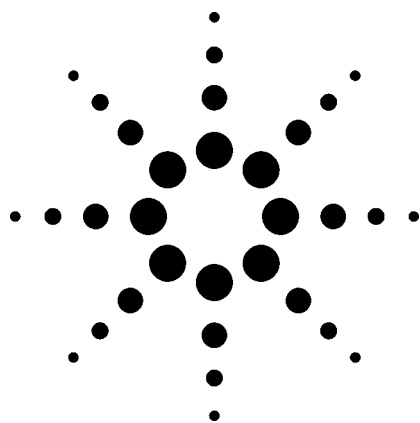


爆炸残留物的飞行时间 LC/MS 分析应用



司法鉴定

作者

Russell Kinghorn and Courtney Milner
Baseline Separation Technologies Pty Ltd
41 Greenway Street
Bulleen, VIC 3105
Australia

Jerry Zweigenbaum
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

按照 USEPA 方法 8330 的指导细则，痕量爆炸物分析所采用的主要技术是 HPLC UV 检测。虽然对许多目标爆炸物都比较灵敏，但方法还是受到缺乏高灵敏检测器的限制。本应用报告报导了用液相色谱/飞行时间质谱 (LC/TOFMS) 对这些痕量爆炸残留物进行检测和定量的优势和局限。

前言

在犯罪现场司法调查、环境治理和国家安全领域中，爆炸残留物的鉴定对国家和地方当局都是一项有重大意义的分析。分析硝基芳香族爆炸物的经典方法和最普遍采用的方法是 USEPA 方法 8330。用这个方法对 14 种硝基芳香族和硝胺化合物进行灵敏的 UV 检测分析。然而，由于 UV 检测器的灵敏度不够，确证分析需要在两根不同固定相的分析柱上进行。

2001 年 9 月 11 日的恐怖袭击，以及随后发生在世界各地的袭击，使人们对犯罪现场司法调查和国家安全领域中的爆炸残留物鉴定和定量引起了新的重视。在国家安全的前沿，机场登机口，使用了离子迁移谱仪这样复杂的监测仪器。这些设备虽然很灵敏，但选择性不够，不能确定爆炸物的种类。另外，恐怖分子也更加狡猾，正如 2001 年十二月底 Richard Reid 所做的。他把一种过氧化物类的爆炸物藏在鞋里，用通用的爆炸物分析技术没有检测到。

爆炸物具有不稳定性，容易分解。最著名、最通用的爆炸物，三硝基甲苯 (TNT) 就能被细菌降解为 2-氨基-4, 6-二硝基甲苯 (2-AMDNT) 和 4-氨基-2, 6-二硝基甲苯 (4-AMDNT)；一种动植物中也存在的代谢物。这些化合物都是 TNT 存在过的标志，由于其具有严重的毒性和诱变性，也是重要的环境标志物。



Agilent Technologies

广泛检索文献发现，有几篇文章涉及液相色谱 (LC) 法对爆炸物的分析。但 14 种目标爆炸物中的个别化合物，特别是 TNT 和 RDX，更容易用质谱 (MS) 鉴定。

仍有必要采用可靠而灵敏的确证技术，对各种来源样品中的这些爆炸残留物进行分析。液相色谱/质谱 (LC/MS) 能将质谱仪和已有的 USEPA 方法 8330 结合起来，为这种分析提供更卓越的工具。而且，质量选择性检测器 (MSD) 可以提供以前用第二根色谱柱才能得到的确证信息。

准确的质量测量，如，安捷伦的液相色谱/飞行时间质谱 (LC/MSD TOF)，由于其本身限制了待测化合物的数量，从而大大提高了鉴定的可信度。质量测量的精密度和准确度越高，理论上可能的化合物就越少。这在分析各种来源样品的时候特别有用，因为每种样品都有其对爆炸残留物可能的干扰物。

本应用报告报导了用 LC/MSD TOF 对低含量爆炸物的测定。LC/MSD TOF 能够进行精确质量测定（低于 3 ppm），在 3 个数量级范围内呈线性，因此是爆炸残留物检测、确证和定量的有力工具。

研究的爆炸物见表 1 和表 2，包括化学结构和理论计算出的精确质量数。

表 1. 所研究爆炸物的名称、缩写和分子式

#	名称	缩写	CAS 号	分子式
1	环己基三过氧化二胺	HMTD	NA	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₆
2	环四亚甲基四硝胺	HMX	2691-41-0	C ₄ H ₈ N ₆ O ₈
3	六羟基-1, 3, 5-三硝基-1, 3, 5-三嗪	RDX	121-82-4	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆
4	1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯	TATB	3058-38-6	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆
5	乙二醇二硝基酯	EGDN	628-96-6	C ₂ H ₄ N ₂ O ₆
6	1, 3, 5-三硝基苯	1,3,5-TNB	99-35-4	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆
7	1, 3-二硝基苯	1,3-DNB	99-65-0	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄
8	甲基-2, 4, 6-三硝基苯甲硝胺	Tetryl	479-45-8	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈
9	4-氨基-2, 6-二硝基甲苯	4A-DNT	1946-51-0	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄
10	硝基苯	NB	98-95-3	C ₆ H ₅ NO ₂
11	硝化甘油	NG	55-63-0	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉
12	2-氨基-4, 6-二硝基甲苯	2A-DNT	355-72-78-2	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄
13	2, 4, 6-三硝基甲苯	TNT	118-96-7	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆
14	2, 6-二硝基甲苯	2,6-DNT	606-20-2	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄
15	2, 4-二硝基甲苯	2,4-DNT	121-14-2	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄
16	六硝基芪	HNS	19138-90-0	C ₁₄ H ₆ N ₆ O ₁₂
17	2-硝基甲苯	2-NT	88-72-2	C ₇ H ₇ NO ₂
18	4-硝基甲苯	4-NT	99-99-0	C ₇ H ₇ NO ₂
19	五赤藻糖醇四硝基酯	PETN	78-11-5	C ₆ H ₈ N ₄ O ₁₂
20	3-硝基甲苯	3-NT	99-08-1	C ₇ H ₇ NO ₂
21	三过氧化三丙酮	TATP	NA	C ₉ H ₁₈ O ₆
22	二乙二苯基脲	Carbamite	NA	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O

NA 不可用

表 2. 所研究爆炸物的分子结构和理论精确分子量

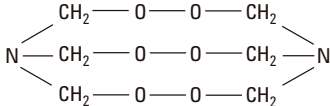
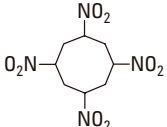
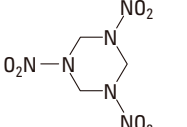
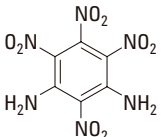
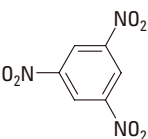
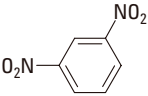
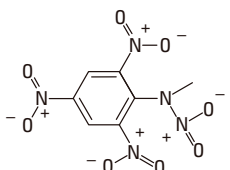
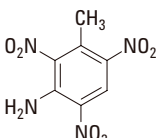
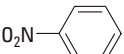
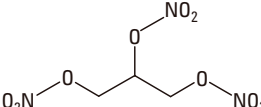
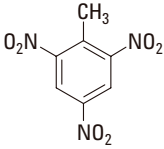
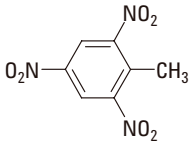
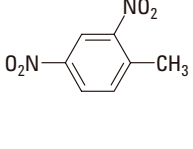
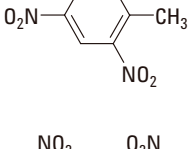
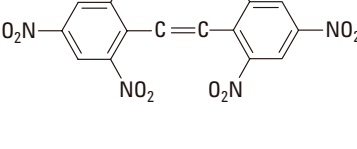
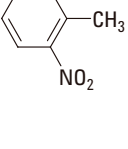
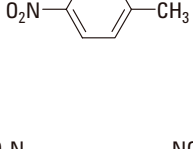
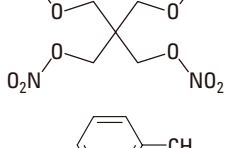
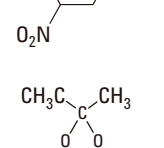
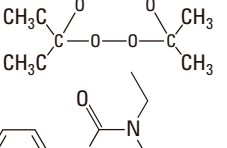
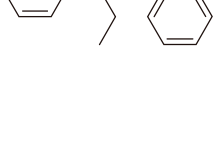
#	名称	分子式	结构	分子量
1	HMTD	$C_6H_{12}N_2O_6$		208.0695
2	HMX	$C_4H_8N_8O_8$		296.0465
3	RDX	$C_3H_6N_6O_6$		222.0349
4	TATB	$C_6H_6N_6O_6$		258.0349
5	EGDN	$C_2H_4N_2O_6$		152.0069
6	1,3,5-TNB	$C_6H_3N_3O_6$		213.0022
7	1,3-DNB	$C_6H_4N_2O_4$		168.0171
8	Tetryl	$C_7H_5N_5O_8$		287.0138
9	4A-DNT	$C_7H_7N_3O_4$		197.0437
10	NB	$C_6H_5NO_2$		123.0320
11	NG	$C_3H_5N_3O_9$		227.0026

表 2. 所研究爆炸物的分子结构和理论精确分子量 (续)

#	名称	分子式	结构	分子量
12	2A-DNT	$C_7H_7N_3O_4$		197.0437
13	TNT	$C_7H_5N_3O_6$		227.0178
14	2,6-DNT	$C_7H_6N_2O_4$		182.0328
15	2,4-DNT	$C_7H_6N_2O_4$		182.0328
16	HNS	$C_{14}H_6N_6O_{12}$		450.0044
17	2-NT	$C_7H_7NO_2$		137.0477
18	4-NT	$C_7H_7NO_2$		137.0477
19	PETN	$C_5H_8N_4O_{12}$		316.0139
20	3-NT	$C_7H_7NO_2$		137.0477
21	TATP	$C_9H_{18}O_6$		222.1103
22	Carbamite	$C_{17}H_{20}N_2O$		268.1576

方法学

本次研究在安捷伦 1100 LC 系统上进行,该系统包括:二元泵、自动进样器、柱温箱和 LC/MSD TOF。

LC 条件

溶剂	甲醇和水		
流速	0.9 mL/min		
梯度	时间 (min)	% 甲醇	% 水
	0	60	40
	1	60	40
	15	92	8
	16	100	0
	18	100	0
	19	60	40
延迟时间	5 min		
总分析时间	24 min		
进样体积	10 μ L, 带针头冲洗		
柱温	40 $^{\circ}$ C		
色谱柱	ZORBAX Extend-C18 4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μ m p/n 770450-902		

MS 检测条件

离子源	APCI
气体温度	350 $^{\circ}$ C
汽化室温度	325 $^{\circ}$ C
干燥气体流量	5 L/min
雾化器压力	40 psig
PCI 电晕电流	4 μ A
PCI 毛细管电压	4000 V
NCI 电晕电流	10 μ A
NCI 毛细管电压	1500 V
<i>m/z</i> 扫描范围	70–1000
碎裂电压	100 V
贮存模式	图形
撇除器	60 V
Oct RF	250 V

以上列出的实验条件是进行了灵敏度优化的条件。雾化器温度、干燥气体温度、流速、电晕电流、毛细管电压和裂解器电压都进行了优化。

将干燥气体流量从 6 L/min 降到 5 L/min, 可以看到信号有明显增大。80% 所研究爆炸物的信号面积增加了 30%。

LC/MSD TOF 导入参考质量

安捷伦 LC/MSD TOF 采用一个参考质量以获得可靠而准确的质量。LC/MSD TOF 的电喷雾离子源有一个独特的双喷雾装置,可以同时并连续地导入一个参考质量溶液。当使用 APCI (大气压化学电离) 时, 必须在柱后将参考质量溶液导入流动相中。

这是通过在 APCI 源之前设置一个低死体积的 PEEK™ 三通连接管完成的。使用等梯度泵, 正离子模式下以 50 μ L/min 的流速, 负离子模式下在 1 到 15 min 的运行时间内以 70 μ L/min 到 150 μ L/min 流速编程, 将混合参考物引入系统。为了确保去除参考质量引入的脉冲, 在流路中安装了一根快速分离柱 (ZORBAX SB-C18, 30 mm $\times$ 2.1 mm, 5 μ m, 部件号 873700-902), 为等梯度泵提供反压。

为了适应方法学, 对混合参考物进行了调整, 将 25 μ L 嘌呤和 250 μ L HP-0921 加到 250 mL 甲醇: 水为 90:10 的溶剂中。

下列参考质量数可以使用:

正离子模式: 121.050873 和 922.009798

负离子模式: 119.036320, 966.000725 和 980.016375

在负离子模式中, 随着有机流动相流速的增加, 参考质量数 966.000725 和 980.016375 的灵敏度有所降低。通过使用上面提到的定制参考质量混合物, 并采用流速编程, 可以在整个分析过程中都保持足够丰度的参考质量离子。

很少有文献探讨爆炸物的 LC/MS 检测, 方法开发的第一步是评价在电喷雾 (ESI) 和大气压化学电离 (APCI) 这两种条件下, 正离子和负离子这两种模式下, 组分的响应。表 3 列出了本研究测试的多种化合物的响应特性, 结果清楚地表明, 没有哪一种离子化方式和检测技术是完全通用的。

表 3. 各种爆炸物的检测模式

化合物	UV/可见	ESI +	ESI -	APCI +	APCI -
HMTD	√	×	×	√	×
HMX	√	×	×	×	√
RDX	√	×	√	×	√
TATB	√	×	×	×	√
EGDN	×	×	×	×	P
1,3,5-TNB	√	×	√	×	√
1,3- DNB	√	×	×	×	√
Tetryl	√	×	×	×	√
4A-DNT	√	×	×	×	√
NB	√	×	×	×	P
NG	P	×	×	×	P
2A-DNT	√	×	×	×	√
TNT	√	×	√	×	√
2,6-DNT	√	×	×	×	√
2,4-DNT	√	×	√	×	√
HNS	√	×	×	×	√
2-NT	√	×	×	×	P
4-NT	√	×	×	×	P
PETN	P	×	√	×	√
3-NT	√	×	×	×	P
TATP	P	×	×	P	×
Carbamite	√	√	×	√	×

√ 响应良好

P 响应较低

X 没有响应

结果表明，对所研究的大多数爆炸物来说，APCI 具有最佳响应，如果采用正离子 APCI 模式，还能检测到另外的组分。负离子 APCI 也具有选择性很好的优势，能去除基质中可能存在的干扰。在进入质谱仪之前先进行 UV 检测，也可以为爆炸物的分析提供更大的可行性。但是，LC/MS 与 UV 检测相比的主要优点就是能检测出较新的，恐怖分子更可能选择的爆炸物，例如用正离子 APCI 模式检测 TATP 和 HMTD。有报道说，这些过氧化爆炸物暴露在强 UV 光下将发生降解，例如在实验室的 UV 检测器中有可能发生这种情况。

方法开发的一个关键参数是，在不同的检测器之间能够转化 HPLC 方法的能力。以前总结过，使用不挥发的缓冲液将对 MS 检测造成危害。研究开始所使用的缓冲液是醋酸、甲酸、醋酸铵和甲酸铵。虽然在许多例子中，色谱分离改善了，但损失了信号响应。使用高选择性的 LC/MSD TOF，信号强度是优化的一个关键参数。在 APCI 模式中加入氯仿也可以提高某些爆炸物的灵敏度，但在本研究中发现，大部分化合物在没有有机改性剂存在时能得到最佳分离。

本研究还试验了各种 HPLC 柱、流动相组成和梯度。最终所用的条件根据其选择性、分析速度和 MS 所能达到的检测限 (DLs) 选择。

用 LC/MSD TOF 检测爆炸物

采用 LC/MSD TOF 对任何组分进行痕量检测的一个明显优势，就是可以通过准确的质量测定得到确证信息。这种质量准确度的例子见表 4，表中显示了所测的质量及其相对于理论精确质量的偏差。

理论质量和实测质量精确符合的特点，使分析者对色谱峰进行的鉴定具有很高的可信度。

表 4. 理论精确质量、测定质量、质量偏差和 LC/MSD TOF 的定量限 (LOQ)

化合物	单一同位素质量	加合物	加合物质量	测定质量	质量偏差 (ppm)	LOQ (µg/L)
HMTD	208.0695	[M-H] ⁺	207.0611	207.0612	0.18	30
HMX	296.0465	[M+CHO ₂] ⁻	341.0447	341.0446	-0.11	10
RDX	222.0349	[M+CHO ₂] ⁻	267.0330	267.0328	-1.07	0.5
TATB	258.0349	[M-H] ⁻	257.0276	257.0276	-0.02	5
EGDN	152.0069	TOFMS 无响应				
1,3,5-TNB	213.0022	[M] ⁻	213.0027	213.0026	-0.63	15
1,3-DNB	168.0171	[M] ⁻	168.0176	168.0175	-0.92	10
Tetryl	287.0138	[M-NO ₂] ⁻	241.0214	241.0214	-0.24	5
4A-DNT	197.0437	[M-H] ⁻	196.0363	196.0362	-0.92	10
NB	123.0320	TOFMS 无响应				
NG	227.0026	TOFMS 无响应				
2A-DNT	197.0437	[M-H] ⁻	196.0363	196.0364	0.92	5
TNT	227.0178	[M] ⁻	227.0183	227.0178	-2.6	4
2,6-DNT	182.0328	[M] ⁻	182.0333	182.0331	-1.1	8
2,4-DNT	182.0328	[M] ⁻	182.0333	182.0331	-1.1	4
HNS	450.0044	[M] ⁻	450.0049	450.0042	-1.6	1
2-NT	137.0477	[M-H] ⁻	136.0404	136.0406	1.5	100
4-NT	137.0477	[M-H] ⁻	136.0404	136.0407	2.2	50
PETN	316.0139	[M-NO ₂ + CH ₂ O ₂] ⁻	316.0269	316.0267	-0.94	250
3-NT	137.0477	[M] ⁻	137.0482	137.0480	-1.7	5000
TATP	222.1103	未指定	ND	89.0597	ND	1000
Carbamite	268.1576	[M+H] ⁺	269.1659	269.1665	2.1	10

ND 未测定

精确质量测量提供的有力结果是对正模式 APCI 下 HMTD 所形成离子的解析能力。Xu 等在文章中把出现的 HMTD 离子归属为 [M-1]⁺。还不太清楚这是什么离子，因此，只能鉴定为失去了一个质量单位。用安捷伦 LC/MSD TOF 得到了精确质量数据，这个离子可以归属为 [M-H]⁺ 类，很可能与过氧化物键中的氮原子有关。注意，表 4 显示的测定质量是丢失了一个氢。这一过程见下面的图 1。

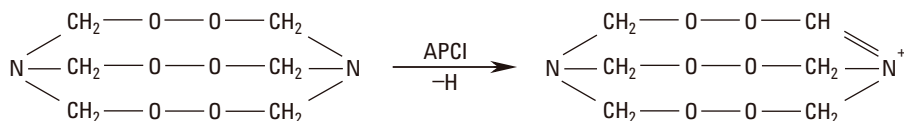


图 1. 使用 APCI 时 HMTD 正离子形成的机理。

而且，质量精确度高可以降低检测限 (DL)，因为随着监测的质量范围变窄，可以有效地减低噪音。从 RDX 信噪比 (S/N) 的测定中可以看出，1 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 溶液在质量窗口 0.1 amu (相当于单级四极系统上得到的结果) 和质量窗口 0.01 amu 的区别。

表 5. 1 $\mu\text{g/L}$ RDX 在不同质量提取窗口所计算出的 S/N

提取离子范围	噪音时间范围	实际噪音	P-P 噪音	峰高	S/N (P-P)
267.0–267.1	3.509–3.692	21.4	57.0	285.5	5.0
267.03–267.04	3.509–3.692	5.2	21.0	245.5	11.7

结果可见，这三个化合物的灵敏度提高了 2 倍以上。图 2 显示，较窄质量范围的萃取离子图降低了噪音，这是对复杂基质中组分确证的关键因素。

一个有趣的现象是在较高浓度时有不同的加合离子。这是 HMX 和 RDX 的特点，在高浓度时加合成 $[\text{M} + \text{CH}_2\text{O}_2]$ ，而不是 $[\text{M} + \text{CHO}_2]$ 。这个阴离子加合物的形成可以解释为，在 APCI 源中很高浓度离子/分子所造成的一种电荷交换。信号的分裂可以说明，尽管高浓度通常会引起检测器饱和并损失精确度，但仍可以达到较高的质量测量精确度。

随浓度变化的质量精确度

测定 100,000 $\mu\text{g/L}$ (100 ppm) 到 1 $\mu\text{g/L}$ (1 ppb) 浓度范围的四种爆炸物，以评价 LC/MSD TOF 的质量精确度，结果见表 6–9。质量精确度数据是测定的质谱数据峰值加/减 1 amu 精确质量提取窗口而得到的。还列出每个质量数的 % RSD 合平均质量偏差。请注意，引起 100,000 $\mu\text{g/L}$ HMX 溶液偏差的是前面提到的 $[\text{CH}_2\text{O}_2]$ 加合物。结果中也显示了高浓度时检测器饱和和所引起的质量精确度损失。HMX 和 RDX 低浓度和低信号强度也造成质量精确度的降低。其它两个化合物，TNT 和 2A-DNT 的信号强度较高，所以 1 $\mu\text{g/L}$ 浓度时质量精确度低于 2 ppm。

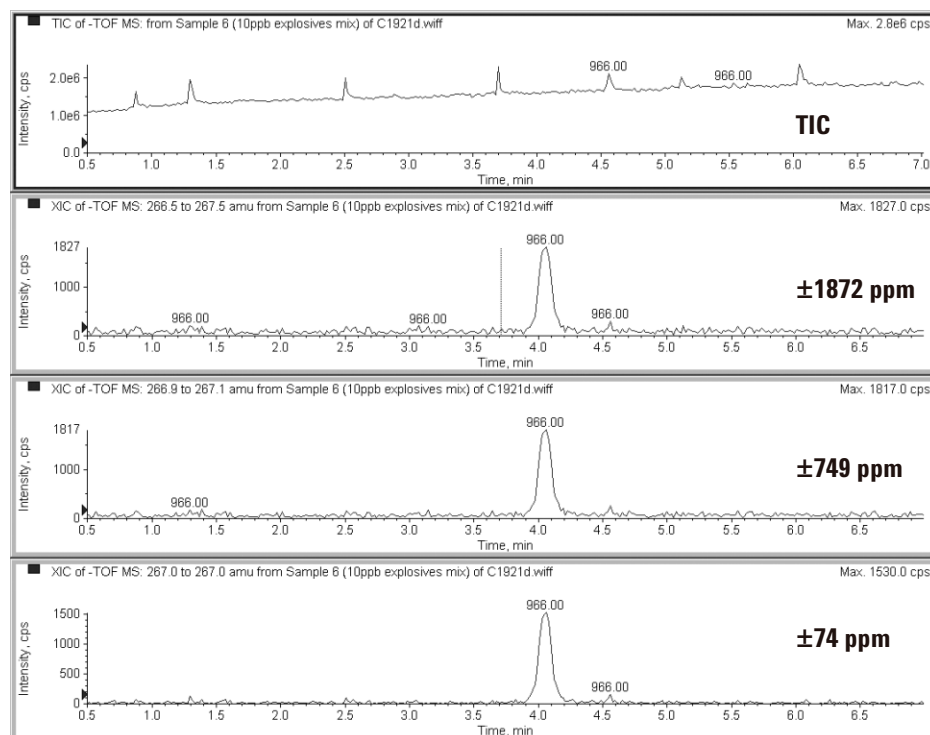


图 2. 萃取离子范围对 10 $\mu\text{g/L}$ RDX 噪音的影响。每张图中所给出的数值是 RDX 精确质量的质量萃取范围，以 ppm 表示。

表 6. 5 个浓度 HMX (1–100,000 µg/L) 的质量精确度

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	341.0453	341.0444	341.0441	341.0449	341.0444	342.0668
2	341.0425	341.0461	341.0444	341.0445	341.0445	342.0645
3	341.0429	341.0446	341.0441	341.0446	341.0445	342.0628
4	341.0418	341.0445	341.0443	341.0444	341.0444	342.0651
5	341.0416	341.0457	341.0447	341.0443	341.0445	342.0600
平均	341.0428	341.0451	341.0443	341.0445	341.0445	342.0638
SD	0.0015	0.0008	0.0002	0.0002	0.0001	0.0026
偏差 (ppm)	-5.6	1.14	-1.2	-0.62	-0.62	34.61

表 7. 5 个浓度 RDX (1–100,000 µg/L) 的质量精确度

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	267.036	267.0328	267.0345	267.0329	267.0324	267.0333
2	267.0357	267.033	267.0341	267.0331	267.0328	267.0336
3	267.0354	267.0314	267.0338	267.0331	267.0325	267.0335
4	267.0371	267.0326	267.033	267.0332	267.0327	267.0333
5	267.0297	267.0349	267.0334	267.0331	267.0322	267.0335
平均	267.0348	267.0329	267.0338	267.0331	267.0325	267.0334
SD	0.0029	0.0013	0.0006	0.0001	0.0002	0.0001
偏差 (ppm)	6.4	-0.69	2.7	-0.06	-2.2	1.2

表 8. 5 个浓度 TNT (1–100,000 µg/L) 的质量精确度

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	227.0174	227.0180	227.0176	227.0177	227.0185	227.0457
2	227.0178	227.0162	227.0179	227.0176	227.0184	227.0416
3	227.0184	227.0173	227.0180	227.0177	227.0183	227.0346
4	227.0173	227.0170	227.0181	227.0177	227.0183	227.0360
5	227.0197	227.0193	227.0181	227.0176	227.0184	227.0318
平均	227.0181	227.0176	227.0179	227.0177	227.0184	227.0379
SD	0.0010	0.0012	0.0002	0.0001	0.0001	0.0056
偏差 (ppm)	-1.2	-3.5	-2.1	-3.01	0.072	86

表 9. 5 个浓度 2A-DNT (1–100,000 µg/L) 的质量精确度

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	196.0375	196.0364	196.0361	196.0357	196.0399	196.0859
2	196.0371	196.0366	196.0361	196.0361	196.0397	196.0819
3	196.0360	196.0369	196.0364	196.0359	196.0397	196.0786
4	196.0358	196.0358	196.0368	196.0358	196.0390	196.0799
5	196.0368	196.0364	196.0364	196.0359	196.0394	196.0770
平均	196.0366	196.0364	196.0364	196.0359	196.0395	196.0807
SD	0.0007	0.0004	0.0003	0.0001	0.0004	0.0034
偏差 (ppm)	1.1	0.11	0.11	-2.4	16	230

峰面积重复性

过去一般认为飞行时间质谱不适合定量，不能得到重复的峰面积。

对不同浓度水平三种爆炸物组分的 LC/MSD TOF 峰面积重复性进行了考察。LC/MSD TOF 五次进样的重复性普遍小于 5% RSD。但有时在接近 LOQ 时，偏差将增大。RDX、TNT 和 2A-DNT 各浓度五次进样的峰面积重复性见表 10–12。

表 10. RDX 浓度 (µg/L)

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	426	1890	12300	154000	2540000	14100000
2	642	1780	13000	143000	2450000	15200000
3	541	1820	13300	146000	2460000	15300000
4	659	2620	14000	141000	2330000	14900000
5	508	2760	13600	149000	2130000	14700000
平均	555.2	2174	13240	146600	2382000	14840000
SD	96	475	642	5128	159593	477493
%RSD	17.42	21.86	4.85	3.5	6.7	3.22

表 11. TNT 浓度 (µg/L)

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	4760	16400	127000	1730000	20700000	74800000
2	4330	16600	134000	1700000	20600000	73300000
3	4490	16500	134000	1840000	20900000	71600000
4	4200	16200	134000	1790000	20400000	71300000
5	3990	16100	132000	1830000	19600000	71200000
平均	4354	16360	132200	1778000	20440000	72440000
SD	291	207	3033	61400	502991	1569394
%RSD	6.7	1.27	2.29	3.45	2.46	2.17

表 12. 2A-DNT 浓度 (µg/L)

平行测定	1	10	100	1,000	10,000	100,000
1	2300	7820	68400	779000	9720000	27600000
2	2440	9040	64500	807000	10400000	28800000
3	2340	8910	66200	862000	10400000	30800000
4	2250	8760	65900	849000	9690000	28400000
5	2350	7830	77800	940000	10100000	29600000
平均	2336	8472	68560	847400	10062000	29040000
SD	70	598	5350	61443	348310	1219836
%RSD	3.01	7.07	7.8	7.25	3.46	4.2

TOF 线性

考察了混合物中各组分的 LC/MSD TOF 线性。在 10 种分析的组分中，大部分的线性回归系数大于 0.998。某些化合物在四个数量级范围内显示了良好的线性。仪器的线性动态范围一般为 2 到 3 个数量级。与 RDX 的重复性结果一致，其在 10 到 10,000 $\mu\text{g/L}$ 范围内也呈良好的线性。100,000 $\mu\text{g/L}$ 达到饱和，1 $\mu\text{g/L}$ 的信号降低了 5 倍，而其它浓度降低了将近 10 倍。图 3 到 5 显示了 10 种分析物中三个组分的校正曲线。

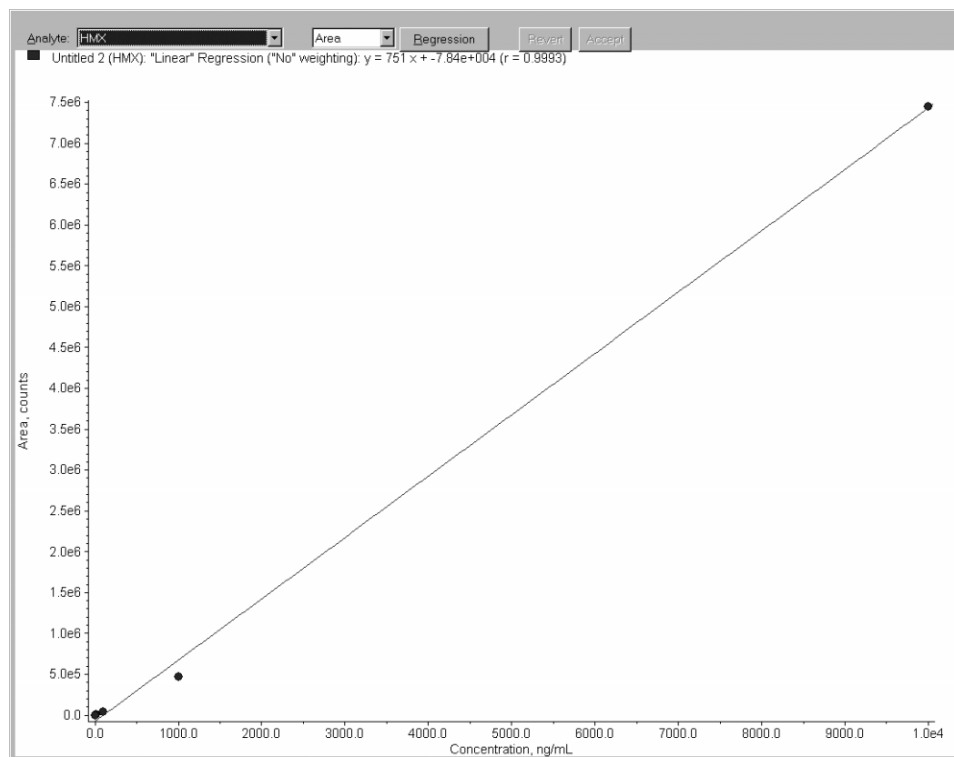


图 3. HMX 从 1 $\mu\text{g/L}$ 到 10,000 $\mu\text{g/L}$ 的 MSD TOF 校正曲线。

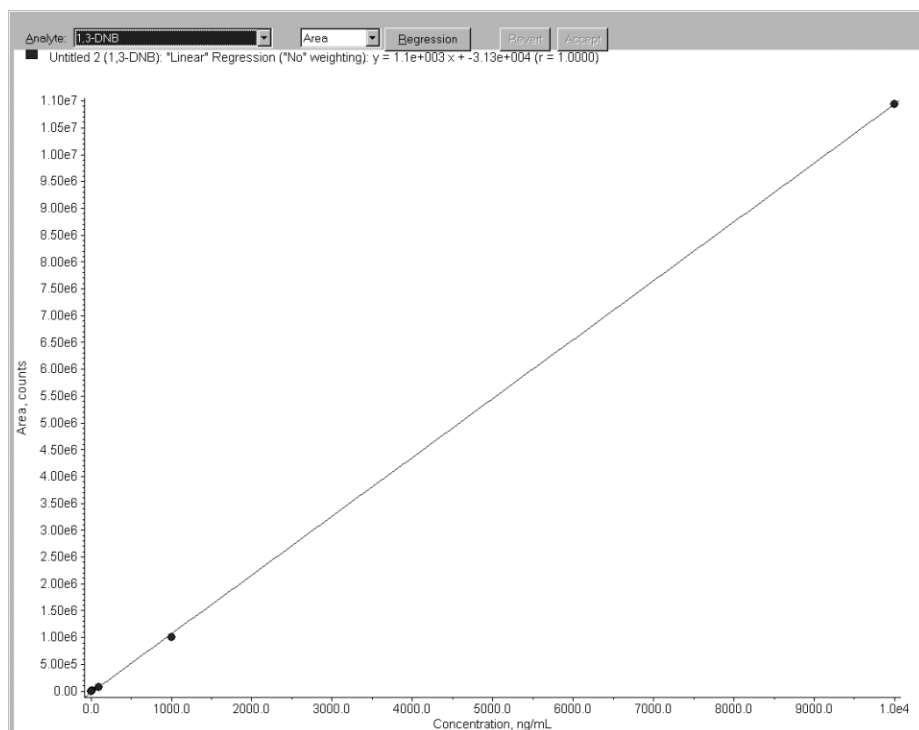


图 4. 1, 3-DNB 从 1 $\mu\text{g/L}$ 到 10,000 $\mu\text{g/L}$ 的 LC/MSD TOF 校正曲线。

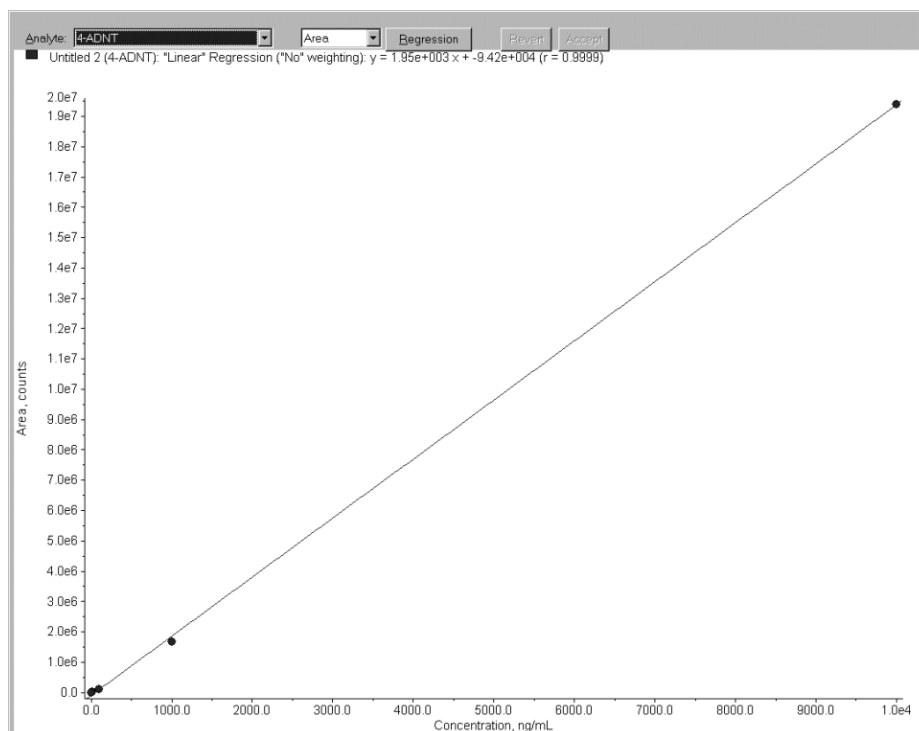


图 5. 4A-DNT 从 1 $\mu\text{g/L}$ 到 10,000 $\mu\text{g/L}$ 的 LC/MSD TOF 校正曲线。

10 $\mu\text{g/L}$ 四种组分 ± 100 ppm 萃取窗口的色谱图见图 6。

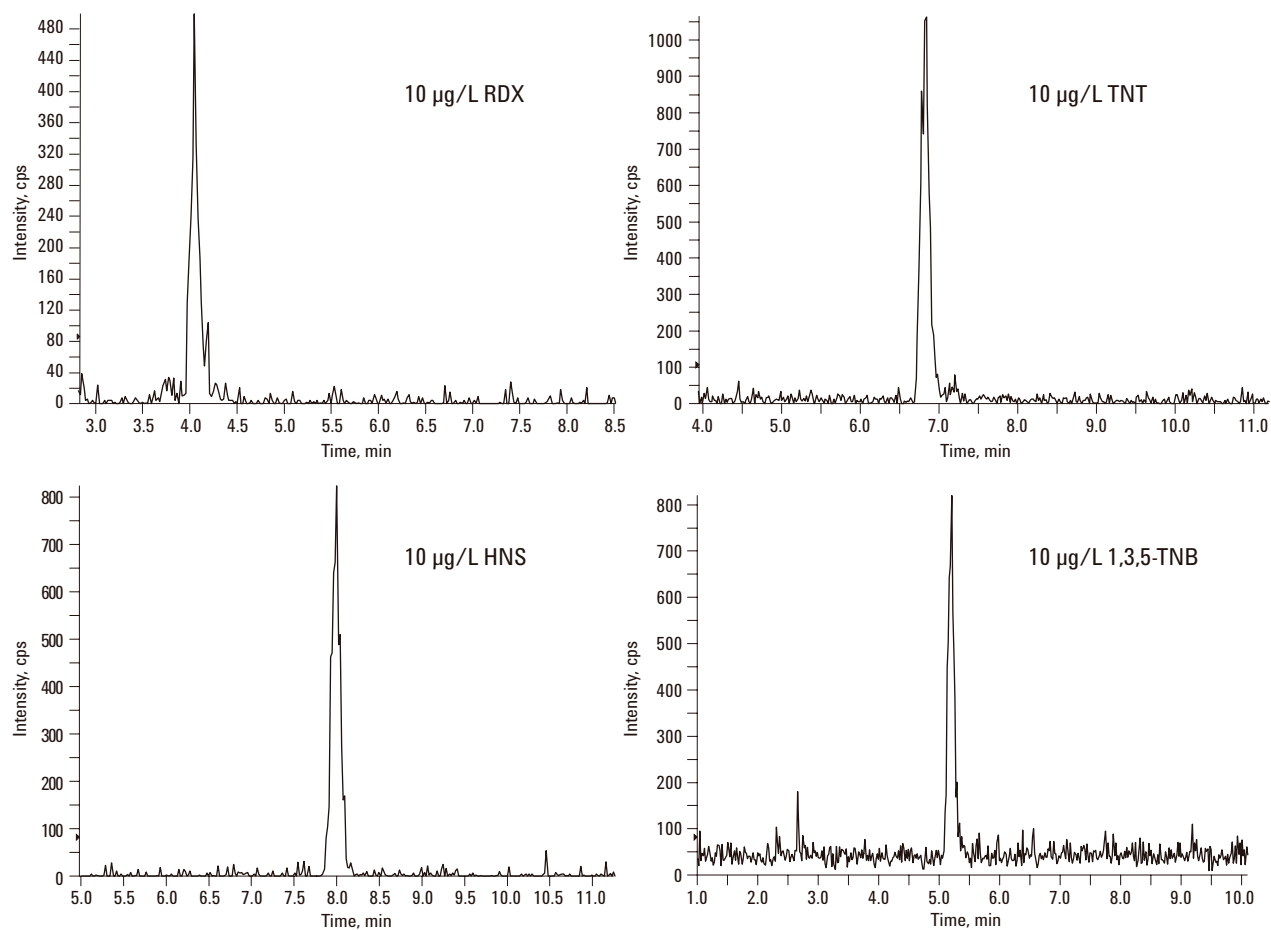


图 6. 四种爆炸化合物 10 $\mu\text{g/L}$ 的色谱响应。

土壤样品的掺入回收率

图 7 显示了一份掺入 RDX 的土壤样品的分析结果。

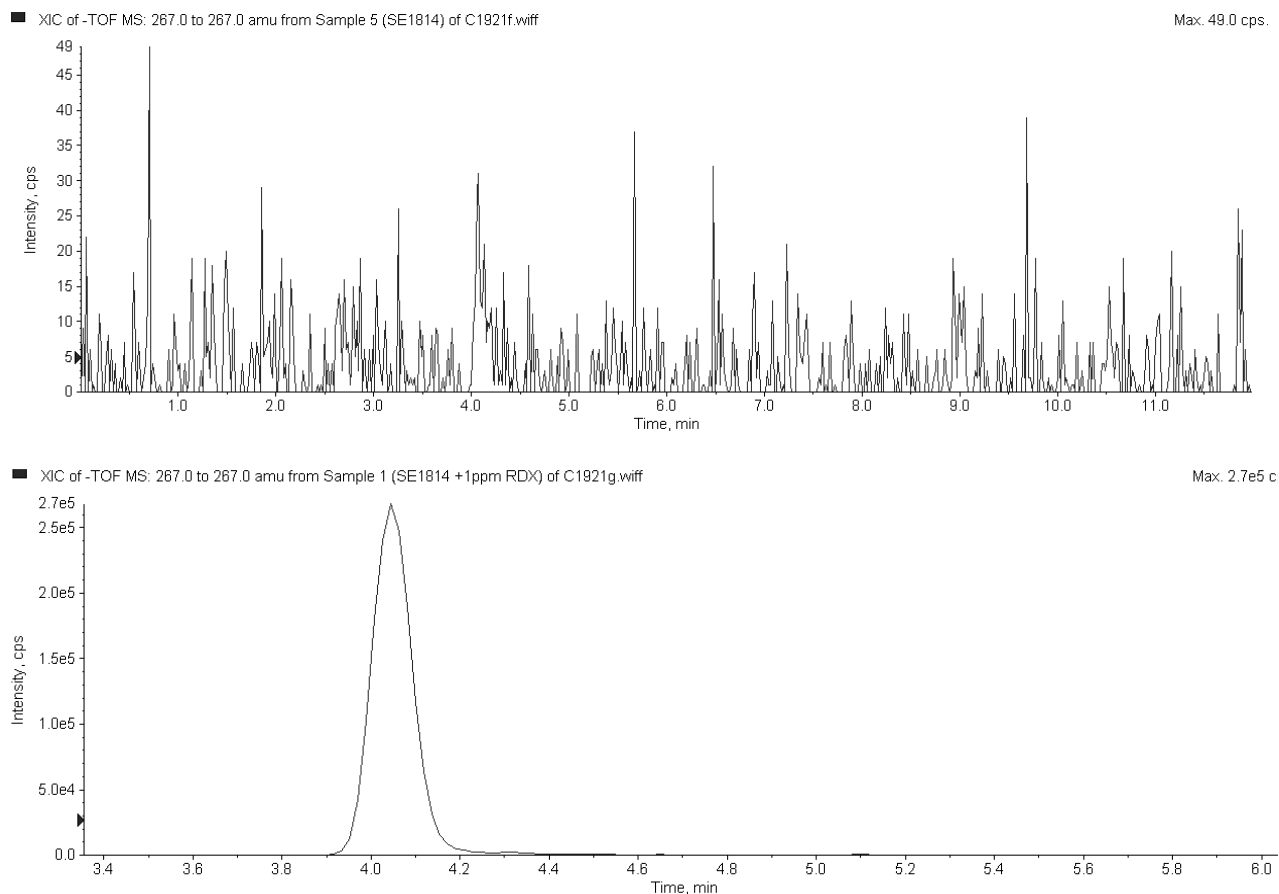


图 7. 掺入 1 mg/L RDX 前后的土壤样品 SE1814。萃取 m/z 267.02-267.03。

表 13 给出了土壤基质掺入各种爆炸物的回收率。LC/MSD TOF 在每次扫描时的精确质量测量，使其具备了强有力的去除干扰能力。

表 13. 三种土壤提取物的掺入量和回收率

土壤样品 ID	掺入化合物 (量)	回收率
SE1814	RDX (1ppm)	115%
SE1814	RDX (0.1ppm)	120%
SE1816	2,4-Dinitrotoluene (1ppm)	75%
SE1947	1,3-dinitrobenzene (1ppm)	99%

犯罪现场样品的分析

用本研究建立的方法，在安捷伦 LC/MSD TOF 上分析了两份犯罪证据档案中的两份单盲样品。

第一份样品按未知爆炸物处理。将少量物质溶于甲醇，色谱图见图 8。保留时间 6.8 min 可能有两种物质，TNT 或 2A-DNT（TNT 的代谢物）。通过精确质量数的测定（图 9），符合 TNT 结合一个基团的精确质量 227.0183（1.3 ppm 的质量偏差）。注意，也检测到了 $[M-H]^-$ 离子，其测定质量为 226.0106，比这个离子的理论精确质量只偏差了 0.18 ppm。

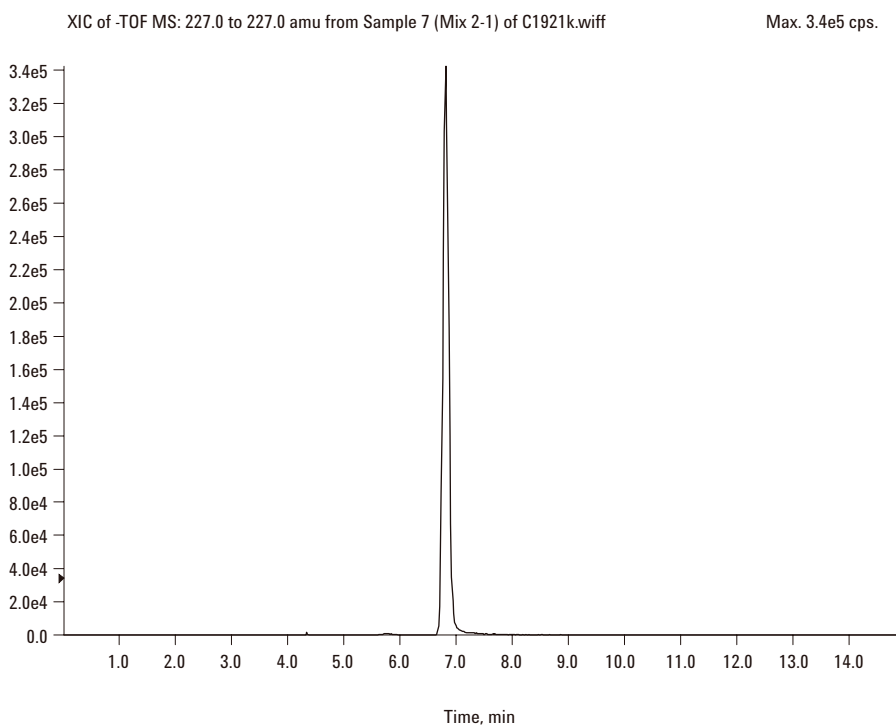


图 8. 未知爆炸物的 LC/MSD TOF 色谱图。

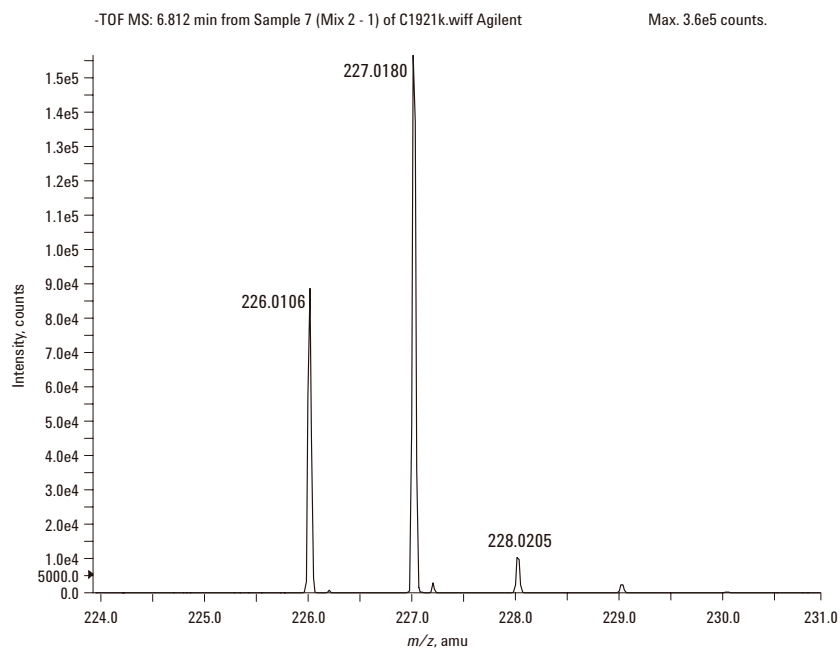


图 9. 未知爆炸物的质谱图

第二份样品是一份土壤提取物，要测定可能存在的爆炸物残留。提取所有本研究中鉴定的已知精确质量数，质量窗口 100 ppm，鉴定出了一个 4.0 min 质量数为 267.0331 m/z 的峰，与 RDX 的存在有关，与甲酸盐加合离子的质量差 0.06 ppm（图 10）。

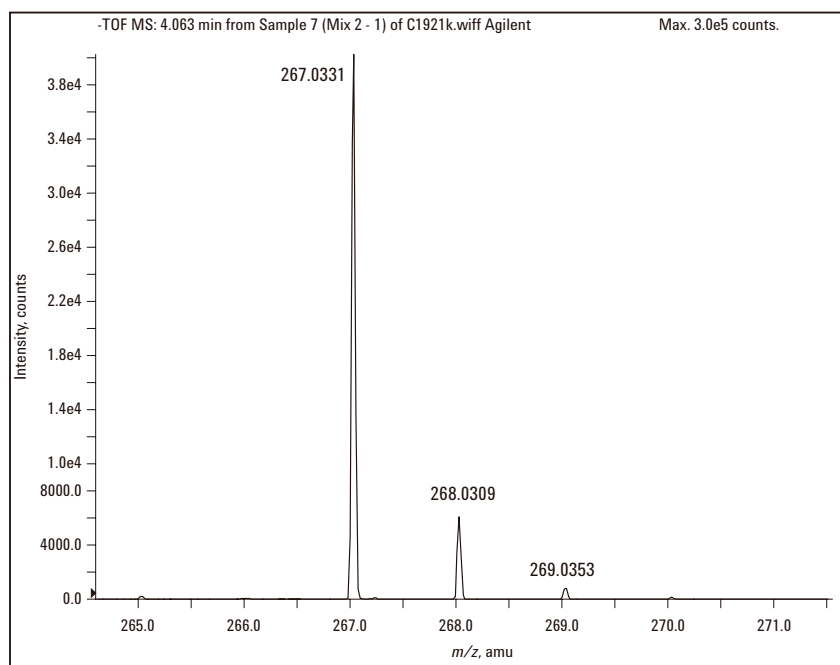


图 10. 爆炸物犯罪现场残留的 RDX 确证。

结论

在许多国家中，从犯罪现场司法调查到国家安全到环境监测与治理，爆炸物的检测都是重要的分析内容。传统的分析方法是 USEPA 方法 8330 用 UV 检测，虽然对某些组分比较灵敏，但对基质中的干扰没有选择性。

LC/MSD TOF APCI 模式的优点是，所有分析能在全扫描模式下进行，而不会见到其它任何组分。灵敏度远远超过了 UV 检测，见表 14。通过测定精确质量数还能得到确证信息，是爆炸化合物检测、鉴定和定量的有效技术。

本工作表明安捷伦 LC/MSD TOF 具有如下功能：

- 3 ppm 之内的精确质量测定，对许多爆炸化合物在较宽的浓度范围内常常更好
- 通过每次扫描的精确质量测定和高分辨率，获得高选择性
- 得到定量结果
- 得到与一般定量分析一样的响应重复性
- 以高可信度进行真实样品中爆炸物的鉴定

表 14. 用 UV 和 LC/MSD TOF 测定爆炸物的 LOQ

化合物	UV	LC/MSD TOF
HMTD	10,000	30
HMX	1,000	10
RDX	100	0.5
TATB	1,000	5
EGDN	2,000	N.D.
1,3,5-TNB	3,000	3
1,3-DNB	500	2
Tetryl	500	5
4A-DNT	500	10
NB	800	N.D.
NG	500	N.D.
2A-DNT	500	5
TNT	200	4
2,6-DNT	400	8
2,4-DNT	400	4
HNS	500	1
2-NT	300	100
4-NT	200	50
PETN	1,000	250
3-NT	300	5000
TATP	10,000	1000
Carbamite	500	10

参考文献

- 1 Determination of Concentration of Nitroaromatics and Nitramines by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). EPA Method 8330. Methods Manual for Detection of PEP Compounds. Environmental Protection Agency.
- 2 HPLC Analysis of Explosive Constituents in Soil Samples. Agilent Technologies, publication 5901-7626E www.agilent.com/chem
- 3 Reversed-Phase Separation. 15 Explosives from Soil Extract. Agilent Technologies, publication 5988-6342EN www.agilent.com/chem
- 4 Qualitative and Quantitative Analysis of Explosive and Related Compounds Using Polar and Nonpolar HPLC Columns. Agilent Technologies, publication 5988-6345EN www.agilent.com/chem
- 5 X. Zhao, J. Yinon, Characterization and origin identification of 2,4,6-trinitrotoluene through its by-product by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. (2002) *J Chrom. A*. **946** 125–132.
- 6 C. Sanchez, H. Carlsson, A. Colmsjo, C. Crescenzi, R. Batlle, Determination of Nitroaromatic Compounds in Air Samples at Femtogram Level Using C18 Membrane Sampling and On-Line Extraction with LC-MS. (2003) *Anal. Chem.* **75** 4639–4645.
- 7 A. Gapeev, M. Sigman, J. Yinon, Liquid chromatography/mass spectrometric analysis of explosives: RDX adduct ions. (2003) *Rapid Comm. Mass Spec.* **17** 943–948.
- 8 Xiaoma Xu, Anick M. van de Craats, Eric M. Kok, and Peter C.A.M. de Bruyn, Trace Analysis of Peroxide Explosives by High Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionisation-Tandem Mass Spectrometry (HPLC-APCI-MS/MS) for Forensic Applications. (2004) *J Forensic Sci.* **49**, (6): 1–7.

更多信息

要了解我们产品和服务的更多信息, 请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

Peek™ Victrex PLC 的注册商标。

安捷伦对本资料中出现的错误, 以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中的信息、说明和规格如有变动, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司 2005 年

中国印刷
2005 年 3 月 16 日
5989-2449CHCN



Agilent Technologies