

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.02.005

# LTQ Orbitrap XL 对嫌疑爆炸物的痕量分析\*

于佳佳<sup>①②</sup>  薛  兵<sup>①②</sup>  袁一超<sup>③</sup>  齐晓军<sup>①②</sup>

①上海卫星装备研究所(上海,200240)

②上海裕达实业有限公司(上海,200240)

③西安航天精密机电研究所(陕西西安,710199)

[摘  要]  爆炸物的种类繁多,对安防检测工作造成较大困难,急需选择一种可以快速定性分析多种爆炸物的方法。针对16种常见爆炸物样品,选择电喷雾离子(ESI)源结合高分辨轨道离子阱进行测定。结果表明:实验用16种爆炸物中,有11种能够很好地检测出分子离子峰,其余5种可以检测出易于辨识的碎片离子峰;并且16种爆炸物的混合物质可以被很好地检测。ESI源是一种软电离方式,结合高分辨轨道离子阱能够准确对多种爆炸物进行检测,适合用于安防检测领域。

[关键词]  爆炸物;电喷雾离子(ESI)源;高分辨轨道离子阱;质谱仪;LTQ Orbitrap XL

[分类号]  X932;O652.2

## Trace Detection of Suspected Explosives by LTQ Orbitrap XL

YU Jiajia<sup>①②</sup>, XUE Bing<sup>①②</sup>, YUAN Yichao<sup>③</sup>, QI Xiaojun<sup>①②</sup>

① Shanghai Institute of Spacecraft Equipment (Shanghai, 200240)

② Shanghai Yuda Industrial Co., Ltd. (Shanghai, 200240)

③ Xi'an Aerospace Precision Electromechanical Institute (Shaanxi Xi'an, 710199)

[ABSTRACT]  Diversity has caused great difficulties in the security detection of explosives. Therefore, it is important to choose an identical analytical method for multiple explosives detection. A high resolution orbitrap mass spectrometry with electron spray ionization (ESI) source was utilized for identifying sixteen kinds of commonly used explosives. The results show that the molecular ionic peaks can be identified for eleven explosives, while fragment peaks can easily be detected for the other five explosives. Thus, the mixture of the sixteen explosives can be successfully filtered. Electron spray ionization is a kind of soft ionization way, it is useful to detect several explosives with high resolution orbitrap and suitable for security detection.

[KEYWORDS]  explosives; electron spray ionization; high resolution orbitrap; mass spectrometer; LTQ Orbitrap XL

### 引言

近年来,恐怖主义爆炸袭击事件频频发生,世界各国对爆炸物的检测和控制工作非常重视。爆炸物的痕量检测是针对肉眼不可见的少量爆炸物进行检测。由于爆炸物在处理、运输等过程中会残留微量爆炸物,所以爆炸物的痕量检测对安防具有重要意义。检测爆炸物的方法有很多类,其中包括色谱检测手段、光谱检测手段、质谱检测手段等<sup>[1]</sup>。其中,色谱类检测手段具有较好的分离效果和检测灵敏

度,但其分离速度较慢,不能达到快速定性。光谱类检测手段由于体积小,被用于爆炸物探测领域,但在爆炸物多组分分析方面不够完善。质谱类检测手段具备良好的灵敏度和分辨率特点,可以实现多组分分析,误报率低,分析速度快<sup>[2]</sup>。

国内外运用高分辨质谱仪痕量检测爆炸物时,多数学者仅将高分辨质谱仪作为质量分析器搭载不同离子源使用,或运用高分辨质谱仪检测爆炸物的物质种类不够全面。与前人不同,本文中,将运用高分辨轨道离子阱结合电喷雾离子(ESI)源对16种爆炸物进行检测,提供一种快速、准确的爆炸物痕量

\* 收稿日期:2017-09-19  
作者简介:于佳佳(1991-),女,硕士,助理工程师,主要从事仪器分析的研究。E-mail:15105183313@163.com

检测方法。

## 1 方法选择

### 1.1 测试用爆炸物的选择

国际上常见的爆炸物有 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT)、环三次甲基三硝胺 (RDX)、环四次甲基四硝胺 (HMX)、乙二醇二硝酸酯 (EGDN) 等<sup>[3]</sup>。有些爆炸物在国内外安防领域的研究较少,但具有制备操作简单、原料易得的特点,是安防检测领域的重大隐患。例如,苦味酸铵性质不稳定,在受热或者振动条件下会发生爆炸,可由苦味酸和氨水制备得到<sup>[4]</sup>;硝化二乙二醇是一种硝酸酯炸药,具有稳定性差、感度高的特点,可被用作液体炸药<sup>[5]</sup>;二硝基重氮酚被用作起爆炸药<sup>[6]</sup>;二硝基甲苯类化合物被广泛应用于工业,可用于制备爆炸物(如 TNT),具有毒性,与皮肤接触可产生不适等<sup>[7]</sup>。

选择 16 种常见爆炸物进行痕量分析研究。包括 2-氨基-4,6-二硝基甲苯、4-氨基-2,6-二硝基甲苯、苦味酸铵、硝化二乙二醇、二硝基重氮酚、2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷、1,2-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、3,5-二硝基甲苯、环四次甲基四硝胺、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯、1,3,5-三硝基苯。

### 1.2 测试方法的选择

国内外痕量爆炸物检测手段很多,如化学发光检测技术、热氧化还原检测技术、紫外荧光检测技术、离子迁移谱检测技术、分子印迹技术、犬科动物识别手段、质谱法检测技术等。化学发光检测技术检测原理为:爆炸物在光的作用下首先分解出 NO, NO 与臭氧反应通过衰减后变成 NO<sub>2</sub>,再经过红外检测手段确认爆炸物是否存在。热氧化还原检测技术是通过热分解反应释放出 NO<sub>2</sub>,再进行测定。化学发光检测技术和热氧化还原检测技术的缺点在于根据是否分解出 NO 或 NO<sub>2</sub> 来识别爆炸物,因此对于可分解出 NO 或 NO<sub>2</sub> 的非爆炸物会产生错误。紫外荧光检测技术是将紫外光照射到待测爆炸物样品上,样品会产生荧光,设备再对荧光进行测定,从而分析爆炸物种类<sup>[8-9]</sup>。犬科动物识别手段是一种使用时间较长、使用范围较广的安防手段,但存在一定的局限性和不可靠性。局限性在于犬科动物仅能对训练过的物质进行识别,而爆炸物的种类繁多;不可靠性在于犬科动物的识别结果会受到犬科动物的身体状况等因素的影响。离子迁移谱检测技术是根据不同物质的离子迁移率不同进行检测的,由于带电

离子在电场作用下产生的迁移率不同,对应的飞行时间也不同,可以分析、检测不同的物质<sup>[10]</sup>。分子印迹技术是近些年来出现的检测手段,运用分子印迹聚合物对模版分子的选择性识别进行测定<sup>[11]</sup>。质谱法是将待测物质离子化,离子化的物质进入带有电场的真空环境中,由于质荷比不同,在电场中受到的力不同,运动轨迹不同,所以物质的质荷比是质谱仪进行物质分离和检测的主要依据<sup>[12]</sup>。由于质谱法无放射源,且作为实验室普遍常用的基础检测设备,在实验室中常用于空气、水、土壤、食品等领域的有机物测定,现研究质谱法对爆炸物的检测能力。

### 1.3 离子源的选择

质谱仪的离子源有多种形式,包括大气压化学电离源 (APCI)、大气压光离子化 (APPI)、基质辅助光解析离子化 (MALDI)、电子轰击电离 (EI) 源、电喷雾离子 (ESI) 源等。APCI 的原理是雾化的溶液通过加热器发生汽化,并且在加热器尖端被电离,形成的离子与样品分子碰撞,使样品分子电离,APCI 主要产生单电荷离子,质量分析器的选择仅限于四级杆质量分析器。APPI 是用真空紫外灯产生光子,与样品分子进行碰撞,使样品分子电离。由于市面上常用真空紫外灯产生的最大光子能量为 10.6 eV,不能将电离能高于 10.6 eV 的样品分子电离,使用范围受限<sup>[13]</sup>。MALDI 原理是激光照射在基质和样品的混合物,能量由基质传递给样品,使样品离子化,检测器常为飞行时间检测器<sup>[14]</sup>。EI 源和 ESI 源是现阶段常用的离子源。EI 源的原理是电子束与样品分子碰撞,由于电子的能量可达 70 eV, EI 源是一种硬电离的方式,得到的离子多为碎片离子,因此,以 EI 源作为电离源的质谱仪不能单独进行物质测定,需要耦合色谱仪进行预分离<sup>[15]</sup>。ESI 源的原理是将高压加在喷雾针和取样口上,正负离子会发生转移,喷雾头上带有大量同种电荷并产生排斥力,当排斥力大于溶液表面张力时,溶液从喷雾口喷出,形成雾状喷至进样口。在传输过程中溶剂挥发,剩余带电离子进入质量分析器进行后续的质量选择<sup>[16-17]</sup>。ESI 源是一种电离能较低(几个 eV)的软电离形式,能够保存母离子不被破坏,使得检测到的质荷比多为分子离子状态,正确性和可信度高,可与多种检测器连用,使用范围广<sup>[18]</sup>。本文中,选择 ESI 源作为实验用离子源。

### 1.4 检测仪器的选择

静电场轨道离子阱高分辨质谱仪 (LTQ Orbitrap XL) 是一种具有极高分辨率的质谱仪,广泛用于生命科学、食品安全、药物合成等分析。LTQ 是线性离

子阱质量分析器;Orbitrap 是静电场轨道阱傅里叶变化高分辨质量分析器,可以检测样品分子离子(母离子)、样品多级碎片离子等,可以在一定质荷比范围内进行全扫描,也可以针对某一质荷比进行分级扫描。离子阱检测器由于对环境真空的要求不苛刻,所以在较好的真空条件下检测未知化合物时可以做到高分辨率、高灵敏度分析<sup>[19-21]</sup>。原理为离子化样品经过透镜、八级杆等传输至线性离子阱质量分析器,线性离子阱质量分析器可以作为检测器检测,也可以作为传输通道,传输待测物质至 Orbitrap 质量分析器,Orbitrap 具有更高的分辨率和灵敏度<sup>[22]</sup>,LTQ Orbitrap XL 在物质检测方面具有较高的检测速度,检测速度达到毫秒级别。在检测方面应用广泛,由于具有较高的灵敏度,能够得到可靠的结果,常被用作质量分析器<sup>[23-24]</sup>。因此,选择 LTQ Orbitrap XL(静电场轨道离子阱结合 ESI 源)作为实验用检测仪器。

实验用静电场轨道离子阱高分辨质谱仪结构如图 1 所示。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与试剂

实验中用到的仪器有美国 Thermo Fisher 公司的 LTQ Orbitrap XL 高分辨质谱仪。

实验中用到的试剂为百灵威公司采购的 2-氨基-4,6-二硝基甲苯、4-氨基-2,6-二硝基甲苯、苦味酸铵、硝化二乙二醇、二硝基重氮酚、2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷、1,2-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、3,5-二硝基甲苯、环四次甲基四硝胺、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯、1,3,5-三硝基苯共 16 种标准物质。将上述 16 种爆炸物的标准溶液混合成各质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的甲醇-乙腈(体积比 1:1)混合溶液。

### 2.2 质谱条件

离子源为 ESI 源;实验用离子模式为负离子方式;质量分析器选用 LTQ 模式;实验使用的喷雾电压为 4.0 kV;管状透镜电压为 125 V;样品流速为 11  $\mu\text{L/min}$ ;质量范围( $m/z$ )为 15~500。

### 2.3 实验方法

用微量进样针分别抽取 100  $\mu\text{L}$  的爆炸物单品溶液和混合后的爆炸物溶液,按照上述质谱仪设定参数进行质谱测定,在相邻两个待测样品中间用甲醇-乙腈(体积比 1:1)溶液对仪器的管路等部件进行清洗。将实验结果用 Origin 8.0 软件进行处理。

## 3 标准质谱结果与讨论

针对 16 种爆炸物测试结果分析,得到较好的结果。如表 1 所示,11 种标准品检测出母离子。说明这 11 种爆炸物的母离子可以在 ESI 源下较好地存在。二硝基重氮酚测的母离子  $m/z = 213.08$  ( $[\text{M} + 3\text{H}]^-$ ),这与王文豪等<sup>[25]</sup>的结论一致。

ESI 源对同分异构体也得到较好的图谱区分。如图 2 所示,2-氨基-4,6-二硝基甲苯和 4-氨基-2,6-二硝基甲苯是两种同分异构体,相对分子量均为 197.15,两者的母离子峰明显存在,分别为  $m/z = 196.00$  ( $[\text{M} - \text{H}]^-$ ) 和  $m/z = 196.08$  ( $[\text{M} - \text{H}]^-$ ),其中,2-氨基-4,6-二硝基甲苯[图 2(a)]的母离子相对丰度很高,碎片离子的相对丰度很低。而 4-氨基-2,6-二硝基甲苯[图 2(b)]有很强的  $[\text{NO}_2]^-$  碎片离子峰,说明在 ESI 源下,2-氨基-4,6-二硝基甲苯比 4-氨基-2,6-二硝基甲苯更加稳定。由此可以区分 2-氨基-4,6-二硝基甲苯和 4-氨基-2,6-二硝基甲苯两种爆炸物。

在 16 种爆炸物中,检测出碎片离子的爆炸物有 5 种,如表 2 所示。经查阅文献,得到可靠的理论分析结果<sup>[26]</sup>。2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷,测得碎片

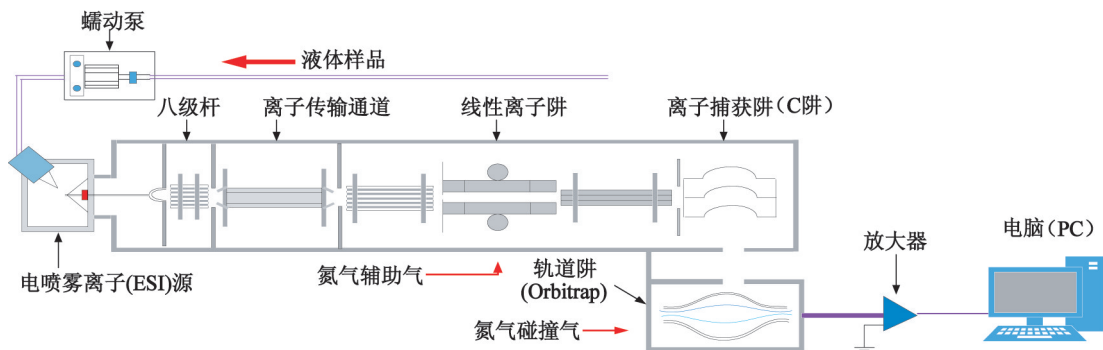


图 1 静电场轨道离子阱高分辨质谱仪结构

Fig. 1 Structure of LTQ Orbitrap XL



表 1 11 种爆炸物质谱检测结果

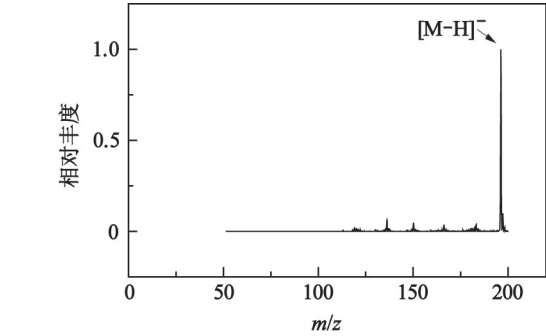
Tab.1 Detection results of eleven explosives

爆炸物	理论 分子量	实测 分子量	离子
2-氨基-4,6-二硝基甲苯	197.15	196.00	$[M-H]^-$
4-氨基-2,6-二硝基甲苯	197.15	196.08	$[M-H]^-$
苦味酸铵	246.13	246.24	$[M]^-$
硝化二乙二醇	196.12	197.08	$[M+H]^-$
二硝基重氮酚	210.10	213.08	$[M+3H]^-$
2,4-二硝基甲苯	182.13	182.92	$[M+H]^-$
2,6-二硝基甲苯	182.13	183.00	$[M+H]^-$
3,4-二硝基甲苯	182.13	182.92	$[M+H]^-$
3,5-二硝基甲苯	182.13	182.92	$[M+H]^-$
1,3,5-三硝基苯	213.10	213.08	$[M]^-$
环四次甲基四硝胺	296.16	297.33	$[M+H]^-$

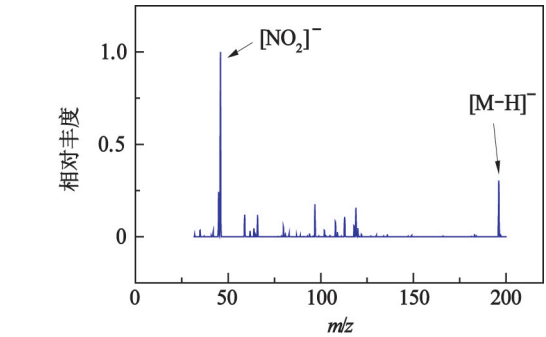
表 2 爆炸物的碎片离子检测结果

Tab.2 Detection results of explosive fragment

爆炸物	实测分子量		
2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷	129.83		
1,2-二硝基苯	45.83	92.92	136.92
2-硝基甲苯	92.67		
3-硝基甲苯	45.83	58.67	92.75
4-硝基甲苯	45.83	58.67	92.75



(a)2-氨基-4,6-二硝基甲苯



(b)4-氨基-2,6-二硝基甲苯

图 2 2-氨基-4,6-二硝基甲苯和 4-氨基-2,6-二硝基甲苯的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of 2-amino-4,6-dinitrotoluene and 4-amino-2,6-dinitrotoluene

离子 $m/z = 129.83 ([M-NO_2]^-)$ ,反映2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷在检测过程中有碎片 $[NO_2]^-$ 掉落,这可能是由于母离子在传送至检测器过程中与载气发生碰撞而裂解。对于1,2-二硝基苯,得到碎片离子为 $m/z = 136.92 ([M-NO]^-)$ 、 $m/z = 92.92 ([M-NO-NO_2]^-)$ 、 $m/z = 45.83 ([NO_2]^-)$ 。2-硝基

甲苯得到的碎片离子为 $m/z = 92.67 ([M-OH-CO]^-)$ 。3-硝基甲苯的和4-硝基甲苯裂解过程为 $M-NO-CO$ ,所以得到的碎片离子为 $m/z = 92.75 ([M-NO-CO]^-)$ 、 $m/z = 58.67 ([NO-CO]^-)$ 和 $m/z = 45.83 ([NO_2]^-)$ 。

仅检测出碎片离子的同分异构体爆炸物也得到较好的识别结果,2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯检测结果同样存在差异,如图 3 所示。邻甲基取代的硝基苯有 $M-OH-CO$ 的裂解过程,所以在 2-甲基硝基苯[图 3(c)]中可检测出 $[M-OH-CO]^-$ 碎片峰( $m/z = 92.67$ )。3-甲基硝基苯[图 3(b)]和 4-甲基硝基苯[图 3(a)]的主要裂解途径是 $M-NO-CO$ 和 $M-NO_2-C_2H_2$ ,所以检测出 $[M-NO-CO]^-$ ( $m/z = 92.75$ )、 $[NO-CO]^-$ ( $m/z = 58.67$ )和 $[NO_2]^-$ ( $m/z = 45.83$ )存在。

将爆炸物混合后进行测定,得到的实验结果如图 4 所示。图 4 中质谱峰顺序:(1)2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷( $m/z = 129.83 [M-NO_2]^-$ );(2)1,2-二硝基苯( $m/z = 136.92 [M-NO]^-$ );(3)2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、3,5-二硝基甲苯( $m/z = 183.00 [M+H]^-$ );(4)2-氨基-4,6-二硝基甲苯和 4-氨基-2,6-二硝基甲苯( $m/z = 196.08 [M-H]^-$ );(5)硝化二乙二醇( $m/z = 197.08 [M+H]^-$ );(6)二硝基重氮酚( $m/z = 213.08 [M+3H]^-$ );(7)1,3,5-三硝基苯( $m/z = 213.08 [M]^-$ );(8)苦味酸铵( $m/z = 246.00 [M]^-$ );(9)环四次甲基四硝胺( $m/z = 297.17 [M+H]^-$ )。

由结果可知:在混合爆炸物样品测定中,同分异构体爆炸物测试结果不能分开,但不影响 ESI 源结合高分辨轨道离子阱在安防领域爆炸物的检测应用。针对爆炸物单品测试时,发现二硝基重氮酚和 1,3,5-三硝基苯的母离子在同一质荷比位置( $m/z = 213.08$ ),混合爆炸物测试在 $m/z = 256.25$ 和 $m/z = 259.08$ 两个位置得到两个质谱峰,经分析,得到这两个质谱峰分别为二硝基重氮酚 +  $[NO_2]^-$ ( $m/z =$

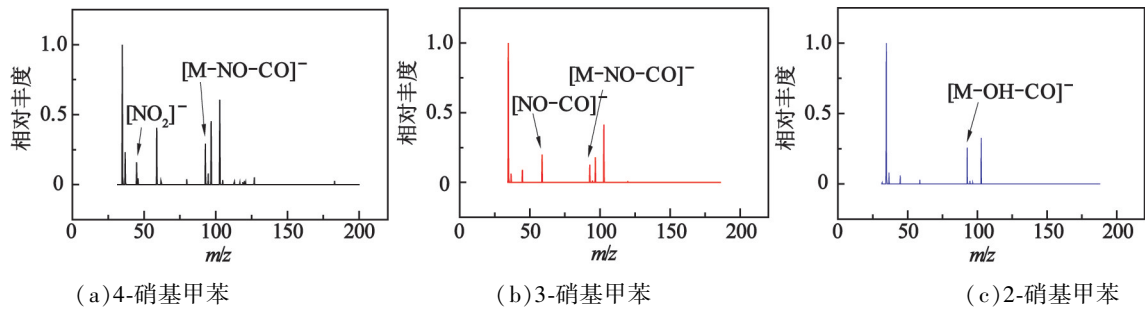


图 3 硝基甲苯类质谱图  
Fig. 3 Mass spectrometry of nitrotoluene

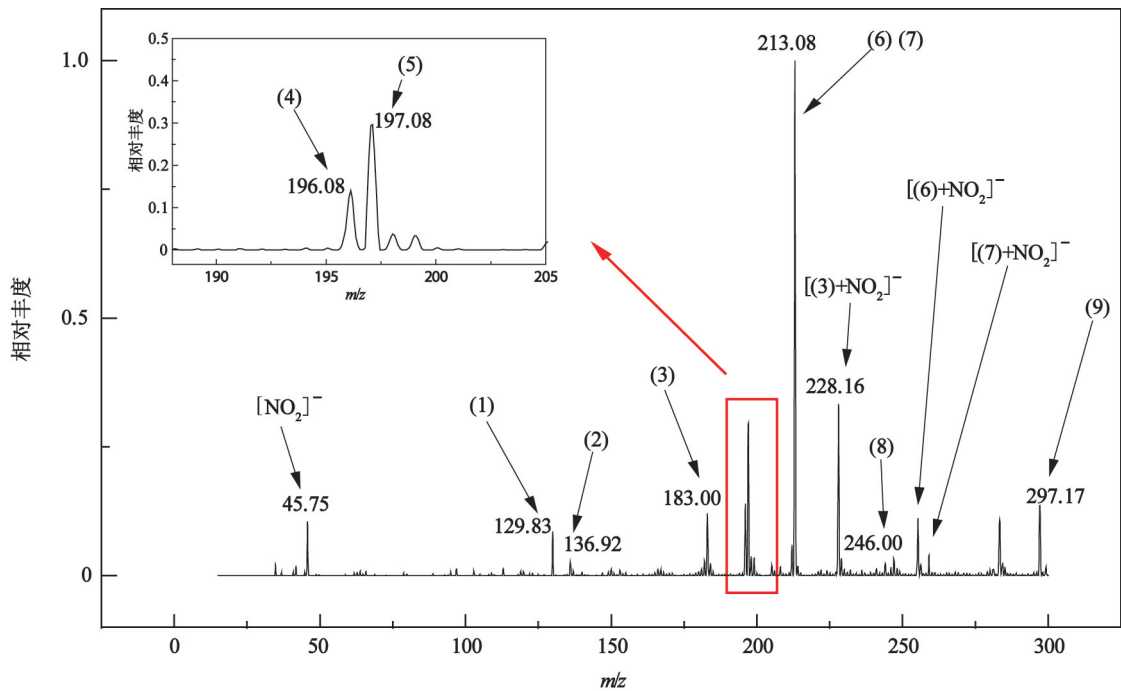


图 4 混合物质谱测试结果  
Fig. 4 Test results of the mixture

256.25) 和 1,3,5-三硝基苯 + [NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (m/z = 259.08)。分,满足国家安防领域检测的迫切需求。

4 结 论

使用 LTQ Orbitrap XL 对 16 种常见爆炸物样品进行了测试。测试结果中有 11 种爆炸物能够较好地得到母离子质谱峰;有 5 种爆炸物得到较好结果的碎片离子峰。

针对 16 种爆炸物混合测试,可以得到质谱峰明显分离的质谱图,说明 ESI 源能够使爆炸物分子形成具有表明其分子特征的分子离子峰,ESI 源结合高分辨轨道离子阱可以满足单种爆炸物或混合爆炸物的定性分析,能够迅速、准确地测定爆炸物的成

参 考 文 献

[1] GARCIA-REYES J F, HARPER J D, SALAZAR G A, et al. Detection of explosives and related compounds by low-temperature plasma ambient ionization mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(3):1084-1092.

[2] 黄魁, 林远斌, 吴腾芳, 等. 国外爆炸物探测与识别技术综述[J]. 爆破器材, 2007, 36(3):34-38.

HUANG K, LIN Y B, WU T F, et al. The overview of the foreign technologies of explosives detection and identification[J]. Explosive Materials, 2007, 36(3):34-38.

[3] 孟祥承. 爆炸物及毒品的探测技术[J]. 核电子学与探测技术, 2003, 23(4):371-379,363.

MENG X C. Explosives and narcotic detection technogies

- [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2003, 23(4):371-379,363.
- [4] 豆世菡, 张景林, 杨行浩, 等. 苦味酸铵的制备及其冲击波感度[J]. 山西化工, 2010, 30(4):25-27.  
DOU S H, ZHANG J L, YANG X H, et al. Preparation of ammonium picrate and shock sensitivity [J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(4):25-27.
- [5] 韩骏奇, 孟子晖, 孟文君, 等. 微反应器中合成硝酸酯炸药[J]. 含能材料, 2010, 18(1):34-36.  
HAN J Q, MENG Z H, MENG W J, et al. Synthesis of nitrate ester explosives in micro reactor [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(1):34-36.
- [6] 周爱培. 二硝基重氮酚生产污水处理研究[J]. 爆破器材, 1994, 23(4):12-13.
- [7] 武海明, 李斌, 吴琼, 等. 二硝基甲苯的毒性研究[J]. 卫生毒理学杂志, 2000, 14(3):178-179.
- [8] 聂涛, 杨金柱. 国外爆炸物检测技术综述(一):痕量爆炸物检测技术[J]. 国防技术基础, 2009(1):34-37.
- [9] 初凤红. 微痕量爆炸物检测技术研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(2):020401.  
CHU F H. Research progress of sensors used in trace explosives detection[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010, 47(2):020401.
- [10] 蒋大真, 魏永波, 赵国璧, 等. 离子迁移率方法在毒品、爆炸物品检测中的初步研究[J]. 同位素, 2005, 18(z1):51-54.  
JIANG D Z, WEI Y B, ZHAO G B, et al. The research of IMS technology and its application in narcotic drugs and explosives detection[J]. Journal of Isotopes, 2005, 18(z1):51-54.
- [11] 刘勇, 舒远杰, 刘学涌, 等. 分子印迹技术和荧光分析技术在爆炸物检测中的应用[J]. 化学进展, 2009, 21(12):2712-2717.  
LIU Y, SHU Y J, LIU X Y, et al. Application of molecular imprinting and fluorescence analysis techniques in explosive detection [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(12):2712-2717.
- [12] 陈耀祖, 涂亚平. 有机质谱原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [13] MCEWEN C N, LARSEN B S. Ionization mechanisms related to negative ion APPI, APCI, and DART[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2009, 20(8):1518-1521.
- [14] 周红华, 郭寅龙, 相秉仁, 等. 基质辅助激光解吸离子化:一种新的质谱离子化技术[J]. 国外医学:药学分册, 1995, 22(4):197-200.
- [15] 张新荣. 质谱离子源的现状与发展[J]. 现代科学仪器, 2013(4):5-10.  
ZHANG X R. Recent development of ionization sources for mass spectrometry [J]. Modern Scientific Instruments, 2013(4):5-10.
- [16] 李佳斌, 郝斐然, 田芳, 等. 质谱电喷雾电离源研究新进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(2):65-74.  
LI J B, HAO F R, TIAN F, et al. Advances of electrospray ionization source for mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(2):65-74.
- [17] 黄兆亮, 高方园, 王伯良, 等. 电喷雾离子源(ESI)中带电荷液滴的形成与碎裂模拟[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(4):633-637.  
HUANG Z L, GAO F Y, WANG B L, et al. Simulation of the formation and fission of charged droplets in electrospray ion source [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(4):633-637.
- [18] GAPEEV A, SIGMAN M, YINON J. Liquid chromatography/mass spectrometric analysis of explosives: RDX adduct ions[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17(9):943-948.
- [19] MAKAROV A, DENISOV E, LANGE O, et al. Dynamic range of mass accuracy in LTQ Orbitrap hybrid mass spectrometer[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2006, 17(7):977-982.
- [20] 李云, 刘荣荣, 尹佩华, 等. 二维线性离子阱静电轨道阱组合式高分辨质谱(LTQ-Orbitrap)简介及应用[C]// 中华中医药学会第七次中药分析学术交流会会议论文集. 2014:439-443.  
LI Y, LIU R R, YIN P H, et al. Introduction and application of a high resolution mass spectrometry two-dimensional linear ion trap combined electrostatic Orbitrap (LTQ-Orbitrap) [C]// The Seventh Chinese Medicine Association Conference Proceedings of Traditional Chinese Medicine. 2014: 439-443.
- [21] XUE B, SUN L, HUANG Z, et al. A hand-portable digital linear ion trap mass spectrometer[J]. Analyst, 2016, 141(19):5535-5542.
- [22] 王晓兵, 丁利, 朱绍华, 等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯的 LTQ-Orbitrap 组合式高分辨质谱快速筛查和确证[J]. 包装工程, 2011, 32(15):43-47.  
WANG X B, DING L, ZHU S H, et al. Screening and confirmation of phthalates in food contact materials by hybrid linear ion trap/Orbitrap mass spectrometry [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15):43-47.
- [23] 叶海英, 郑水庆, 梁晨, 等. LTQ-Orbitrap 组合式高分辨质谱法快速筛查毛发中 7 种毒品及代谢物[J]. 分析化学, 2012, 40(11):1674-1679.  
YE H Y, ZHENG S Q, LIANG C, et al. Analysis of seven drugs in human hair by hybrid linear ion trap/

- sifying diesel oil [J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2002, 10 (1): 15-18.
- [4] 陈雪松,王正,苑宇. 油包水型乳化柴油试验研究[J]. 柴油机,2004(5):28-31.  
CHEN X S, WANG Z, YUAN Y. Experimental investigation on water-in-oil emulsion diesel oil[J]. Diesel Engine,2004(5):28-31.
- [5] MARTY S D, SCHMITIGAL J. Fire-resistant fuel; AD A302805[R]. 2009.
- [6] ZHOU Y J, AN G J, WANG X D, et al. Study on explosion suppression technologies for oil and gas pipeline [J]. Procedia Engineering, 2014, 84: 412-418
- [7] LU C B, AN G J, XIONG C H, et al. Progress on fire and explosion suppression technologies for light petroleum fuel [J]. Procedia Engineering, 2014, 84: 384-393.
- [8] AN G J, LU C B, ZHU X D, et al. Study on explosion suppression performance of spherical nonmetallic materials [J]. Procedia Engineering, 2014, 84: 369-376.
- [9] 李菲. 阻燃抑爆柴油的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.  
LI F. Preparation and properties study of flame-retardant and explosion-inhibitory diesel [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [10] 魏成龙. 阻燃抑爆柴油性能评定研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.  
WEI C L. Performance assessment research of fire resistant and explosion suppression diesel [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [11] 罗琳. 三种柴油基燃料的成雾及燃爆性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.  
LUO L. Research on the dispersion and explosion characteristic of three kinds of fuel [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [12] 黄勇,鲁长波,安高军,等. 柴油爆炸性能外场实验研究[J]. 爆炸与冲击,2015,35(4): 482-488.  
HUANG Y, LU C B, AN G J, et al. Experimental research on explosion performance of diesel fuel in the external field[J]. Explosion and Shock Waves, 2015, 35 (4): 482-488.
- [13] 郝建斌. 燃烧与爆炸学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012:107-109.
- [14] 黄勇,解立峰,鲁长波,等. 安全柴油燃爆性能的静爆试验研究[J]. 爆破器材,2015,44(6):20-24.  
HUANG Y, XIE L F, LU C B, et al. Static experiment for combustion and explosion performances of safety diesel fuel [J]. Explosive Materials, 2015, 44(6): 20-24.
- [15] DE RIS J, ORLOFF L. The role of buoyancy direction and radiation in turbulent diffusion flames on surfaces [J]. Symposium (International) on Combustion, 1975, 15(1):175-182.
- [16] 傅维镡,龚景松,侯凌云. 含水燃料的燃烧[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009:22-25.  
FU W B, GONG J S, HOU L Y. Combustion of fuel with water content [M]. Beijing: Higher Education Press, 2009:22-25.
- [17] 黄勇,解立峰,鲁长波,等. 微乳化柴油火焰传播特性的实验研究[J]. 工业安全与环保,2014,40(10):36-39.  
HUANG Y, XIE L F, LU C B, et al. Experiment study on micro-emulsified diesel flame propagation characteristic [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2014, 40(10): 36-39.

(上接第 27 页)

- Orbitrap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(11):1674-1679.
- [24] BRIDOUX M C, SCHWARZENBERG A, SCHRAMM S, et al. Combined use of direct analysis in real-time/Orbitrap mass spectrometry and micro-Raman spectroscopy for the comprehensive characterization of real explosive samples [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(21):5677-5687.
- [25] 王文豪,张榆梓,周红,等. HPLC-MS/MS 检测爆炸尘土中的二硝基重氮酚 [J]. 刑事技术, 2016, 41 (2):107-110.  
WANG W H, ZHANG Y Z, ZHOU H, et al. Detection of diazodinitrophenol in post-blast dust by HPLC-MS/MS [J]. Forensic Science and Technology, 2016, 41(2): 107-110.
- [26] 丛浦珠,苏克曼. 分析化学手册:第九分册 质谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.