试验与研究

# 电喷雾解吸电离质谱法检测多种物质表面黑索今

胡 燕[1], 陈焕文[1,2], 花 榕[1], 胡 斌[1], 陈双喜[1], 张 燮[1], 周跃明[1]
(1. 东华理工大学 应用化学系, 抚州 344000; 2. 吉林大学 化学院, 长春 130021)

**摘 要**: 在不需要样品制备、预处理的前提下,将电喷雾解吸电离质谱法用于岩石、纸张、布料、皮革、塑料、橡胶等不同表面上黑索今的直接快速检测。在优化试验条件下,用甲醇-乙酸(98 + 2)混合溶液作为喷雾溶剂,获得质荷比($m/z$) 223 的黑索今准分子离子峰,并且通过串联质谱(MS/MS)分析确定了黑索今碎片特征峰 $m/z$ 177。不同物质表面上黑索今的检出限(3$\sigma$)均小于 17.0 pg·cm$^{-2}$。

**关键词**: 电喷雾解吸电离; 质谱法; 黑索今; 快速检测
**中图分类号**: O657.63 **文献标志码**: A **文章编号**: 1001-4020(2009)05-0504-04

## MS Rapid Detection of RDX on the Surfaces of Various Materials with Desorption Electrospray Ionization

HU Yan[1], CHEN Huan-wen[1,2], HUA Rong[1], HU Bin[1], CHEN Shuang-xi[1], ZHANG Xie[1], ZHOU Yue-ming[1]
(1. *Department of Applied Chemistry, Donghua University of Science and Engineering, Fuzhou* 344000, *China;*
2. *College of Chemistry, Jilin University, Changchun* 130021, *China*)

**Abstract:** Desorption electrospray ionization mass spectrometry (DESI-MS) was applied to the rapid detection of trace amounts of RDX on surfaces of various material, including rock, paper, cloth, leather, Teflon, rubber etc., without sample preparation and pretreatment. Under the optimized operation parameters, the quasi-molecular ion peak of RDX at $m/z$ 223 was obtained with a mixture of methanol and acetic acid (98 + 2) as the electrospray solvent, and the characteristic peak of the fragment of RDX at $m/z$ 177 was confirmed by MS/MS analysis. Detection limits (3$\sigma$) of RDX on the surfaces of various materials were less than 17.0 pg·cm$^{-2}$.

**Keywords:** Desorption electrospray ionization; Mass spectrometry; RDX; Rapid determination

黑索今(RDX)又名三亚甲基三硝胺,通常用于工程爆破、军事活动中,具有能量密度高、瞬间功率大等特点,是应用最广泛的爆炸物之一。黑索今具有高吸附、高残留的特性,爆破之后的土壤、表层和浅层地下水都易被黑索今污染[1],若进入人体,将显示出对肾、胃肠的毒性,引起强烈的神经中毒反应,严重时可导致全身抽搐直至死亡,因而是重要的环境污染物之一,美国环境保护机构(EPA)已把黑索今归类为 C 级的人类潜在致癌物。从世界范围来看,对黑索今的灵敏快速检测不仅是环境保护的需要,也是各国打击恐怖主义、提高从业人员生命安全的重要举措。以黑索今为代表的爆炸物检测研究已经成为复杂基体样品中痕量物质检测的研究热点之一。

痕量黑索今的检测方法有色谱法[2]、离子淌度谱法[3]和化学传感器法[4]等。近年来,由于质谱法具有灵敏度高、特异性好的特点,采用电喷雾电离(ESI)质谱法[5]、大气压化学电离(APCI)[6]质谱法分析爆炸物的研究增多。对于复杂基体样品分析,一般采用色谱与质谱联用[7-8]的方法来提高方法的

**收稿日期**: 2008-06-03
**基金项目**: 国家自然科学基金(20505003)、科技部仪器升级改造项目(No. 2006SJ156100)资助。
**作者简介**: 胡 燕(1984 - ),女,江西南丰人,硕士研究生,主要研究方向为有机质谱应用。



© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

选择性,尤其是当痕量黑索今吸附在岩土、服装、包箱等爆炸物接触的常见表面时,样品的制备及预处理使检测方法更加繁琐,也容易造成结果准确度的降低。随着安全形势的发展和环保意识的提高,环境保护、国土安全等部门亟需现场、快速检测黑索今的有效方法。近年来发展起来的电喷雾解吸电离质谱法(DESI-MS)[9-12]能够在无须样品预处理的情况下对样品进行非破坏性的快速检测,很好地解决了原有检测方法灵敏度不高、样品预处理复杂和工作效率低等问题。本工作在文献[13-15]基础上采用DESI-MS对多种常见物质表面上的痕量黑索今进行了直接快速检测。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Finnigan LTQ XL 型线性离子阱质谱仪。

黑索今标准储备溶液:1.000 0 g·L$^{-1}$。

甲醇为液相色谱纯,氨水为优级纯,冰乙酸为分析纯,水为重蒸水。

### 1.2 工作条件

电喷雾解吸电离(DESI)为正离子检测模式,喷雾电压为5.0 kV,毛细管温度为100 ℃,样品表面与质谱入口和喷雾针尖的距离分别为4 mm和2 mm,样品表面与质谱入口毛细管和喷雾针的角度分别为10°,35°,其他参数采用仪器系统自动优化。

### 1.3 试验方法

采用逐级稀释法配制1 μg·L$^{-1}$黑索今的甲醇(1+1)溶液(只限当天使用)。用微量进样器吸取黑索今标准溶液10 μL,滴加在定性滤纸上,形成1 cm$^2$左右的样品斑点,在空气中晾干2 min后,直接按仪器工作条件测定黑索今,记录不同试验条件下所测量的信号强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子模式的选择

按试验方法,在正、负离子模式下分别对黑索今进行多次扫描,扣除空白取平均值,获得黑索今质谱图。结果表明:在正离子模式下黑索今的准分子离子峰(质荷比 $m/z$ 223)丰度很高(图1),与负离子模式下的黑索今准分子离子峰($m/z$ 221)信号相比高1～2个数量级。这是由于黑索今分子具有很强的质子亲和力,比较容易形成$[RDX+H]^+$分子离子峰[11]。试验选择在正离子模式下进行,有利于提高痕量黑索今分析的灵敏度和重现性。

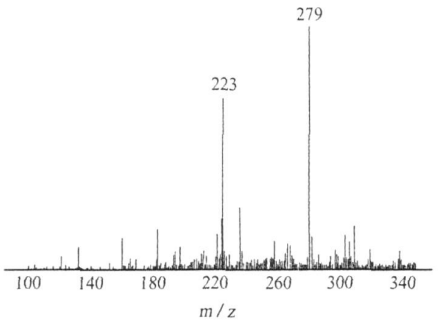



图1 正离子模式下滤纸上痕量黑索今的电喷雾解吸电离质谱图

Fig. 1 Positive ion DESI-MS spectrum of trace RDX on filter paper

### 2.2 喷雾溶剂及流速的选择

DESI离子源的工作原理可能是离子-分子间的质子转移反应[10],因此,溶剂的质子化(或去质子化)能力对信号的强度具有较大的影响。试验考察了中性水、中性甲醇、中性甲醇-水(1+1)溶液、甲醇-乙酸(98+2)溶液、甲醇-水-乙酸(49+49+2)溶液、乙酸-水(1+99)溶液、氨水(1+99)溶液、甲醇-水-氨(49+49+2)溶液作溶剂对滤纸片上黑索今信号的影响。结果表明:采用如氨水(1+99)、甲醇-水-氨等碱性溶液作喷雾溶剂时,总离子流较大,但相对空白而言,黑索今的信号($m/z$ 223)较弱,主要是因为氨的质子亲和势远比黑索今的大,难以将质子转移给中性的黑索今;而采用酸性喷雾溶剂时黑索今的信号较强而且较稳定。进一步试验结果表明,如果采用乙酸(1+99)溶液作喷雾溶液则将显著减弱不同物质表面的黑索今信号,这可能是因为:①水的黏度较高,单纯的水或稀乙酸难以达到良好的雾化效果,通常需要添加甲醇等表面张力小的物质以协助雾化;②黑索今在水中的溶解度比在甲醇中更弱,大量甲醇有助于黑索今从表面中解析出来。比较不同喷雾剂对应的黑索今检出限,发现采用甲醇含量较高的溶剂(甲醇与乙酸比为98比2)时检出限最低,说明提高喷雾剂中甲醇的浓度有利于黑索今从表面解析出来,这与DESI的表面解析电离机理一致[9-10,13-14]。因此试验选择甲醇-乙酸(98+2)混合溶液为黑索今喷雾所用的溶剂。

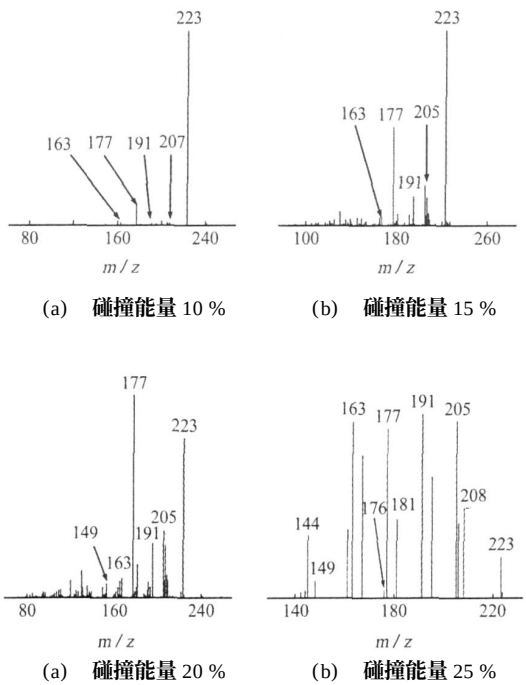
试验考察了甲醇-乙酸(98+2)溶液的流量对信号的影响,并且发现流速为5～15 μL·min$^{-1}$范围内,信号($m/z$ 223)的强度最大而且稳定。试验选择喷雾剂的流速为10 μL·min$^{-1}$。



© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

## 2.3 黑索今的二级质谱分析

按试验方法,采用多次测量取平均值的方法测定了不同样品表面上痕量黑索今。因为,样品的表面均为复杂基体表面,而样品都不经过预处理过程,所以很容易获得假阳性信号。为了排除检测结果的假阳性,需要对一级质谱中的 $m/z$ 223 离子峰做串联质谱分析,从碰撞解离(CID)过程中获得的特征碎片来确认黑索今的结构。图 2 所示为滤纸上 10 pg黑索今在不同碰撞能量下的二级质谱图($MS^2$),它们的碰撞能量分别为 10 %,15 %,20 %,25 %。




(a) 碰撞能量 10 % (b) 碰撞能量 15 %

(a) 碰撞能量 20 % (b) 碰撞能量 25 %

图 2 滤纸上的痕量黑索今的二级质谱图

Fig. 2 MS/MS spectra of trace RDX on filter paper

由图 2 可知,在碰撞能量 ≤20 %内,主要有 $m/z$ 208,207,205,191,177,163 离子峰,推测分别对应 $[RDX+H-CH_3]^+$、$[RDX+H-O]^+$、$[RDX+H-H_2O]^+$、$[RDX+H-O_2]^+$、$[RDX+H-NO_2]^+$、$[RDX+H-N-NO_2]^+$ 离子。当碰撞能量加大到 25 %时,黑索今的碎片比较丰富,出现 $m/z$ 206、176、149、144 离子峰,推测为 $[RDX+H-OH]^+$、$[RDX+H-CH_3-O_2]^+$、$[RDX+H-CH_2-N-NO_2]^+$、$[RDX+H-CH_3-O_2-O_2]^+$ 离子。在所有碎片离子中,$[RDX+H-NO_2]^+$ 的 $m/z$ 177 离子峰的丰度最高,可见黑索今最容易丢失 $-NO_2$。因此在对复杂表面上的痕量黑索今进行快速直接定量分析时,试验首先选择碰撞能量为 20 %,以 $m/z$ 177 特征碎片离子峰来排除假阳性。

## 2.4 不同样品表面上黑索今的测定结果

试验考察了环境中岩石、纸张等多种可能接触爆炸物的常见表面,分别获得信噪比($S/N$) ≥3 的质谱图,根据 3 倍标准偏差计算各种样品表面黑索今在 $m/z$ 223 离子峰处的检出限,所得结果见表 1。一些样本如信封纸、皮革和橡胶等均获得了较满意结果,其中信封纸上黑索今检出限最低,达到 1.2 pg·$cm^{-2}$,且平行试验时稳定性较好,相对标准偏差($n=20$)为 3.6 %;而棉签上的检出限最高,为 16.5 pg·$cm^{-2}$,这主要是因为它结构疏松,导致解吸后的离子难以脱离出笼状结构,使得检出限较高,还可能是表面吸附黑索今后难以均匀解吸。由此说明,不同样品表面所获得的黑索今检出限受该样本表面的结构和形貌影响很大,这一点与 DESI-MS 方法解吸原理是吻合的。

表 1 不同样品表面上黑索今的检出限

Tab. 1 Detection limits of RDX on various surfaces by DESI-MS

| 样品表面 | 检出限 $\rho$ (pg·$cm^{-2}$) | 信噪比 $S/N$ | 样品表面 | 检出限 $\rho$ (pg·$cm^{-2}$) | 信噪比 $S/N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 滤纸 | 3.0 | 4 | 皮革 | 1.6 | 4 |
| 信封纸 | 1.2 | 5 | 陶瓷 | 12.9 | 4 |
| 塑料 | 5.4 | 3 | 玻璃 | 5.4 | 4 |
| 布匹 | 3.3 | 5 | 岩石 | 7.5 | 5 |
| 橡胶 | 2.7 | 4 | 棉签 | 16.5 | 5 |

按试验方法,在滴加了一系列不同浓度黑索今标准溶液的滤纸上分别测定了 $m/z$ 223 离子峰的信号强度,获得标准曲线的线性范围为 0.1 ~ 1 000 ng·$cm^{-2}$。在进行样品分析时,应先根据黑索今 $m/z$ 177 特征碎片离子峰排除假阳性,再在相同或相近样品表面绘制工作曲线,以减小样本表面的复杂性和差异所带来的偏差。

感谢李建强、杨水平、赖劲虎、吴转璋等同志的帮助。

参考文献:

[1] DAVIS J L, WANI A H, O'NEAL B R, et al. RDX biodegradation column study: comparison of electron donors for biologically induced reductive transformation in groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2004, 112: 45-54.

[2] BENVENUTI M E. 超高效液相色谱(ACQUITY UP-



© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

LC)应用于环境水中多环芳烃(PAHs)和爆炸物分析[J]. 环境化学, 2007,26(6):867-868.

[3] EWING R G, ATKINSON A D A, EICEMAN G A, et al. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds[J]. Talanta, 2001,54:515-529.

[4] 王超宇,吕孝江,李春彦,等. 爆炸物检测用化学传感器的研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2007,43(12):1094-1098.

[5] 陈焕文,李明,金钦汉,等. 水样中痕量黑索今的快速质谱法检测[J]. 分析化学, 2006,34(6):839-842.

[6] KOJIMA K, SAKAIRI M, TAKADA Y, et al. Vapor detection of TNT and RDX using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry with counter-flow introduction (CFI)[J]. J Mass Spectrom Soc Jpn, 2000,48(5):360-362.

[7] JEHUDA Y. Trace analysis of explosives in water by gas chromatography-mass spectrometry with a temperature-programmed injector[J]. Journal of Chromatography A, 1996,742:205-209.

[8] PAN Xiao-ping, ZHANG Bao-hong, Stephen B C, et al. Determination of n-nitroso derivatives of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in soils by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006,1107:2-8.

[9] COOKS R G, ZHENG Ou-yang, Takats Z, et al. Ambient mass spectrometry[J]. Science, 2006,311(5767):1566-1570.

[10] CHEN Huan-wen, TALATY N, TAKATS Z, et al. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for high-throughput analysis of pharmaceutical samples in the ambient environment[J]. Anal Chem, 2005,77(21):6915-6927.

[11] JUSTES D R, TALATY N, COTTE-RODRIGUEZ I, et al. Detection of explosives on skin using ambient ionization mass spectrometry[J]. Chem Commun, 2007,21:2142-2144.

[12] COTTE-RODRIGUEZ I, HERNANDEZ-SOTO H, COOKS R G, et al. In situ trace detection of peroxide explosives by desorption electrospray ionization and desorption atmospheric pressure chemical ionization[J]. Anal Chem, 2008,80(5):1512-1519.

[13] 陈焕文,张燮,罗明标,等. 电喷雾解析电离质谱法对食品中苏丹红染料的快速检测[J]. 分析化学, 2006,34(4):464-468.

[14] 周跃明,金伟,陈焕文,等. 电喷雾解吸电离质谱法快速测定多种表面痕量三硝基甲苯[J]. 分析化学, 2007,35(4):621.

[15] 陈焕文,李明,周建光,等. 电喷雾解吸电离质谱法用于临床尿样的直接分析[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(8):1439-1442.

(上接第503页)

[3] GINE M F, PACKER A P, BLANCO T, et al. Flow system based on a binary sampling process for automatic dilutions prior to flame atomic spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 1996,323:47-53.

[4] REIS B F, JACINTHO A O, MORTATTI J, et al. Zone-sampling processes in flow injection analysis[J]. Anal Chim Acta, 1981,123:221-228.

[5] OLSEN S, RUZICKA J, HANSEN E H. Determination of hydrogen peroxide in a flow system with microperoxidase as catalyst for the luminol chemiluminescence reaction[J]. Anal Chim Acta, 1982,136:113-119.

[6] FANG Z, WELZ B, SPERLING M. Expasion of dynamic range of flame atomic absorption spectrometry by an efficient flow injection dilution system based on dispersion of micro-volume sample[J]. Anal Chem, 1993,65:1682-1688.

[7] RUZICKA J, MARSHALL G K. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays[J]. Anal Chim Acta, 1990,237:329-343.

[8] CERDA A, OMS M T, FORTEZA R, et al. Sequential injection sandwich technique for the simultaneous determination of nitrate and nitrite[J]. Anal Chim Acta, 1998,371:63-71.

[9] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京:科学出版社, 1999:59-60.

[10] TAO G, FANG Z, BAASNER J, et al. Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps[J]. Anal Chim Acta, 2003,481:273-281.

[11] GB/T 7493-1987 水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法[S].



© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net