

质谱—质谱技术直接分析热不稳定混合物*

邓 林 倪基华 陈鉴清

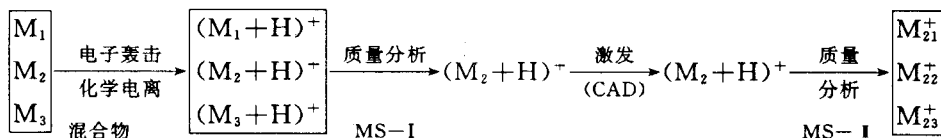
(北京理工大学 100081)

〔摘要〕应用质谱—质谱技术直接分析了含有热不稳定成份的混合炸药, 标样对照鉴定组成, 方法快速、准确。样品不必预先处理和分离。

关键词: 质谱—质谱 热不稳定 直接分析 混合炸药

1 引言

近几年来, 质谱—质谱技术正在迅速发展, 复杂的混合物不需分离, 用这种技术可以直接、快速地进行分析鉴定, 用碰撞活化解 (CAD) 质谱—质谱法直接分析混合物的基本原理如下:



首先待测的混合物 (M_1 、 M_2 、 M_3) 按其特性, 以电子轰击或化学电离法离子化, 若所生成的质子化离子 $(M_1+H)^+$ 、 $(M_2+H)^+$ 、 $(M_3+H)^+$ 等用 MS-I 选择要研究的质子化分子离子, 例如选择 $(M_2+H)^+$, 继之用碰撞气体对已选择的离子 $(M_2+H)^+$ 进行碰撞, 使该离子激发而导致分解, 产生裂分碎片, 最后用 MS-II 测定这些碎片的质量, 并给出质谱图。

关于质谱—质谱在混合物直接分析鉴定结构方面的应用, 近几年来国外发展相当迅速, 国内也有报导, 但炸药混合物分析方面的应用尚未见报导, 我们对此作了些试探性研究, 以求能在炸药混合物分析方面将质谱—质谱新技术得到应用。

2 实验

本文所述硝基化合物混合物的质谱数据是在菲尼根玛特公司生产的三级四极质谱计 TSQ-45 上进行, 该仪器带有 INCOS 数据系统, 并有 MS/MS 软件。炸药混合样品和参比样品都用直接进样探头引进离子源。在化学电离中用甲烷气作为反应气体, 用氩气作为

1994 年 7 月 20 日收

* 第 6 届全国 F 四极质谱学术会议论文

CAD 的碰撞气体。

3 结果和讨论

硝基化物,尤其是硝胺类化合物,在化学电离质谱及 CI-MS/MS 实验中,对反应气种类、离子源压力、离子源温度、进样温度、CAD 过程中碰撞气压力和碰撞能量等参数的变化较为灵敏,因此在实验过程中,用多种单体的化合物混合后进行探索性实验,观察混合物炸药中不同组分在某些化学电离和 CAD 条件下的反应情况,选取最佳谱图时的实验参数,以便进行未知混合炸药的分析。

首先选用 2,6-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷以及某些添加剂如硬酯酸、邻苯二甲酸二丁酯等已知物混合后进行 CI 的探索实验,在离子源压力 50Pa,离子源温度为 120℃,直接进样探头温度控制在 70~180℃变化范围,能获得 $(M+H)^+$ 离子的适当丰度,如 2,6-二硝基甲苯 m/z 183 的丰度为 100;1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷 m/z 223 的丰度为 30,硬酯酸 m/z 284 的丰度为 6。以此条件测定未知混合物的化学电离质谱如图 1 所示。

观察图 1 可知, m/z 183、223、228、269、279 可能是所需要的目标化合物。然后分别以它们为母离子,经 CAD 活化碰撞测定子离子谱,得到的 CI-MS/MS 谱图分别是图 2~6。

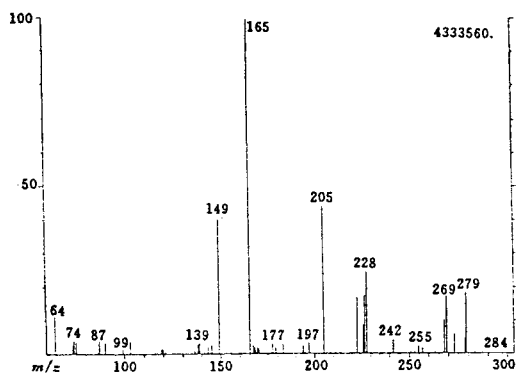


图 1 未知混合物的 CI 质谱

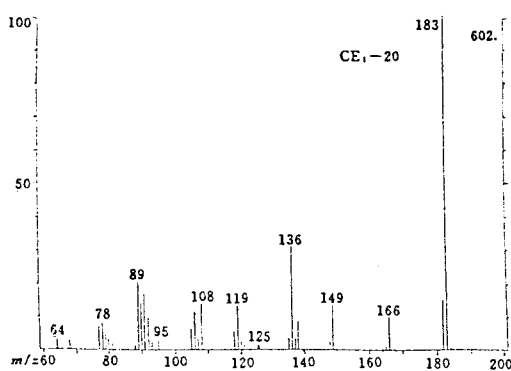
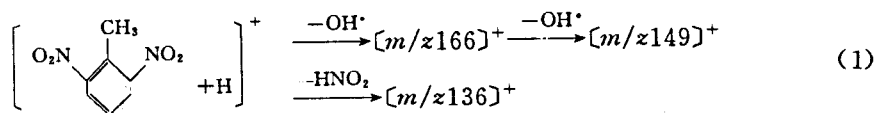
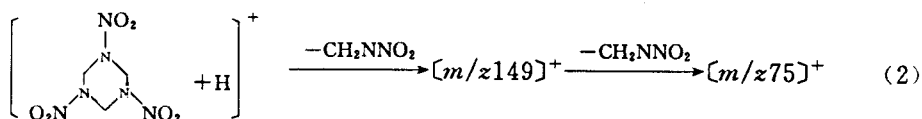


图 2,6-二硝基甲苯的 CI-MS/MS 图

经谱图解析并把目标物和标准样品对照,对于图 2,其准分子离峰是 m/z 183,该物质是 2,6-二硝基甲苯,质谱裂解规律如下式(1)。



对于图 3,其准分子离子峰是 m/z 223,该物质是 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷,如式(2)。



对于图4,其准分子离子峰是 $m/z 228$,该物质可能是2,4,6-三硝基甲苯或是三硝酸酯丙三醇,与标准物对照,验证它应该是三硝酸酯丙三醇,因为它容易分解,故仅测得离子 $m/z 46(\text{NO}_2^+)$,如式(3)。

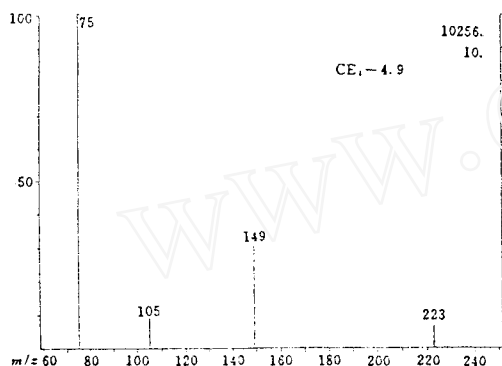


图3 1,3,5-三硝基-1,3,5-氮杂环己烷的
CI-MS/MS图

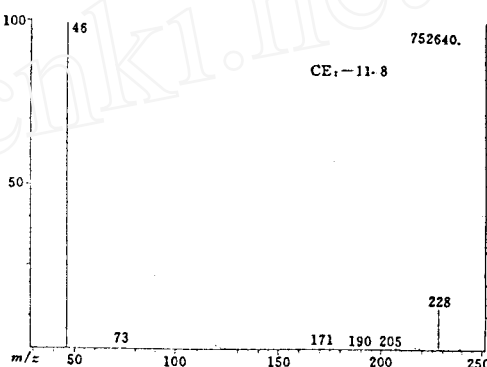


图4 三硝酸酯丙三醇的CI-MS/MS图

对于图5,其准分子离子是 $m/z 269$,该化合物经图谱解析和标样对照,它是N,N-二乙基二苯基脲。其质谱裂解规律如式(4)。

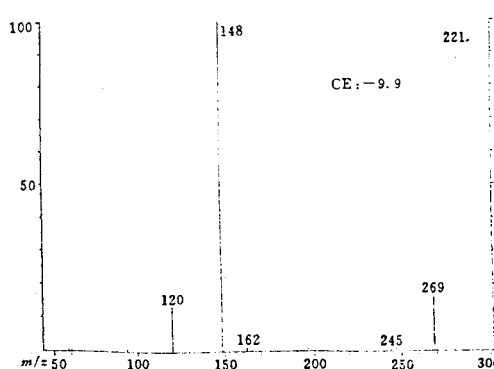
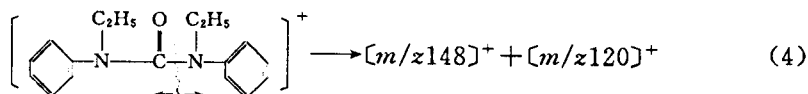


图5 N,N-二乙基二苯基脲的CI-MS/MS图

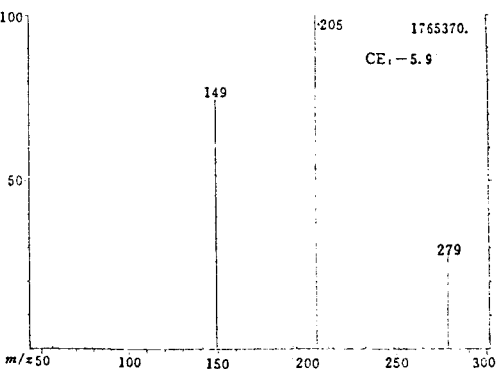
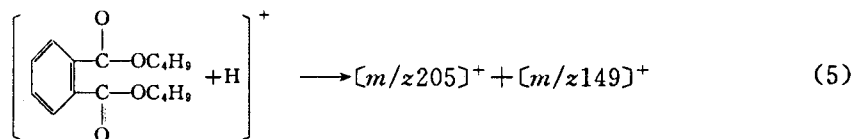


图6 邻苯二甲酸丁酯的CI-MS/MS图

对于图 6,其准分子离子是 $m/z279$,该化合物经图谱解析和标样对照,证明它是邻苯二甲酸丁酯,其质谱裂解规律如式(5)。



4 结论

利用 MS/MS 技术直接分析混合物,可以节省时间和药品,不需进行繁杂的化学分离提纯实验。相对于 GC/MS 来说,硝基化合物热稳定性差,通常在 GC 实验中,如 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷和三硝酸酯丙三醇由于分解而不能分离得到色谱峰,同时常伴随有化学噪音产生。因此对于硝基化合物,利用 MS/MS 技术,在选择好合适的实验条件时,如利用 CI-MS/MS 就能克服 GC/MS 的缺点,达到较好的实验效果。另外对于相同分子量的 $m/z228$ 离子,可以得到快速,准确的鉴定。

参 考 文 献

- 1 K W McLafferty. Tandem Mass Spectrometry, New York, John Wiley and Sons, 1983.
- 2 Yinon J. Mass Spectrometry. Rev, 1982, 1: 257.
- 3 Leonard K D. Org Mass Spectrometry, 1987, 22: 519--522

Direct Determination Method for Thermic Unstable Mixture by MS/MS

Deng Lin, Ni Jihua, Chen Jianqing

(Beijing Institute of Technoioy, Beijing 100081, China)

Received 1994-07-20

Abstract

Direct analysis of mixed explosive involving thermic unstable compounds by MS/MS was explored. With the help of standard compounds, we identified the composition of mixture. It is not necessary to separate and treat mixed explosive.

Key Words: MS/MS, mixed explosive, direct analysis