



TORION T-9

Газовая хроматография /
Масс-спектрометрия

Авторы:

Zachary Lawton

Tiffany Arbon

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT

Thorsten Heinlein

Abacus Analytical Systems

Berlin, Germany

Введение

Без преувеличения можно сказать, что терроризм – это глобальная проблема современности, относящаяся к числу самых опасных и труднопрогнозируемых явлений, которое приобретает все более разнообразные формы и угрожающие масштабы. Постоянно совершенствуется подпольное изготовление взрывчатых веществ (ВВ), самодельных взрывных устройств и способы их доставки. В связи с этим разработка современных аналитических технологий, способных оперативно выявлять потенциальные угрозы выходит на первый план.

Взрывчатые вещества (ВВ) обладают большой потенциальной энергией, поэтому, как правило, нестабильны. Часто для стабилизации ВВ используются вспомогательные вещества. Как сами стабилизаторы ВВ, так и другие сопутствующие добавки, например, пропелленты, растворители и другие специфические маркеры, входящие в состав взрывчатых материалов, могут служить вторичными идентификаторами для их обнаружения.

В данной статье описывается идентификация ВВ и их вторичных маркеров (идентификаторов) в полевых условиях с использованием портативного газового хроматомасс-спектрометра Torion® T-9 от компании PerkinElmer в сочетании с устройством (шприцом) для отбора и ввода пробы Custodion® Coiled Microextraction (CME) и устройства (шприца) для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) Custodion® Solid Phase Microextraction (SPME).

Экспериментальная часть

Оборудование и программное обеспечение

Работа была выполнена с использованием портативного ГХ/МС Torion® T-9 производства компании PerkinElmer. Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения Chromion®. Приобретенные стандарты ВВ использовались для создания специализированной библиотеки, загружаемой в портативный ГХ/МС, что позволяет проводить идентификацию ВВ в полевых условиях без использования внешнего ПО и сторонних библиотек (NIST), установленных на компьютере.

Хроматографические условия и параметры МС детектора.

Хроматографические условия и параметры МС детектора приведены в таблице 1.

Таблица 1. Хроматографические условия и параметры МС детектора.

Ввод пробы в инжектор	шприц Custodion CME шприц Custodion SPME (ТФМЭ)
Фаза для ТФМЭ	дивинилбензол/полидиметилсилоксан (DVB/PDMS, 65 μm)
Деление потока	без деления потока
Температура инжектора.	175 °С
Колонка	МХТ-5,5 m x 0.1 mm, 0.4 μm d _f
Температурная программа.	40-280 °С скорость нагрева 2 °С/сек, выдержка конечной температуры 60 сек
Газ-носитель	гелий, 0.2 мл/мин.
Линия переноса	175 °С
Ионизация	Электронная ионизация (EI)
Масс-анализатор	Тороидальная ионная ловушка
Диапазон масс	41-500 Да
Детектор	Электронный умножитель

Реактивы и стандарты.

Все используемые растворители, реагенты и стандарты были приобретены в Sigma-Aldrich® Inc.

Пробоподготовка.

Отбор и дозирование проб в инжектор портативного ГХ/МС производился с помощью шприцов Custodion CME и Custodion SPME (ТФМЭ)

Твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ)

Для анализа использовались растворы стандартных образцов с концентрацией 1000 и 100 мкг/мл.

Небольшое количество раствора стандарта (20 мкл) или твердого стандарта (30 мг) помещали в виалу для парового анализа объемом 8 мл и нагревали при температуре 37°С в течение минимум 10 мин для достижения равновесия между жидкой/твердой и паровой фазами. Затем проба отбиралась на волокно (DVB/PDMS, 65 μm) шприца для ТФМЭ (Custodion SPME) из паровой фазы в течение 5 мин, после чего шприц ТФМЭ вводился в инжектор портативного ГХ/МС.

Если количество образца, отобранного таким способом, было недостаточно для обнаружения аналитического сигнала, виалу с образцом термостатировали при температуре 70°С одну минуту, после чего отбирали пробу из паровой фазы ТФМЭ шприцом в течение 5 мин.

Спиральная микроэкстракция (отбор пробы на спираль шприца Custodion CME)

Для анализа полуволетучих ВВ (SVOCs) использовался Custodion CME, показанный на рисунке 1. Выдвижная спираль шприца CME погружалась в раствор стандарта ВВ на 5 секунд, после чего сохла в течение 60 секунд и вводилась в инжектор портативного ГХ/МС.

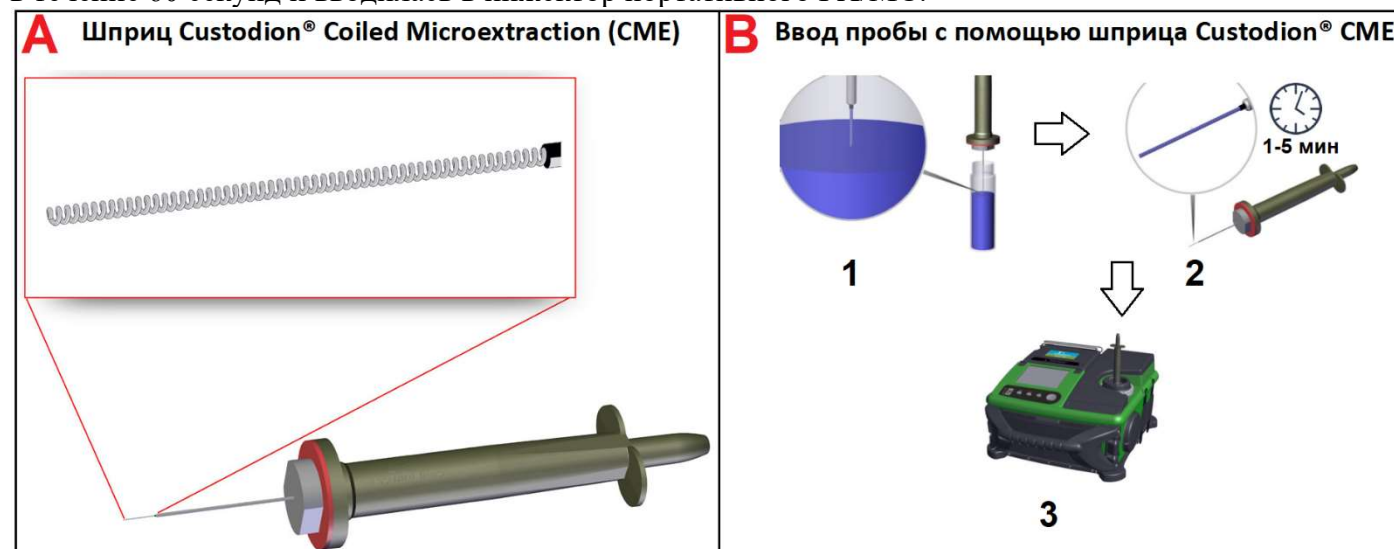


Рисунок 1. Custodion® Coiled Microextraction (CME).

Обсуждение результатов

Многие ВВ и их метаболиты являются полулетучими (SVOCs) веществами, что не позволяет анализировать их с использованием твердофазной микроэкстракции из паровой фазы (ТФМЭ - ПФ). В этом случае, сопутствующие летучие добавки (стабилизаторы, пропелленты и специфические маркеры), которые могут быть проанализированы с использованием ТФМЭ-ПФ могут служить косвенными индикаторами присутствия ВВ в пробе. Для высококипящих ВВ и их метаболитов, как правило, это соединения с температурой кипения выше 200°C, оптимальным решением является непосредственный анализ раствора (экстракта) образца с использованием СМЕ шприца.

Все соединения (ВВ и их метаболиты, стабилизаторы, пропелленты и специфические маркеры), проанализированные в рамках данной работы, и способ отбора пробы указаны в таблице 2.

Часть образцов были проанализированы согласно работе [2].

Таблица 2. Вещества, проанализированные в рамках данной работы и способ ввода пробы.

Взрывчатые вещества	CAS#	SPME (ТФМЭ)	СМЕ
Пероксид ацетона (TATP)	10788-37-8		
Нитроглицерин	55-63-0		
Диэтиленгликольдинитрат (DEGDN)	693-21-0		
2,4-Динитротолуол	121-14-2		
Тринитротолуол (TNT)	118-96-7		
1,3-Динитробензол	99-65-0		
2,4,6-Тринитрофенил-N-метилнитрамин (Tetryl)	479-45-8		
Гексоген (RDX)	121-82-4		
Пентаэритриттетранитрат (PETN)	78-11-5		
Триэтиленгликоль динитрат (TEGDN)	111-22-8		
Гексаметилентрипероксид диамин (HMTD)	283-66-9		
Октоген (HMX)	2691-41-0		
Метаболиты			
1,3,5-Тринитробензол	99-35-4		
2-Амино-4,6-динитротолуол	19406-51-0		
4-Амино-2,6-динитротолуол	35572-78-2		
2-Метил-4-нитроанилин	99-52-5		
Стабилизаторы			
Диметилфталат	131-11-3		
Диэтилфталат	84-66-2		
Дифениламин	122-39-4		
Этилцентралит	85-98-3		
Метилцентралит	611-92-7		
Пропелленты			
Нитробензол	98-95-3		
2,6-Динитротолуол	606-20-2		
1-Нитронафталин	86-57-7		
Специфические маркеры			
Этиленгликоль динитрат (EGDN)	628-96-6		
2-Нитротолуол	88-72-2		
2,3-Диметил-2,3-динитробутан (DMNB)	3964-18-9		
3-Нитротолуол	99-08-1		
4-Нитротолуол	99-99-0		
Растворители			
Бутилацетат	123-86-4		
Циклогексанон	108-94-1		

Зеленый -Анализ возможен;

Красный -Аналитический сигнал не обнаружен;

Серый -Не требуется, т.к, может быть проанализирован с использованием SPME (ТФМЭ).

Взрывчатые вещества

Как отмечалось ранее, не все ВВ достаточно летучи для использования твердофазной экстракции ТФМЭ из паровой фазы. Первоначально все образцы ВВ анализировались с использованием техники ТФМЭ, а затем использовался непосредственный анализ раствора ВВ с использованием СМЕ шприца. Как видно из таблицы 2, шесть из двенадцати ВВ могут быть успешно проанализированы с использованием ТФМЭ. На рисунке 2 показан пример анализа диэтиленгликольдинитрата (DEGDN) с отбором пробы из паровой фазы с помощью ТФМЭ (ТФМЭ – ПФ / SPME – HS).

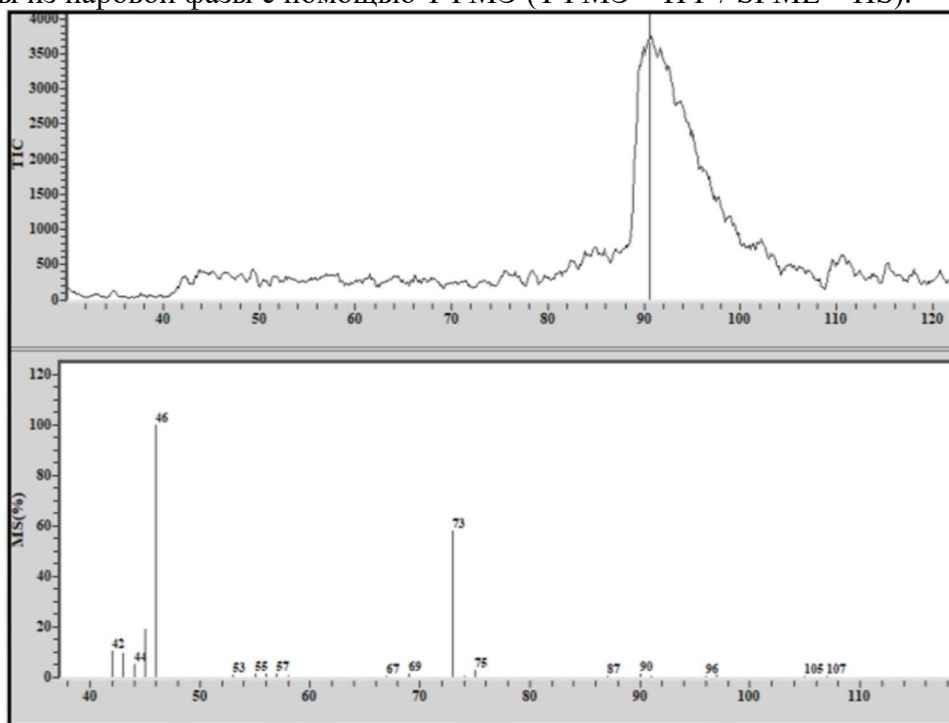


Рисунок 2. Хроматограмма полного ионного тока (TIC) и масс-спектр диэтиленгликольдинитрата (DEGDN); ТФМЭ - ПФ, 5 min. 37 °C.

В случае анализа тринитротолуола (TNT) интенсивность сигнала пика целевого компонента была в 400 раз больше при использовании СМЕ шприца по сравнению с ТФМЭ – ПФ, что является следствием его низкой летучести.

Анализ метаболитов тринитротолуола (TNT) с помощью СМЕ ввода.

Как правило, ВВ являются нестабильными веществами и могут легко разлагаться под действием окружающей среды. Так остаточный TNT, использовавшийся в боевых действиях, добыче полезных ископаемых или строительных работах достаточно быстро разлагается с образованием метаболитов, которые долгое время могут находиться в окружающей среде. Для оценки присутствия данных метаболитов в почве или воде, можно использовать экстракцию образца подходящим растворителем с последующим СМЕ вводом экстракта в портативный ГХ/МС. На рисунке 3 показаны масс-спектры, идентифицированных метаболитов TNT, полученные при анализе метанольного экстракта образца почвы.

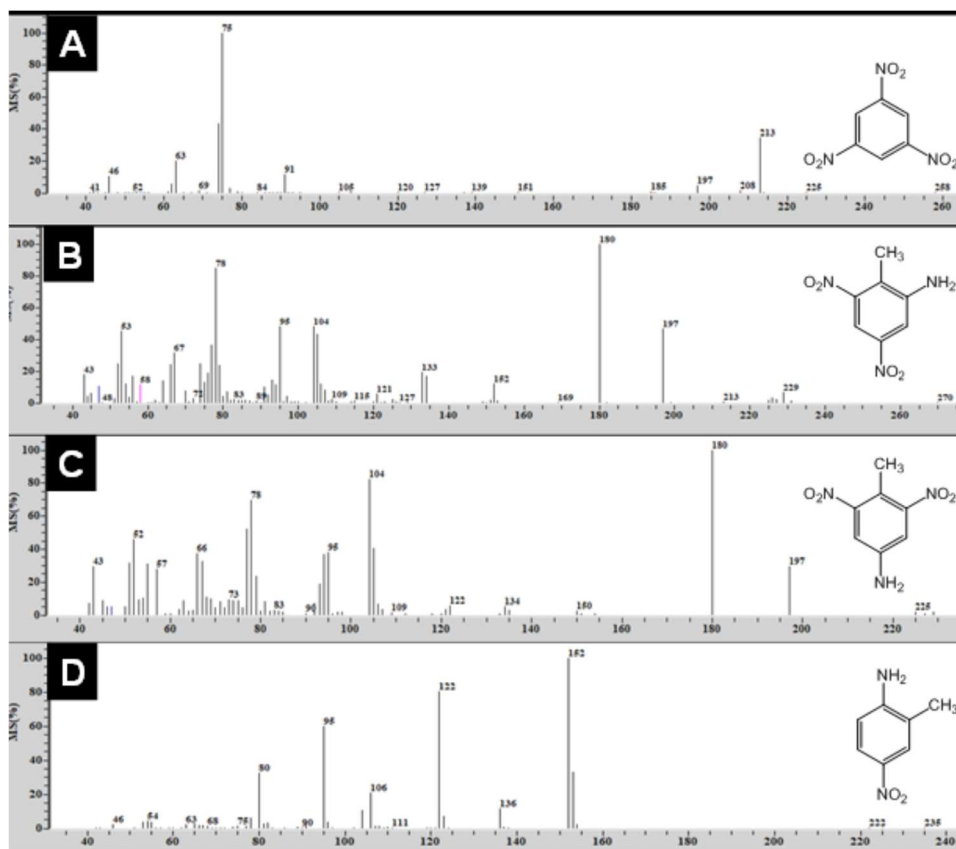


Рисунок 3. Масс-спектры метаболитов TNT. Образец почвы, экстракция метанолом, СМЕ. (A) 1,3,5-тринитробензол; (B) 2-амино-4,6-динитротолуол; (C) 4-амино-2,6-динитротолуол; (D) 2-метил-4-нитроанилин.

Стабилизаторы и фталаты

Стабилизаторы и фталаты, использующиеся в рецептуре взрывчатых материалов, как правило, являются более летучими соединениями, чем сами ВВ. В рамках данной работы все стабилизаторы были проанализированы с использованием отбора пробы из паровой фазы с помощью ТФМЭ (рисунок 4).

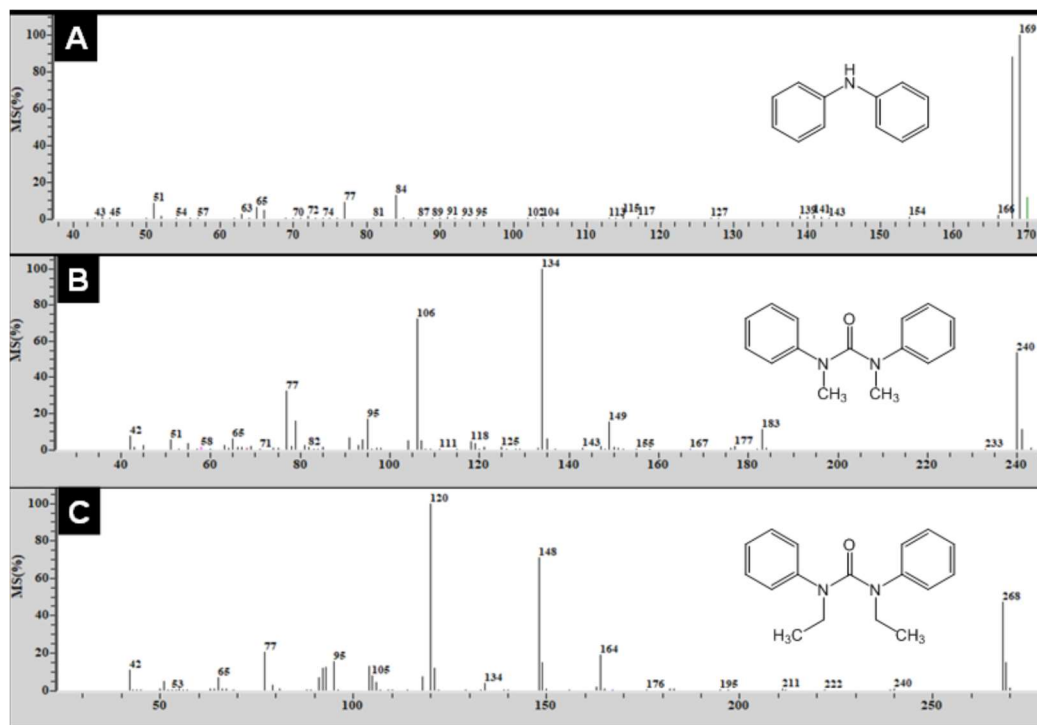


Рисунок 4. Масс-спектрометрический анализ стабилизаторов; отбор пробы ТФМЭ – ПФ. (A) дифениламин, ТФМЭ – ПФ 5 min. 37 °C.; (B) метилцентралит, ТФМЭ – ПФ 5 min. 70 °C.; (C) метилцентралит, ТФМЭ – ПФ 5 min. 70 °C.

Пропелленты и растворители

Аналогично стабилизаторам, пропелленты и растворители являются более летучими веществами, чем сами ВВ и могут быть легко проанализированны с помощью методов ГХ/МС – ТФМЭ-ПФ (рисунок 5).

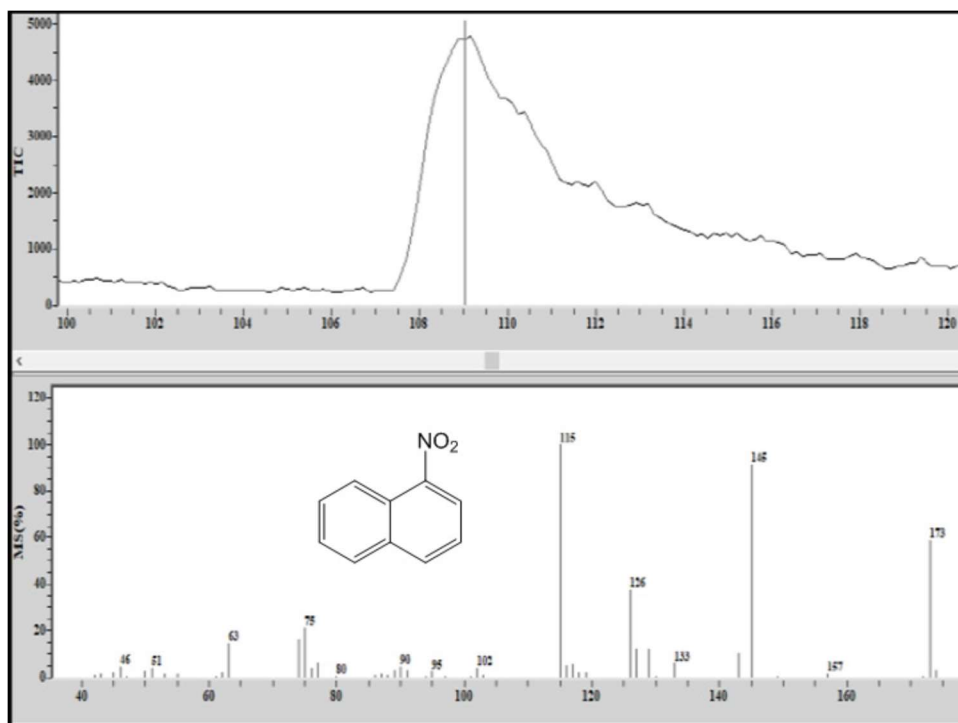


Рисунок 5. ГХ/МС анализ 1-нитронафталина; ТФМЭ – ПФ 5 min. 37 °С.

Рисунок 6 иллюстрирует анализ специфического маркера - 2,3-диметил-2,3-динитробутана (DMNB).

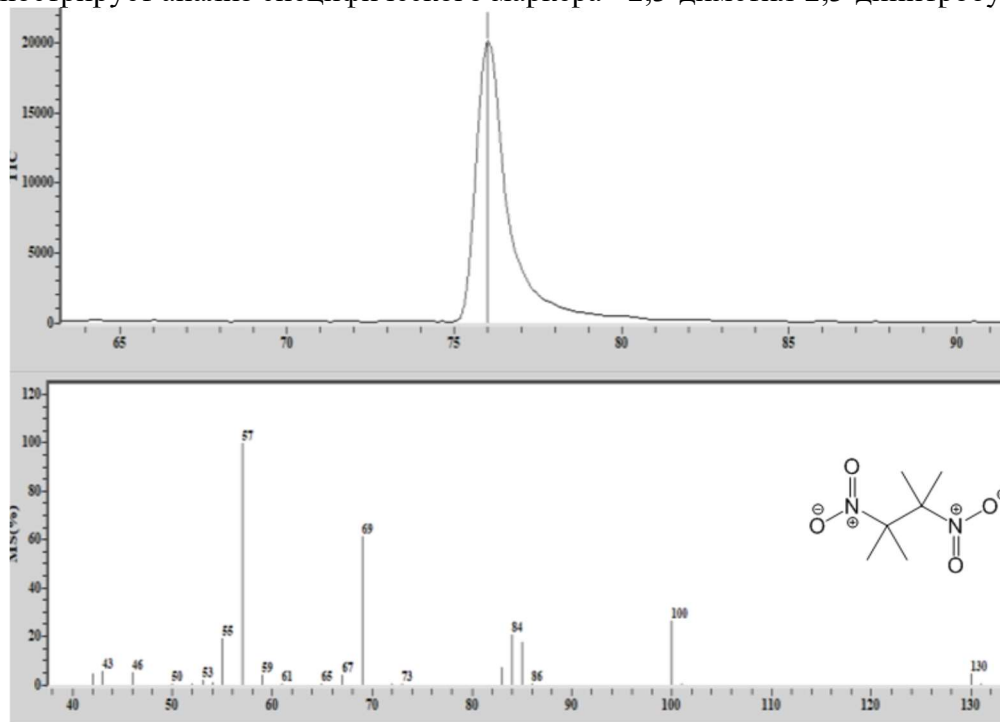


Рисунок 6. ГХ/МС хроматограмма ТИС и масс спектр 2,3-диметил-2,3-динитробутана (DMNB); ТФМЭ - ПФ, 5 min. 70 °С.

Заключение

Использование портативного ГХ/МС Torion T-9 в сочетании с комбинацией методов отбора пробы (ТФМЭ и СМЕ) позволяет анализировать ВВ и их вторичные идентификаторы непосредственно в полевых условиях. Несмотря на то, что такие ВВ как триэтиленгликоль динитрат (TEGDN), гексаметилентрипероксид диамина (HMTD) и октоген НМХ не могут быть непосредственно определены в ходе данного анализа, обнаружение их вторичных идентификаторов (сопутствующих соединений) в испытуемой пробе, позволит оперативно выявить потенциальную угрозу.

Список литературы.

1. Vogelsanger, B. Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives. *Chimia (Aarau)*. 2004, 58 (6), 401–408.
2. Heinlein, T. Rapid Field Identification of Explosives, Tagging Agents and Metabolites by the Portable Torion T-9; 2017.
3. Heinlein, T. Determination of Explosive Compounds in Soil Samples Using the Torion T-9 GC/MS with SPME sampling. 2017.

Scheltec авторизованный дистрибьютор PerkinElmer в странах СНГ, Грузии и Монголии
<http://www.scheltec.ru>

PerkinElmer, Inc.
940 Winter Street
Waltham, MA 02451 USA
P: (800) 762-4000 or
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



For a complete listing of our global offices, visit www.perkinelmer.com/ContactUs

Copyright © 2019, PerkinElmer, Inc. All rights reserved. PerkinElmer® is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. All other trademarks are the property of their respective owners.