

文章编号: 1006-9941(2004)03-0165-03

# BTTN 与 NG 混合物的电喷雾电离质谱研究

张敏, 孙莉霞, 陈智群

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 利用大气压电喷雾电离-液相色谱-质谱联用(API-ESI-LC-MS)技术分离和检测丁三醇三硝酸酯(BTTN)和丙三醇三硝酸酯(NG)的二元混合物, BTTN和NG的分离用反相高效液相色谱在 $C_{18}$ 柱上进行, 在225 nm处实施。乙醇-水(1:1, V/V)混合液为流动相, 流速为 $0.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。研究了CapEx电压、pH值的变化、反吹气温度、电离方式对BTTN和NG质谱的影响。结果表明, 用负离子方式检测, CapEx电压、pH值分别为-100 V和7, 反吹气温度为100 °C时可得到较理想的质谱图。

**关键词:** 分析化学; 硝基化合物; 电喷雾电离-液相色谱-质谱(API-ESI-LC-MS); 丁三醇三硝酸酯(BTTN); 丙三醇三硝酸酯(NG)

中图分类号: O623.42<sup>+</sup>6; O65

文献标识码: A

## 1 引言

BTTN、NG是固体推进剂中优良增塑剂, 是NEPE推进剂的重要组成部分, 但由于该化合物在高温时容易分解, 故该类化合物的GC-MS图得不到分子离子。随着LC-MS的迅猛发展, 热喷雾、离子束、电喷雾等新接口技术的不断涌现, LC-MS技术已日臻完善, LC-MS分析火炸药方面的文章已有若干报导<sup>[1~4]</sup>。本文旨在用大气压电喷雾电离-液相色谱-质谱联用(API-ESI-LC-MS)对BTTN、NG进行分离、分析研究, 对其质谱图的影响因素进行探讨。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

电离(ESI)的原理是, 将具有一定极性的含待分析样品的液体泵入一个带有高电压的雾化室(3 000 V左右), 由于高压使具有一定极性的化合物极化带电, 从而形成带电荷的微滴, 随着液滴的不断蒸发, 样品的离子以分子的形式被抛射到分析器。其过程是在常温下进行的, 所以特别适合难挥发和热不稳定样品的分析。电喷雾电离还能使具有多电荷部位的化合物(如多肽类生物化合物)产生多电荷离子, 这些多电荷离子的 $m/z$ 值如处在四极质谱的可检测质量范围, 就可计算出化合

物的分子量。电喷雾接口不仅可与高效液相色谱联用构成ESI-LC/MS系统用于混合物的分析, 而且可与柱塞泵进样系统连接用于直接进样分析。

### 2.2 实验

#### 2.2.1 仪器

HP1100型液相色谱仪, HP5989B型LC-MS液质联用仪, HPchem G1047A工作站, YWG  $C_{18}$  10  $\mu\text{m}$  ID 4.0色谱柱(大连依利特), 柱塞泵。

#### 2.2.2 试剂及预处理试剂

国产分析纯甲醇和乙醇, 二次蒸馏水; 所用溶剂均用超声波脱气0.5 h。

#### 2.2.3 实验条件

负离子检测, 电喷雾离子源各电极电压分别为: VCap 3 500 V、VEnd 3 000 V、VCyl 3 500 V、Skim1 -27 V; LC流动相为甲醇-水(1:1, V/V)的混合液, 流动相流速为 $0.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、UV检测器波长225 nm、反吹气温度100 °C、雾化气压力560 kPa、室温20~25 °C; 四极杆温度150 °C。

#### 2.2.4 实验步骤

准确称取1 mg BTTN和0.5 mg NG的样品, 放于5 ml的容量瓶里, 用乙醇-水(1:1, V/V)混合液溶解, 并稀释至刻度, 充分摇匀; 用微量进样器取10  $\mu\text{l}$ 已配好的BTTN、NG混合液进行HPLC-MS联用的负离子质谱分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 混合液相色谱图、质谱图结果

图1为BTTN和NG的混合液相色谱图, 图2、3分

收稿日期: 2003-07-06; 修回日期: 2003-08-25

作者简介: 张敏(1973-), 男, 硕士, 工程师, 从事含能化合物结构研究工作。e-mail: zhangmin0801@hotmail.com

别为 BTTN、NG 质谱图。

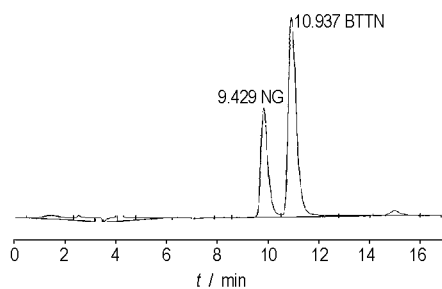


图1 BTTN 和 NG 的液相色谱图

Fig. 1 Chromatograph of BTTN and NG

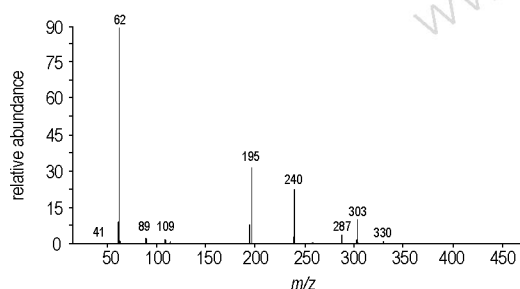


图2 BTTN 的 ESI(-) 质谱 (VCapEx = -150 V)

Fig. 2 Negative ESI mass spectrum of BTTN

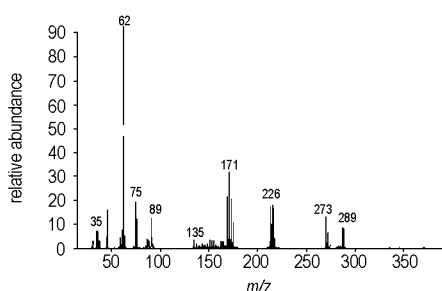


图3 NG 的 ESI(-) 质谱图 (VCapEx = -100 V)

Fig. 3 Negative ESI mass spectrum of NG

由图2可看出, BTTN 的准分子离子峰  $m/z$  240  $[M-H]^-$  较强,  $m/z$  62 为  $[NO_3]^-$ ,  $m/z$  89 为  $[CH_2CHONO_2]^-$ ,  $m/z$  287 为  $[M+NO_2]^-$ ,  $m/z$  303 为  $[M+NO_3]^-$ 。

图3表明 NG 的准分子离子峰  $m/z$  226  $[M-H]^-$  也较强,  $m/z$  62 为  $[NO_3]^-$ ,  $m/z$  75 为  $[CHONO_2]^-$ ,  $m/z$  89 为  $[CH_2CHONO_2]^-$ ,  $m/z$  171 为  $[M-NO_3]^-$ ,  $m/z$  273 为  $[M+NO_2]^-$ ,  $m/z$  289 为  $[M+NO_3]^-$ 。

### 3.2 毛细管出口电压 (CapEx 电压) 对 BTTN、NG 的 ESI(-) 质谱图的影响

电喷雾电离质谱是弱电离方式, 主要得到准分子离子; 但由于仪器带有分子碰撞诱导裂解(CID)区, CID 区发生在毛细管出口电压 (CapEx 电压) 与 Skim1 之间, 故可以通过调节其电压增加分子结构信息, 从而利于结构的解析。

由表1、2的质谱数据(pH为7)可见, 当 CapEx 电压很小时, 其分子离子很弱且几乎无碎片离子, 而加合离子较强; 随着 CapEx 电压的增大, 分子离子从弱变强再变弱。这是由于随着 CapEx 电压的增大, 分子碰撞诱导裂解(CID)增强, 故产生了与样品结构相关的特征碎片离子, 这就为 BTTN、NG 结构的鉴定提供了强有力的证据。

表1 CapEx 电压对 BTTN 的 ESI(-) 质谱图的影响

Table 1 Effect of CapEx voltage on the negative ESI mass spectrum of BTTN

CapEx (V)	relative intensity %						
	characteristic ions						
	330	303	287	240	195	89	62
-20	18	26	17	5	-	-	100
-40	15	23	11	8	2	3	100
-80	10	18	9	16	7	2	100
-100	7	15	8	17	21	5	100
-150	1	5	2	21	32	2	100
-200	-	2	-	5	34	6	100

表2 CapEx 电压对 NG 的 ESI(-) 质谱图的影响

Table 2 Effect of CapEx voltage on the negative ESI mass spectrum of NG

CapEx (V)	relative intensity %						
	characteristic ions						
	289	273	226	171	89	75	62
-40	18	22	4	-	1	-	100
-80	10	17	14	17	2	7	100
-100	8	12	16	34	13	21	100
-150	1	3	6	41	25	23	100

### 3.3 pH 值对 BTTN、NG 质谱图的影响

由于大气压电喷雾电离质谱首先要电离, 然后才能检测, 故 pH 值对质谱图的影响很大。pH 值对 BTTN、NG 质谱图的影响结果见表3、4。

表3 pH 值对 BTTN 质谱图的影响<sup>1)</sup>

Table 3 Effect of pH on the mass spectrum of BTTN<sup>1)</sup>

$m/z$	relative intensity %						
	pH						
	4	5	6	7	8	9	
330	35	22	18	7	12	9	
303	28	19	15	15	7	5	
287	24	21	17	10	8	7	
240	3	5	6	17	12	11	
195	8	9	9	21	7	9	
89	7	9	12	11	8	10	
62	100	100	100	100	100	100	

Note: 1) CapEx is -100 V.

表4 pH 值对 NG 质谱图的影响<sup>1)</sup>  
Table 4 Effect of pH on the mass spectrum of NG<sup>1)</sup>

<i>m/z</i>	relative intensity %					
	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9
289	29	25	22	8	15	9
273	24	21	18	12	11	7
226	2	5	7	16	13	10
171	17	16	18	34	16	19
89	15	16	13	12	15	17
62	100	100	100	100	100	100

Note: 1) CapEx is -80 V.

从表3、4 可看出,当 pH 值从小变大时,其准分子离子从弱变强(M-H),而加合离子从强变弱,特征碎片离子几乎不变;当 pH 值为7 时,其分子离子较强。

### 3.4 反吹气的温度对 BTTN、NG 质谱图的影响

反吹气的温度对 BTTN、NG 质谱图的影响较大,其原因为反吹气的温度,直接影响样品的去溶剂及样品的分解,故必须调到合适的温度。经研究发现,反吹气的温度为 100 °C 时较佳。

### 3.5 电离方式对 BTTN、NG 质谱图的影响

在上述条件下用正离子检测其 BTTN、NG 的质谱图,结果发现:正离子检测时,BTTN、NG 的总离子流图几乎没有,其质谱图也不佳。说明 BTTN、NG 适合于负离子检测,这是由于—ONO<sub>2</sub> 是强吸电子基团,使与它相接的 CH、CH<sub>2</sub> 中的 H 原子极容易电离,从而带负电荷的原故。

## 4 结论

(1) 大气压电喷雾电离质谱比普通电子轰击(EI)质

谱的最大优点是热不稳定的硝基化合物(如 NG、BTTN 等)得到分子离子峰。还可以通过对碰撞诱导裂解(CID)的调节和优化(本实验的 CapEx 电压)得到与化合物结构相关的特征碎片离子,为结构鉴定提供依据。

(2) 由于—ONO<sub>2</sub> 硝基化合物容易脱 ONO<sub>2</sub>,故在其大气压电喷雾电离-质谱中[M + NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[M + NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 等加合离子十分明显。

(3) pH 值对化合物质谱图的影响也较大,尤其对准分子离子、加合离子等离子强度影响较大。

(4) 其它影响因素如雾化气流速、反吹气温度、反吹气流速、喷雾的形状及位置等也对质谱图有着很大的影响,需视不同样品作必要的调整。

### 参考文献:

- [1] Bruins A P. Analysis is of explosives by LC/MS [A]. Proceedings of the international symposium of the analysis and detection of explosives [C], 1983. 227 - 234.
- [2] Yinon J, Hwang D G. High-performance LC-MS of explosives [J]. *J. Chromatography*, 1983, 268(1): 45 - 53.
- [3] Peter T K. LC/MS Determination of explosives [A]. Proceedings of the international symposium of the analysis and detection of explosives [C], 1983. 45 - 49.
- [4] Chem T H. Comparative study of RDX and HMX by DEPMS and TSLC/MS [A]. Proceedings of the 4th international symposium on analysis and detection of explosives [C], 1992. 309 - 321.

## API-ESI-HPLC-MS Analysis of the Mixture of BTTN and NG

ZHANG Min, SUN Li-xia, CHEN Zhi-qun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The binary mixture of BTTN and NG was separated and determined by means of simultaneous techniques of API-ES-LC-MS. Through the reversed-phase high performance liquid chromatography, BTTN and NG were separated on the C<sub>18</sub> column. The detection was performed at 225 nm. The mobile phase was a mixture of methanol and water (1 : 1, V/V) at a flow rate of 0.2 ml · min<sup>-1</sup>. The influence of CapEx voltage, pH of sample solution, temperature of a counter flow of neutral, heated drying gas (*T*) and ionization mode on the mass spectra of BTTN and NG was studied. The results show that under the conditions of CapEx voltage = -100 V, pH = 7 and *T* = 100 °C, the perfect mass spectra of BTTN and NG were obtained using the negative ion mode.

**Key words:** analytical chemistry; nitrocompound; API-ES-LC/MS; BTTN; NG