

LC-MS/MS 快速分析土壤中的 19 种爆炸物

01-01203-cn

Toshinari Ishii¹、Yuki Sakamoto¹、Maiko Kusano²、Masaya Fujishiro²、Taka-aki Matsuyama²
1 岛津制作所, 2 昭和医科大学法医学研究室

特点描述

- ◆ 通过同时测量正、负离子, 可在约 5 分钟内完成 19 种爆炸物的分析。
- ◆ 通过优化 MS 条件, 可高灵敏度检测热不稳定性爆炸物。
- ◆ 通过优化 LC 条件, 可分离硝基苯类的位置异构体。

■ 引言

爆炸物是指能够迅速分解并释放高温、高压气体的化学物质。爆炸物种类繁多, 包括硝胺类、硝基苯类、硝酸酯类和过氧化物等。这些物质广泛用于军事和工业用途, 但也可能因意外泄漏或非法使用而残留在环境中。特别是土壤容易蓄积爆炸物及其残留物。对这些物质进行分析有助于刑事调查中的证据收集以及环境影响评估。传统上, GC-MS 一直广泛用于爆炸物分析。然而, 某些化合物在汽化过程中容易发生热分解。因此, LC-MS/MS 方法正越来越多地应用于此类分析。

本研究使用 LCMS-8060RX (图 1) 对土壤中表 1 所列的 19 种爆炸物进行了分析, 其中包括硝胺类、硝基苯类、硝酸酯类和过氧化物。



图 1 Nexera™ X3 + LCMS-8060RX

■ 样品制备与提取

使用甲醇稀释各标准品混合溶液, 配制相当于土壤样品中 1.0、5.0、10、50、100、500 和 1,000 ng/mL 浓度的校正标样。土壤样品的提取方法参考 EPA 8330B1) (图 2)。首先, 将干燥后的土壤样品通过 10 目筛, 以去除粗颗粒。称取 10 g 样品, 并分别加入 10 mL 甲醇。向各样品中加入 10 μ L 1,2-DNB 溶液 (50 μ g/mL) 作为内标 (I.S.), 并加入 19 种爆炸物的混合标准溶液 (10 μ g/mL) 用于验证。随后使用涡旋混合器混合 1 分钟, 在室温下使用振荡器振荡 10 分钟后进行离心。收集所得上清液, 并通过 0.45 μ m 过滤器过滤。在氮气流下浓缩滤液, 再用 1 mL 甲醇溶解, 制得分析样品。

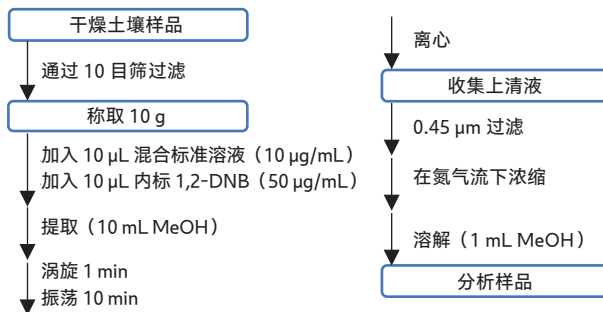


图 2 土壤样品前处理流程

表 1 目标化合物清单

缩略语	化合物名称	基团	分子式	分子量 (单同位素质量)
RDX	六氢 -1,3,5- 三硝基 -1,3,5- 三嗪	硝胺类	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	222.03
HMX	八氢 -1,3,5,7- 四硝基 -1,3,5,7- 四氮杂环辛烷	硝胺类	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	296.05
NQ	硝基胍	硝胺类	CH ₄ N ₄ O ₂	104.03
TNT	2,4,6- 三硝基甲苯	硝基苯类	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	227.02
4A-2,6-DNT	4- 氨基 -2,6- 二硝基甲苯	硝基苯类	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	197.04
2A-4,6-DNT	2- 氨基 -4,6- 二硝基甲苯	硝基苯类	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	197.04
2,4-DNT	2,4- 二硝基甲苯	硝基苯类	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182.03
2,6-DNT	2,6- 二硝基甲苯	硝基苯类	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182.03
TNB	1,3,5- 三硝基苯	硝基苯类	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	213.00
1,3-DNB	1,3- 二硝基苯	硝基苯类	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168.02
3,5-DNA	3,5- 二硝基苯胺	硝基苯类	C ₆ H ₅ N ₃ O ₄	183.03
Tetryl	2,4,6,N- 四硝基 -N- 甲基苯胺	硝基苯类	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈	287.01
PA	2,4,6- 三硝基苯酚 (苦味酸)	硝基苯类	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	229.00
PETN	季戊四醇四硝酸酯	硝酸酯类	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	316.01
NG	硝化甘油	硝酸酯类	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	227.00
1,2-DNG	1,2- 二硝酸甘油酯	硝酸酯类	C ₃ H ₆ N ₂ O ₇	182.02
1-MNG	1- 单硝酸甘油酯	硝酸酯类	C ₃ H ₇ N ₃ O ₅	137.03
TATP	三过氧化三丙酮	过氧化物	C ₉ H ₁₈ O ₆	222.11
HMTD	六亚甲基三过氧化二胺 (六甲氧胺)	过氧化物	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₆	208.07
1,2-DNB	邻二硝基苯	内标 (硝基苯)	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168.02

■ 分析条件

LC-MS/MS 分析条件汇总见表 2，各化合物的保留时间和 MRM 通道见表 3。结果表明，过氧化物和硝胺类倾向于形成正离子，而其他化合物倾向于形成负离子。由于硝酸酯类和过氧化物尤其容易发生热分解，因此需要将 MS 接口温度设定得较低。另一方面，当接口温度低于 250℃时，硝胺类化合物的峰容易出现拖尾现象。因此，将接口温度设定为 270℃，以兼顾各化合物的检测灵敏度和可接受的峰形。

此外，对 LC 条件进行了优化，以在较短分析时间内分离含有多种位置异构体的硝基苯类化合物。所得 MRM 色谱图如图 3 所示。

■ 结果

使用甲醇稀释标准溶液，配制相当于 1.0、5.0、10、50、100、500 和 1,000 ng/mL 的浓度，并评价线性。PETN 和 TATP 在 5.0 ng/mL 时可检出，而其余 17 种化合物在 1.0 ng/mL 时即可检出（图 4）。校准曲线采用 1/C 加权。所有化合物的相关系数（R）均为 0.995 以上，表明线性良好（表 4）。为评价日内准确度和重复性，对各化合物加标至 10 ng/mL 的土壤样品进行了分析（n=5）。典型 MRM 色谱图如图 5 所示。准确度为 70% ~ 120%（图 6），用于评价重复性的 RSD% 均不超过 9.1%。这些结果表明，该方法用于土壤中爆炸物分析时具有足够的线性、准确度和重复性。

表 2 Nexera 和 LCMS-8060RX 分析条件

[HPLC 的条件] (Nexera X3)	
色谱柱	: Shim-pack Velox Biphenyl (100 mm × 2.1 mm 内径, 2.7 μm) P/N: 227-32015-03
柱温	: 30℃
流动相 A	: 5 mM 甲酸铵 + 0.1% 甲酸水溶液
流动相 B	: MeOH
流速	: 0.3 mL/min
时间程序 (%B)	: 60% (0-1.5 min) → 90% (5.0-6.0 min) → 60% (6.0-8.0 min)
进样量	: 2μL
[MS 的条件] (LCMS-8060RX)	
离子源	: APCI, 正 / 负离子模式
雾化气流速	: 4 L/min
干燥气流速	: 5 L/min
DL 温度	: 150℃
加热块温度	: 200℃
接口温度	: 270℃

表 3 目标化合物的保留时间和 MRM 通道

化合物名称	保留时间 (min)	采集模式	前体离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
NQ	0.789	正离子模式	[M+H] ⁺ = 105.0	> 59.0 (CE -14 V)	43.0 (CE -24 V)	-
1-MNG	0.840	负离子模式	[M+CHCOO] ⁻ = 182.0	> 45.0 (CE 22 V)	62.0 (CE 6 V)	-
1,2-DNG	1.093	负离子模式	[M+CHCOO] ⁻ = 227.0	> 45.0 (CE 10 V)	62.0 (CE 6 V)	-
HMX	1.164	负离子模式	[M+CHCOO] ⁻ = 341.0	> 147.1 (CE 9 V)	174.2 (CE 10 V)	100.0 (CE 10 V)
PA	1.252	负离子模式	[M-H] ⁻ = 228.0	> 182.0 (CE 18 V)	198.3 (CE 16 V)	63.0 (CE 26 V)
RDX	1.330	负离子模式	[M+CHCOO] ⁻ = 267.0	> 46.0 (CE 8 V)	92.0 (CE 6 V)	-
HMTD	1.376	正离子模式	[M+H] ⁺ = 209.1	> 88.0 (CE -12 V)	145.1 (CE -8 V)	-
NG	1.854	负离子模式	[M] ⁻ = 227.0	> 62.0 (CE 10 V)	45.0 (CE 8 V)	-
3,5-DNA	2.091	负离子模式	[M-H] ⁻ = 182.0	> 94.0 (CE 20 V)	124.0 (CE 16 V)	152.1 (CE 17 V)
4A-2,6-DNT	2.444	负离子模式	[M-H] ⁻ = 196.0	> 119.1 (CE 17 V)	149.0 (CE 17 V)	-
1,2-DNB	2.549	负离子模式	[M] ⁻ = 168.0	> 138.0 (CE 14 V)	107.9 (CE 15 V)	-
2A-4,6-DNT	2.583	负离子模式	[M-H] ⁻ = 196.0	> 136.0 (CE 28 V)	119.1 (CE 17 V)	-
PETN	3.357	负离子模式	[M] ⁻ = 316.0	> 62.0 (CE 30 V)	46.0 (CE 24 V)	-
1,3-DNB	3.452	负离子模式	[M] ⁻ = 168.0	> 138.0 (CE 14 V)	107.9 (CE 15 V)	-
TATP	3.766	正离子模式	[M+H] ⁺ = 240.0	> 43.0 (CE -18 V)	74.0 (CE -8 V)	-
2,6-DNT	3.894	负离子模式	[M] ⁻ = 182.0	> 152.1 (CE 12 V)	45.9 (CE 24 V)	-
Tetryl	4.246	负离子模式	[M+CHCOO] ⁻ = 288.0	> 194.0 (CE 12 V)	212.0 (CE 10 V)	207.0 (CE 22 V)
2,4-DNT	4.368	负离子模式	[M] ⁻ = 182.0	> 45.9 (CE 24 V)	152.1 (CE 12 V)	137.1 (CE 12 V)
TNB	4.411	负离子模式	[M] ⁻ = 213.0	> 183.1 (CE 13 V)	95.0 (CE 23 V)	125.0 (CE 19 V)
TNT	4.801	负离子模式	[M-H] ⁻ = 226.0	> 196.1 (CE 12 V)	76.0 (CE 22 V)	88.0 (CE 18 V)

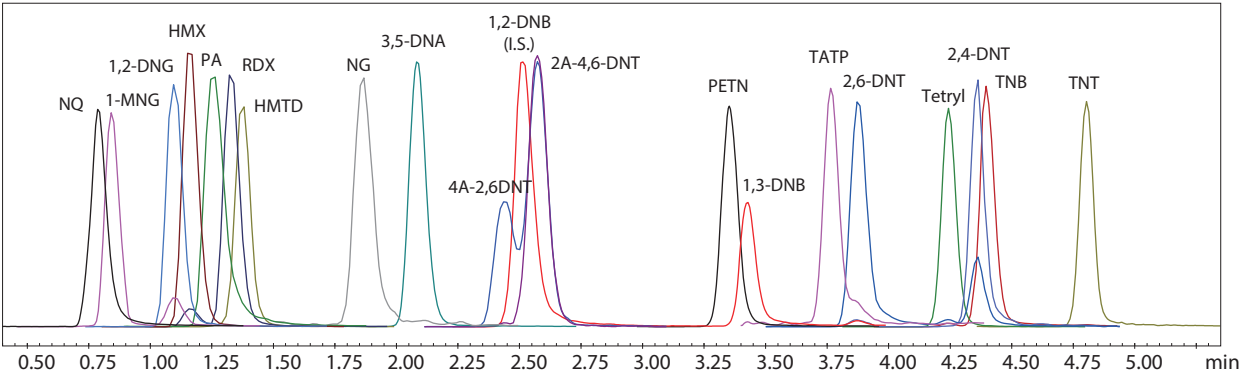


图 3 19 种目标化合物和内标的 MRM 色谱

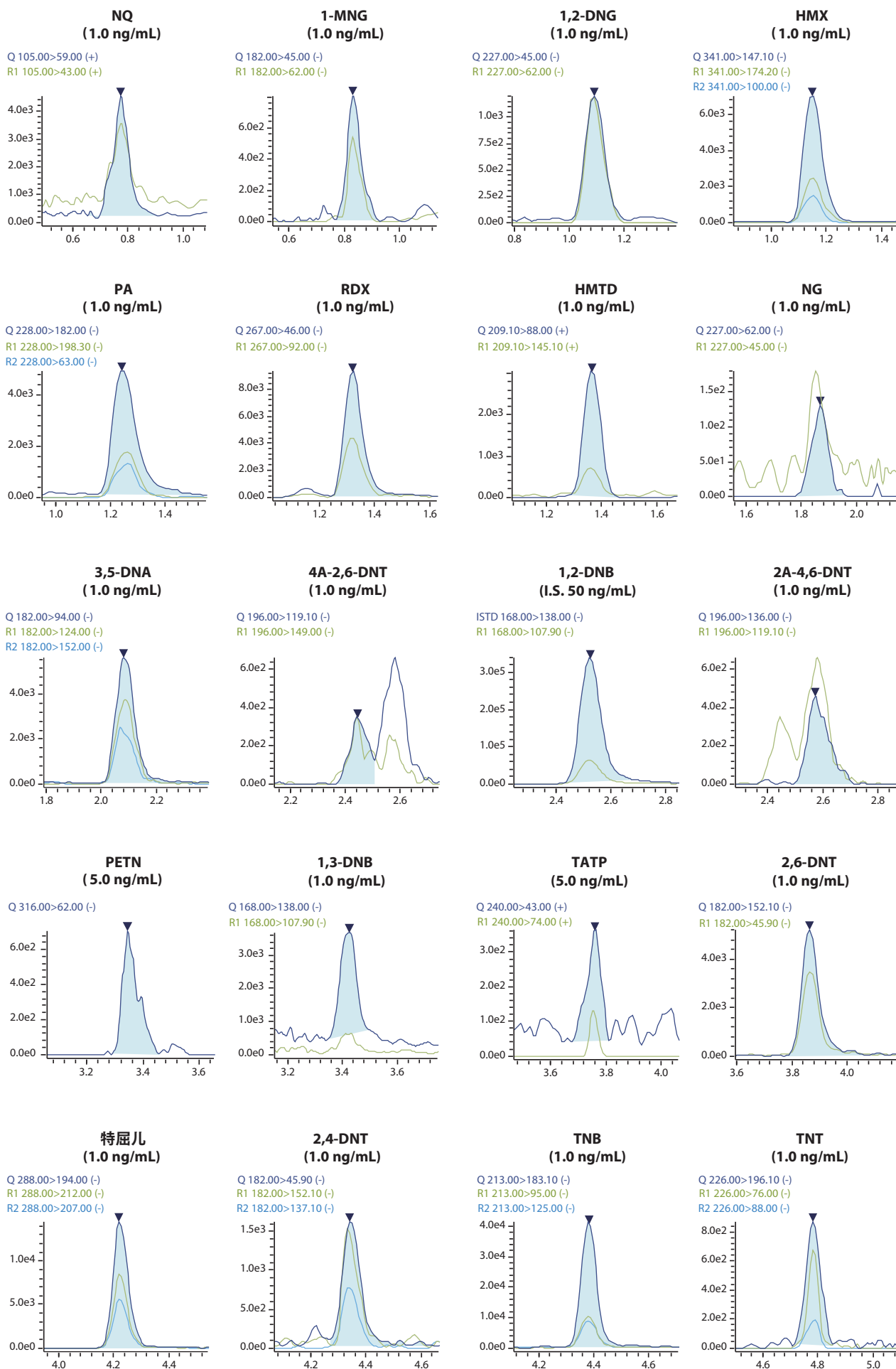


图4 最低校准浓度下的MRM色谱图

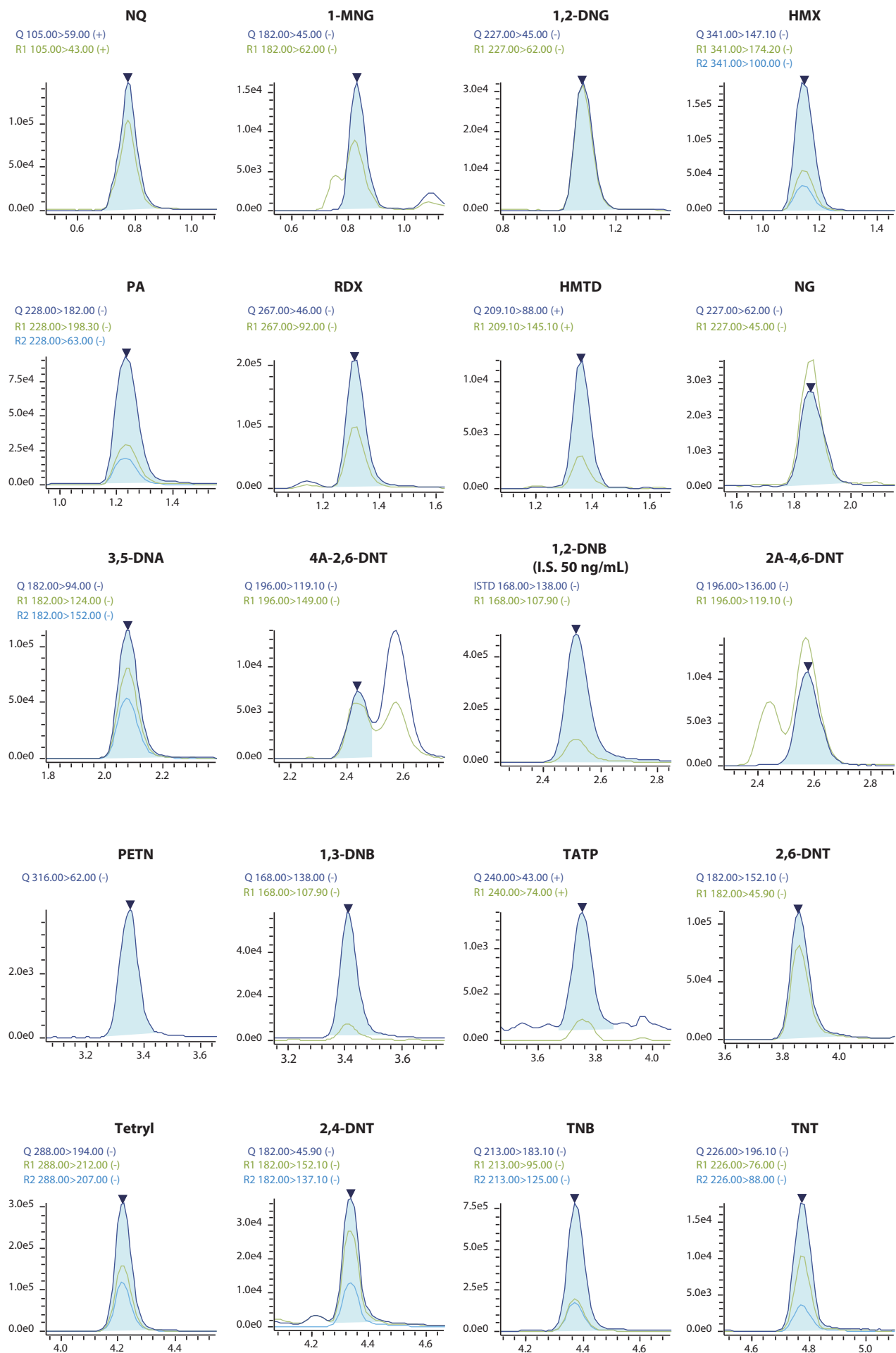


图 5 加入混合标准溶液 (10 ng/mL) 的土壤样品 MRM 色谱图

表 4 校准范围和线性

化合物	校准范围 (ng/mL)	相关系数 R	化合物	校准范围 (ng/mL)	相关系数 R
NQ	1.0 - 1000	0.9965	4A-2,6-DNT	1.0 - 1000	0.9994
1-MNG	1.0 - 1000	0.9996	2A-4,6-DNT	1.0 - 1000	0.9998
1,2-DNG	1.0 - 1000	0.9996	PETN	5.0 - 1000	0.9981
HMX	1.0 - 1000	0.9998	1,3-DNB	1.0 - 1000	0.9998
PA	1.0 - 1000	0.9991	TATP	5.0 - 1000	0.9972
RDX	1.0 - 1000	0.9978	2,6-DNT	1.0 - 1000	0.9978
HMTD	1.0 - 1000	0.9973	Tetryl	1.0 - 1000	0.9953
NG	1.0 - 1000	0.9998	2,4-DNT	1.0 - 1000	0.9969
3,5-DNA	1.0 - 1000	0.9983	TNB	1.0 - 1000	0.9981
			TNT	1.0 - 1000	0.9977

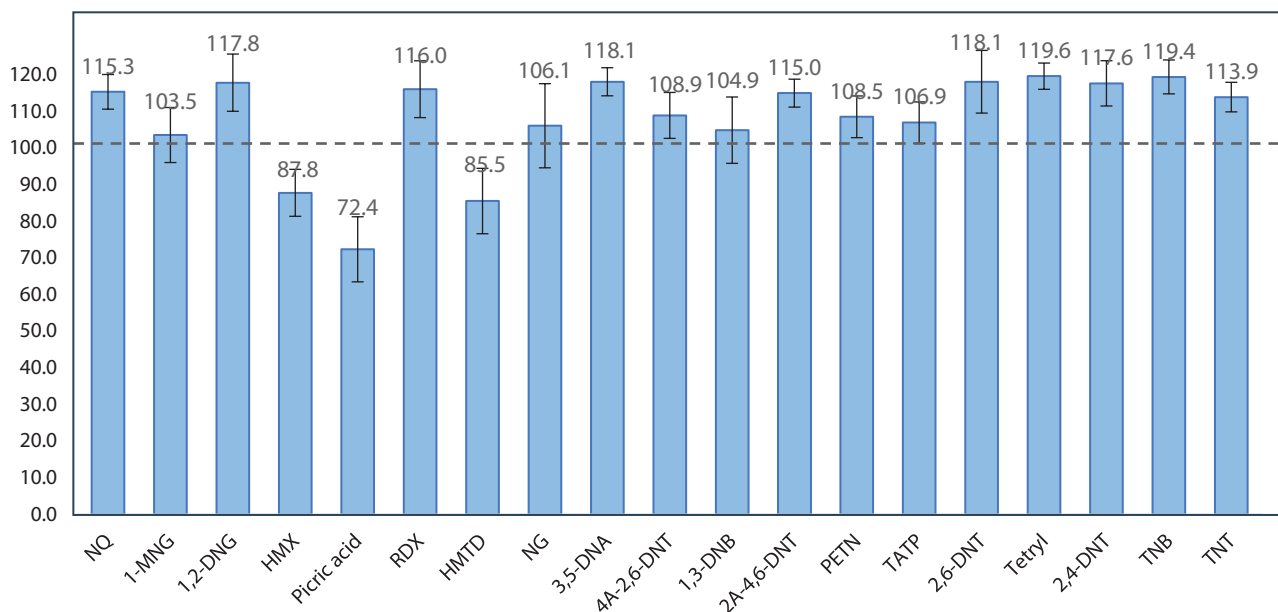


图 6 加标土壤样品中目标化合物的准确度和重复性 (n = 5)

■ 总结

本研究建立了一种可同时测量正、负离子的快速 LC-MS/MS 方法，用于分析土壤中的 19 种爆炸物。通过优化 LC 条件，包括位置异构体在内的硝基苯类化合物均可在约 5 min 内完成检测。此外，通过优化 MS 条件，可高灵敏度检测尤其容易发生热分解的硝酸酯类化合物。包括热不稳定性化合物在内的 19 种目标化合物中，有 17 种可在 1.0 ng/mL 浓度下检出。此外，对 10 ng/mL 的土壤加标样品进行日间精密度的试验结果表明，该方法完全能够满足土壤样品的分析要求。

< 参考文献 >

- 1) U.S. EPA.2006. "Method 8330B (SW-846) : Nitroaromatics, Nitramines, and Nitrate Esters by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)," Revision 2.Washington, DC.

岛津应用云



Xctal 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

- * 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
 - * 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
- 如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2026 年 7 月

› 请填写调查问卷

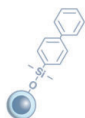
相关产品

部分产品可能已更新为新型号。



› LCMS-TQ RX系列
三重四极杆LC-MS/MS

三重四极杆LC-MS/MS



› Shim-pack Velox
Biphenyl

HPLC色谱柱

相关解决方案

› 临床研究与法医学

› 法医学分析

› 法医学分析

› 土壤

› 价格咨询

› 产品咨询

› 技术服务/支持咨询

› 其他咨询