

常压下配备强电场碎裂单元的串联离子迁移谱 研制与爆炸物检测

刘康怡¹, 冼天信¹, 李灵锋^{1,2}, 张允晶¹, 何兴理¹, 李 鹏^{1,2}

(1. 苏州大学电子信息学院, 江苏 苏州 215006; 2. 苏州微木智能系统有限公司, 江苏 苏州 215163)

摘要:痕量爆炸物探测是保障公共安全的重要一环。离子迁移谱是探测爆炸物与爆炸物有关化合物的有效技术手段。然而,在实际使用中,受限于离子迁移谱较低的分辨率,易产生假阳性结果。类似于质谱中的碰撞诱导解离(CID),爆炸物在常压下可以通过射频强电场解离成碎片离子。本工作研制了双离子阱结构的串联离子迁移谱,以硝酸铵(AN)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)3种爆炸物为代表物质,在常压下获得3种爆炸物及其掺杂产物的一级迁移谱图,根据其迁移谱可以分离母离子,再经强电场碎裂后得到二级碎片离子。在常压 170 °C、频率 2.6 MHz、峰值 900 V 的电压下,AN 母离子的解离率可达 95%;在频率 2.6 MHz、峰值 1 500 V 的电压下,RDX 产物离子[RDX+NO₂]⁺以及掺杂 C₂Cl₆ 的 RDX 产物离子[RDX+Cl]⁺的解离率分别为 93% 和 15%;[PETN+NO₂]⁺和[PETN+Cl]⁺的解离率分别为 54%和 48%。离子的碎裂程度主要受离子结构特性的影响,而电场和温度的升高会进一步促进其碎裂。二级碎片离子和母离子漂移时间相结合为爆炸物检测提供了丰富的化学信息,有望降低检爆仪的假阳性率。

关键词:爆炸物;串联离子迁移谱(tandem IMS);离子碎裂

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)01-0106-09

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0055

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0055

Development of Tandem Ion Mobility Spectrometry with High-voltage Fragmentation Unit at Atmospheric Pressure for Explosives Detection

LIU Kang-yi¹, XIAN Tian-xin¹, LI Ling-feng^{1,2}, ZHANG Yun-jing¹, HE Xing-li¹, LI Peng^{1,2}

(1. School of Electronic and Information Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, China;

2. Suzhou Weimu Intelligent System Co., Ltd., Suzhou 215163, China)

Abstract: Trace explosive detection is an essential aspect for ensuring public safety. Ion mobility spectrometry (IMS) is an effective technique for detecting explosives and compounds related to explosives. IMS technique operating at atmospheric pressure has numerous advantages, including simple structure, clear spectra, high sensitivity, and fast analysis speed, making it widely applied in fields such as on-site detection of explosives. However, the limitations of traditional ion mobility spectra lie in their low resolution and lack of fine structural information, making it difficult to differentiate ions with similar mobility, which can easily lead to false positive results. To address this issue, referencing collision-induced dissociation (CID) in mass spectrometry, explosives can be similarly dissociated under atmospheric pressure through radio frequency strong electric fields. This

process generates rich secondary fragment ions, conferring mobility spectra with structural information of the analyte. Through simulation studies of the electric field of the drift tube and optimization of several structural parameters of the fragmentation grid, a tandem ion mobility spectrometry with a dual ion gate structure was developed. By changing the switch status of the ion gate and fragmentation grid, this system is capable of selecting specific parent mobility ions for fragmentation under ambient pressure. Three representative substances, ammonium nitrate (AN), cyclotrimethylene trinitramine (RDX), and pentaerythritol tetranitrate (PETN), along with their dopants, were used to obtain primary mobility spectra of explosives under atmospheric pressure. Based on their mobility spectra, parent ions were separated and then subjected to strong electric field fragmentation to acquire secondary fragment ions. Under the conditions of 170 °C and atmospheric pressure, AN achieves a dissociation rate of 95% for the parent ion at a frequency of 2.6 MHz and a peak voltage of 900 V. The dissociation rates for the product ions $[RDX+NO_2]^+$ of RDX and product ions $[RDX+Cl]^+$ of RDX doped with C_2Cl_6 are 93% and 15% at a frequency of 2.6 MHz and a peak voltage of 1 500 V, respectively. The dissociation rates for $[PETN+NO_3]^+$ and $[PETN+Cl]^+$ are 54% and 48%, respectively. The degree of ion fragmentation is mainly influenced by the structural characteristics of the parent ions, while increasing the electric field and temperature further promote their fragmentation. Although introducing radio frequency electric fields may result in a certain degree of ion loss, the combination of secondary fragments and parent ion drift times provides additional chemical information for explosive detection, potentially reducing false positives in detection of explosive.

Key words: explosives; tandem ion mobility spectrometry (tandem IMS); ion fragmentation

在全球范围内,爆炸物检测已成为保障国家安全和公共安全的重要手段。为确保人民生命安全,机场、车站、商场等公共场所都使用了各种爆炸物检测技术。过去几十年,爆炸物检测技术经历了快速的发展,研发出多种技术^[1],其中,离子迁移谱(IMS)是使用最广泛的检测技术之一。IMS在常压下工作,具有结构简单、谱图简洁、灵敏度高、分析速度快等特点;而其局限性是峰容量较低,难以准确区分迁移率接近的物质。当非目标物质出现在指定目标物质的警戒窗口内时,可能会导致假阳性。为了解决这一问题,可引入额外的分离维度,如色谱进行预分离^[2],或与质谱联用^[3-4]等,但这些方法不仅需要更大的设备投入,还会增加测量时间。另外,还可以通过引入掺杂气体^[5-7],使产物离子峰偏离干扰物峰,降低误报率,但其局限于能够与掺杂物离子结合形成新产物离子峰的目标物质。

质谱技术常采用串联质谱方式^[8-9],通过将母离子碎裂以获得分子结构信息,进一步提升其分析能力。近年来,离子迁移谱也发展了串联技

术,例如,超高场非对称离子迁移谱(ultraFAIMS)和差分迁移谱(DMS)组成的串联迁移谱仪^[10],高场非对称离子迁移谱(FAIMS)和漂移时间离子迁移谱(DTIMS)组成的串联迁移谱仪^[11-12]等。由于FAIMS本身的强电场可以引发离子碎裂,因此能够通过其产生的碎片离子进一步获取待测物的结构信息,也可以引入独立的碎裂单元获取碎片信息。例如,Amo-González等^[13-14]在串联差分迁移率分析仪(DMA)之间引入热碎裂单元;Fowler等^[15]在串联DMA中引入强电场碎裂单元;Eiceman等^[16-18]在串联DTIMS中引入强电场碎裂单元,探究了爆炸物及多种小分子化合物的场诱导碎裂谱(FIF)^[19]。

本工作拟研制串联DTIMS平台,设计频率2.6 MHz、峰峰值可达4 kV的正弦波高压电源,为常压离子碎裂单元提供强场,并在掺杂和非掺杂条件下,对硝酸铵(AN)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)为代表的3种爆炸物进行迁移率隔离和强电场碎裂,获取常压二级迁移谱图,分析解离效率的影响因素。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

本工作设计的串联 DTIMS 系统示于图 1。漂移管采用厚度 1.37 mm 不锈钢漂移环和厚度 1.17 mm PEEK 绝缘环堆叠而成。配备 2.5 mCi 的 ^{63}Ni 离子源, 采用热解吸进样器实现样品的解吸, 温度 210 $^{\circ}\text{C}$ 。电离反应区、第一漂移区和第二漂移区分别长 2.4、4.46、5.08 cm。2 个离子门采用 Tyndall-Powell 门设计, 使用实验室设计的半桥驱动电路进行控制。在距离法拉第盘 1.17 mm 的位置放置 1 个六边形网格栅格, 用于屏蔽诱导电流信号。云母加热片为整个漂移管

提供工作温度。从离子源到法拉第盘的电场保持均匀, 为 370 V/cm。在距离离子门 21.17 mm 的位置设置导线栅 1 和导线栅 2, 厚度 0.1 mm, 丝径 0.1 mm, 相邻丝的中心距 0.7 mm, 2 个导线栅之间的中心距 0.5 mm。在导线栅 1 上施加频率 2.6 MHz、幅度可调的正弦射频源, 与 2 140 V 直流电压耦合。同时, 在导线栅 2 上施加直流电压 2 134 V。导线栅 1、导线栅 2 及其施加的射频源构成了强场离子碎裂单元。使用的载气和漂移气体均为通过 13x 分子筛过滤的干净空气, 流速分别为 200、400 mL/min。测试时取液体样品滴在试纸上或者使用掺杂试剂与样品混合后进样。

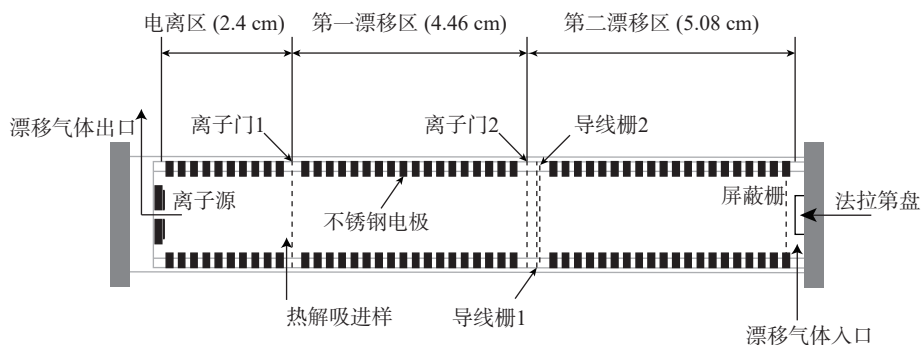


图 1 串联 DTIMS 系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tandem DTIMS system

射频电源原理图示于图 2, 包括调制电路、两级放大电路和变压器。首先, 信号发生器提供正弦波小信号, 经过调制电路调制后生成幅值 2 V 正弦波信号; 接着, 该信号通过放大电路放大, 使其幅值增至 20 V 左右, 并保持原始频率不变; 最终, 通过变压器将信号升压至千伏级别输

出。调制功能由模拟乘法器实现, 其中 AD834 是一款性能优良的四象限乘法器, 具有低功耗和小失真的特点, 其带宽能够满足设计需求。由于调幅得到的电压信号功率较小, 无法直接驱动变压器, 因此采用运算放大器和功率管构成两级放大结构。运算放大器选用 THS6012IDWP 芯片,

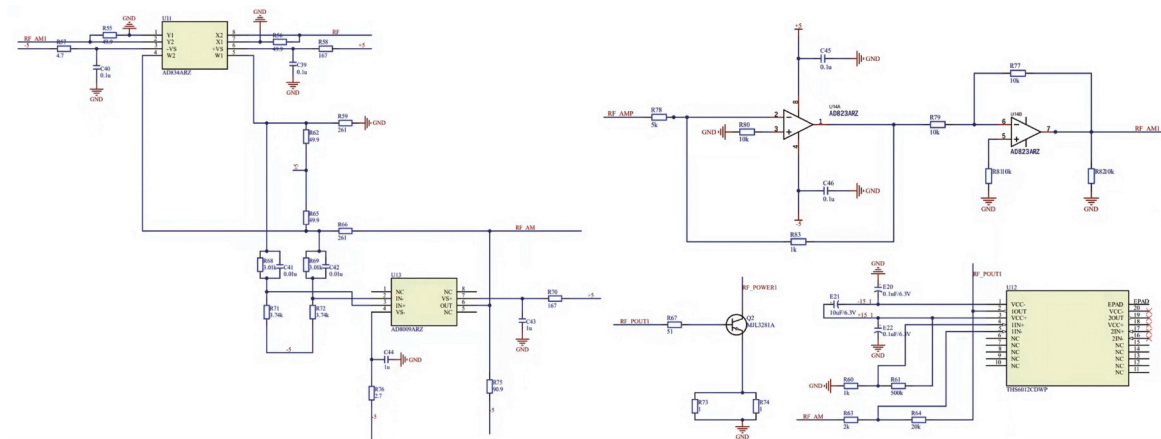


图 2 射频电源原理图

Fig. 2 Schematic diagram of radio frequency power supply

输出宽摆幅电压信号。通过将运放输出的信号经电阻连接到功率管的基极上,并调节同相输入端的参考电位,使功率管在甲乙类工作状态。在初级线圈上流过经功率管放大的电流信号,而次级线圈则连接导线栅。导线栅的结构可以等效为约 10 pF 电容,与次级线圈等效的电感构成 LC 并联谐振电路。为了满足频率均衡和输出电压幅值的要求,使用聚四氟乙烯制作空心支撑管,并且漆包线单层密绕 70 匝。这样设计的射频电源能够实现约 2.6 MHz 谐振频率,并且最高峰峰值可达 4 kV。射频电源的实物图及其输出频

率 2.639 MHz、峰峰值 3 kV 的射频信号实测图示于图 3。

施加射频电压后,在导线栅 1 和导线栅 2 周围形成了强电场。使用 COMSOL 多物理场仿真软件对漂移管内部电场进行仿真,结果示于图 4。导线栅 1 在正弦波峰值时的电势等值线图显示出极为密集的等势线,表明了此处的电场强度。电场并非均匀分布于导线栅之间,靠近线栅的位置场强较大,而中间位置的场强分布更均匀。以中间位置的电场描述,在射频电压峰值超过 1 200 V 时,电场强度可达 20 000 V/cm 以上。

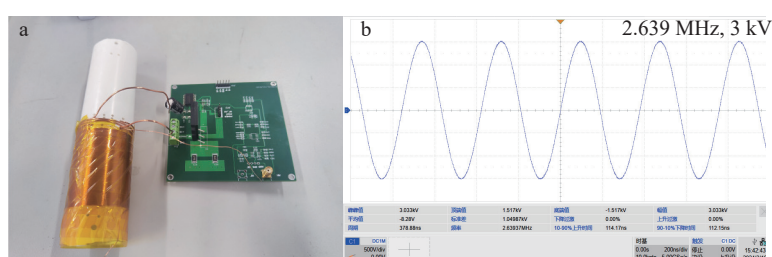
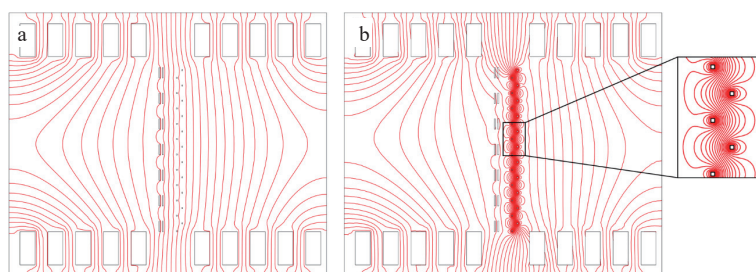


图 3 射频电源实物图(a)和射频信号实测图(b)

Fig. 3 Photograph of radio frequency power supply (a) and image of radio frequency signal (b)



注: a. 无射频; b. 有射频

图 4 漂移管内部电势图

Fig. 4 Internal potential diagram of drift tube

1.2 主要材料与试剂

分别使用乙醇、乙腈和甲醇溶液配制 540 $\mu\text{g/L}$ 硝酸铵(AN)、10 $\mu\text{g/L}$ 环三亚甲基三硝胺(RDX)和 50 $\mu\text{g/L}$ 季戊四醇四硝酸酯(PETN)样品溶液。所有样品:均购自北京世纪奥科生物技术有限公司;乙腈:美国 Tedia 公司产品;掺杂剂六氯乙烷(C_2Cl_6):上海阿拉丁生化股份有限公司产品。

1.3 实验条件

系统的工作参数列于表 1。离子门 1 和离子门 2 的开门时间分别为 500、300 μs 。测试时,将 2 μL 样品滴在试纸上,然后插入热解吸进样器,

并切换离子门和射频电源的工作状态以实现多种功能。

工作状态 1: 单离子门模式,通过方波脉冲控制离子门 1,同时保持离子门 2 处于开启状态。

工作状态 2: 单离子门模式,通过方波脉冲控制离子门 2,同时保持离子门 1 处于开启状态。

工作状态 3: 双离子门模式,通过方波脉冲分别控制离子门 1 和离子门 2,以实现特定迁移率的离子选择。

工作状态 4: 在工作状态 3 的基础上施加射频电压,对所选择的离子进行强电场碎裂。

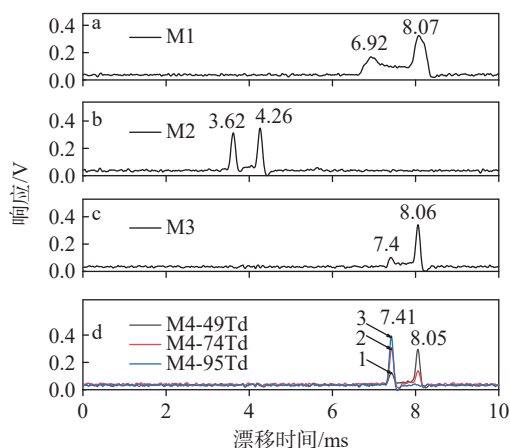
表 1 操作参数

参数 Parameter	值 Value
直流电压/kV	5
漂移电场/(V/cm)	370
离子源活性/mCi	2.5
离子门1开门时间/ μ s	500
离子门2开门时间/ μ s	300
射频电压频率/MHz	2.64
射频电压幅度/V	500~1500
载气流速/(mL/min)	200
漂移气体流速/(mL/min)	400
工作气压/kPa	101
漂移管工作温度/ $^{\circ}$ C	140~170
放大器增益/(V/A)	6×10^9

2 结果与讨论

2.1 爆炸物测试结果

在工作状态 1 下, AN 的产物离子峰 $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^-$ 出现在 8.07 ms 处, 分辨率为 26, 6.92 ms 处的峰代表未完全被反应的初始反应物离子, 示于图 5a。在工作状态 2 下, 产物离子 $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^-$ 峰出现在 4.26 ms 处, 3.62 ms 处的峰代表未完全被反应的初始反应物离子, 示于图 5b。根据它们的到达时间差值 3.81 ms, 将离子门 2 相对于离子门 1 延迟 3.8 ms 后打开, 此时 6.92 ms 处的峰已



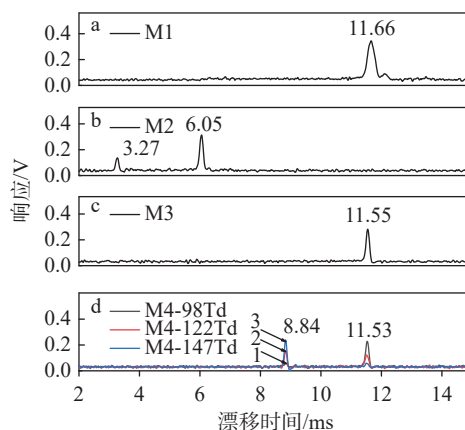
注: a. 离子门 1 周期性开启 500 μ s; b. 离子门 2 周期性开启 300 μ s; c. 离子门 2 的开启时间相对于离子门 1 延时 3.8 ms; d. 在图 c 基础上, 在碎裂栅上施加射频电压, E/N 分别为 49、74、95 Td

图 5 AN 测试结果

Fig. 5 Test results of AN

从谱图中移除, 产物离子峰 $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^-$ 的分辨率达到 70, 在原本基线位置 7.4 ms 处出现了清晰的峰, 是由热分解产生的 NO_3^- 离子峰, 示于图 5c。在工作状态 4 下开启射频场, 7.41 ms 处出现碎片离子峰, 约化电场从 49 Td 到 95 Td, $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^-$ 峰强度下降, 碎片离子 NO_3^- 峰强度增加, 示于图 5d。由于 AN 中掺杂六氯乙烷试剂, 并未生成新离子, 所以这里未提供 AN 掺杂数据。

在相同条件下对 RDX 进行测试, 工作状态 1 下, RDX 的产物离子峰 $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$ 出现在 11.66 ms 处, 分辨率为 44, 示于图 6a。在工作状态 2 下, 产物离子峰出现在 6.05 ms 处, 3.27 ms 处的峰代表未完全被反应的初始反应物离子, 示于图 6b。根据它们的到达时间差值 5.61 ms, 将离子门 2 相对于离子门 1 延迟 5.5 ms 后打开, 成功滤除了反应物离子峰, 由于延时时间相对于到达时间差提前 0.11 ms, 产物离子峰 $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$ 左移至 11.55 ms 处, 此时分辨率提高至 88, 示于图 6c。工作状态 4 下, 在 98~147 Td 对选择的离子峰进行强电场碎裂后出现了明显的碎片离子峰, 位于 8.84 ms 处, 示于图 6d。该时间包含了 RDX 产物离子在第一漂移区的飞行时间及其碎裂产物离子在第二漂移区的飞行时间。以离子门 2 开启时间为基准, 碎片离子在第二漂移区的迁移时间为 3.34 ms。根据参考文献^[20], 推测得到的碎片离子为 NO_2^+ 。实际形成的碎片峰归属还需与质谱联用进一步确认。

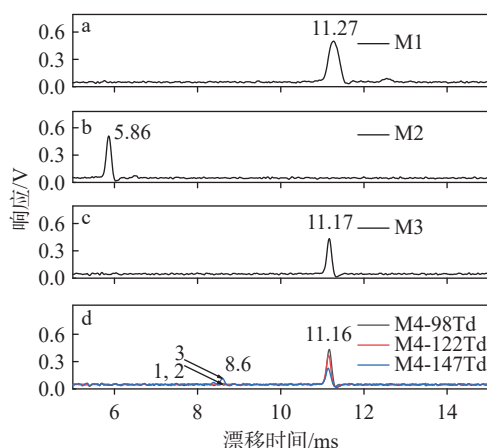


注: a. 离子门 1 周期性开启 500 μ s; b. 离子门 2 周期性开启 300 μ s; c. 离子门 2 的开启时间相对于离子门 1 延时 5.5 ms; d. 在图 c 基础上, 在碎裂栅上施加射频电压, E/N 分别为 98、122、147 Td

图 6 RDX 测试结果

Fig. 6 Test results of RDX

对掺杂六氯乙烷试剂的产物离子 $[\text{RDX}+\text{Cl}]^-$ 进行测试,结果示于图7。工作状态1下的产物离子峰出现在11.27 ms处,分辨率为40。工作状态2下的产物离子峰出现在5.86 ms处。2种状态下的产物离子到达时间差为5.41 ms,将延时时间设置在5.3 ms后,能够筛选出位于11.17 ms的产物离子峰 $[\text{RDX}+\text{Cl}]^-$,分辨率提高至88。工作状态4下,经强电场碎裂后的碎片峰出现在8.6 ms处,碎裂程度很小,仅在147 Td下能观察到较弱的峰。以离子门2开启时间为基准,场致碎裂的碎片离子在第二漂移区的迁移时间为3.3 ms。结合参考文献^[20],该碎片离子可能是 NO_2^- 或 Cl^- 。

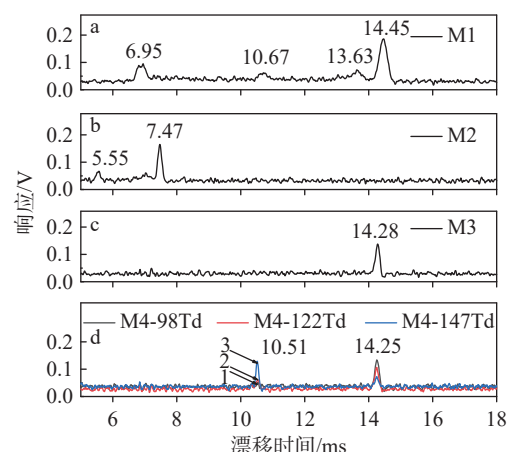


注: a. 离子门1周期性开启 500 μs ; b. 离子门2周期性开启 300 μs ; c. 离子门2的开启时间相对于离子门1延时 5.3 ms; d. 在图c基础上,在碎裂栅上施加射频电压, E/N 分别为 98、122、147 Td

图7 六氯乙烷掺杂下的RDX测试结果
Fig. 7 Test results of RDX doped with hexachloroethane

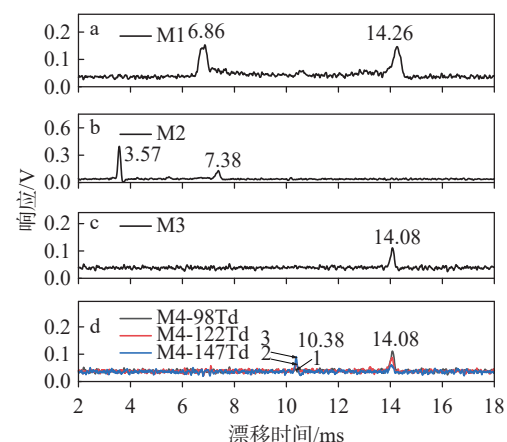
PETN的测试结果示于图8。在工作状态1下, PETN的产物离子峰 $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$ 出现在14.45 ms处,分辨率为34,除该离子外,谱图上还有其他几个PETN产物离子峰以及反应物离子峰。在工作状态2下,产物离子峰 $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$ 出现在7.47 ms处。2种条件下的到达时间差为6.98 ms,设置延时时间6.8 ms后,能够成功去除其他离子,目标产物离子峰位置左移到14.28 ms处。施加射频电场后,在10.51 ms处出现碎片峰,同样,该碎片离子在第二漂移区的迁移时间为3.71 ms。依据参考文献^[20],该碎片离子可能是 NO_3^- 。

对掺杂六氯乙烷试剂的产物离子 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$ 进行测试,结果示于图9。在延时时间设置



注: a. 离子门1周期性开启 500 μs ; b. 离子门2周期性开启 300 μs ; c. 离子门2的开启时间相对于离子门1延时 6.8 ms; d. 在图c基础上,在碎裂栅上施加射频电压, E/N 分别为 98、122、147 Td

图8 PETN测试结果
Fig. 8 Test results of PETN



注: a. 离子门1周期性开启 500 μs ; b. 离子门2周期性开启 300 μs ; c. 离子门2的开启时间相对于离子门1延时 6.7 ms; d. 在图c基础上,在碎裂栅上施加射频电压, E/N 分别为 98、122、147 Td

图9 六氯乙烷掺杂下的PETN测试结果
Fig. 9 Test results of PETN doped with hexachloroethane

为6.7 ms后,原本位于14.26 ms的 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$ 产物离子峰位置左移至14.08 ms。施加射频电场后,在10.38 ms处出现碎片峰,该碎片离子在第二漂移区的迁移时间为3.68 ms。依据参考文献^[20],该碎片离子可能是 NO_3^- 或 Cl^- ,但 Cl^- 离子的迁移率大于 NO_3^- ,从该碎片离子在第二漂移区的迁移时间看,可能是 NO_3^- 。

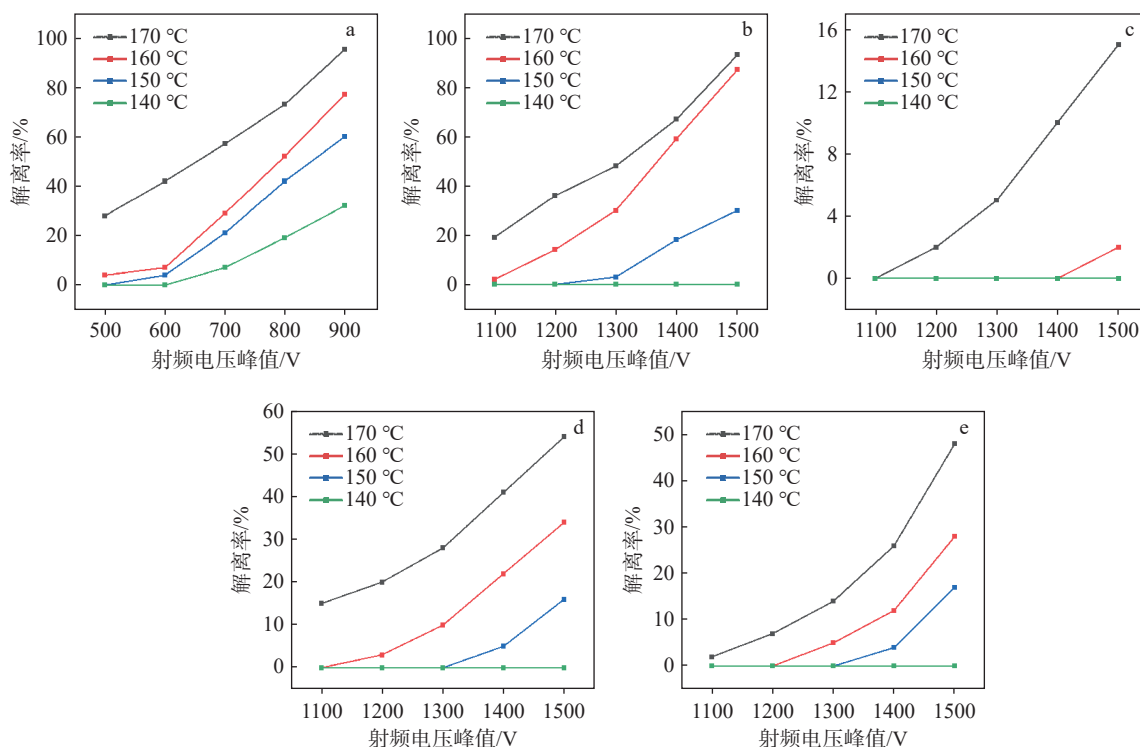
利用双离子门结构可以有效筛选出目标物质离子。为了确保目标物质离子经过时,离子门2处于开启状态,对其开启时间进行调整。相对于单离子门模式下测量的时间差值,离子门2

提前了 0.1~0.2 ms 开启,从而减少了离子损失,这一调整导致峰位置在谱图上向左移动相同的时间距离。施加射频电场后,原产物离子峰左侧会产生清晰的碎片峰,依据其在第二漂移区的迁移时间,并与参考文献^[20]中的质谱数据对比,可以推断出碎片物质的种类,但具体的碎片结构还

需要进一步的研究与确认。

2.2 解离率分析

本实验分析了 5 种样品在 140、150、160、170 °C 下以及不同电压下的解离率,结果示于图 10。解离率的计算公式为碎片峰面积除以加射频场后的所有峰面积之和。



注: a. AN; b. $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$; c. $[\text{RDX}+\text{Cl}]^+$; d. $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^+$; e. $[\text{PETN}+\text{Cl}]^+$

图 10 解离率与温度和电压的关系

Fig. 10 Relationship of dissociation rate, temperature and voltage

AN 的产物离子 $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^+$ 解离所需的场能远小于 $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$ 、 $[\text{RDX}+\text{Cl}]^+$ 、 $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^+$ 以及 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^+$ 所需的能量,在峰值电压 500 V 下,母离子开始碎裂;在温度 170 °C,电压峰值 900 V 条件下,解离率可达 95%,示于图 10a。而 RDX 的产物离子峰 ($[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$ 和 $[\text{RDX}+\text{Cl}]^+$) 和 PETN 的产物离子峰 ($[\text{PETN}+\text{NO}_3]^+$ 和 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^+$) 则需要更高的场能才能发生解离。这 4 种离子在峰值电压 1 100 V 下开始部分解离, $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$ 对于绝对温度较敏感,在温度 160、170 °C 时的解离率明显提升,电压 1 500 V 下能够达到 90% 以上的解离率; $[\text{RDX}+\text{Cl}]^+$ 在射频电压为 1 500 V 以及实验温度为 170 °C 的实验条件下,最高解离率约为 15%,只有在温度 160 °C、电压 1 500 V 下才能观察到碎片离子峰,相对于 $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^+$,其解

离率显著下降; $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^+$ 和 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^+$ 的解离率能够达到 50% 左右,且 $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^+$ 的解离率略高于 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^+$ 。

根据 Wannier^[21] 表达式,离子在电场 E 内的平均能量可表示为有效温度 T_{eff} ,示于式(1):

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{1}{3} \frac{MN_0^2}{k_b} K_0^2 \left(\frac{E}{N} \right)^2 \quad (1)$$

其中,有效温度 T_{eff} 由绝对温度 T 和约化电场强度 E/N 确定, E 为场强, N 为中性气体数密度; M 为中性气体的分子质量; N_0 为洛施密特常数; k_b 为玻尔兹曼常数; K_0 为标准条件下约化迁移率,也是 E/N 的函数。因此,在离子迁移谱中,可以从引入加热碎裂单元增加绝对温度 T 和通过提高约化电场实现向有效离子温度 T_{eff} 转化的可能性这 2 个途径引发离子碎裂。

式(1)是完全弹性碰撞的结果,根据其计算了170℃下 $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^-$ 、 $[\text{RDX}+\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{RDX}+\text{Cl}]^-$ 、 $[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$ 以及 $[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$ 5种产物母离子在不同高压电场的离子有效温度以及对应的解

离率,结果列于表2。离子从外加电场中获得的能量会转化为离子的旋转和振动自由度,部分比例转化成有效温度^[22],且比例大小取决于离子特性。

表 2 170℃下,不同离子有效温度对应的解离率

Table 2 Dissociation rates corresponding to different ionic effective temperatures at 170℃

电压峰值 Peak voltage/V	解离率 Dissociation rate/%				
	$\text{NO}_3(\text{HNO}_3)^-$	$[\text{RDX}+\text{NO}_2]^-$	$[\text{RDX}+\text{Cl}]^-$	$[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$	$[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$
500	28(255℃)				
600	42(293℃)				
700	57(338℃)				
800	73(390℃)				
900	95(443℃)				
1100		19(368℃)	0(382℃)	15(306℃)	2(316℃)
1200		36(406℃)	2(423℃)	20(333℃)	7(344℃)
1300		48(447℃)	5(467℃)	28(362℃)	14(375℃)
1400		67(492℃)	10(516℃)	41(393℃)	26(408℃)
1500		93(536℃)	15(562℃)	54(423℃)	48(440℃)

注:括号里的数值表示有效温度,由于转化率,实际小于该值

3 结论

本文采用串联 DTIMS 结构,配备强电场碎裂单元,能够有效分离特定迁移率的爆炸物离子,并在常压下通过施加强电场对选定的离子进行精确碎裂,从而获得二级迁移谱图。该串联 DTIMS 中引入强电场碎裂单元的结构能够提供更多的爆炸物结构信息,根据碎片峰位置,能够准确识别爆炸物,显著降低假阳性率,提高检测系统的准确性和可靠性。该仪器对于提升爆炸物检测效率和准确性,以及维护社会稳定与安全具有重要意义。未来将扩展到常压下正离子的选择和解离,进一步拓展该仪器的应用范围。

参考文献:

[1] CAYGILL J S, DAVIS F, HIGSON S P J. Current trends in explosive detection techniques[J]. *Talanta*, 2012, 88: 14-29.

[2] 吴良杰, 贾建, 何秀丽, 高晓光. 基于气相色谱-离子迁移谱的呼气分析系统研制[J]. *中国医疗器械信息*, 2024, 30(5): 45-48.

WU Liangjie, JIA Jian, HE Xiuli, GAO Xiaoguang. Development of a breath analysis system based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *China Medical Device Information*, 2024, 30(5): 45-48(in Chinese).

[3] DU Z, SUN T, ZHAO J, WANG D, ZHANG Z, YU W. Development of a plug-type IMS-MS instrument and its applications in resolving problems existing in *in situ* detection of illicit drugs and explosives by IMS[J]. *Talanta*, 2018, 184: 65-72.

[4] KOZOLE J, TOMLINSON-PHILLIPS J, STAIRS J R, HARPER J D, LUKOW S R, LAREAU R T, BOUDRIES H, LAI H, BRAUER C S. Characterizing the gas phase ion chemistry of an ion trap mobility spectrometry based explosive trace detector using a tandem mass spectrometer[J]. *Talanta*, 2012, 99: 799-810.

[5] WARAKSA E, PERYCZ U, NAMIEŚNIK J, SIL-LANPÄÄ M, DYMERSEKI T, WÓJTOWICZ M, PUTON J. Dopants and gas modifiers in ion mobility spectrometry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 82: 237-249.

[6] GAIK U, SILLANPÄÄ M, WITKIEWICZ Z, PUTON J. Nitrogen oxides as dopants for the detection of aromatic compounds with ion mobility spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(12): 3 223-3 231.

[7] 温萌, 蒋蕾, 刘巍, 程沙沙, 王卫国, 陈创, 梁茜茜, 周庆华, 彭丽英, 李京华, 李海洋. 丙酮-辅助光电离子迁移谱检测 TATP 炸药的研究[J]. *质谱学报*, 2014, 35(6): 481-487.

WEN Meng, JIANG Lei, LIU Wei, CHENG Shasha, WANG Weiguo, CHEN Chuang, LIANG Xixi, ZHOU

- Qinghua, PENG Liying, LI Jinghua, LI Haiyang. Sensitive detection of triacetone triperoxide (TATP) by acetone-assisted photoionization ion mobility spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(6): 481-487(in Chinese).
- [8] 赵佳威, 陆澳, 赵洋, 孟波, 叶子弘. 血清蛋白质组高丰度蛋白去除方法比较研究[J]. *质谱学报*, 2024, 45(4): 519-530.
- ZHAO Jiawei, LU Ao, ZHAO Yang, MENG Bo, YE Zihong. Comparative study on the methods for removal of high-abundant proteins in serum proteome[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(4): 519-530(in Chinese).
- [9] 刘粮泽, 谢洁, 屈子裕, 易可可, 张谛, 黄泽建, 鄢丹, 戴新华, 方向, 时正媛, 江游, 俞晓平. 自主研制四极杆-线形离子阱质谱仪测定血清中甲氨蝶呤[J]. *质谱学报*, 2024, 45(3): 364-374.
- LIU Liangze, XIE Jie, QU Ziyu, YI Keke, ZHANG Di, HUANG Zejian, YAN Dan, DAI Xinhua, FANG Xiang, SHI Zhengyuan, JIANG You, YU Xiaoping. Determination of methotrexate in serum by house-made quadrupole-linear ion trap mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(3): 364-374(in Chinese).
- [10] MENLYADIEV M R, TARASSOV A, KIELNECKER A M, EICEMAN G A. Tandem differential mobility spectrometry with ion dissociation in air at ambient pressure and temperature[J]. *The Analyst*, 2015, 140(9): 2 995-3 002.
- [11] ALLERS M, BOHNHORST A, KIRK A T, UNGETHÜM B, WALTE A, ZIMMERMANN S. Transient simulation of moving ion clouds in time-of-flight ion mobility spectrometers operating with DC and AC fields[J]. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2015, 18(3): 107-115.
- [12] BOHNHORST A, KIRK A T, BERGER M, ZIMMERMANN S. Fast orthogonal separation by superposition of time of flight and field asymmetric ion mobility spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(2): 1 114-1 121.
- [13] AMO-GONZÁLEZ M, CARNICERO I, PÉREZ S, DELGADO R, EICEMAN G A, FERNÁNDEZ deLa MORA G, FERNÁNDEZ deLa MORA J. Ion mobility spectrometer-fragmenter-ion mobility spectrometer analogue of a triple quadrupole for high-resolution ion analysis at atmospheric pressure[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(11): 6 885-6 892.
- [14] AMO-GONZÁLEZ M, PÉREZ S, DELGADO R, ARRANZ G, CARNICERO I. Tandem ion mobility spectrometry for the detection of traces of explosives in cargo at concentrations of parts per quadrillion[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(21): 14 009-14 018.
- [15] FOWLER P E, PILGRIM J Z, LEE G, EICEMAN G A. Field induced fragmentation spectra from reactive stage-tandem differential mobility spectrometry[J]. *Analyst*, 2020, 145(15): 5 314-5 324.
- [16] CHILUWAL U, LEE G, RAJAPAKSE M Y, WILLY T, LUKOW S, SCHMIDT H, EICEMAN G A. Tandem ion mobility spectrometry at ambient pressure and field decomposition of mobility selected ions of explosives and interferences[J]. *The Analyst*, 2019, 144(6): 2 052-2 061.
- [17] CHILUWAL U, EICEMAN G A. Quantitative response to nitrite from field-induced decomposition of the chloride adduct of RDX by reactive stage tandem ion mobility spectrometry[J]. *The Analyst*, 2021, 146(2): 565-573.
- [18] JURADO-CAMPOS N, CHILUWAL U, EICEMAN G A. Improved selectivity for the determination of trinitrotoluene through reactive stage tandem ion mobility spectrometry and a quantitative measure of source-based suppression of ionization[J]. *Talanta*, 2021, 226: 121 944.
- [19] SHOKRI H, GARDNER B D, FOWLER P E, BERNAT T, STONE J A, EICEMAN G A. Successive reactions in field induced fragmentation spectra from tandem ion mobility spectrometry at ambient pressure and their influence on classification by neural networks[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2021, 470: 116 701.
- [20] KOZOLE J, LEVINE L A, TOMLINSON-PHILLIPS J, STAIRS J R. Gas phase ion chemistry of an ion mobility spectrometry based explosive trace detector elucidated by tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2015, 140: 10-19.
- [21] BOHNHORST A, KIRK A T, YIN Y, ZIMMERMANN S. Ion fragmentation and filtering by alpha function in ion mobility spectrometry for improved compound differentiation[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(14): 8 941-8 947.
- [22] WILKS A, HART M, KOEHL A, SOMERVILLE J, BOYLE B, RUIZ-ALONSO D. Characterization of a miniature, ultra-high-field, ion mobility spectrometer[J]. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2012, 15(3): 199-222.

(收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-06-06)