

NCI-GCMS 法检测 6 种有机炸药

GCMS-291

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪负化学电离方式对硝化甘油 (NG)、梯恩梯 (TNT)、太安 (PETN)、黑索金 (RDX)、特屈儿 (CE)、奥克托金 (HMX) 等 6 种有机炸药进行分析。选用了 30 m 和 8 m 两种长度色谱柱对有机炸药进行分析, 结果表明, 当色谱柱长度为 8 m 时, 六种目标物均能获得良好分离。在 0.025~10 mg/L 浓度范围内, 6 种物质均使用二次曲线定量, 线性相关系数均大于 0.999。1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 小于 3.67%。样品加标回收率为 103%~122%。该方法可对有机炸药进行有效分析。

关键词：气相色谱 - 质谱联用仪 NCI 有机炸药

随着世界各国反恐能力的提升, 恐怖袭击的手段也发生了很大变化, 利用高能有机炸药进行爆炸恐怖袭击的案件不断发生, 严重危害人民的生命财产和公共安全。通过对犯罪现场相关物证中有机炸药的检验鉴定, 可以为案件侦破提供关键的线索和证据, 因此有机炸药爆炸物的分析研究是打击恐怖势力、快速侦破案件的重要措施。

质谱已经成为有机炸药分析的重要工具, 但是由于

以下两方面的原因, 往往给有机炸药的检测带来困难, 一是一些有机炸药如硝酸酯类热稳定性差、易分解; 二是绝大多数有机炸药含有亲电的硝基基团, 采用 EI 电离方式难以得到高强度碎片离子。

本文采用岛津 GCMS-QP2020 负化学电离方式 (NCI) 建立了有机炸药检测的通用方法, 可用于六种有机炸药的检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5 (8 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
柱温程序: 60 °C (1 min)_20 °C /min_200 °C
_25 °C /min_250 °C (5 min)

进样口温度: 180 °C

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 96.9 cm/sec

进样方式: 不分流进样

高压进样: 40 kPa (1 min)

离子化方式: NCI

离子源温度: 200 °C

色谱质谱接口温度: 200 °C

检测器电压: 调谐电压 +0.3 kV

采集模式: SIM, 离子信息见表 1

1.3 样品前处理

准确称取 5 g 样品, 加入 10 mL 丙酮, 涡旋混匀 1 min, 静置 1 小时后, 4200 rpm 离心 5 min, 取上清液上机分析。(取样量需根据实际情况确定, 必要时需对提取液进行浓缩)。

结果与讨论

2.1 色谱条件优化结果

研究表明, 一些有机炸药组分热稳定性差, 使用长柱难以进行有效的检测。选取 30 m、8 m 两种长度色谱柱对 6 种有机炸药标准品溶液进行测试。结果表明, 当色谱柱长度为 30 m 时, PETN、NG、TNT、CE 四种有机炸药能被分离测试, RDX、HMX 两种有机炸药不出峰; 当色谱柱长度为 8 m 时, 6 种有机炸药均能被分离测试。当进样口温度过高时, NG、PETN 分解不出峰。

2.2 标准溶液谱图

标准溶液 TIC 图见图 1，各组分 SIM 图见图 2。

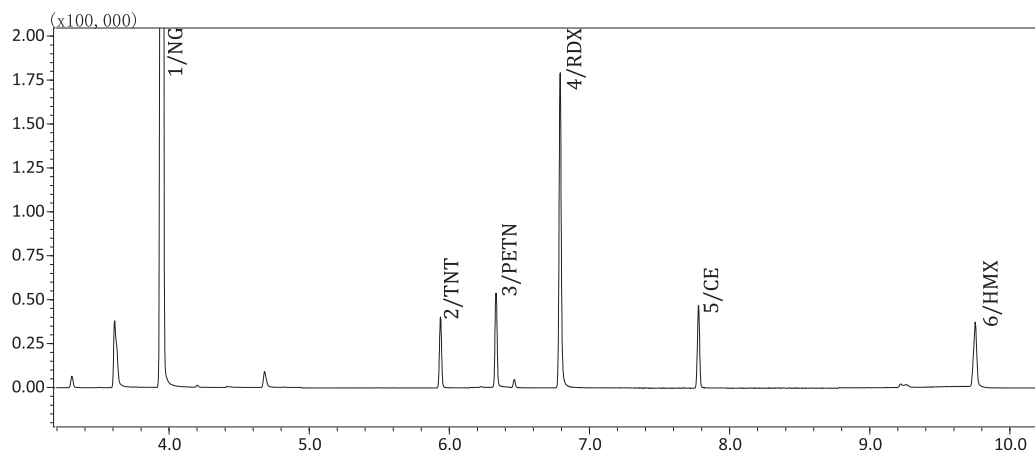


图1 六种有机炸药标准溶液TIC图

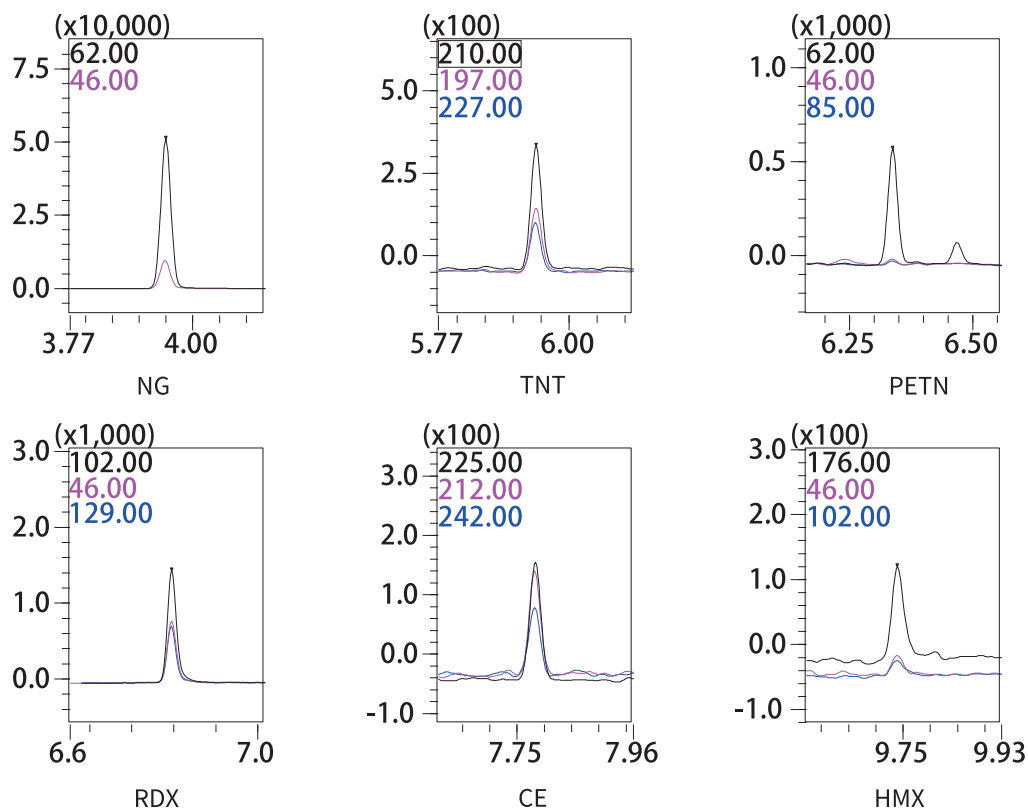


图2 各组分SIM图 (0.5 ug/mL)

表1 有机炸药组分信息

No.	名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	NG	55-63-0	3.960	62	46	-
2	TNT	118-96-7	5.940	210	197	227
3	PETN	78-11-5	6.340	62	46	85
4	RDX	121-82-4	6.795	102	129	46
5	CE	479-45-8	7.780	225	212	242
6	HMX	2691-41-0	9.770	176	46	102

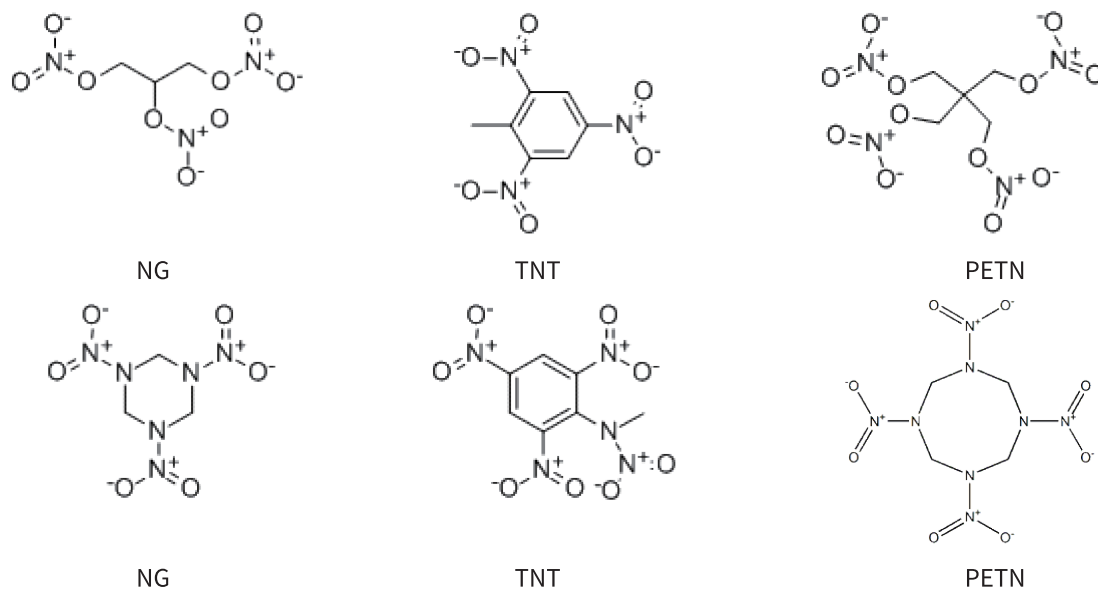


图3 组分结构式

2.3 标准曲线和仪器检出限

使用丙酮为溶剂，配制混合标准溶液，除 HMX 外，其余五种有机炸药浓度分别为 0.025、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，HMX 浓度为 0.25、0.5、1、2、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线，化合物标准曲线如图 4 所示。根据 3 倍信噪比计算检出限，标准曲线信息及仪器检出限结果见表 2。

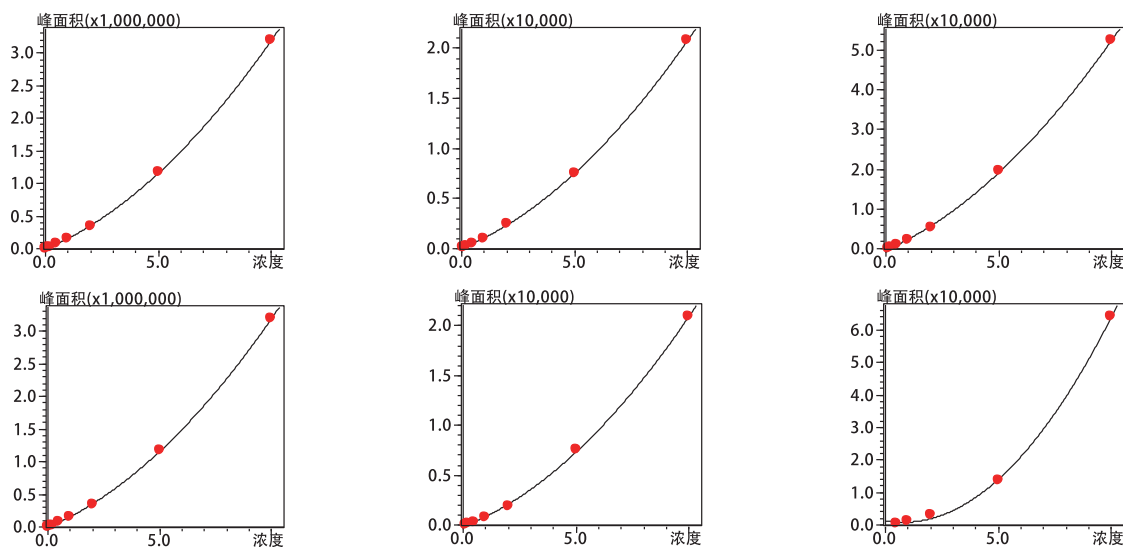


图4 化合物标准曲线

表2 标准曲线信息及检出限

No	组分名称	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	NG	0.025~10	0.9999	0.002
2	TNT	0.05~10	0.9999	0.078
3	PETN	0.1~10	0.9998	0.009
4	RDX	0.05~10	0.9998	0.139
5	CE	0.2~10	0.9998	0.076
6	HMX	5~100	0.9997	1.71

2.4 重复性实验

取 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 3。

表3 重复性测试结果

No	组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)
1	NG	97698	98449	97502	96518	98823	99310	1.03
2	TNT	378	377	384	372	381	382	1.13
3	PETN	1568	1449	1476	1524	1591	1552	3.60
4	RDX	4045	4015	4184	4139	4233	4225	2.23
5	CE	489	475	508	495	459	503	3.76
6	HMX	3032	3277	3308	3265	3096	3197	3.45

2.5 加标回收率

对空白检材样品进行加标测试, 加标量为 2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 测试结果见表 4。

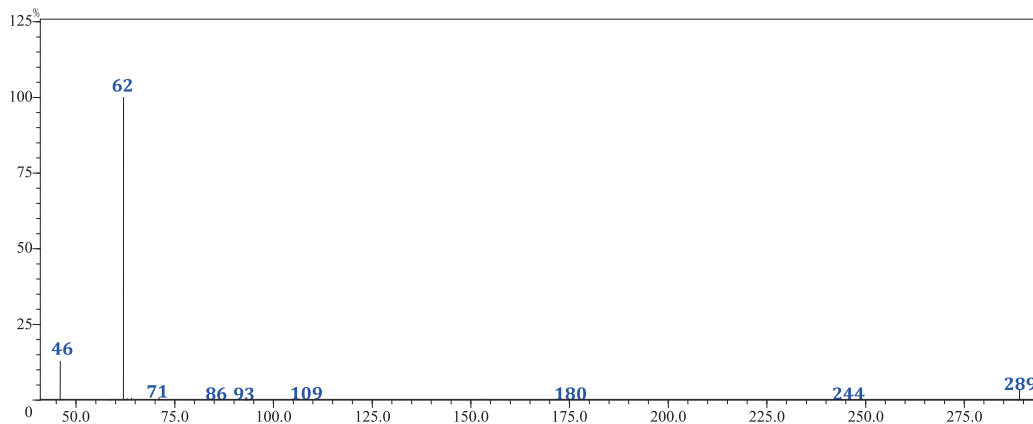
表4 样品测试及回收率结果 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

No	组分名称	样品测试结果	加标结果 1	加标结果 2	加标平均值	加标回收率 (%)
1	NG	N.D	1.04	1.01	1.03	103
2	TNT	N.D	1.24	1.20	1.22	122
3	PETN	N.D	1.13	1.07	1.10	110
4	RDX	N.D	1.14	1.10	1.12	112
5	CE	N.D	1.10	1.22	1.16	116
6	HMX	N.D	1.24	1.17	1.21	121

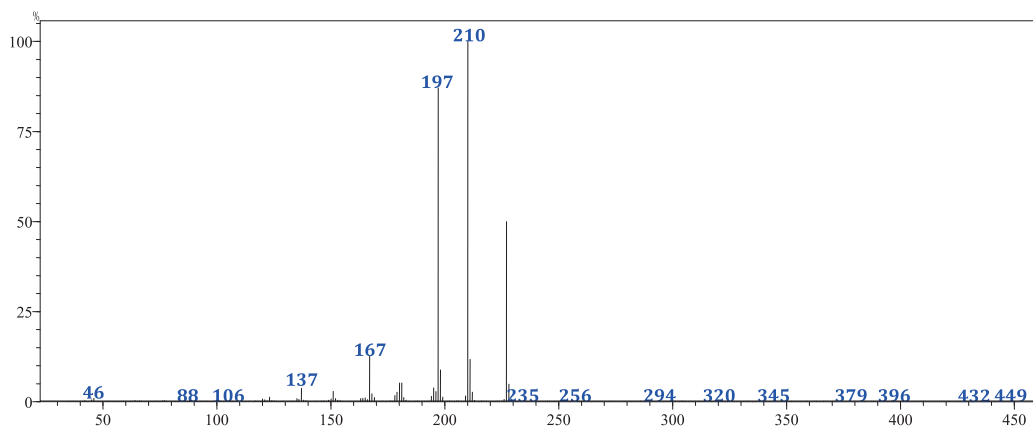
结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NCI 负化学电离方式建立了 6 种有机炸药的通用检测方法, 在 0.025~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 小于 3.80%, 精密度良好。样品加标回收率为 103%~122%。在选择的实验条件下, 该方法能有效检测 6 种有机炸药组分。

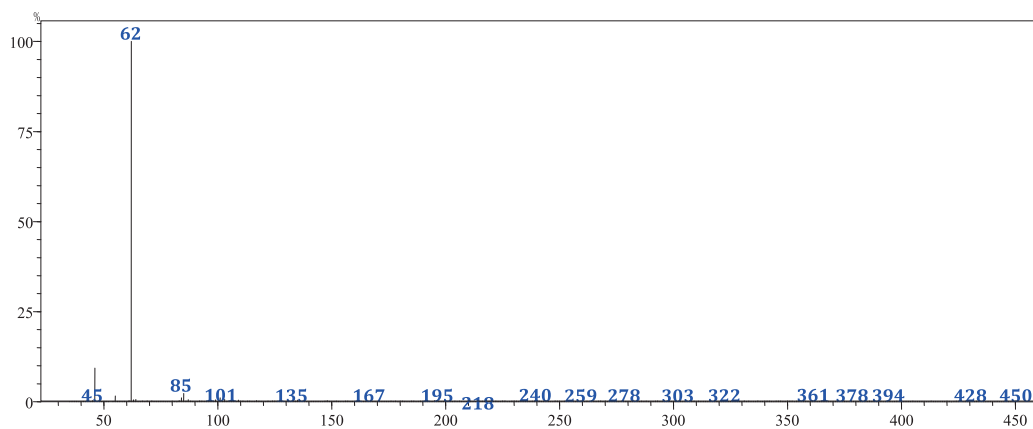
附录：六种有机炸药 NCI 质谱图



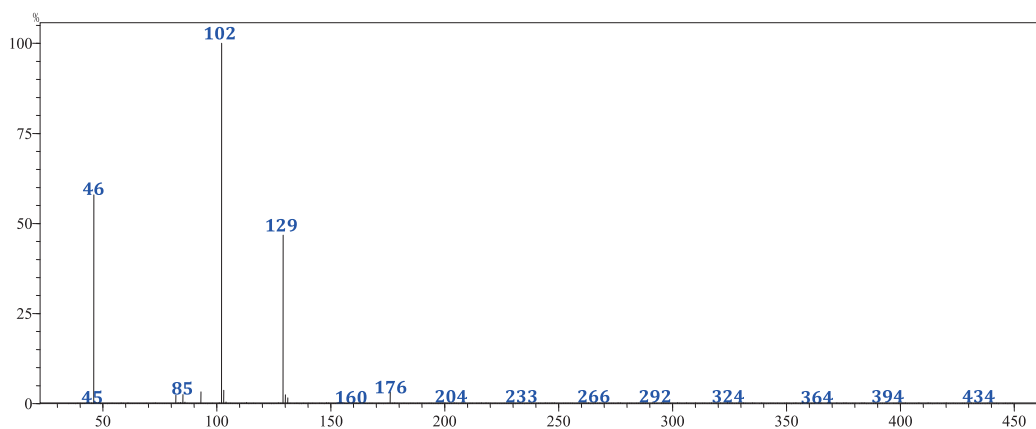
硝化甘油 (NG)



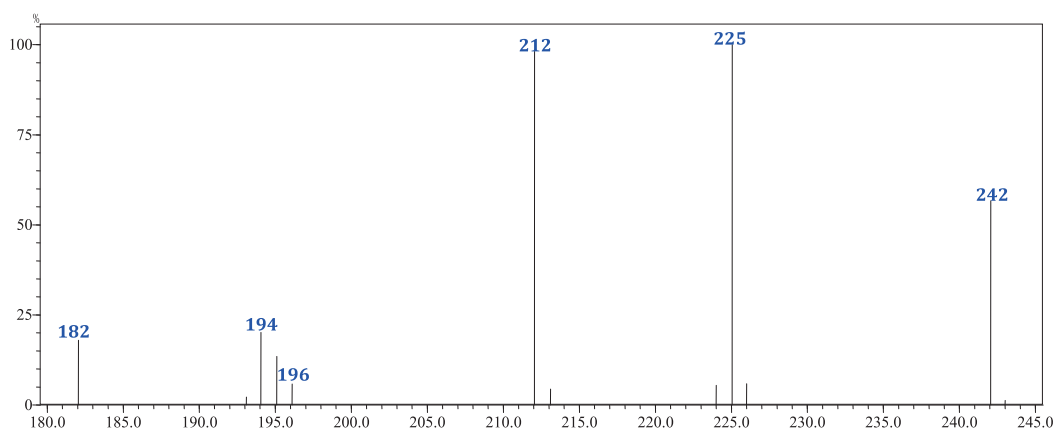
三硝基甲苯 (TNT)



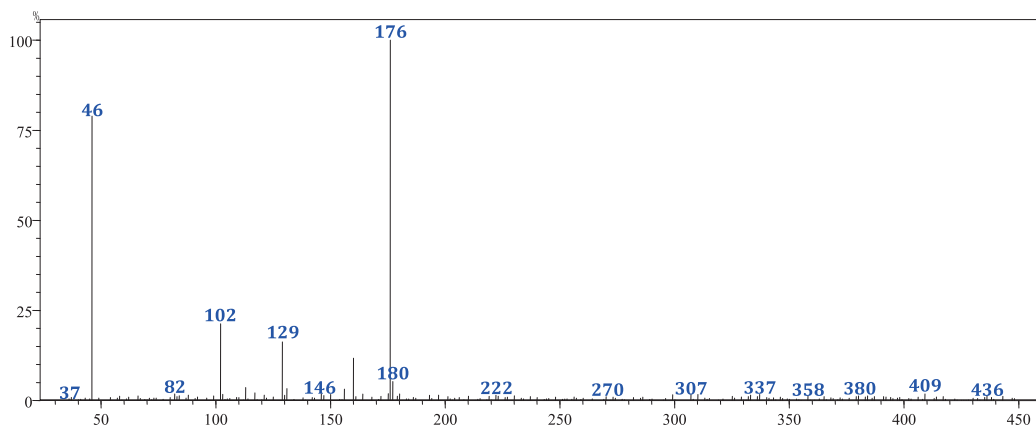
太安 (PETN)



黑素金 (RDX)



特屈儿 (CE)



奥克托金 (HMX)