

LCMS-Q-TOF 快速检测 17 种有机炸药

LCMS-QTOF-065

摘要：本文建立了超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱测定涉爆案件中 17 种有机炸药 (TNT、RDX、HMX、PETN、CE、2-Am-DNT、4-Am-DNT、PYX、2-HADNT、4-HADNT、1,2-DNG、1,3-DNG、3,5-DNA、R-SALT、4-NDPA、NTO、4,4'-DNDPA) 的快定性定量方法。本研究将有机炸药爆炸残留物或原药经有机溶剂直接溶解，用 PLD+ 净化柱或有机微孔过滤膜净化提取，提取液采用超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱进行定性定量检测。结果表明 17 种有机炸药的检出限在 0.1~ 10 ng/mL 之间，所有目标物在其相应的浓度范围内线性关系良好，日内相对标准偏差 (RSD) 为 1.6%~5.3% (n=6) 日间相对标准偏差 (RSD) 为 17%~8.5% (n = 24)。应用本方法可同时准确快速、高效地对涉爆案件中的 17 种有机炸药进行定性定量分析。

关键词：微量物证 有机炸药 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱 涉爆案件

技术特点：

- ❖ 使用 LCMS-Q-TOF 实现 17 种爆炸物快速定量和定性筛查。
- ❖ Insight Explore 具有多样品批量搜库的功能，提高筛查效率。

各种有机炸药已经被越来越广泛地应用于军事民用爆破等行业中，由于其体积小、破坏作用大的特点，也常被不法分子所利用进行犯罪活动。对涉爆案件现场残留的痕量有机炸药成分进行准确检验已成为侦破案件的重要手段之一。以往对有机炸药残留物的检验，多采用 GC-MS 法、GC-MS/MS 法、LC-MS 法等。但有机炸药爆炸反应较完全，爆炸残留物较少，且爆炸带来的高温和燃烧对残留物造成进一步破坏，对检

验仪器灵敏度要求高；另一方面，来自土壤、生物检材等爆炸残留物载体中的基质干扰复杂，对检验选择性要求高，以上方法不能很好地满足痕量有机炸药检验的要求。

本文基于超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱的高选择性、高质量精度、高灵敏度、高扫描速率和宽线性范围等特点，建立了 17 种有机炸药快速定性定量方法，可满足涉爆案件中 17 种有机炸药的检验需求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A 5R
输液泵：	LC-20AD XR x 2	自动进样器：	SIL-20AXR
柱温箱：	CTO-20A	色谱工作站：	LabSolutions Ver 5.96

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Velox Biphenyl (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7 μm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:227-32015-03)

流动相：A-0.05mM 氯化铵水溶液；B- 乙腈溶液

进样体积：5 μL 柱温：40°C

流速：0.3 mL/min 洗针液：甲醇 / 水 = 1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 10%，时间程序如表 1 所示。

1.3 样品前处理

可疑有机炸药 样品

- 取液体样品约 10 μL 或固体样品约 10 mg, 加入 10 mL 甲醇, 涡旋振荡 3 离心后取上清液, 用甲醇稀释 1000 倍;
- 经 PLD⁺ 净化柱净化或过 0.22 μm 微孔滤膜后上机分析;
- 另取等量空白样品, 参照样品的处理方式方法进行平行实验。

爆炸现场尘土 检材

- 如提取到的检材量少于 2 g, 取一半检材于试管中, 加入 2 mL 丙酮浸泡;
- 如检材量大于 2 g, 则取 1 g 于试管中, 加入 4 mL 丙酮浸泡 (如检验结果为阴性, 可适当加大检材量与丙酮量重新提取);
- 涡旋振荡 10 min;
- 离心, 取上清液水浴 50 $^{\circ}\text{C}$ 挥干, 再加入适量甲醇溶解, 过 0.22 μm 微孔滤膜后上机分析;
- 嫌疑人剪取的手指甲也同此处理。

包装物、捆绑物、 填充物、死者或伤 者衣物客体上烟熏 痕等现场遗留检材

- 若体积较小, 可根据检材情况用适量丙酮反复冲洗检材表面或浸泡检材, 收集清洗液, 水浴 50 $^{\circ}\text{C}$ 挥干, 再加入适量甲醇溶解, 过 0.22 μm 微孔滤膜后进行仪器分析;
- 若体积较大, 则用丙酮棉球反复擦拭检材表面, 擦拭棉球按照尘土检材处理方法提取后上机分析

人的身体爆炸伤处 和嫌疑人双手上的 炸药残留物

- 用丙酮棉球擦拭提取, 擦拭棉球按照尘土检材的处理方法提取后上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

1) 色谱柱选择: 实验对比采用 Shim-pack Velox Biphenyl (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7 μm) 和 Accucore Q C18 (150 mm x 2.1 mm I.D., 2.6 μm) 两种色谱柱, 结果表明, 17 种样品在 Shim-pack Velox Biphenyl 柱上的分离效果要优于在 Accucore Q C18 柱上的分离效果。

2) 流动相的选择: 比较了甲醇 / 水和乙腈 / 水体系, 结果表明乙腈 / 水体系中各目标物的离子化效率更高。推测原因可能是因为乙腈是非质子溶剂, 而甲醇是质子溶剂, 在负离子扫描方式下甲醇对目标物的电离有微弱的抑制作用, 因此本实验采用乙腈 / 水体系作为流动相。

3) 缓冲盐的选择: 实验发现用乙酸铵或者甲酸铵作为缓冲盐时, 无论如何调整缓冲盐的浓度, 不能使 17 种目标物均出现合适种类及强度的准分子离子峰。而采用氯化铵作为缓冲盐, 在其浓度为 0.05 mmol/L 时可获得比较理想的效果, 17 种有机炸药的提取离子色谱图如图 1 所示。

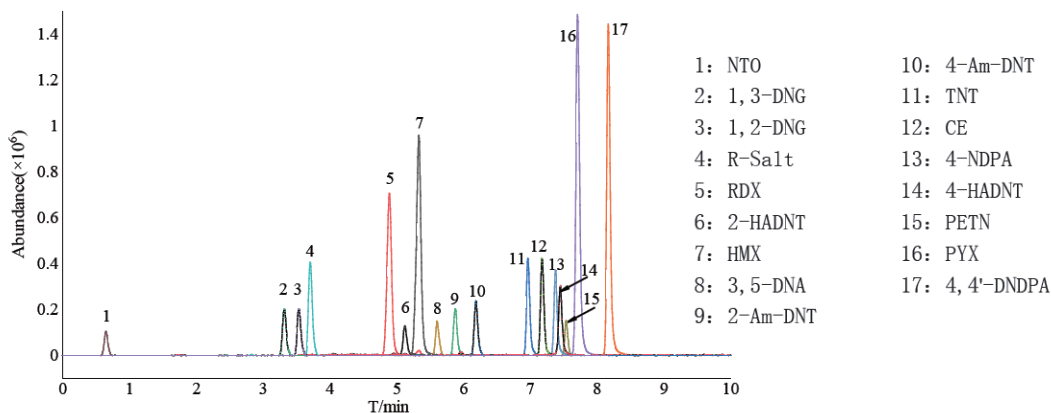


图 1 17种有机炸药的提取离子流色谱图

2.2 高分辨数据库建立

按 1.2 中的分析条件,对 17 种爆炸物进行一级 MS、二级 MS/MS 扫描,获得 ESI⁻ 模式下高分辨一级质谱图、5~35 V 动态碰撞能下的二级质谱图,使用 LabSolutions insight 软件进行质谱库建立。高分辨质谱库收录了 17 种有机炸药的化合物名称、保留时间、分子式、理论分子量、CAS 号、前体离子、前体离子 m/z 和二级质谱图等信息。

表 3 17 种有机炸药的质谱信息

序号	名称	保留时间 (min)	前体离子	理论分子量 (m/z)	实测分子量 (m/z)	误差 (ppm)	碎片离子 1 (m/z)	碎片离子 2 (m/z)
1	HMX	5.34	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	331.01591	331.01627	1.09	182.9928	147.0161
2	RDX	4.89	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	257.00428	257.00405	-0.89	248.9729	45.99284
3	CE	7.20	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	321.98321	321.98387	2.05	245.9927	181.0251
4	TNT	6.97	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	226.01056	226.01016	-1.77	197.0053	45.99292
5	2-Am-DNT	5.88	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	232.01306	232.01268	-1.64	227.0917	196.0366
6	4-Am-DNT	6.19	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	232.01306	232.01352	1.98	227.0909	196.0369
7	PETN	7.54	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	350.98327	350.98311	-0.46	108.9891	61.98824
8	PYX	7.71	[M-H] ⁻	619.99995	619.99906	-1.44	572.9997	497.0091
9	2-HADNT	5.12	[M-H] ⁻	212.03129	212.03127	-0.09	194.0209	167.0101
10	4-HADNT	7.40	[M-H] ⁻	212.03129	212.03102	-1.27	182.0348	165.031
11	1,2-DNG	3.54	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	216.9869	216.98742	2.4	61.98803	
12	1,3-DNG	3.32	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	216.9869	216.98721	1.43	61.98803	
13	3,5-DNA	5.41	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	217.99741	217.99701	-1.83	153.0305	45.99291
14	R-SALT	3.71	[M+ ³⁵ Cl] ⁻	209.01954	209.01900	-2.58	197.8086	162.8396
15	4-NDPA	7.38	[M-H] ⁻	213.06695	213.06664	-1.45	183.0691	45.99329
16	NTO	0.65	[M-H] ⁻	129.00541	129.00495	-3.57	55.01708	
17	4,4'-DNDPA	8.17	[M-H] ⁻	258.05203	258.0519	-0.5	198.0562	45.99324

2.3 定性分析

若只是通过对目标物进行一级精确质量质谱分析，有出现假阳性结果的可能。所以需对疑似化合物进行二级碎片离子信息进行确证，以进一步确证阳性化合物。根据欧盟 SANCO/12571/2013 决议，用高分辨质谱 TOF 进行确证时，至少需要两个确证离子，一个准分子离子和至少一个碎片离子，且一级质量偏差在 5 ppm 之内。根据化合物一级精确质量误差、二级质谱碎片离子和谱库的相似程度，结合提取离子流色谱图的保留时间对化合物进行定性分析。Labsolutions Insight Explore 软件可根据化合物列表，自动进行谱库检索，大大提高工作效率。

2.4 线性范围

按 1.2 中的分析条件进行测定，以各目标物浓度为横坐标，目标物准分子离子峰面积为纵坐标，以外标法绘制校准曲线。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各化合物的检出限，17 种化合物的检出限 (LOD) 范围为 0.1~10.0 ng/mL，线性方程等参数见表 4。

表 4 17 种有机炸药的方法学信息

序号	名称	线性范围 (ng/mL)	相关系数	检出限 (ng/mL)
1	HMX	5~500	0.995	0.2
2	RDX	5~500	0.989	0.5
3	CE	20~500	0.992	5
4	TNT	20~500	0.999	5
5	2-Am-DNT	20~500	0.989	5
6	4-Am-DNT	20~500	0.996	5
7	PETN	50~500	0.989	10
8	PYX	5~500	0.979	0.2
9	2-HADNT	50~500	0.995	10
10	4-HADNT	20~500	0.994	5
11	1,2-DNG	50~500	0.988	10
12	1,3-DNG	50~500	0.999	10
13	3,5-DNA	20~500	0.990	5
14	R-SALT	20~500	0.990	5
15	4-NDPA	20~500	0.994	5
16	NTO	50~500	0.988	10
17	4,4'-DNDPA	5~500	0.993	0.1

2.5 精密度实验

按 1.2 中的分析条件进行测定，配制 17 种目标物低、中、高 (20、100、500 ng/mL) 三个浓度的质控样品，每天取各浓度水平的 6 个样本进行分析，每个样品重复进样 3 次，连续 4 天，根据各目标物准分子离子峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 计算日内和日间精密度，方法的日内及日间精密度均小于 10%。结果如表 5 所示。

表 5 日内精密度和日间精密度的结果

序号	名称	日内精密度 (n=6h) 峰面积 RSD%			日间精密度 (n=24h) 峰面积 RSD%		
		20 ng/mL	100 ng/mL	500 ng/mL	20 ng/mL	100 ng/mL	500 ng/mL
1	HMX	3.2	2.4	2.7	3.8	3.8	4.0
2	RDX	4.5	2.2	3.3	2.5	2.9	6.1
3	CE	3.9	4.4	4.4	3.2	5.0	6.9
4	TNT	3.3	5.2	4.4	1.7	7.7	4.9
5	2-Am-DNT	3.1	5.0	2.4	3.8	4.4	5.4
6	4-Am-DNT	2.9	4.2	3.6	3.5	5.1	6.3
7	PETN	3.9	2.9	1.9	5.7	3.8	5.1
8	PYX	1.6	5.3	3.1	2.3	7.9	5.7
9	2-HADNT	2.0	2.7	3.0	3.4	3.6	4.2
10	4-HADNT	2.2	5.2	2.7	5.2	6.1	3.9
11	1,2-DNG	4.3	2.4	2.9	5.2	3.4	7.1
12	1,3-DNG	2.7	2.2	2.5	3.4	6.3	8.5
13	3,5-DNA	2.2	2.2	3.5	2.7	3.7	3.9
14	R-SALT	4.7	4.5	3.0	5.7	6.7	4.8
15	4-NDPA	3.8	1.7	2.8	2.9	3.7	7.1
16	NTO	2.2	1.6	2.5	4.3	5.5	6.1
17	4,4'-DNDPA	1.8	2.2	4.2	5.2	3.6	5.1

■ 结论

本研究建立了梯恩梯等 17 种有机炸药的 LCMS-Q-TOF 筛查与确证方法, 对流动相组成色谱条件、质谱条件进行优化, 可实现涉爆案件中 17 种有机炸药的快速准确筛查及定量。本方法快速高效、准确度高, 能够满足日常办案的需要, 本方法也具有很好的兼容性, 可进一步扩充数据库, 以实现更多有机炸药的快速筛查。

本文研究内容已正式发表, 完整内容请参考文献:

李晓飞, 谢伟宏, 徐洁蕾. UPLC-Q-TOF/MS 快速检验 17 种有机炸药 [J]. 刑事技术, 2023,48(3): 300-305

岛津应用云

