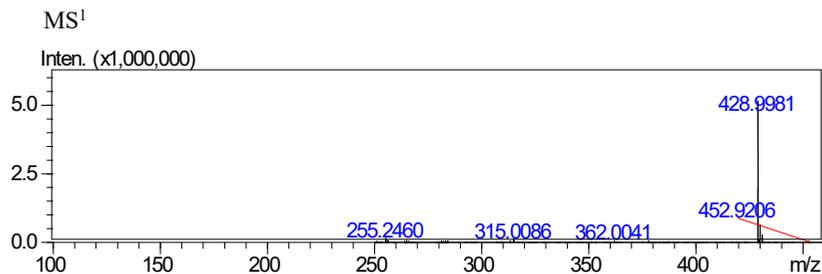
MS<sup>2</sup> 前体离子：318.0308



根据分子式预测软件，根据二级子离子得到的预计结果推测为： $C_7H_6N_2O_4$

### 2.2.4 PETN(泰安)

PETN(泰安)的分子式为  $C_5H_8N_4O_{12}$ ，精确质量数为 316.0139， $[M + CF_3COO]^- = 428.9989$ 。其质谱图如下所示。



PETN未打出二级碎片离子

## 2.2.5 定性筛查结果汇总

4 种有机炸药筛查结构汇总见下表。

表 2. 有机炸药筛查结果

名称	分子式	离子种类	理论 m/z	实测 m/z	质量数偏差 (ppm)
HMX	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	[M + CH <sub>3</sub> COO]	355.0604	355.0593	3.0981
		[M + CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	409.0321	409.0314	1.7113
RDX	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	[M + CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	335.0199	335.0188	3.28339
CE	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	[M + CH <sub>3</sub> O] <sup>-</sup>	318.0327	318.0326	0.3144
		[M + CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	399.9989	399.9981	2.0000
PETN	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	[M + CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	428.9989	428.9981	1.8648

## 2.3. 定量分析结果

### 2.3.1 标准曲线

配置浓度为 10 μg/mL 的对照品混合溶液，使用甲醇稀释得到浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 μg/mL 的工作曲线溶液。

分析不同浓度的工作曲线样品，绘制标准曲线，所得标准曲线线性关系良好，线性范围为 0.02 - 1 μg/mL，线性方程、相关系数如图 8 所示。

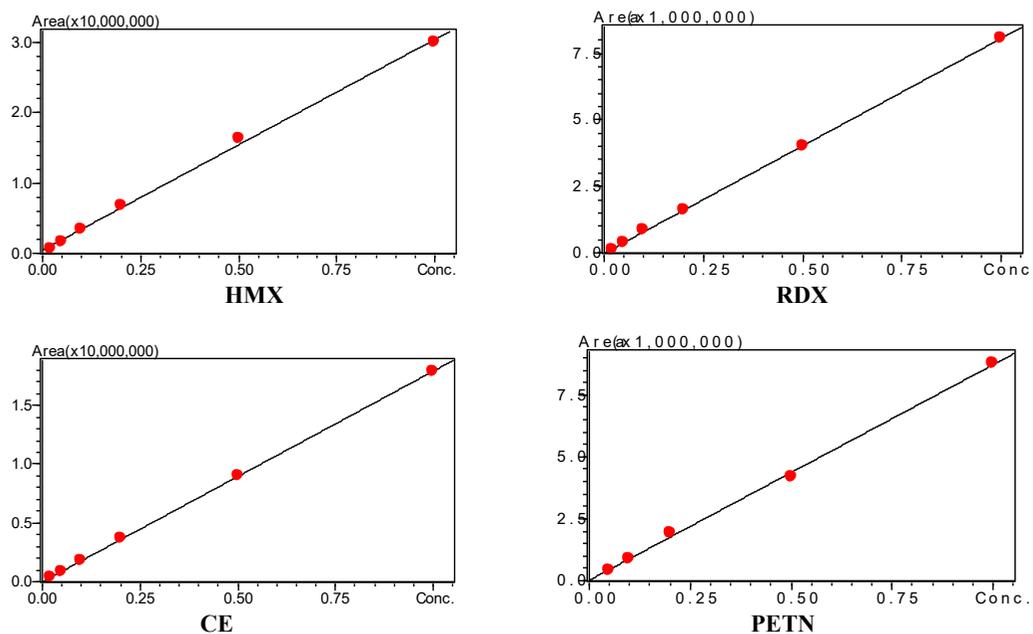


图 8. 有机炸药标准曲线

表 3. 各组分标准曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 (µg/mL)	线性方程	相关系数 r
1	HMX	0.02-1	$Y = (30,007,813.0) X + 458,180.0$	0.9991
2	RDX	0.02-1	$Y = (8,077,401) X + (-16,634.18)$	0.9999
3	CE	0.02-1	$Y = (17,933,336.0) X + (-17,886.64)$	0.9999
4	PETN	0.02-1	$Y = (8,698,663) X + (19,080.63)$	0.9995

### 2.3.2. 精密度实验结果

对 0.5 µg/mL 的对照品混合溶液连续测定 6 次, 考察仪器精密度, 保留时间和峰面积重复性结果如表 4 所示。结果显示保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.089-0.343%、1.718-5.110% 之间, 仪器精密度良好。

表 4. 保留时间和峰面积重复性结果

样品名称	Average		RSD%	
	Ret.Time	Area	Ret.Time	Area
HMX	4.857	15,926,572	0.343	2.240
RDX	6.416	3,853,533	0.089	3.671
CE	7.687	9,483,174	0.118	1.718
PETN	8.062	4,318,799	0.102	5.110

## 结论

本文利用岛津高分辨率质谱 LCMS-IT-TOF, 结合岛津 Formula Predictor 等多种辅助软件, 建立了一种快速定性定量筛查 4 种有机炸药的分析方法, 该方法在 0.02-1.0 µg/mL 范围内线性良好, 相关系数大于 0.999, 简便快速、灵敏度高、定性筛查准确, 可适用于 4 种有机炸药的准确快速定性定量筛查测定。