

TATP 的质子转移反应的质谱研究

沈成银, 李建权, 徐国华, 王鸿梅, 韩海燕, 郑培超, 李 虎, 王玉杰, 储焰南

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室,
中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

摘要 利用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/cc-pVDZ 水平上, 对三过氧化三丙酮(Triacetone triperoxide, TATP)及其质子化离子 $[TATP + H]^+$ 进行了构型优化和质子亲和势(Proton Affinity, PA)计算, 研究结果表明, $PA(TATP) = 866.73 \text{ kJ/mol}$ 大于 $PA(H_2O) = 691.0 \text{ kJ/mol}$, TATP 与 H_3O^+ 可发生质子转移反应. 在自行研制的质子转移反应质谱(Proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)装置上, 研究了 TATP 与 H_3O^+ 反应生成的特征离子. 当漂移管中 $E/N = 1.4 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 时, 在荷质比 $m/z = 91, 75, 74, 59, 43$ 等处观察到了产物离子. 降低 E/N 至 $0.5 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 后, 在 $m/z = 223$ 处观察到了质子化产物离子($[TATP + H]^+$), 验证了计算结果; 结合 $[TATP + H]^+$ 的构型, 分析了 TATP 质子转移反应产物离子可能的归属及其形成过程. 结合 PTR-MS 漂移管内 E/N 的改变引起 $m/z = 223, 91, 43$ 等离子体的变化特征, 可实现 TATP 的准确识别和快速定量检测, 检测下限达到 $5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} (\pm 50\%)$.

关键词 质子转移反应质谱; 三过氧化三丙酮(TATP); 离子化学; 炸药

中图分类号 O657; O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0274-05

三过氧化三丙酮(Triacetone triperoxide, TATP, $M_r = 222$)是一种爆炸性化合物, 在常温下呈白色晶体状. 在爆炸中, 固态 TATP 的每个分子迅速释放出气态 4 个分子, 产生比周围空气高出几百倍的气压, 威力与 TNT 相当^[1]. 近年来, 研究包括 TATP 在内的痕量爆炸物分子的光谱/质谱特性及痕量爆炸物检测技术是热门课题^[2]. 由于 TATP 分子不含硝基, 且受热易分解, 虽然它有很高的饱和蒸气压, 但一些基于硝基特征的技术无法对 TATP 进行识别检测^[3]. 目前检测痕量 TATP 的技术主要包括顶空固相萃取色谱-质谱技术^[4]、高效液相色谱(HPLC)荧光技术^[5]、高效液相色谱-质谱技术(HPLC-MS)^[6]、衰荡光谱^[7]. 离子迁移谱(IMS)^[8,9]以及基于离子-分子反应原理的选择离子流动管质谱(SIFT-MS)^[10,11]技术等. 其中, 色谱技术取样、处理和分离比较繁琐, 难以实现对 TATP 的快速检测; 利用 TATP 的高挥发性, SIFT-MS 等技术可对痕量 TATP 进行快速检测.

质子转移反应质谱(Proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)是一种痕量挥发性有机物在线检测技术, 因检测速度快以及绝对量测量等优点, 已被广泛用于大气环境监测、疾病诊断以及食品质量监控等领域^[12-14]. 利用 PTR-MS 对痕量炸药分子的研究尚未见报道. 本文利用自行研制的 PTR-MS 装置对 TATP 质子转移反应进行了研究, 结合计算得到的 TATP 和 $[TATP + H]^+$ 构型, 分析了产物离子可能的归属及其形成过程, 并给出了 TATP 的质子亲和势.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验使用的丙酮(上海振企化学试剂有限公司)、双氧水(国药集团化学试剂有限公司)和浓硫酸(上海凌峰化学试剂有限公司)均为分析纯试剂. 高纯氮气(南京特种气体厂有限公司)纯度 $\geq 99.999\%$.

收稿日期: 2008-04-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20577049, 20707025)、中国科学院仪器研制项目(批准号: Y2005015)、安徽省“十一五”科技攻关项目(批准号: 06012085B)和安徽省优秀青年科技基金(批准号: 06045098)资助.

联系人简介: 储焰南, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境污染及环境安全的光谱质谱研究. E-mail: ychu@aiofm.ac.cn

自行研制的 PTR-MS 装置参见文献[15,16],它主要由离子源、漂移管和离子探测系统组成. 水电离子源^[17]产生的高浓度母体离子 H_3O^+ 注入漂移管,并与漂移管上游加入的气体中的有机物分子 R 混合,如果 R 的质子亲和势大于 H_2O ,则在漂移管内发生如下质子转移^[18,19]反应:

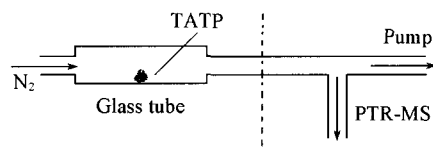


空气中的 N_2 气和 O_2 气等无机物的质子亲和势均小于 H_2O 的,所以不会与 H_3O^+ 发生反应. 漂移管中除了反应(1)以外,初始母体离子 H_3O^+ 或产物离子 RH^+ 还会继续与漂移管中的水分子发生反应,生成团簇离子^[15]. 团簇离子的出现对质谱的归属和浓度计算带来困难. 因此,在 PTR-MS 中,漂移管上加有电场,通过管内电场(E)和气体数密度(N)比值 E/N 调节离子的碰撞动能,离子的碰撞诱导离解可以抑制团簇离子的产生. 这是 PTR-MS 与 SIFT-MS 技术差别之一——SIFT-MS 中离子-分子反应流动管是无场区,因此 SIFT-MS 中会存在很多团簇离子. 但在 PTR-MS 中,如果 E/N 比 RH^+ 离子内部键能过大又会引起其碎裂. 在自制的 PTR-MS 装置中,漂移管中的 E/N 通常取 $1.4 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 时可以抑制团簇离子的形成和避免多数产物离子的碎裂^[12-15],因此, PTR-MS 中的质子转移反应一般只产生一种质子化的产物离子. 但对于含有弱键的有机物,即使 E/N 维持在常规值 $1.4 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$,质子转移反应也可能使之裂解. 为了得到质子化产物离子,通常只需降低 E/N 至某值,以减少碰撞动能. 通过 E/N 的改变还可以研究不同情况下质谱的碎裂特征,为有机物的准确识别提供依据.

在 PTR-MS 实验中,漂移管内的母体离子和产物离子从漂移管末端小孔漏入质谱腔体,经离子透镜聚集,由四极质谱完成对离子的质量分辨和离子计数测量. 质谱扫描和数据采集由计算机控制. 质谱腔体由 600 L/s 的分子泵维持真空,典型真空压力为 10^{-4} Pa .

1.2 TATP 制备和进样检测

文献[11]描述了两种 TATP 的制备方法,得到的样品 1 和样品 2 具有相似的检测结果. 实验中使用的 TATP 样品按照样品 2 的方法制备. 为防止样品挥发,经淋洗后的 TATP 样品保存在水中. 在实验中,晾干的 TATP 颗粒被放置于一段玻璃管中 (Scheme 1),高纯氮气流过 TATP 顶空,将样品蒸气带入 PTR-MS 中进行检测.



Scheme 1 Diagram of sampling TATP

1.3 量子化学计算方法

利用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/cc-pVDZ 水平上^[20],对 TATP 以及 $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ 进行构型优化、频率计算以及总能量计算. 计算工作采用 Gaussian 03 程序包完成.

2 结果与讨论

2.1 TATP 构型优化与讨论

在 B3LYP/cc-pVDZ 水平上,对 TATP 分子以及 TATP 质子转移反应的质子化离子 $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ 进行了量子化学计算,获得的优化构形如图 1 所示.

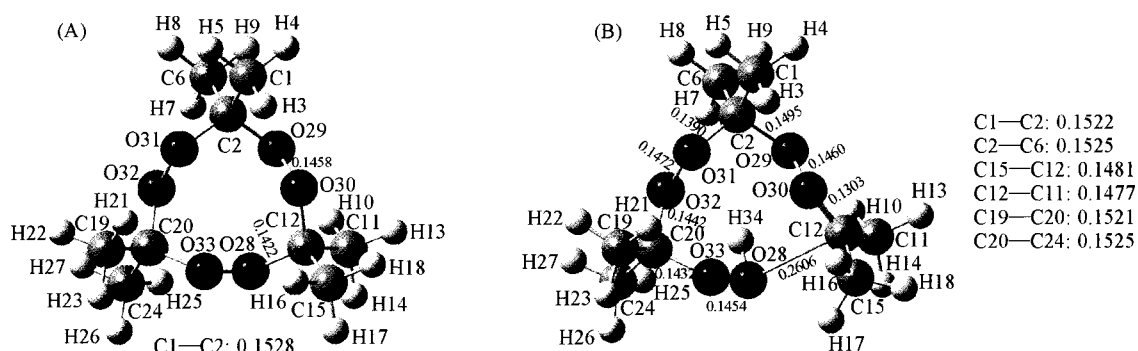


Fig. 1 Optimized geometries of TATP(A) and $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ (B) (bond length in nm)

计算结果显示, TATP 分子呈 D_3 点群结构, 并且 6 个 O 原子不在同一平面上. C—O 键长均为 0.1422 nm, C—C 键长均为 0.1528 nm, O—O 键较长均为 0.1458 nm. 与 TATP 相比, $[TATP + H]^+$ 中的质子被连接到 O28 原子上, 致使 $[TATP + H]^+$ 中的 O28—C12 键长由 0.1422 nm 变为 0.2606 nm, 说明该键很弱, 很容易断裂. O30—C12 键长变化却恰恰相反, 由之前的 0.1422 nm 变为 0.1303 nm, 形成稳定的双键, 不易断裂. O33—O28 键长微稍变短, 由 0.1458 nm 变为 0.1454 nm; 另两个 O—O 键均变长, 分别从 0.1458 nm 增加到 0.1472 和 0.1460 nm, 键能减小. 由键长的变化情况可以预见, $[TATP + H]^+$ 比 TATP 更不稳定.

2.2 TATP 的质子亲和势

在对 TATP 以及 $[TATP + H]^+$ 结构优化的基础上, 还进行了频率计算和单点能计算. 由下式可计算 TATP 的质子亲和势.

$$PA(TATP) = [E_e(TATP) + ZPE(TATP)] - [E_e(TATPH^+) + ZPE(TATPH^+)] \quad (2)$$

式中, $E_e(TATP)$ 和 $E_e(TATPH^+)$ 分别为 TATP 和 $[TATP + H]^+$ 在稳定构型下的电子能, ZPE 为零点能. 计算结果为 866.73 kJ/mol, 高于水的质子亲和势 (691.0 kJ/mol), 说明可以发生式 (1) 的质子转移反应. 原理上可以利用 PTR-MS 对其进行检测.

2.3 TATP 质谱特征峰的检测与讨论

图 2 是 PTR-MS 漂移管中 E/N 设定为常规值 $1.4 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 时, 获得的 TATP 质子转移反应的离子质谱. 其中, 图 2(A) 是仅通入高纯氮气而没有加入 TATP 时的本底质谱, 图 2(B) 为加入 TATP 后的离子质谱. 在 $m/z = 223$ 处没有观察到 PTR-MS 中常出现的质子化产物 $[TATP + H]^+$, 但在低质量范围内出现了多种离子信号峰, 其荷质比分别为 $m/z = 91, 89, 75, 74, 61, 59, 43$ 和 33. 这与 Sigman 等^[21] 利用甲烷正离子化学电离 (PICI) 方法给出的 TATP 检测质谱图相似, 即在 $m/z = 91, 75, 74, 59, 43$ 等处均出现了质谱峰.

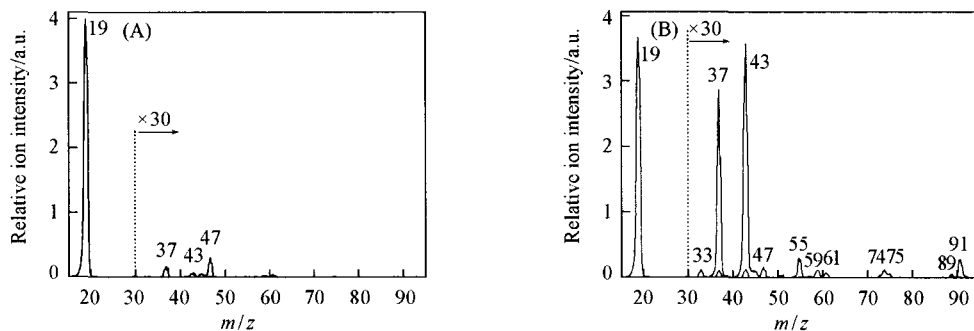


Fig. 2 Ion mass spectrometry of TATP at $E/N = 1.4 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$

(A) Ion spectra without TATP; (B) ion spectra with TATP sample.

根据 $[TATP + H]^+$ 的构型也可以发现, 键能降低的 O28—C12/键和 O29—O30 键如果断裂会产生丙酮 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ($M_r = 58$), 丙酮继续与 H_3O^+ 发生质子转移反应就会生成 $[(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}]^+$ ($m/z = 59$), O28—C12/键和 O31—O32 键断裂后会形成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{H}^+$ ($m/z = 91$) 离子. 另外, 和 TATP 相比, $[TATP + H]^+$ 中的 C20—O32 以及 C20—O33 键均变长, 这可能会导致 $m/z = 91$ 碎片离子继续裂解, 若 C20—O32 键和 O28—C12/键断裂可形成 $(\text{CH}_3)_2\text{COO} + \text{H}^+$ ($m/z = 75$) 离子. 若 C20—O32 键和 C20—O33 键均断裂, 则释放出 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基团 ($M_r = 42$), 该基团最终会以更稳定的丙烯 C_3H_6 形式存在. 考虑到丙烯的质子亲和势 (751.6 kJ/mol) 比 H_2O (691.0 kJ/mol) 大, 这样, $m/z = 43$ 的离子可能是来自丙烯与 H_3O^+ 之间质子转移反应的产物 $[\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}]^+$, 也可能是碎片离子 CH_3CO^+ ^[11].

Sigman 等^[21] 利用质谱-质谱实验证实 $m/z = 91$ 离子会碰撞离解出 $m/z = 74$ 离子, 并且 $m/z = 74$ 离子能进一步碰撞诱导离解产生 $m/z = 43$ 离子. 同时, 它们在 $m/z = 59$ 离子的碰撞诱导离解中得到了 $m/z = 43$ 和 29 离子. 但在 PTR-MS 实验中并未观察到 $m/z = 29$ 的质谱峰. 在只加入丙酮样品 (无 TATP) 的 PTR-MS 中, $m/z = 59$ 处的离子信号非常强, 但在 $m/z = 43$ 和 29 处的离子信号没有增加. 这

说明 $m/z=43$ 离子峰没有 $m/z=59$ 的贡献, 它更可能来源于 $m/z=223$ 离子裂解产物 $m/z=91$, $m/z=74$ 等离子的二次裂解. 另外从图 1 可以看出, 当 TATP 进样时, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ ($m/z=37$) 和 $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ ($m/z=55$) 谱峰也明显升高. 这是因为安全的考虑, 使用的 TATP 样品没有经过烘烤, 水团簇离子峰的升高是样品中微量水存在的表现.

当降低漂移管中 E/N 值至 $5 \times 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 时, 在 $m/z=223$ 处出现了明显的 TATP 质子化产物 $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ 的谱峰(如图 3). 这表明 TATP 与 H_3O^+ 发生了质子转移反应. 此时母体离子以及碎片离子的信号强度均变低, 且在 $m/z=37, 55, 73, 91$ 处出现了明显的水团簇离子, 以至于在上述条件下 $m/z=91$ 离子信号峰被更强的 $(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}^+$ 信号所掩盖. 总体来看, 当漂移管中的 E/N 降低到 $5 \times 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 以下时, PTR-MS 的整个谱图与 Wilson 等^[11] 的 TATP 分子 SIFT-MS 实验结果基本类似. 在 $m/z=133, 91, 59, 43$ 等处观察到了离子质谱峰的同时, 也看到了 TATP 的质子化产物 $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ ($m/z=223$) 的谱峰. 这是因为降低 PTR-MS 漂移管中的 E/N , 离子的碰撞动能减小, 反应区更接近 SIFT-MS 流动管中无场的反应条件.

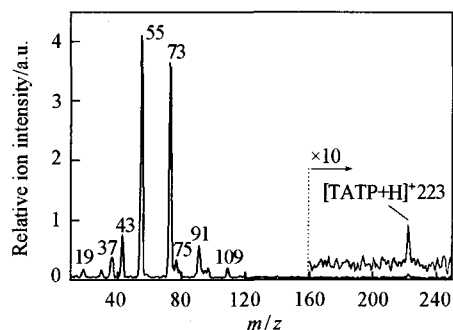


Fig. 3 Ion mass spectrometry of TATP at $E/N=0.5 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$

与 PICI 和 SIFT-MS 实验结果比较发现, 在 PTR-MS 实验中还出现了 $m/z=33, 61$ 和 89 处的离子谱峰. 这可能是由不纯的 TATP 引起的, 但不排除 Oxley 等^[22] 在 TATP 热解研究中发现的甲醇 ($M_r=32$)、异丙醇 ($M_r=60$)、乙酸 ($M_r=60$) 以及甲酸丙酯 ($M_r=88$) 和乙酸乙酯 ($M_r=88$). 这些有机物的质子亲和势分别是 754.3, 793.0, 783.7, 811.3 和 835.7 kJ/mol, 均比水的大, 说明可与 H_3O^+ 发生质子转移反应. 因此, 图 1 中 $m/z=33$ 的离子可能是甲醇的质子化产物 $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}]^+$, $m/z=61$ 离子可能是异丙醇或乙酸质子化产物 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{H}]^+$ 或 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{H}]^+$, $m/z=89$ 则可能对应于甲酸丙酯离子或乙酸乙酯 $[\text{HC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}]^+$ 或 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}]^+$. 放热的 TATP 质子转移反应可能会引起这些有机物的生成.

根据以上分析得到如图 4 所示的在 PTR-MS 研究中 TATP 特征离子可能的生成路径.

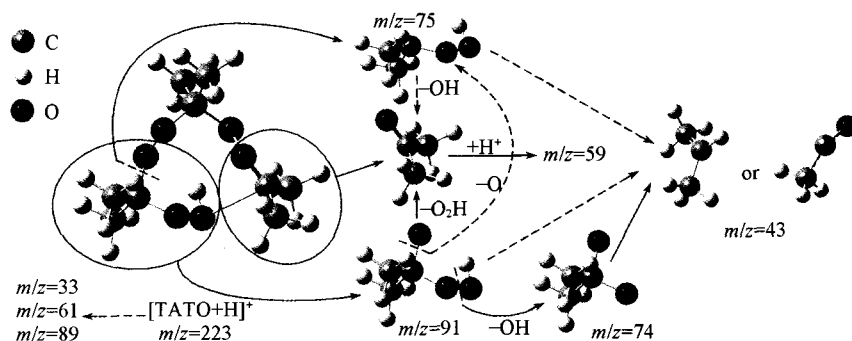


Fig. 4 Proposed $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ fragmentation pathways based on DFT structure calculations and experiments

研究表明, 可以借助 PTR-MS 漂移管内的 E/N 变化, 结合 $m/z=43, 91$ 和 $m/z=223$ 等离子变化特征进行痕量炸药 TATP 的准确识别和快速定量检测. PTR-MS 只需在样品顶空抽取气体直接进样(如 Scheme 1 虚线右侧所示), 满足 TATP 爆炸品的现场采样、快速分析的要求. 根据 $E/N=1.4 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ 实验条件下 $m/z=43$ 离子在总离子中所占比率(85%)和 $m/z=43$ 处的较低噪音水平, 可估算出 PTR-MS 对 TATP 的检测下限至少为 $5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} (\pm 50\%)$.

参 考 文 献

- [1] Keinan E., Itzhaky H. Method and Kit for the Detection of Explosives, WO 99/43846[P], 1999
- [2] Steinfeld J. I., Wormhoudt J. Annu. Rev. Phys. Chem. [J], 1998, 49: 203—232
- [3] Schulte-Ladbeck R., Vogel M., Karst U. Anal. Bioanal. Chem. [J], 2006, 386(3): 559—565

- [4] Muller D. , Levy A. , Shelef R. , *et al.* . J. Forensic Sci. [J], 2004, **49**(5): 935—938
- [5] Schulte-Ladbeck R. , Kolla P. , Karst U. . Anal. Chem. [J], 2003, **75**(4): 731—735
- [6] Xu X. M. , van de Craats A. M. , Kok E. M. , *et al.* . J. Forensic Sci. [J], 2004, **49**(6): 1230—1236
- [7] Todd M. W. , Provencal R. A. , Owano T. G. , *et al.* . Appl. Phys. B-Lasers and Optics [J], 2002, **75**(2/3): 367—376
- [8] Buttigieg G. A. , Knight A. K. , Denson S. , *et al.* . Forensic Sci. Int. [J], 2003, **135**(1): 53—59
- [9] Han H. Y. , Huang G. D. , Jin S. P. , *et al.* . J. Environ. Sci. China [J], 2007, **19**(6): 751—755
- [10] CHENG Ping(程平), CHU Yan-Nan(储焰南), ZHANG Wei-Jun(张为俊), *et al.* . Chin. J. Anal. Chem. (分析化学) [J], 2004, **32**(1): 113—118
- [11] Wilson P. F. , Prince B. J. , McEwan M. J. . Anal. Chem. [J], 2006, **78**(2): 575—579
- [12] JIN Shun-Ping(金顺平), LI Jian-Quan(李建权), HAN Hai-Yan(韩海燕), *et al.* . Prog. Chem. (化学进展) [J], 2007, **19**(6): 996—1006
- [13] Lindinger W. , Hansel A. , Jordan A. . Int. J. Mass Spectrom. [J], 1998, **173**(3): 191—241
- [14] de Gouw J. , Warneke C. . Mass Spectrom. Rev. [J], 2007, **26**(2): 223—257
- [15] LI Jian-Quan(李建权), SHEN Cheng-Yin(沈成银), WANG Hong-Mei(王鸿梅), *et al.* . Chin. J. Anal. Chem. (分析化学) [J], 2008, **36**(1): 132—136
- [16] LI Jian-Quan(李建权), SHEN Cheng-Yin(沈成银), WANG Hong-Mei(王鸿梅), *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 2008, **24**(4): 703—706
- [17] CHENG Ping(程平), WANG Hong-Mei(王鸿梅), LI Jian-Quan(李建权), *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 2002, **18**(3): 232—236
- [18] ZHAO Ji-Yang(赵继阳), ZHOU Zi-Yan(周子彦), SU Zhong-Min(苏忠民), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(3): 494—497
- [19] ZHOU Zi-Yan(周子彦), ZHAO Ji-Yang(赵继阳), LIU Min(刘敏), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(12): 2385—2389
- [20] Dunning T. H. . J. Chem. Phys. [J], 1989, **90**(2): 1007—1023
- [21] Sigman M. E. , Clark C. D. , Fidler R. , *et al.* . Rapid Commun. Mass Spectrom. [J], 2006, **20**(19): 2851—2857
- [22] Oxley J. C. , Smith J. L. , Chen H. . Propellants Explos. Pyrotech. [J], 2002, **27**(4): 209—216

Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry of Triacetone Triperoxide

SHEN Cheng-Yin, LI Jian-Quan, XU Guo-Hua, WANG Hong-Mei, HAN Hai-Yan,
ZHENG Pei-Chao, LI Hu, WANG Yu-Jie, CHU Yan-Nan*

(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Triacetone triperoxide (TATP) is an easily synthesized explosive. Since the TATP contains no nitro groups and is thermally labile, it is difficult to detect with conventional analytical methods used to determine more established explosives, such as TNT and RDX. In this paper, the calculations were carried out for TATP and its protonated ion using the density functional theory (DFT) method at the B3LYP/cc-pVDZ level. The optimized geometries of TATP and $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ were obtained. The proton affinity of TATP is 866.73 kJ/mol based on the calculated total energies of TATP and $[\text{TATP} + \text{H}]^+$. The reaction between H_3O^+ and TATP were researched in paper with the homemade proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). The ion products were found at mass charge ratio of $m/z = 91, 75, 74, 59, 43$ and so on. After reducing the E/N across the drift tube, the protonated TATP ion was found at mass charge ratio of $m/z = 223$. Combined the calculated results, the proposed $[\text{TATP} + \text{H}]^+$ fragmentation pathways were discussed. TATP can be identified exactly and detected rapidly by the change of these characteristic ions, such as $m/z = 223, 91$ and 43. The $m/z = 43$ product ion can be routinely detected at a TATP concentration of about 5.0×10^{-10} mol/L ($\pm 50\%$).

Keywords Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS); Triacetone triperoxide (TATP); Ion chemistry; Explosive

(Ed.: S, I)