

质 谱 技 术 丛 书

有机质谱应用 ——在环境、农业和法庭 科学中的应用

王维国 李重九 李玉兰 徐建中 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机质谱应用——在环境、农业和法庭科学中的应用/王维国, 李重九, 李玉兰, 徐建中编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 1
(质谱技术丛书)
ISBN 7-5025-8172-3

I. 有… II. ①王…②李…③李…④徐… III. 有机分析-质谱法-应用-研究 IV. 0657.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 002427 号

质谱技术丛书

有机质谱应用——在环境、农业和法庭科学中的应用

王维国 李重九 李玉兰 徐建中 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 傅聪智

责任校对: 陈静

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20½ 字数 387 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8172-3

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

有机质谱学是当今国内外最活跃的学科之一。它是一门高技术基础学科，也是现代仪器分析的重要分支，是对有机化合物进行结构鉴定和定性、定量分析的一种高灵敏度、快速、准确的检测方法。目前有机质谱学在我国已经广泛应用于生化、药学、医学、环境科学、石油化工、食品安全、公安刑侦等各个领域，并促进了这些领域相关学科的发展，对我国科研、工农业生产 and 国民经济的发展起着重要作用。

随着我国加入世贸组织，各行各业对提高检测技术和检测方法标准化的需求，使得我国引进有机质谱仪器的数量迅速增长，从事有机质谱分析研究的科技队伍不断壮大。

因此，对科技人员进行系统培训，组织编写相关参考书籍等成为当务之急。本书即为《质谱技术丛书》中之一册，内容涉及环境保护、农副产品安全和公安刑侦三方面内容。

本书作者均为在分析检测第一线从事相关专业质谱分析的科技人员，有几十年丰富的实践经验和理论基础，他们的经验总结可作为相关专业质谱分析工作者的指南，也可作为大专院校有关师生的参考书。

本书编写人员为：第一章王维国，第二章李重九，第三章第一、二、三节李玉兰（秦海燕参与部分工作），第四、五、六、七节徐建中，全书由王维国最后统稿。由于编写人员水平所限，疏漏难免，不妥之处敬请读者指正。

作者
2005年9月

目 录

第一章 有机质谱在环境保护领域的应用	1
第一节 环境有毒化学污染物	1
一、美国优先监测污染物的确立	2
二、日本环境调查及标准的制定	10
三、中国优先监测污染物名单的提出	12
四、2000 年建设部饮用水标准方案及 2001 年卫生部饮用水标准发布	15
五、室内空气质量国家标准	19
六、有关二噁英问题	20
第二节 采样和样品前处理	23
一、水环境的监测	23
二、空气中有机污染物分析	37
三、固体样品分析	41
第三节 GC/MS 的定性鉴定	51
一、定性鉴定的标准	51
二、色谱分离要点	52
三、特征离子在定性中的重要性	53
四、环境特征化合物对定性的作用	53
第四节 定量分析	55
一、我国目前定量分析现状	55
二、定量分析要点	56
三、污染和干扰	57
四、外标和内标法定量	57
五、质量保证和质量控制	58
六、影响定量分析的各种因素	64
参考文献	65
第二章 有机质谱在农业上的应用	67
第一节 质谱在农药研究方面的应用	67
一、有机农药的质谱裂解规律及其特征离子	68

二、农药的多级质谱分析	82
第二节 色质联机在农药残留分析中的应用	85
一、农药残留分析概况及其意义	85
二、农药残留分析方法的建立	87
三、色质联用仪与农药残留分析	93
第三节 色质联机在兽药残留分析中的应用	139
一、兽药残留分析方法的建立	140
二、质谱技术在兽药残留分析中的应用实例	142
参考文献	153
第三章 有机质谱在法庭科学中的应用	156
第一节 概论	156
一、有机质谱在法庭科学中的应用进展	156
二、法庭科学鉴定中的有机质谱技术	158
三、法庭科学质谱分析中的其他技术	159
四、质谱技术在我国法庭科学分析中的应用	161
第二节 药毒物及其代谢物的质谱分析	164
一、挥发性毒物的质谱分析	164
二、生物试样中巴比妥类药物的质谱分析	168
三、混合碱性药物及其主要代谢物的质谱检验	171
四、其他精神药物的质谱分析	182
五、天然有毒动植物的质谱分析	188
六、质谱在麻醉毒品鉴定中的应用	192
第三节 生物试样中农药及其代谢降解物的质谱分析	208
一、生物试样中有机磷农药及其代谢、降解物的质谱分析	209
二、氨基甲酸酯类农药的质谱分析	218
三、拟除虫菊酯农药的质谱分析	225
四、除草剂的质谱分析	229
五、生物试样中杀鼠剂的 GC/MS 检验	233
第四节 质谱法在爆炸残留物检测中的应用	239
一、炸药的分类	239
二、炸药残留物的提取	240
三、GC/MS 检测炸药残留物	242
四、直接进样方式检测炸药	245
第五节 GC/MS 在矿物油检测中的应用	264
一、矿物油的性质	264
二、矿物油检材的提取	265

三、GC/MS 检测轻质矿物油	267
四、GC/MS 检测重质矿物油	278
五、利用生物标记化合物鉴定矿物油	280
六、GC/MS/MS 检测汽油残留物	286
第六节 GC/MS 在动植物油检测中的应用	287
一、动植物油脂的成分	288
二、动植物油的提取与衍生化	288
三、采用 GC/MS 检测动植物油	289
第七节 PY-GC/MS 在 高 分 子 化 合 物 检 测 中 的 应 用	292
一、PY-GC/MS 在检测油漆方面的应用	294
二、PY-GC/MS 在检测橡胶方面的应用	298
三、PY-GC/MS 在检测油脂方面的应用	300
参考文献	302

附录

I 常见毒物的碎片离子表	308
II 国家规定管制的麻醉药品、精神药品品种目录	312
III 列入特别管制的易制毒化学品	315
IV 特别监视的 74 种化学品	315

第一章 有机质谱在环境保护领域的应用

第一节 环境有毒化学污染物

环境与物质是人类赖以生存的基础。

随着生产的发展和科学技术的进步，人类获取的物质越来越多。在各种物质生产中，化学品的发展尤为迅猛。资料表明，目前世界上已知的化学物质达1200万种之多，并正以每年1000种的速度增长着。化学品的生产丰富了人类物质世界，给人类带来巨大的利益和享受。

然而，化学品并非只给人类带来福音，一些化学品有毒，会给环境和人体健康带来危害，它们对环境的污染包括以下几个方面。

① 人类活动产生的废弃物（包括工业废弃物、生活废弃物、商业废弃物等），由于处置不当，其所含有害（毒）化学物质经各种途径进入环境。

② 化学品生产、排放、流通、使用过程中，一些有毒化学品及有害副产物进入环境。

③ 一些本来不具毒性或毒性不大的化学品在进入环境后，经历某些反应生成有毒的二次产物。

④ 环境自身天然释放的有毒化学物质，如亚硝胺、某些重金属等。

就有毒污染物的控制而言，人们的认识有一个过程，采取的措施与生产和科学技术发展水平密不可分。早期制定标准的项目大多是基于该污染物生产量大（或浓度高），毒性强。当时毒性多以急性毒性来反映，因其数据容易获得，有机污染物则以综合指标（BOD、TOC等）来反映。随着生产和科学技术的发展，人们对环境问题的认识逐步深化，越来越感到只靠常规项目，并不足以说明环境问题，更不能客观的反映环境质量状况。一批危害环境和人体健康的有毒污染物，特别是占有毒化学物质绝大多数的有机化合物没有包括在内。而现代医学的发展恰恰证明，即使在低浓度下，有毒有机物也可能对人体健康和环境造成严重的，甚至是不可逆转的影响。其中有些有毒污染物往往难于降解，并具有生物积累性和三致（致癌、致畸、致突变）作用或慢性毒性。近些年来，研究人员发现其中一些污染物可以模仿天然激素的作用，扰乱人类和野生动物的内分泌系统的正常功能，从而可能对人类和野生动物构成极大的威胁。这些可以扰乱这一复杂

系统发挥正常功能的化学物质被称为“内分泌扰乱化学物质——EDCs”或“环境激素”。

它们分布面极广，可能就潜在于你所喝的水中，呼吸的空气中，吃的粮食、蔬菜、水果、鱼肉蛋中，植物生长的土壤中。有的通过迁移、转化、富集，浓度水平可能提高数倍甚至数百倍，对生态环境和人体健康是一种直接的威胁。因而，日益受到人们的普遍重视。科学技术的发展，为人们控制和监测有毒化学物质污染创造了前提。直到 20 世纪 60 年代末，有机污染物的监测分析，包括美国在内，无论是制定的标准还是实行的监测与控制，都还只有综合指标，如 COD、TOC 等。只是到了 20 世纪 70 年代，色谱和色谱-质谱联用技术等痕量有机分析测试技术发展起来后，有毒有机物的监测与控制才真正列入美国环保局 (U. S. EPA) 污染防治计划，并得以付诸实施^[1]。

由于有毒污染物为数众多，不管出于什么样的控制目的，均不可能对每一种污染物都制定标准，都限制排放，而只能是针对性极强地从中选出一些重点污染物予以控制。也就是说，都必须确定一个筛选原则（每个国家制定的原则可能不同），对众多有毒污染物进行分级排队，从中筛选出对环境和人类危害大的作为控制对象，提出一份控制名单。我们把这些优先选出的有毒污染物称为环境优选污染物，简称为优先污染物 (priority pollutants)。对于环境分析监测人员来说，即为优先监测污染物。

下面就美国、日本及我国对环境优先污染物的控制和标准的制定加以简述。

一、美国优先监测污染物的确立

1. 污染源调查——GC/MS 的应用

1976 年，美国自然资源保护委员会、环境保护基金会、国家奥克洛朋 (Auclobon) 学会、对公众利益关心的实业家及要得到更好环境的公民们，控告美国环保局 (U. S. EPA) 未能履行联邦水质污染控制条例 (公共法 92-500, 即清洁水法前身) 的某些条款，法院对此控告做出裁决，这个裁决通常称为“环保局协议法令 (EPA Consent Decree)”。法令要求 EPA 对各工业类型的污染源和排放的有毒污染物及其处理技术和排放限制做出规定。

法令要求环保局颁布有毒污染物名单，作为公共法 92-500 中第 307 节 (a) 的有毒污染物名单。公布了 21 个工业类型点源 (表 1-1) 的 65 个化合物及其化合物类的名单，并为控制它们建立一套基础技术规定。

但是，环保局的化学家们发现实际上存在许多难以解决的问题。要把 65 个化合物及化合物类变为具体化合物，种类要达上千种，而且有机样品的采集、保存、复杂废水中的标准分析方法等都没有很好解决。但是，必须执行联邦法院的裁决，环保局的化学家们就清单中的一些分析问题于 1976 年 11 月在堪萨斯城开会认为：GC/MS 是当时唯一可利用的技术，能在 $\mu\text{g/L}$ 级水平上完成对污染物的鉴定和进行半定量，建议以 $10\mu\text{g/L}$ 作为分析工业废水中排放浓度的合理水平，并以合同实验室计划 (CLP) 对工业污染源进行大规模实测。

表 1-1 21 个工业类型点源

类型点源	公布规章日期	类型点源	公布规章日期
木材产品加工	12/1979	医药	7/1980
火力发电厂	12/1979	炸药制造	7/1980
皮革鞣制和精加工	8/1979	机器及机械产品制造	
钢铁冶炼	5/1980	铝产品制造	10/1980
石油炼制	10/1979	电池制造	10/1980
无机化学品制造	4/1980	电线包皮	3/1980
纺织厂	12/1979	铜产品制造	11/1980
有机化学品制造	8/1980	铸造	5/1980
有色金属冶炼	3/1980	塑料加工	5/1981
铺路及屋顶材料	1/1980	瓷器及搪瓷	5/1980
油漆和油墨配方及印刷		机械产品	10/1980
油漆和油墨	4/1980	电器及电子学元件	10/1980
印刷与出版	8/1980	塑料和合成材料制造	8/1980
肥皂与洗涤剂制造	1/1980	纸浆和纸板厂及纸产品	8/1980
自动与其他洗衣厂	7/1980	橡胶加工	1/1980
杂类化学品		电镀	10/1980
胶黏剂	8/1980	矿石开采和选矿	7/1980
胶及木材化学品	3/1980	采煤	6/1980
杀虫剂	10/1980		

2. 优先监测污染物

美国环保局根据实测检出率、污染物毒性、环境效应和经济效益等因素，于 1977 年 6 月从 65 种化合物及化合物类中筛选出 129 种污染物作为水中优先监测及控制的污染物（表 1-2）。其中 15 种无机物（以重金属为主），31 种挥发性有机物，46 种在碱中性介质中可萃取的有机物，11 种在酸性介质中可萃取的化合物以及 26 种杀虫剂和多氯联苯。

表 1-2 美国环保局优先污染物表

序号	化合物名称	英文名称
1	二氢萘	acenaphthene
2	丙烯醛	acrolein
3	丙烯腈	acrylonitrile
4	苯	benzene
5	联苯胺	benzidine
6	四氯化碳	carbon tetrachloride
7	氯苯	chlorobenzene
8	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene
9	六氯苯	hexachlorobenzene
10	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane
11	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane
12	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane
13	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane
14	六氯乙烷	hexachloroethane

序号	化合物名称	英文名称
15	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane
16	氯乙烷	chloroethane
17	二(氯甲基)醚	bis(chloromethyl) ether
18	二(氯乙基)醚	bis(chloroethyl) ether
19	2-氯乙基乙烯基醚	2-chloroethyl vinyl ether
20	2-氯萘	2-chloronaphthalene
21	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-trichlorophenol
22	对氯间甲酚	<i>p</i> -chloro- <i>m</i> -cresol
23	氯仿	chloroform
24	2-氯苯酚	2-chlorophenol
25	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene
26	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene
27	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene
28	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-dichlorobenzidine
29	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethylene
30	反-1,2-二氯乙烯	<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene
31	2,4-二氯苯酚	2,4-dichlorophenol
32	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane
33	反-1,3-二氯丙烯	<i>trans</i> -1,3-dichloropropene
34	2,4-二甲基苯酚	2,4-dimethylphenol
35	2,4-二硝基甲苯	2,4-dinitrotoluene
36	2,6-二硝基甲苯	2,6-dinitrotoluene
37	1,2-二苯胍	1,2-diphenylhydrazine
38	乙苯	ethylbenzene
39	荧蒽	fluoranthene
40	4-氯苯基苯醚	4-chlorophenyl phenyl ether
41	4-溴苯基苯醚	4-bromophenyl phenyl ether
42	双(2-氯异丙基)醚	bis(2-chloroisopropyl) ether
43	双(2-氯乙氧基)甲烷	bis(2-chloroethoxy) methane
44	二氯甲烷	methylenechloride
45	氯甲烷	methylchloride
46	溴甲烷	methylbromide
47	溴仿	bromoform
48	二氯二溴甲烷	dichlorodibromomethane
49	三氯氟甲烷	trichlorofluoromethane
50	二氯二氟甲烷	dichlorodifluoromethane
51	氯溴甲烷	chlorobromomethane
52	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene
53	六氯环戊二烯	hexachlorocyclopentadiene
54	异佛尔酮	isophorone
55	萘	naphthalene
56	硝基苯	nitrobenzene
57	2-硝基苯酚	2-nitrophenol
58	4-硝基苯酚	4-nitrophenol
59	2,4-二硝基苯酚	2,4-dinitrophenol

续表

序号	化合物名称	英文名称
60	4,6-二硝基邻甲酚	4,6-dinitro- <i>o</i> -cresol
61	<i>N</i> -亚硝基二甲胺	<i>N</i> -nitrosodimethylamine
62	<i>N</i> -亚硝基二苯胺	<i>N</i> -nitrosodiphenylamine
63	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	<i>N</i> -nitrosodi- <i>n</i> -propylamine
64	五氯苯酚	pentachlorophenol
65	苯酚	phenol
66	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	di(2-ethylhexyl)phthalate
67	邻苯二甲酸丁基苄基酯	butylbenzyl phthalate
68	邻苯二甲酸二正丁酯	di- <i>n</i> -butyl phthalate
69	邻苯二甲酸二正辛酯	di- <i>n</i> -octyl phthalate
70	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate
71	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate
72	苯并[<i>a</i>]蒽	benzo[<i>a</i>]anthracene
73	苯并[<i>a</i>]芘	benzo[<i>a</i>]pyrene
74	3,4-苯并荧蒹	3,4-benzofluoranthene
75	苯并[<i>k</i>]荧蒹	benzo[<i>k</i>]fluoranthene
76	蒾	chrysene
77	危	acenaphthylene
78	蒽	anthacene
79	苯并[<i>ghi</i>]花	benzo[<i>ghi</i>]perylene
80	芴	fluorene
81	菲	phenanthrene
82	二苯并[<i>a, b</i>]蒽	dibenzo[<i>a, b</i>]anthacene
83	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene
84	芘	pyrene
85	四氯乙烯	tetrachloroethylene
86	甲苯	toluene
87	三氯乙烯	trichloroethylene
88	氯乙烯	vinylchloride
89	艾氏剂	aldrin
90	狄氏剂	dieldrin
91	氯丹	chlordan
92	4,4'-滴滴滴	4,4'-DDD
93	4,4'-滴滴依	4,4'-DDE
94	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDT
95	α -硫丹	alpha-endosulfan
96	β -硫丹	beta-endosulfan
97	硫丹硫酸酯	endosulfan sulfate
98	异狄氏剂	endrin
99	异狄氏醛	endrin aldehyde
100	七氯	heptachlor
101	七氯环氧化物	heptachloro epoxide
102	α -六六六	alpha-BHC
103	β -六六六	beta-BHC
104	γ -六六六	gamma-BHC

续表

序号	化合物名称	英文名称
105	δ-六六六	delta-BHC
106	多氯联苯-1242	PCB-1242
107	多氯联苯-1254	PCB-1254
108	多氯联苯-1221	PCB-1221
109	多氯联苯-1232	PCB-1232
110	多氯联苯-1248	PCB-1248
111	多氯联苯-1260	PCB-1260
112	多氯联苯-1016	PCB-1016
113	毒杀芬	toxaphene
114	锑	antimony
115	砷	arsenic
116	石棉	asbestos
117	铍	beryllium
118	镉	cadmium
119	铬	chromium
120	铜	copper
121	氰化物	cyanide
122	铅	lead
123	汞	mercury
124	镍	nickel
125	硒	selemium
126	银	silver
127	铊	thallium
128	锌	zine
129	2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin

1979年有关部门鉴于在水处理中有些污染物不易降解，增加了一个协议法令“附件4(c)段”，又引入56个化合物，并于1982年公布(表1-3)。

表 1-3 “协议法令”第 4 (c) 段规定的污染物

序号	污染物名称	英文名称
1	苯并蒽酮	benzanthrone
2	2,3-苯并芘	2,3-benzofluorene
3	硫蒽	thianaphthene
4	2-溴氯苯	2-bromochlorobenzene
5	3-溴氯苯	3-bromochlorobenzene
6	4-溴二苯醚	4-bromodiphenyl ether
7	咔唑	carbazol
8	氯乙腈	chloroacetonitrile
9	4-氯-2-硝基苯胺	4-chloro-2-nitroaniline
10	1-氯-3-硝基苯	1-chloro-3-nitrobenzene
11	胆固醇	cholesterol
12	二苯并呋喃	dibenzofuran
13	二苯并[<i>a,b</i>]噻吩	dibenzo[<i>a,b</i>]thiophene

续表

序号	污染物名称	英文名称
14	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane
15	2,3-二氯苯胺	2,3-dichloroaniline
16	2,6-二氯-4-硝基苯胺	2,6-dichloro-4-nitroaniline
17	2,3-二氯硝基苯	2,3-dichloronitrobenzene
18	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	<i>N,N</i> -dimethylformamide
19	2,7-二甲基菲	2,7-dimethylphenanthrene
20	3,6-二甲基菲	3,6-dimethylphenanthrene
21	二甲基砜	dimethyl sulfone
22	二甲基亚砜	dimethyl sulfoxide
23	1,3-二硝基苯	1,3-dinitrobenzene
24	对二噁烷	<i>p</i> -dioxane
25	二苯基硫	diphenyl sulfide
26	2,6-二叔丁基对苯醌	2,6-di-tert-butyl- <i>p</i> -benzoquinone
27	2-异丙基萘	2-isopropyl-naphthalene
28	长叶烯	longifolene
29	2-甲基苯并噻唑	2-methylbenzothiazole
30	4,5-亚甲基菲	4,5-methylenephenanthrene
31	1-甲基芴	1-methylfluorene
32	4-甲基芴	4-methylfluorene
33	1-甲基菲	1-methylphenanthrene
34	9-甲基菲	9-methylphenanthrene
35	2-亚硝基甲基苯胺	2-nitrosomethylphenylamine
36	2-(甲硫基)苯并噻唑	2-(methylthio)benzothiazole
37	对硝基苯胺	<i>p</i> -nitroaniline
38	五甲基苯	pentamethylbenzene
39	苝	perylene
40	吩噻嗪	phenothiazine
41	1-苯基萘	1-phenylnaphthalene
42	2-苯基萘	2-phenylnaphthalene
43	1,2,4,5-四氯苯	1,2,4,5-tetrachlorobenzene
44	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane
45	四甲基铅	tetramethyllead
46	2,3,4,6-四氯酚	2,3,4,6-tetrachlorophenol
47	噻吨-9-烯	thioxanthene-9-ene
48	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene
49	2,4,5-三氯酚	2,4,5-trichlorophenol
50	2,3,6-三氯酚	2,3,6-trichlorophenol
51	3,4,5-三甲氧基苯甲醛	3,4,5-trimethoxybenzaldehyde
52	1,2,3-三甲氧基苯	1,2,3-trimethoxybenzene
53	苯并[9,10]菲	triphenylene
54	三聚丙烯乙二醇甲醚	tripropylene glycol methylether
55	1,3,5-三噻烷	1,3,5-trithiane
56	阿瓜林	aqualene

3. EPA600 系列分析方法的建立

对于优先监测污染物,美国环保局的分析化学家逐渐开发出相应的分析方法^[2~4],经过各合同实验室的验证,制定出标准方法——即 EPA600 系列方法(表 1-4)。其中方法 624 (挥发性有机污染物),方法 625 (半挥发性有机污染物)和分析 2,3,7,8-TCDD 的方法 613 为 GC/MS 方法。由于这些方法可以同时分析多种化合物,定性准确性高,在成本核算上可与色谱法相比,故目前在美国 EPA 合同实验室中,GC/MS 已成为常规分析方法,每天都在进行大量样品的检测。

表 1-4 EPA600 系列分析方法

EPA 方法	污染物分类	前处理	检测器
601	挥发性卤代烃	吹扫-捕集	GC-ELCD
602	挥发性芳香烃	吹扫-捕集	GC-PID
603	丙烯醛、丙烯腈	吹扫-捕集	GC-FID
604	酚类	液-液萃取(衍生)	GC-ECD
605	联苯胺类	液-液萃取	HPLC
606	邻苯二甲酸酯类	液-液萃取	GC-FID
607	亚硝胺类	液-液萃取	GC-NPD
608	含氯农药及多氯联苯	液-液萃取	GC-ECD
609	硝基芳香烃和异佛尔酮	液-液萃取	GC-ECD,FID
610	多环芳烃类	液-液萃取	HPLC
611	卤代醚	液-液萃取	GC-ELCD
612	卤代烃	液-液萃取	GC-ECD
613	二噁英	液-液萃取	GC/HRMS
624	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
625	半挥发性有机物	液-液萃取	GC/MS

注:方法改进一直在进行。可在 EPA 网站上查到最新的版本。

4. 方法的扩展

自 EPA600 系列方法建立后,在环境监测分析上有了一个质的飞跃。

以此为基础,结合不同环境法规,开发出相应的标准分析方法。

(1) 饮用水中污染物分析方法——EPA500 系列方法 由工业废水分析方法(EPA600 方法)向饮用水质分析扩展而开发的标准方法,对检出限提出了更高的要求,在样品前处理上也进行了某些改进,经各有关部门验证后形成 EPA500 系列方法(表 1-5)。

(2) EPA8000 系列方法(固体废弃物分析) 由于有害废物的二次污染对环境产生的严重影响,建立了一套标准分析方法进行固废的检测,如美国 EPA 的 SW-846(评价固体废弃物的实验方法)。其中 8240、8250、8260、8270、8280、8290 等为 GC/MS 方法(表 1-6)。

(3) EPA TO 系列分析方法(空气中有害污染物分析) 空气中有机污染物分析监测,是环境监测工作中的难点。这是因为气体流动性大,受气候、工作状态、工厂排放方式等因素影响。加上对采样代表性的要求,使得对大气中有机污

染物的控制开展的较晚，直到 1990 年，美国在“清洁空气法”的修正案中才提出 189 种空气中有害污染物作为优先控制物^[5]。并陆续建立起相应分析方法。使用 GC/MS 的已有 TO-1、TO-2、TO-14/15 和 TO-17 等方法（表 1-7）。

表 1-5 EPA500 系列分析方法

EPA 方法	污染物分类	前 处 理	检 测 器
501	二卤甲烷	吹扫-捕集 液-液萃取	GC-ELCD GC-ECD
502	挥发性卤代物	吹扫-捕集	GC-ELCD
503	挥发性芳烃及不饱和烃	吹扫-捕集	GC-PID
504	1,2-二溴乙烷 1,2-二溴-3-氯丙烷	微萃取	GC-ECD
505	含氯农药及多氯联苯	微萃取	GC-ECD
506	邻苯二甲酸酯、己二酸酯	液-固提取	GC-FID
507	含氮、磷农药	液-液萃取	GC-NPD
513	二噁英	液-液萃取	GC/HRMS
515	含氯除草剂	液-液萃取	GC-ECD
524	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
525	半挥发性有机物	液-液萃取	GC/MS
531	<i>n</i> -甲基氨基甲酸酯 <i>n</i> -甲基氨基甲酸酯	直接进样	HPLC
547	Glgphosate	直接进样	HPLC
548	Endothall	液-固提取	GC-ECD
549	杀虫快、百草枯	液-固提取	HPLC
550	多环芳烃	液-固提取	HPLC
551	氯化消毒副产物	液-液萃取	GC-ECD
552	卤代乙酸	液-液萃取(衍生)	GC-ECD

注：方法最新版本请登录 EPA 网站查询。

表 1-6 EPA8000 系列方法（GC/MS 部分）

EPA 方法	污染物分类	前 处 理	检 测 器
8240	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
8260	挥发性有机物	吹扫-捕集	GC/MS
8250	半挥发性有机物	液-液萃取,固相提取	GC/MS
8270	半挥发性有机物	液-液萃取,固相提取	GC/MS
8280	二噁英	液-液萃取,固相提取	GC/LRMS
8290	二噁英	液-液萃取,固相提取	GC/HRMS

表 1-7 EPA TO 系列方法（GC/MS 部分）

EPA 方法	污染物种类	前 处 理	检 测 器
TO-1	挥发性有机物(80~200℃)	吸附阱/热解析	GC/MS
TO-2	易挥发性有机物(-15~120℃)	吸附阱/热解析	GC/MS
TO-14/15	危险空气污染物	Canister/冷冻热脱附	GC/MS
TO-17	危险空气污染物	吸附阱/冷冻热脱附	GC/MS

二、日本环境调查及标准的制定

1. 环境调查及 GC/MS 的应用

日本环境厅于 1974 年开始进行了“化学物质环境安全性综合调查”，其主要环节是了解重要污染物在环境中的残留水平。为此，日本环境厅组织了遍及日本列岛范围的大规模环境普查，仅 1974~1985 年，调查过的化学污染物就达 600 种，检出有毒污染物 189 种，以后每年以 100 种的速度进行。在环境调查中，GC/MS 作为主要的分析手段，起到了决定性的作用^[6,7]。

在调查的基础上，结合污染物的毒性、降解性、生物体中富集等环境效应，筛选出重点控制污染物加以管理。

2. 环境水质基准^[8,9]

1993 年 3 月 8 日，日本环境厅公布了环境水质基准，大大丰富了原水质标准中有机污染分析监测项目（表 1-8）。

表 1-8 日本环境水质基准（有机物部分）

项 目	标准值/(mg/L)	前处理方法	检 测 方 法
三氯乙烯	0.03	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
四氯乙烯	0.01	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
四氯化碳	0.002	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
二氯甲烷	0.02	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
1,2-二氯乙烷	0.004	PT	GC(ECD, FID) GC/MS
		HS	GC/MS
1,1,1-三氯乙烷	1.0	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
1,1,2-三氯乙烷	0.006	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC(ECD) GC/MS
		LLE	GC(ECD)
1,1-二氯乙烯	0.02	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
顺-1,2-二氯乙烯	0.04	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
1,3-二氯丙烯	0.002	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
秋兰姆(福美双)	0.006	LLE	HPLC
		SPE	HPLC
西玛津	0.003	LLE	GC(FTD) GC/MS
		SPE	GC(FTD) GC/MS

续表

项 目	标准值/(mg/L)	前处理方法	检 测 方 法
杀草丹	0.02	LLE	GC(FTD,ECD) GC/MS
		SPE	GC(FTD,ECD) GC/MS
苯	0.01	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
氯仿	0.06	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
反-1,2-二氯乙烯	0.04	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
1,2-二氯丙烷	0.06	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
对二氯苯	0.3	PT	GC(ECD) GC/MS
		HS	GC/MS
异噁唑硫磷	0.008	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
地亚农(二嗪农)	0.005	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
杀螟松	0.003	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
富士一号	0.04	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
噁星铜	0.04	LLE	HPLC
		SPE	HPLC
百菌清	0.04	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
炔敌稗(拿草特)	0.008	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
苯硫磷	0.006	LLE	GC(FTD,FPD) GC/MS
		SPE	GC(FTD,FPD) GC/MS
敌敌畏	0.01	LLE	GC(ECD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(ECD,FTD) GC/MS
丁苯威	0.02	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
异稻瘟净	0.008	LLE	GC(FPD,FTD) GC/MS
		SPE	GC(FPD,FTD) GC/MS
草枯醚	0.005	LLE	GC(ECD) GC/MS
		SPE	GC(ECD) GC/MS
甲苯	0.6	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
二甲苯	0.4	PT	GC(FID) GC/MS
		HS	GC/MS
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.06	LLE	GC(FID) GC/MS
		SPE	GC(FID) GC/MS

注: PT——吹扫-捕集; HS——顶空; LLE——液-液萃取; SPE——固相提取。

3. 饮用水标准

日本厚生省相应公布了饮用水中挥发性有机物的标准限值（表 1-9）。

表 1-9 饮用水挥发性有机化合物标准

项目名称	标准值/(mg/L)	检查方法
基准项目		
四氯化碳	0.002	PT-GC/MS PT-GC
1,2-二氯乙烷	0.004	PT-GC/MS
二氯甲烷	0.02	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
顺-1,2-二氯乙烯	0.04	PT-GC/MS HS-GC/MS PF-GC
1,1-二氯乙烯	0.02	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
四氯乙烯	0.01	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
1,1,2-三氯乙烷	0.006	PT-GC/MS PT-GC
三氯乙烯	0.03	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
苯	0.01	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
氯仿	0.06	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
二溴一氯甲烷	0.1	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
一溴二氯甲烷	0.03	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
溴仿	0.09	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
总三卤甲烷	0.1	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
1,3-二氯丙烯	0.002	PT-GC/MS
1,1,1-三氯乙烷	0.3	PT-GC/MS PT-GC HS-GC/MS
监视项目		
反-1,2-二氯乙烯	0.04	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
甲苯	0.6	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
二甲苯	0.4	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
对二氯苯	0.3	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC
1,2-二氯丙烷	0.06	PT-GC/MS HS-GC/MS PT-GC

三、中国优先监测污染物名单的提出

1. 优先监测污染物名单的筛选过程

为了有效地控制有机污染物并与世界标准接轨，国家环保局于 1987 年、1989 年分两期下达科研项目，由中国环境监测总站牵头，组织环保监测科研单位、大专院校和科学院所等十多个单位协同研究，结合我国实际情况，提出切实可行的水中优先污染物名单。

参考了世界发达国家在此研究中的方法以及我国一些省市所做的先期工作。作者所在课题组结合我国实际情况，设计了筛选方案。

(1) 筛选原则

① 应具有较大的生产量（或排放量），并较为广泛地存在于环境中。年产量（或排放量）是最为常用的一个参数，因为该信息是定量的。对于尚未开展监测实行控制的项目，排放量数据难以获得。根据生产量可以粗略地估计排放量，它的缺点是与实际排放量可能有较大差异，同时它也不能提供中间产物、杂质、降解产物，天然化学污染物等方面的信息。尽管如此，人们仍然将年产量作为主要

参数加以考虑，而用其他参数与方法来弥补其不足。“检出频率”为另一主要参数。通过对各个不同的水体进行检测，由某个污染物在不同水体中被检出的频次，统计出该污染物的检出频率。这个参数反映了某种化学污染物是否存在于环境中，并且还能反映存在于环境的广泛性。

② 应是毒性大的化学物质。过去，主要以急性毒性为指标衡量污染物毒性强弱，随着科学的发展，人们认识到许多化学物质具有潜在性危害，对环境和人体健康造成严重威胁。许多现代研究证明，与某些有毒化学物质接触，不仅会产生急性效应，而且会产生更为危险的滞后效应，如癌症、生殖效应，以及一些化合物可能损害生物体的遗传机制，引起突变作用等。故毒性效应不仅应考虑急性毒性 (LD_{50} , LC_{50})，而且应包括慢性毒性 (TDL)、特殊毒性 (三致毒性) 等因素。

③ 应是在水中难于降解、在生物体中有积累性、具有水生生物毒性的污染物。

④ 应选择国内已具备一定基础条件，且可以监测的污染物。基础条件包括具有采样、分析方法，可获得标准样品，具备分析仪器等。随着我国的经济的发展，技术进步，目前环保监测部门已经大多装备了气相色谱、液相色谱、色谱/质谱联用仪等有机污染物分析仪器，随着时间的推移，监测分析手段会更加先进，为优先监测污染物的监测分析奠定了基础。

⑤ 应是在国外水污染控制名单中出现频率高的污染物。我国是发展中国家，生产使用和进入水环境中的有毒化学物质，一般不会逾越世界各国；限于我国的经济技术条件，水中优先控制污染物名单的数量不宜超过国外控制名单；尽管各

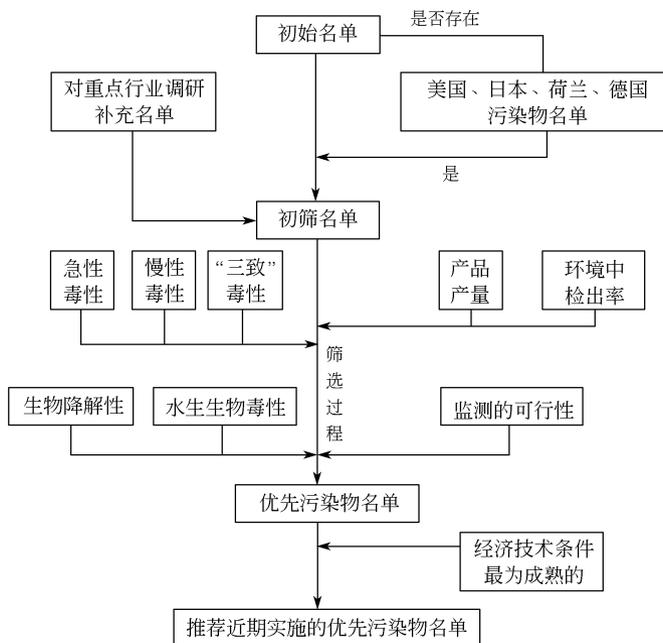


图 1-1 优先污染物筛选程序框图

国排放的废水和环境水体中存在的污染物可能有差异，但确有共性。因此，结合国情确定我国水中优先控制污染物名单时，应借鉴国外的控制污染物名单，选择在其中出现频率高的污染物。

(2) 筛选程序 以筛选原则为依据，参考发达国家的筛选模式，结合我国具体国情，作者所在课题组设计了具体的筛选步骤。图 1-1 为筛选程序框图。

2. 水中优先控制污染物名单

1992 年课题组完成国家环保局下达的任务，提出中国水中优先控制污染物名单（即水中污染物黑名单）作为我国水污染控制、监测的依据和标准（表 1-10）。

表 1-10 中国水中优先控制污染物黑名单

化学类别	序号	中文名称	英文名称
挥发性卤代烃类	1	二氯甲烷	dichloromethane
	2	三氯甲烷	trichloromethane
	3	四氯化碳	carbon tetrachloride
	4	三溴甲烷	bromoform
	5	三氯乙烯	trichloroethylene
	6	四氯乙烯	tetrachloroethylene
	7	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane
	8	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane
	9	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane
	10	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane
苯系物	11	苯	benzene
	12	甲苯	toluene
	13	乙苯	ethylbenzene
	14	邻二甲苯	<i>o</i> -xylene
	15	间二甲苯	<i>m</i> -xylene
	16	对二甲苯	<i>p</i> -xylene
氯代苯类	17	氯代苯	chlorobenzene
	18	邻二氯苯	<i>o</i> -dichlorobenzene
	19	对二氯苯	<i>p</i> -dichlorobenzene
	20	六氯苯	hexachlorobenzene
多氯联苯	21	多氯联苯(PCBs)	polychlorinated biphenyls
酚类	22	苯酚	phenol
	23	间甲酚	<i>m</i> -cresol
	24	2,4-二氯酚	2,4-dichlorophenol
	25	2,4,6-三氯酚	2,4,6-trichlorophenol
	26	五氯酚	pentachlorophenol
	27	对硝基酚	<i>p</i> -nitrophenol
硝基苯类	28	硝基苯	nitrobenzene
	29	对硝基甲苯	<i>p</i> -nitrotoluene
	30	2,4-二硝基甲苯	2,4-dinitrotoluene
	31	三硝基甲苯	trinitrotoluene
	32	对硝基氯苯	<i>p</i> -nitrochlorobenzene
	33	2,4-二硝基氯苯	2,4-dinitrochlorobenzene

续表

化学类别	序号	中文名称	英文名称
苯胺类	34	苯胺	aniline
	35	二硝基苯胺	dinitro aniline
	36	对硝基苯胺	<i>p</i> -nitro aniline
	37	2,6-二氯硝基苯胺	2,6-dichloronitro aniline
多环芳烃	38	萘	naphthalene
	39	荧蒽	fluroanthene
	40	苯并[<i>b</i>]荧蒽	benzo[<i>b</i>]fluroanthene
	41	苯并[<i>k</i>]荧蒽	benzo[<i>k</i>]fluroanthene
	42	苯并[<i>a</i>]芘	benzo[<i>a</i>]pyrene
	43	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene
	44	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	benzo[<i>g,h,i</i>]perylene
邻苯二甲酸酯类	45	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate
	46	邻苯二甲酸二丁酯	di- <i>n</i> -butyl phthalate
	47	邻苯二甲酸二辛酯	dioctyl phthalate
农药类	48	六六六	hexachlorocyclohexane
	49	滴滴涕	DDT
	50	敌敌畏	DDV
	51	乐果	dimethoate
	52	对硫磷	parathion
	53	甲基对硫磷	parathion methyl
	54	除草醚	nitrofen
	55	敌百虫	trichlorfon
丙烯腈	56	丙烯腈	acrylonitrile
亚硝胺类	57	<i>N</i> -亚硝基二甲胺	<i>N</i> -nitrosodimethylamine
	58	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	<i>N</i> -nitrosodi- <i>n</i> -propylamine
氰化物	59	氰化物	cyanide
石棉	60	石棉	asbestos
重金属及其化合物	61	砷及化合物	arsenic and compounds
	62	铍及化合物	beryllium and compounds
	63	镉及化合物	cadmium and compounds
	64	铬及化合物	chromium and compounds
	65	铜及化合物	copper and compounds
	66	铅及化合物	lead and compounds
	67	汞及化合物	mercury and compounds
	68	镍及化合物	nickl and compounds
	69	铊及化合物	thallium and compounds

四、2000年建设部饮用水标准方案及2001年卫生部饮用水标准发布

1. 建设部饮用水质标准名单及限制方案

我国饮用水标准绝大多数为常规项目，对于有机物，尤其微量的有毒有机物一直没有相关标准。为了人们的身体健康和与世界发达国家对饮用水质控制标准接轨，建设部于1998年底提出建设部2000年水质检测目标（表1-11），列出89项指标，其中包括许多有机污染物，有些已给出限制标准，有些还没有设定限值，要求各地供水部门及相关研究检测系统建立分析方法和制定限制标准。目前

此工作还在进行中。

表 1-11 建设部 2000 年水质检测目标

序号	项 目	指 标 值	序号	项 目	指 标 值
1	色度	1.5(Pt-Co 标准比色法)	44	苯	0.01mg/L
2	浊度		45	敌敌畏	0.1 μ g/L
3	臭和味	无	46	乐果	0.1 μ g/L
4	肉眼可见物	无	47	对硫磷	0.1 μ g/L
5	pH 值	6.5~8.5	48	甲基对硫磷	0.1 μ g/L
6	总硬度	450mg/L(CaCO ₃)	49	除草醚	0.1 μ g/L
7	氯化物	250mg/L	50	敌百虫	0.1 μ g/L
8	硫酸盐	250mg/L	51	粪性大肠杆菌	MPN<1/100mL 膜法 0/100mL
9	溶解性固体	1000mg/L	52	电导率(20℃)	400 μ S/cm
10	硝酸盐	20mg/L(N)	53	钙	100mg/L
11	氟化物	1.0mg/L	54	镁	50mg/L
12	阴离子洗涤剂	0.3mg/L	55	硅	
13	剩余氯	0.3,末 0.05mg/L	56	溶解氧	
14	挥发酚	0.002mg/L	57	碱度	>30mg/L(CaCO ₃)
15	铁	0.3mg/L	58	亚硝酸盐	0.1mg/L(NO ₂)
16	锰	0.1mg/L	59	氨氮	0.5mg/L(NH ₃)
17	铜	1.0mg/L	60	耗氧量	5mg/L
18	锌	1.0mg/L	61	总有机碳	
19	银	0.05mg/L	62	矿物油	0.01mg/L
20	氯仿	0.06mg/L	63	钡	0.1mg/L
21	四氯化碳	0.003mg/L	64	硼	1mg/L
22	氰化物	0.05mg/L		酚类(总量)	0.002mg/L
23	砷	0.05mg/L	65	苯酚	
24	镉	0.01mg/L	66	间甲酚	
25	铬(六价)	0.05mg/L	67	2,4-二氯酚	
26	汞	0.001mg/L	68	对硝基酚	
27	铅	0.05mg/L		有机氯(总量)	1mg/L
28	硒	0.01mg/L	69	二氯甲烷	
29	DDT	0.001mg/L	70	1,1,1-三氯乙烷	
30	六六六	0.005mg/L	71	1,1,2-三氯乙烷	
31	苯并[a]芘	0.01 μ g/L	72	1,1,2,2-四氯乙烷	
32	细菌总数(37℃)	100 个/mL	73	三溴甲烷	
33	大肠杆菌群	3 个/L	74	对二氯苯	
34	放射性(总 α)	0.1Bg/L	75	六氯苯	0.01 μ g/L
35	放射性(总 β)	1Bg/L	76	铍	0.002mg/L
36	铝	0.2mg/L	77	镍	0.05mg/L
37	钠	200mg/L	78	铈	0.01mg/L
38	2,4,6-三氯酚	0.01mg/L	79	钒	0.1mg/L
39	1,2-二氯乙烷	0.01mg/L	80	钴	1.0mg/L
40	1,1-二氯乙烯	0.3 μ g/L		多环芳烃(总量)	0.2 μ g/L
41	四氯乙烯	0.01mg/L	81	萘	
42	三氯乙烯	0.03mg/L	82	荧蒽	
43	五氯酚	0.01mg/L			

续表

序号	项 目	指 标 值	序号	项 目	指 标 值
83	苯并[<i>b</i>]荧蒽		87	粪性链球菌	MPN<1/100mL
84	苯并[<i>k</i>]荧蒽				膜法 0/100mL
85	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘		88	亚硫酸还原菌	MPN<1/100mL
86	苯并[<i>ghj</i>]芘		89	Ames 试验	

注：指标值空白处表示还没有确定标准。

2. 卫生部新的饮用水质标准

卫生部于 2001 年 6 月颁布了生活饮用水卫生规范^[10]，规定了生活饮用水及其水源水质卫生要求。分为饮用水质常规检测项目（表 1-12），非常规检测项目（表 1-13），以及饮用水源水中有害物质限值（表 1-14）。

表 1-12 生活饮用水常规检测项目及限值

项 目	限 值	项 目	限 值
感官性状和一般化学指标		铬(六价)	0.05mg/L
色	色度不超过 15 度,并不得呈现其他异色	氟化物	0.05mg/L
浑浊度	不超过 1 度(NTU) ^① , 特殊情况下不超过 5 度	氟化物	1.0mg/L
臭和味	不得有异臭异味	铅	0.01mg/L
肉眼可见物	不得含有	汞	0.001mg/L
pH	6.5~8.5	硝酸盐(以 N 计)	20mg/L
总硬度(以 CaCO ₃ 计)	450mg/L	硒	0.01mg/L
铝	0.2mg/L	四氯化碳	0.002mg/L
铁	0.3mg/L	氯仿	0.06mg/L
锰	0.1mg/L	细菌学指标	
铜	1.0mg/L	细菌总数	100(CFU/mL) ^②
锌	1.0mg/L	总大肠菌群	每 100mL 水中不得检出
挥发酚(以苯酚计)	0.002mg/L	粪大肠菌群	每 100mL 水中不得检出
阴离子合成洗涤剂	0.3mg/L	游离余氯	在与水接触 30min 后应不低于 0.3mg/L,管网末梢不应低于 0.05mg/L(适用于加氯消毒)
硫酸盐	250mg/L		
氯化物	250mg/L	放射性指标	
溶解性总固体	1000mg/L	总 α 放射性	0.5Bq/L
耗氧量(以 O ₂ 计)	3mg/L 特殊不超过 5mg/L	总 β 放射性	1Bq/L
毒理学指标			
砷	0.05mg/L		
镉	0.005mg/L		

① NTU 为散射浊度单位。

② CFU 为菌落形成单位。

表 1-13 生活饮用水质非常规检测项目

项 目	限值/(mg/L)	项 目	限值/(mg/L)
感官性状和一般化学指标		甲草胺	0.02
硫化物	0.02	灭草松	0.3
钠	200	叶枯唑	0.5
毒理学指标		百菌清	0.01
锑	0.005	滴滴涕	0.001
钡	0.7	溴氰菊酯	0.02
铍	0.002	内吸磷	0.03(感官限值)
硼	0.5	乐果	0.08(感官限值)
钼	0.07	2,4-滴	0.03
镍	0.02	七氯	0.0004
银	0.05	七氯环氧化物	0.0002
铊	0.0001	六氯苯	0.001
二氯甲烷	0.02	六六六	0.005
1,2-二氯乙烷	0.03	林丹	0.002
1,1,1-三氯乙烷	2.0	马拉硫磷	0.25(感官限值)
氯乙烯	0.005	对硫磷	0.003(感官限值)
1,1-二氯乙烯	0.03	甲基对硫磷	0.02(感官限值)
1,2-二氯乙烯	0.05	五氯酚	0.009
三氯乙烯	0.07	亚氯酸盐	0.2(适用于二氧化氯消毒)
四氯乙烯	0.04	一氯胺	3
苯	0.01	2,4,6-三氯酚	0.2
甲苯	0.7	甲醛	0.9
二甲苯	0.5	三卤甲烷 ^①	该类化合物中每种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不得超过1
乙苯	0.3	溴仿	0.1
苯乙烯	0.02	二溴一氯甲烷	0.1
苯并[a]芘	0.00001	一溴二氯甲烷	0.06
氯苯	0.3	二氯乙酸	0.05
1,2-二氯苯	1.0	三氯乙酸	0.1
1,4-二氯苯	0.3	三氯乙醛(水合氯醛)	0.01
三氯苯(总量)	0.02	氯化氰(以CN ⁻ 计)	0.07
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008		
丙烯酰胺	0.0005		
六氯丁二烯	0.0006		
微囊藻毒素-LR	0.001		

① 三卤甲烷包括氯仿、溴仿、二溴一氯甲烷和一溴二氯甲烷4种化合物。

表 1-14 饮用水源水中有害物质限值

项 目	限值/(mg/L)	项 目	限值/(mg/L)
乙腈	5.0	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008
丙烯腈	2.0	氯丁二烯	0.002
乙醛	0.05	水合肼	0.01
三氯乙醛	0.01	四乙基铅	0.0001
甲醛	0.9	石油(包括煤油汽油)	0.3
丙烯醛	0.1	吡啶	0.2
二氯甲烷	0.02	松节油	0.2
1,2-二氯乙烷	0.03	苦味酸	0.5
环氧氯丙烷	0.02	丁基黄原酸	0.005
二硫化碳	2.0	活性氯	0.01
苯	0.01	硫化物	0.02
甲苯	0.7	黄磷	0.003
二甲苯	0.5	钼	0.07
乙苯	0.3	钴	1.0
氯苯	0.3	铍	0.002
1,2-二氯苯	1.0	硼	0.5
二硝基苯	0.5	锑	0.005
硝基氯苯	0.05	镍	0.02
二硝基氯苯	0.5	钡	0.7
三氯苯	0.02	钒	0.05
三硝基甲苯	0.5	钛	0.1
四氯苯	0.02	铊	0.0001
六氯苯	0.05	马拉硫磷(4049)	0.25
异丙苯	0.25	内吸磷(1059)	0.03
苯乙烯	0.02	甲基对硫磷(甲基 1605)	0.02
苯胺	0.1	对硫磷(1605)	0.003
三乙胺	3.0	乐果	0.08
己内酰胺	3.0	林丹	0.002
丙烯酰胺	0.0005	百菌清	0.01
氯乙烯	0.005	甲萘威	0.05
三氯乙烯	0.07	溴氰菊酯	0.02
四氯乙烯	0.04	吐枯唑	0.5

五、室内空气质量国家标准

随着人民生活水平的不断提高,由于住房的装修、装潢所引起的室内空气污染,已经引起人们的普遍关注。为此国家质检总局、卫生部、国家环保总局制定了“室内空气质量标准”,并于2003年3月1日开始执行。标准规定了物理、化学、生物、放射性指标共19项(见表1-15),其中有机物污染可用GC或GC/MS监测。

表 1-15 室内空气质量标准 (摘录)

项 目	单 位	标 准 值	备 注
二氧化硫(SO ₂)	mg/m ³	0.50	1h 均值
二氧化氮(NO ₂)	mg/m ³	0.24	1h 均值
一氧化碳(CO)	mg/m ³	10	1h 均值
二氧化碳(CO ₂)	%	0.10	日平均值
氨(NH ₃)	mg/m ³	0.20	1h 均值
臭氧(O ₃)	mg/m ³	0.16	1h 均值
甲醛(HCHO)	mg/m ³	0.10	1h 均值
苯(C ₆ H ₆)	mg/m ³	0.11	1h 均值
甲苯(C ₇ H ₈)	mg/m ³	0.20	1h 均值
二甲苯(C ₈ H ₁₀)	mg/m ³	0.20	1h 均值
苯并[α]芘(B[α]P)	mg/m ³	1.0	日平均值
可吸入颗粒物(PM ₁₀)	mg/m ³	0.15	日平均值
挥发性总有机物(TVOC)	mg/m ³	0.60	8h 均值
放射性氡(²²² Rn)	Bq/m ³	400	年平均值

其中总挥发性有机物要求为在色谱出峰的正己烷(C₆)到正十六烷(C₁₆)之间所有有机化合物的总和,对其中10个含量高的化合物需定性鉴定后定量计算,其余化合物以甲苯响应值来估算。因此只用色谱无法满足此要求,必须用GC/MS才能给出所需数据。

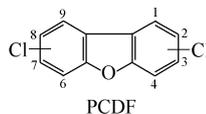
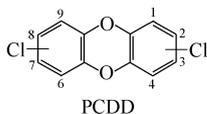
六、有关二噁英问题

1. 污染事件起因^[11]

1999年5月28日比利时发生“鸡污染”事件。经分析化验,鸡脂肪中二噁英含量超标1500倍,被媒体曝光后,卫生部长、农业部长相继下台,各国禁售欧盟国家鸡肉,后又扩展到牛肉、乳制品。经调查为饲料生产过程中污染所致。由此次事件,我国媒体和广大群众才对二噁英污染有了深刻印象。其实,早在1976年意大利塞维索生产农药的化工厂发生爆炸,生成的副产物二噁英即被环境工作者认定为最毒的污染物,并随着对这类化合物认识的加深,制定了相关的环境标准。在我国,由于分析测试技术落后,很少涉及此方面的问题,直至这次鸡污染事件后,才极大地引起有关部门领导和环境保护人士的重视。目前正掀起一个建立分析实验室和购置色谱-质谱仪器的高潮。

2. 二噁英类污染物的性质及毒性作用

现在所称二噁英类物质实际为两个同系物,多氯二苯并二噁英(PCDD)和多氯二苯并呋喃(PCDF)。其结构式如下:



其中PCDD有75种,PCDF有135种,共计210种同系物。这些同系物中

以 2,3,7,8-四氯二苯对二噁英毒性最强, 其半致死剂量 LD_{50} 为 $0.6\mu\text{g}/\text{kg}$, 是眼镜蛇毒的 1000 倍, 氰化物 (CN^-) 的 10000 倍。同时二噁英类化合物被证实还具有致癌、生殖毒性, 也是环境激素的主要研究对象。这上百种同系物毒性各不相同, 为了对它们的毒性描述更直观, 世界卫生组织 (WHO) 基于斯德哥尔摩会议 (瑞典, 1997 年 6 月 15~18 日) 有关人类风险评估的结论, 制定出毒性当量系数 (TEFs), 它是以 2,3,7,8-TCDD 为基准, 这样可以把每种同系物浓度均换算成 TCDD 的当量浓度 (TEQ), 这些毒性当量的总和用以代表总的“二噁英毒性”。在 210 种同系物中, 有 17 种毒性较大, 其毒性当量系数示于表 1-16^[12]中。

表 1-16 对人类和动物的毒性当量系数 TEFs (WHO 1998)

化 合 物	TEFs	化 合 物	TEFs
PCDD 同系物		1,2,3,7,8-PCDF	0.05
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,4,7,8-PCDF	0.5
1,2,3,7,8-PCDD	1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
OCDD	0.0001	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
PCDF 同系物		OCDF	0.0001
2,3,7,8-TCDF	0.1		

为保护人体健康, 免受二噁英类污染物毒害, 发达国家对于人体可承受日摄入量有明确规定:

日本规定为 $5\sim 10\text{pg}/\text{kg}$ 体重

美国为 $0.01\text{pg}/\text{kg}$ 体重

世界卫生组织 (WHO) 1998 年规定 $1\sim 4\text{pg}/\text{kg}$ 体重

以上规定均为以毒性当量换算的总浓度 (TEQ)。其规定数值的差异是基于污染物本身毒性和该国家实际情况不同所制定。WHO 的值基本是以毒性效应为基础。

3. 二噁英污染源^[13~16]

二噁英类污染物不是化工产品, 它是一些农药及氯酚类生产加工过程中的副产物, 随着这些物质而进入环境。另外, 燃烧过程也产生二噁英, 城市垃圾焚烧已被研究者证明是环境中二噁英的主要来源。如日本、瑞士、丹麦等国家, 国土面积小, 垃圾的 $70\%\sim 80\%$ 被焚烧处理, 而美国的垃圾主要做填埋处理。因此, 日本所规定人体可承受日摄入量比美国大很多倍, 就不难理解了。

此外, 造纸废液 (白液) 中被发现二噁英含量较高。这是因造纸过程中加氯漂白工序能产生二噁英类物质, 这个发现曾一度引起恐慌, 使得漂白纸张价格猛跌。现在大型造纸厂均改变生产工艺以降低二噁英含量。

最近,日本、英国科学家发现,染发废水中含有高浓度二噁英类物质。近些年来,青年人追求时尚,染发蔚然成风,而染发剂在起化学反应时会生成二噁英类物质,随废水排出。当然,首当其冲的是染发师和染发者都会接触到此类毒物。2002年2月份曾有报道,青岛市一发廊林姓女染发师(26岁)生下一畸形胎儿,怀疑受染发剂等化学药品影响,当可印证英、日科学家们的发现。

4. GC/MS是分析二噁英的唯一工具

由于二噁英类毒性巨大,因此对其限值浓度非常低(pg级),而它们的同系物又很庞大(210个同系物),因此要求分析鉴定它们既要有很高的分辨能力,又要有很高的灵敏度。现今世界上的仪器中最适合分析它们的就是GC/MS,最常用的为高分离气相色谱-高分辨质谱联用仪(GC/HRMS)。

(1) GC/LRMS的局限性 由于GC/HRMS价格昂贵,一些仪器公司为了推销时的竞争,大力宣传GC/LRMS也可做二噁英类物质的分析,并将用标样做的质谱图作为资料散发,使许多人误以为一般小型(台式)GC/MS即可解决二噁英的分析检测。虽然EPA8280方法为GC/LRMS法,但它是分析高浓度二噁英时用,对于满足各方面法规要求的低浓度准确定量,显然不能胜任。以2,3,7,8-TCDD为例,它的分子离子峰 m/z 为319.8965,低分辨质谱只能给出 m/z 320,如以半个质量数为仪器分辨率,即 m/z 319.5~320.5之间的信号均被认为是2,3,7,8-TCDD的分子离子峰。在实际样品中,本底干扰和环境介质关系很大,这样会使在 ± 0.5 质量数中的干扰都算作被检测信号,因此对极低含量(pg~fg级)的样品可能出现较大误差,甚至假阳性结果。而高分辨质谱可以在 m/z 319.896~319.897定为目标物,这样可减少许多干扰信号,极大地提高信噪比,能较准确定量痕量二噁英类污染物。当然,GC/HRMS价格较贵(约20万美元以上),但为了出高质量的可靠数据,的确有必要配备此类仪器。

(2) 分析实验室的要求 由于二噁英有剧毒,对实验室和操作人员的防护都有严格要求。实验室要专用,密封,负压,以0.5m/s的速度向外抽风,并安装活性炭过滤装置,活性炭要定期更换,使用过的送焚烧炉烧掉。操作人员防护用品也要专用,定期清洁。

建立二噁英分析实验室费用很高。如日本建一个二噁英分析实验室大约用了2000万元人民币,北京大学建立一个合格的二噁英实验室用了600万元人民币,还不包括仪器费用。

标准样品(需进口,一套标样要十几万元)、各种实验用试剂、器皿、设备都需要专为分析二噁英所制造。因此,实验室建立后的运转费用也很可观,不是一般单位所能承受得起的。目前我国各地一窝蜂地建二噁英实验室实非明智之举。全国建立几个即可,完全可满足样品测试要求。这需要各级主管部门很好地协调、规划,否则将浪费国家大量资金。

北京大学陈左生等^[17]对二噁英分析实验室的建设、样品管理、分析的QA/QC步骤有很详尽的报道,可作为建立规范的二噁英实验室的参考。

5. 我国二噁英分析现状

目前, 已经在国内建立了十几个二噁英实验室, 正在开展建立分析方法、制定质控程序等工作。已有几个实验室投入正常样品测试, 并发表了一些论文。

浙江省环境监测中心站刘劲松, 浙江大学谷月玲等^[18]利用 GC/LRMS 对焚烧炉飞灰中的二噁英进行了有效的监测, 对评价垃圾焚烧炉起到重要的作用。

深圳市疾病预防控制中心张建清等^[19]对海洋鱼类中二噁英含量进行分析研究, 建立了一套行之有效的测定食品中二噁英类物质的 GC/HRMS 分析方法, 达到了国际上对食品中二噁英类物质分析数据的要求。

中国科学院生态中心刘文彬等用 GC/HRMS 对含氯化工产品(如卫生球等)中二噁英类物质进行分析研究, 了解其副产物中有毒物质情况, 以指导化工产品的生产和评估有关化工产品对环境的影响。

第二节 采样和样品前处理

一、水环境的监测

环境监测的三大领域——水、气、渣(固废), 以水质监测发展最早, 方法也最成熟。尤其有机污染的监测分析, 都是从分析水中污染物开始建立系统标准分析方法, 再向其他环境介质推广。目前, 我国的有机污染物监测, 也大多集中在水环境的分析。

(一) 采样要点

到现场去采集水样, 要根据不同情况来定。原则是能采到具有代表性的样品, 并保证在采样过程中所分析水样不被污染和损失要分析的目标污染物^[20]。

1. 湖泊、水库等广阔地表水域

广阔水域一般水是静止的, 布点原则为湖(库)区的不同水域, 如进水域、出水域、深水区、浅水区、湖心区, 按水体功能布设监测垂线。湖库区若无明显功能分区, 可用网格法均匀布设断面垂线。

应选择连续几天都比较晴朗的天气, 采集水质比较稳定的水样。

表层水(水面下 0~50cm): 为了不致混入水表面的漂浮物、悬浮油类, 应在水面下 1~2cm 处采集。采样器具不能用塑料、橡胶类制品, 这样会带入有机污染物。所采水样装入玻璃瓶内(最好棕色瓶), 保持在 4℃ 下运回实验室。应强调指出: 当要分析挥发性有机物时, 样品瓶必须装满, 不能留有顶上空间, 以防开盖取样分析时挥发性污染物溢出而影响分析准确性。

深层水: 可采用两种办法采样。①用导管(聚四氟乙烯管)下到设计采样深度, 上面用泵抽真空, 水被吸到采样瓶中(图 1-2), 此种方法简单易行, 但不适合挥发性有机物采样。②使用深水采样器, 即直立式或聚四氟乙烯采水器。这类装置是在下深过程中水从采样器中流过。当达到预定深度时, 容器能够闭合而汲取水样。

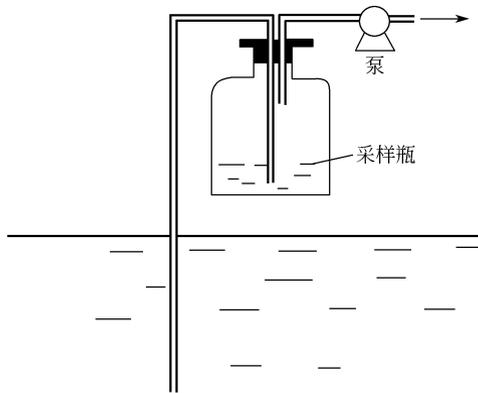


图 1-2 深水采样装置

2. 河流、排水渠等流动水面

一般河流、排水渠采集几个断面、一个断面采集几个样品视河流水量大小而定，如长江、黄河等大江河，断面所采点位就要多些，而对于小河有 2~3 个点即可。

在选择河流采样断面时，首先应注意其代表性。此外，通常需要考虑以下情况：

① 污染源对水体水质影响较大的河段，一般设置 3 种断面：①对照断面——反映进入本地区河流水质的初始情况，它布设在进入城市、工业排污区的上游，不受该污染区域影响的地点。②控制断面——布设在排放区下游，能反映本污染区污染状况的地点。根据河流被污染的具体情况，可布设一个或数个控制断面。③消减断面——布设在控制断面下游，污染物达到充分稀释的地方。

② 在大支流或特殊水质支流汇合之前，靠近汇合点的主流与支流上以及汇合点的下游，在认为已充分混合的地点布设断面。

③ 在流程途中遇有湖泊、水库时，尽可能靠近流入口和流出口设置断面。

④ 一些特殊地点或地区，如饮用水源、水资源丰富地区等应视其需要布设断面。

⑤ 水质变化小或污染源对水体影响不大的河流，布设 1 个断面即可。

河流断面垂线上采样点的布设。表层水一般要采集距水面 10~15cm 以下水样。采集不同深度河流水样的采样部位，可参考表 1-17。

表 1-17 不同水深河流采样要求

水深	采样点数	说明
≤5m	1点(距水面 0.5m)	1. 水深不足 1m 时,在 1/2 水深处采样
5~10m	2点(距水面 0.5m,河底以上 0.5m)	2. 河流封冻时,在冰下 0.5m 处采样
>10m	3点(距水面 0.5m,1/2 水深,河底以上 0.5m)	3. 若有充分数据证明垂直线上水质均匀,可酌情减少采样点

为了解排污口所排废水对河水的污染情况，一般在排污口下游 100m 后采集水样，以免扩散不均匀，使水样不具代表性。

3. 地下水

采地下水，因经费问题不可能都自打井。可选择各地自来水公司水源井，或水文地质部门的地质探井。在采水样前，一定要找到该井的构造图，了解地质结构，有几个含水层，井的花管下在什么地方。如有多个水层，则采到的是混合水（不能代表井深的地下水情况）。最好的办法是找水文地质队只下一层花管的探井，能真正代表所测深度的地下水样。也可自制一套采样设备，由一个电动推水泵，连接聚四氟乙烯管下到井中所需深度，在不搅动井水的情况下，采出水样。

在采集水样时，应先排空滞留在抽水管中的水，再开始采集新鲜水样。

4. 废水排放

为了采到代表性样品，要调查该排放废水工厂的生产周期。根据调查情况，设计采样方案，一般采 2~3 个周期。最好利用自动采样器，输入采样时间、频次后可不用管理，到时去取水样即可。

（二）样品前处理

1. 半挥发性有机污染物

一般我们将沸点在 $170\sim 350^{\circ}\text{C}$ ， 25°C 时蒸气压为 $13.33\sim 1.33\times 10^{-5}\text{Pa}$ 的有机化合物称为半挥发性有机物。

（1）污水 分为工业废水和城市生活污水。在我国这两种水常常混在一起排入市政管线，因此可作为一类来考虑。此水特点为①各种污染物含量差别大；②污染物种类繁多；③水中胶体和表面活性物质多。常用的样品前处理方法为液-液萃取，分组浓缩法。流程见图 1-3^[21]；取 2L 水样，过滤，用 5% NaOH 调节 $\text{pH}>12$ ，移入分液漏斗，用 40mL 二氯甲烷（分析纯，使用前重蒸）萃取，收集 3 次萃取的有机相于锥形瓶中，加无水硫酸钠（ 400°C 下烘烤 3h）干燥脱水，再用 K-D 浓缩器浓缩至 1mL 待分析使用。水相用 3mol/L 硫酸调节至 $\text{pH}<2$ ，再用二氯甲烷萃取，浓缩作为酸性组分。

操作过程中，关键步骤为解决萃取时出现的乳化现象。破乳的方法很多，常用的为静置、冷冻、离心分离、氢氧化铁预沉淀等，应视具体水样而定。

作者曾用此法对北京市政污水处理厂——高碑店污水处理厂活性污泥法中间实验装置的处理效果进行分析测试^[22]，设备与采样点见图 1-4。

① 样品采集 采样点选在 A、B、C 位置，其中 A 为原始进口污水，B 点为沉淀后出水（一级处理），C 为活性污泥沉淀池出水（二级处理出水）。此采样点方案有利于比较处理效果。利用金属容器采水（避免有机物混入），装入 5L 磨口玻璃瓶内，运回实验室当天进行前处理。

② 水样处理 采用液-液萃取，程序如图 1-3 所示。过滤：中速定量滤纸（202#），布氏漏斗抽滤，取滤过液作分析对象。萃取见前述。浓缩：将萃取液移入 K-D 浓缩器，加 1~2 片沸石到浓缩烧瓶中并装上 Snyder 柱，放入水浴

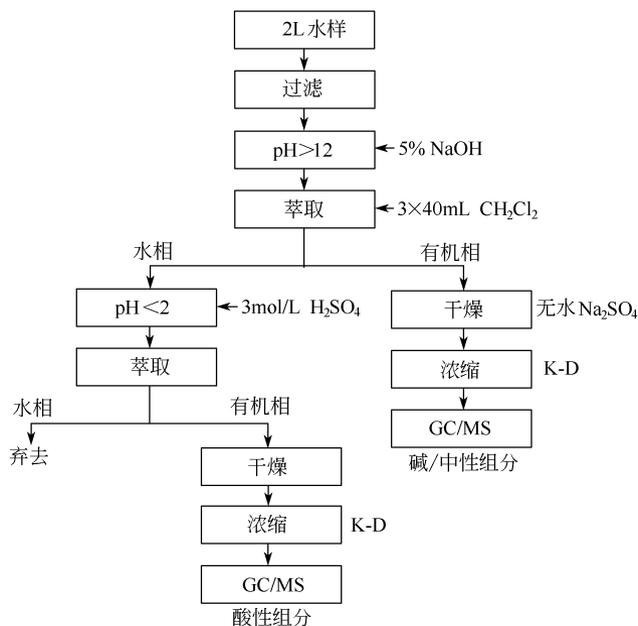


图 1-3 液-液萃取水样处理程序框图

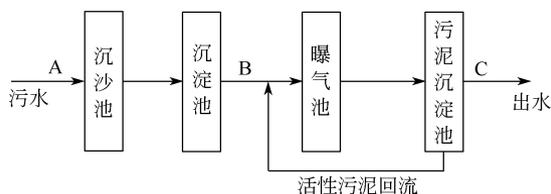


图 1-4 污水净化活性污泥法流程示意图

(60~65℃)使一部分浓缩管浸入水中,圆锥形底部正被水蒸气加热,调节装置的高低和水温,使浓缩过程于30~40min完成。正常工作时应能听到柱中球咔咔的响声。浓缩至1mL取出用于分析。

③ 样品分析

(a) 气相色谱仪: Varian 公司 3760 型气相色谱仪。SE-54 弹性石英柱 30m×0.25mm (内径)。操作条件: 载气 N₂, 柱前压 10psi^①; 分流比 100:1; 尾吹 30mL/min; 氢气 30mL/min; 空气 200mL/min; 柱温 50℃ (3min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270℃ (20min); 进样口温度 250℃; 检测器温度 300℃; 进样量 1μL; 0.4min 后分流。

(b) 色谱/质谱联用仪: 美国 Finnigan-MAT 公司 4510 GC/MS/DS。操作

^① 1psi=6.89476kPa。

条件：载气 He；柱前压 10psi；分流比 20 : 1；进样口温度 250℃；进样量 1 μ L；色谱柱 SE-54 30m \times 0.25mm（内径）；柱温 50℃（3min） $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270℃（30min）；电离方式 EI；电子能量 70eV；发射电流 0.25mA；倍增器电压 1250V；质量范围 45 ~ 650u；扫描周期 1s；离子源温度 120℃；分离器温度 270℃；传输管温度 270℃。

污染物的鉴定采用谱库检索，有标样的核对色谱保留时间，利用化学电离法确定其相对分子质量以及选择性离子监测等多种手段相比较得出。定量使用气相色谱法，用峰面积归一化进行比较实验，其结果列于表 1-18。本实验所用污水为北京市东南郊市政管道流入高碑店污水处理厂的实际污水，由此鉴定的化合物种类看，以化工、造纸、制药等工业废水为主。

表 1-18 活性污泥法有机物变化情况

序号	保留时间 /min	化 合 物	分子式	峰 面 积		
				处理前 (A)	一级出水 (B)	二级出水 (C)
1	5.36	甲苯	C ₇ H ₈	14345	6500	—
2	1.09	3-己烯-2-酮	C ₆ H ₁₀ O	15164	14806	—
3	7.08	4-甲基-4-羟基戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	6707	4502	—
4	7.50	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	6940	—	—
5	7.62	未知峰	—	3100	—	—
6	8.15	乙苯	C ₈ H ₁₀	5727	3344	—
7	8.50	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	—	10765	—
8	9.86	未知峰	—	10669	—	—
9	10.38	1-甲基乙苯	C ₉ H ₁₀	—	4025	17379
10	10.76	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	5652	4205	—
11	11.29	未知峰	—	—	—	1619
12	11.46	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	5695	4988	—
13	11.65	未知峰	—	3237	3132	—
14	11.93	1H-萘	C ₉ H ₈	4724	2834	—
15	12.42	2,2,6-三甲基辛烷	C ₁₁ H ₂₄	3955	1660	—
16	12.44	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	—	—	4731
17	12.56	3-甲基酚	C ₇ H ₈ O	49628	37489	—
18	12.78	α, α -二甲基苯甲醇	C ₉ H ₁₂ O	13078	15964	15087
19	12.94	1-(环己烯基)乙酮	C ₈ H ₁₂ O	144692	2000	—
20	13.56	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	47132	184185	—
21	13.78	3,5,5-三甲基环己烯酮	C ₉ H ₁₄ O	3236	2278	1540
22	14.29	未知峰	—	2223	—	—
23	14.70	1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚醇	C ₁₀ H ₁₈ O	5730	1000	—
24	14.80	5-甲基-2-(1-甲基乙基)环己醇	C ₁₀ H ₁₈ O	5571	1395	—
25	15.12	萘	C ₁₀ H ₈	12101	8770	—
26	15.80	2-苯氧基乙醇	C ₈ H ₁₀ O ₂	—	5804	—
27	16.32	未知峰	—	1583	1189	—
28	16.45	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	—	3430	—
29	16.99	六氢-2H-氮杂萘-2-酮	C ₆ H ₁₁ ON	295833	27268	—

续表

序号	保留时间 /min	化 合 物	分子式	峰 面 积		
				处理前 (A)	一级出水 (B)	二级出水 (C)
30	17.40	未知峰	—	34053	—	—
31	17.65	未知峰	—	1635	6582	—
32	18.32	苯丙酸	C ₉ H ₁₀ O ₂	—	34955	—
33	18.38	3,4-二甲氧基酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	63086	—	—
34	18.69	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3577	2414	—
35	19.12	3-甲基吡嗪	C ₉ H ₄ N	3870	1834	—
36	19.40	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	C ₉ H ₈ O ₃	203990	2489	—
37	19.66	未知峰	—	8575	1652	—
38	19.90	未知峰	—	2780	—	—
39	20.38	萜烯	C ₄₂ H ₈	1433	1340	—
40	20.95	4-羟基-3-甲氧基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₃	73331	3196	—
41	21.27	4-甲基-2,6-双(1,1-二甲基乙基)酚	C ₁₅ H ₂₄ O	11153	7499	13410
42	22.63	未知峰	—	4918	1689	1243
43	23.90	2,3,4,5-双-(甲基亚乙基)-D-吡喃半乳糖	C ₁₂ H ₂₀ O ₆	68379	72661	50314
44	23.35	1,2,3,4,5,6-三- <i>o</i> -(1-甲基亚乙基)-D-甘露糖醇	C ₄₉ H ₂₆ O ₆	4241	—	—
45	23.96	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O ₄	189976	—	—
46	24.26	2,3,4,5-双-(甲基亚乙基)-D-吡喃半乳糖醛酸	C ₁₂ H ₁₈ O ₇	25278	4147	7560
47	25.11	4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	169740	7018	—
48	25.40	未知峰	—	3903	2209	—
49	25.90	未知峰	—	13205	—	—
50	26.69	3-氯-2-氧-2-苯基苯甲酸乙酯	C ₁₅ H ₁₀ O ₃ Cl	19251	2641	—
51	27.71	2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	11157	3663	—
52	27.93	十六酸	C ₁₀ H ₃₂ O ₂	3978	3479	—
53	28.10	邻苯二甲酸二正丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	9805	1810	1500
54	28.65	9,10-蒎二酮	C ₁₄ H ₈ O ₂	7228	—	—
55	29.44	1 <i>H</i> -四氮杂茂-5-胺	CH ₃ N ₅	3694	—	—
56	29.68	未知峰	—	3766	—	—
57	31.11	4,4'-(1-甲基亚乙基)双酚	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	13651	14335	16126
58	32.51	3,7,10-三甲基-2,6,10-十二碳三烯醇	C ₁₆ H ₃₀ O	19111	—	—
59	32.61	未知峰	—	11606	—	—
60	35.53	未知峰	—	—	5307	—
61	35.44	1,2,3,4,4A,9,10,10A-八氢-1,4A-二甲基-7-(1-甲基乙基)菲羧酸	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	6765	—	—
62	36.67	邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	26983	3946	11556
合计				1710022	544803	120707
				54 峰	44 峰	12 峰
面积/%				100	31.7	7

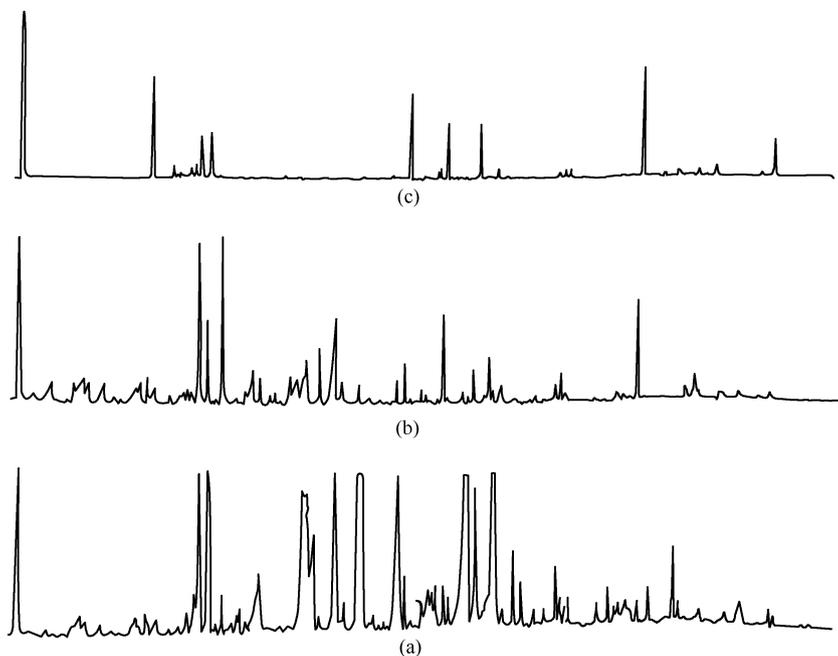


图 1-5 活性污泥法污水中酸性有机化合物色谱图

(a) (b) (c) 分别为图 1-4 中 A、B、C 三个采样点所采水样的色谱图

图 1-5, 图 1-6 分别给出活性污泥法处理污水中酸性和碱/中性有机化合物的色谱图。可以看出, 活性污泥法对污水中大部分有机物的处理效果很好。无论碱/中性或酸性化合物的峰数均显著减少, 由 54 个化合物减至 12 个化合物, 用峰面积归一化来粗略估算, 处理效率可达 92%。

但是, 还有些污染物不能被处理掉, 如 4-甲基-2,6-双(1,1-二甲基乙基)酚, 4,4'-(1-甲基亚乙基)双酚, α, α' -二甲基苯甲醇等由于其稳定性强而不被微生物降解, 还有一些有机物如 1-甲基乙苯、苯乙酮等降解产物在出水中被测到, 因此要控制工厂的排放。

(2) 清洁水 地下水、井水、未被重度污染的湖水、自来水等。由于水中污染物含量低 ($\mu\text{g/L} \sim \text{pg/L}$), 需要将有机物富集。因此一般采用吸附法。常用的吸附剂有 XAD 大网状树脂、Chromosorb、国产的 GDX 树脂以及活性炭等。图 1-7 为 XAD-2 大网状树脂富集法分析鉴定污灌区地下水中有有机污染物的前处理程序。操作中要注意除去吸附柱中产生的气泡, 控制水的流速。在树脂上端放一团硅烷化玻璃毛或玻璃纤维滤膜, 以阻挡悬浮物质, 利于柱的再生。

使用的 XAD-2 树脂要经过纯化处理, 过程如下: 将所购 XAD-2 树脂用溶剂漂洗, 去掉粉尘, 在索氏提取器中用乙腈回流 24h, 乙醚回流 12h, 甲醇回流 24h。处理好的树脂用甲醇保护装入玻璃磨口瓶中待用。装柱时用湿法, 并将甲醇浸过柱头, 过水样前放掉。

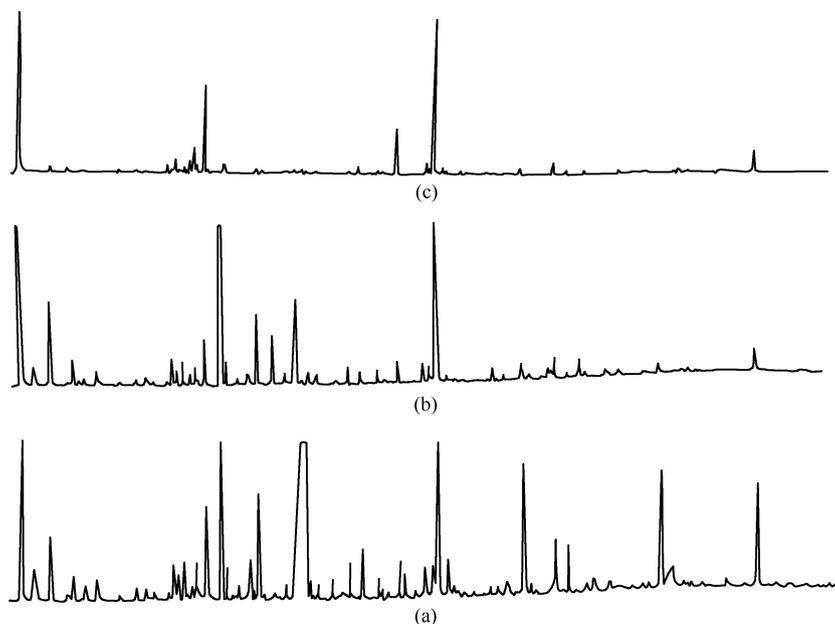


图 1-6 活性污泥法污水中碱/中性有机物色谱图

(a) (b) (c) 分别为图 1-4 中 A、B、C 三个采样点所采水样的色谱图

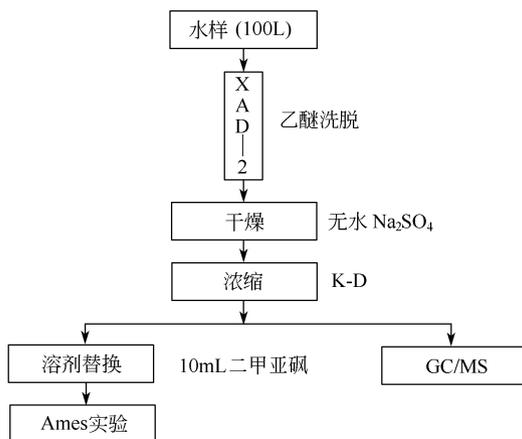


图 1-7 树脂吸附富集程序方框图

近几年，商品固相吸附柱已被分析人员大量采用。最常用的为 C_{18} 小柱，使用前先经过活化，再吸附样品水中待分析物，溶剂洗脱，浓缩后进行 GC/MS 分析。采用商品小柱的优点是避免了吸附剂净化、装柱的不一致性，提高分析的重复性和准确度。还有和小柱相配套的固相萃取装置（如 Supelco 公司 Visiprep DL SPE），可简便快速完成萃取、浓缩过程，同时防止样品交叉污染，提高实验

室工作效率。

表 1-19 给出了常用的一些固相萃取小柱的型号和应用领域，以供参考。

表 1-19 固相萃取小柱的型号和应用领域

产品名称	填料特性	规格	应用领域
ENV-18 SPE 柱	硅胶上接十八烷基, 键端处理过, 同时也有片状型号	100mg 1mL PK108 500mg 3mL PK54 500mg 6mL PK30 1g 6mL PK30 5g 20mL PK20	反相萃取; 适用于非极性到中等极性化合物, 如药物、染料、杀真菌剂、除草剂、农药、苯酚、邻苯二甲酸酯、咖啡因、碳水化合物等
LC-18 SPE 柱	硅胶上接十八烷基, 键端处理过	100mg 1mL PK108 500mg 3mL PK54 500mg 6mL PK30 1g 6mL PK30 5g 20mL PK20	相覆盖率和碳含量低于 ENV-18, 耐酸、碱性和对非极性化合物容量均低于 ENV-18。反相萃取, 适用范围同 ENV-18 SPE 柱
LC-NH ₂ SPE 柱	硅胶上接丙胺基	100mg 1mL PK108 500mg 3mL PK54	正相萃取, 适合于极性化合物
LC-WCX SPE 柱	硅胶上接碳酸钠盐	100mg 1mL PK108 500mg 3mL PK54	弱阳离子交换萃取, 适合于阳离子、胺、抗生素、药物有机碱、除草剂、表面活性剂
LC-Florisil SPE 柱	硅酸镁 100/120 目, 聚乙烯涂层	1g 6mL PK30 2g 12mL PK20 5g 20mL PK20 10g 60mL PK16	极性化合物吸附萃取如乙醇、醛、胺、药物、染料、除草剂、农药、PCB 酮、含氮化合物、有机酸、苯酚、类固醇

王玲玲^[23]等人用所购 Supelco 公司的 C₁₈ 小柱对水中农药残留及淮河流域部分饮用水源进行提取, 具体操作如下:

样品前处理采用美国 Supelco 公司生产的 SPE 固相萃取装置, 萃取小柱为 6mL/0.5g ENV-C₁₈ 柱。

① 小柱的净化和活化。分别用无干扰物的二氯甲烷和甲醇 6mL 分 3 次慢速淋洗小柱, 在小柱未干时上样, 可根据水质情况用 2~3 根小柱并联过样, 以防击穿。

② 水样富集。将水样先经两层定量滤纸过滤除去悬浮颗粒, 再经 0.45μm 滤膜过滤。以约 6mL/min 的速度通过 C₁₈ 小柱, 1L 水样约 2.5h 过完。在 1L 水样中加入 5mL 甲醇和 10g NaCl 能增加提取效率。水样用量可根据污染物浓度而定。

③ 小柱干燥、脱水。用二次纯水冲洗小柱, 用 SPE 干燥装置或直接通氮气干燥小柱, 约需 30min。

④ 样品脱附, 浓缩。用 10mL CH₂Cl₂ 分 3 次以低于 6mL/min 的速度淋洗小柱, 洗脱液收集于 K-D 浓缩器中, 水浴加热并加氮气顶吹使样品浓缩至 1mL 以下, 分析前定容至 1mL。

⑤ 分析鉴定

(a) HP 6890/5973 色谱-质谱联用仪

HP-5 MS 毛细管柱 25m×0.25mm×0.25 μ m

(b) 操作条件: 柱温 45 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{12^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{7^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 240 $^{\circ}$ C (5min) $\xrightarrow{12^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C (5min); 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 进样量 1 μ L (不分流); EI 源 70eV; DFTPP 调谐; 倍增器电压 1.7kV; 扫描范围 45~450u。

用 NIST 98 库检索, 结合标样的保留时间来定性, 检出物的谱库符合度 $\geq 80\%$ 的定为确定检出物。定量时, 有标样的用内标法定量, 无标样的, 使用内标物半定量。

表 1-20 示出所监测淮河流域部分饮用水源水中半挥发性有机物情况。

表 1-20 淮河流域部分饮用水源水中半挥发性有机物检出情况

点位 种类	周口 1 [#]	驻马店 2 [#]	信阳 3 [#]	许昌 4 [#]	平顶山 5 [#]
烷烃烃类	14	16	15	8	13
醛酮类	21	16	16	13	22
醇类	11	8	2	6	5
酸、酯、酞类	18	20	23	16	19
邻苯二甲酸酯	5	4	4	4	5
氯苯类	3	2	1	1	1
卤代烃	2	0	0	1	0
呋喃、醚类	4	8	7	4	10
多环芳烃	40	37	39	25	38
酚类	9	9	10	5	10
烷基苯类	19	6	13	5	4
苯胺	1	0	0	1	0
硝基苯	0	0	1	1	0
酰胺类	0	0	4	1	3
农药类	0	0	0	1	1
其他	13	16	15	13	15
共计	160	142	150	105	146
EPA 优先物	40	22	25	22	19
中国优先物	17	13	12	11	9

2. 挥发性有机污染物 (VOCs) 的分析

沸点 200 $^{\circ}$ C 以下, 分子量范围 16~250u, 蒸气压大于 13.33Pa (20 $^{\circ}$ C) 的有机化合物属于此范围。

(1) 液上空间法 (顶空法) 利用物质在气-液两相间的平衡, 在水样顶上空间总有相平衡的一定分压这一原理。在恒温下, 顶空中该物质浓度与水中浓度呈线性关系而发展的一种方法。图 1-8 简单显示了这一过程。目前各分析仪器公司, 如 Agilent、PE、岛津等公司都有商品化仪器, 也可实验室自己搭建简易装

置,如图 1-9 所示。自建设备要注意的是实验室污染对分析结果的影响,因一般前处理间(化学实验室)有大量的有机试剂,因此房间空气中有机物浓度远大于要分析水样中所含成分,而手工操作极易引进污染干扰,使得分析结果不可靠。

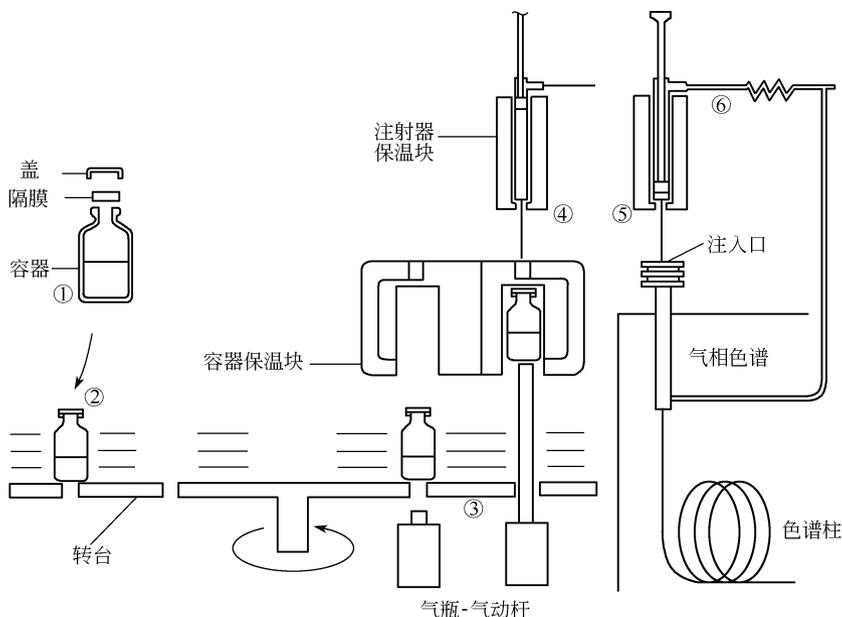


图 1-8 顶空法示意图

- ① 将待分析水样装入样品瓶内;
- ② 样品瓶置于样品台上;
- ③ 进入恒温箱内恒温样品;
- ④ 取一定体积顶上空间气体;
- ⑤ 插入气相色谱进样口;
- ⑥ 连入色谱载气进行 GC 或 GC/MS 分析

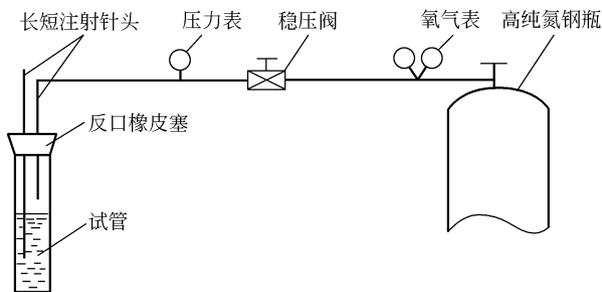


图 1-9 充氮排水取得液上空间示意图

(2) 吹扫-捕集法 (Purge & Trap) 用纯净气流将水样中挥发性有机物吹脱出来,经吸附阱吸附后,再加热脱附送进 GC/MS 进行分析。此方法的优点为被测水样中所有污染物全部集中送进仪器分析,而不像顶空法只取其气相中一部分进仪器,灵敏度可以有数量级的提高。图 1-10 示出 Tekmar 公司一款 LSC 2000 型吹扫-捕集设备示意图。将水样注入吹脱管中(一般为 5mL),通吹脱气(高纯

氮或氦) 鼓泡将水样中挥发性有机化合物吹扫出来, 经六通阀进入捕集器(吸附阱), 内装的吸附剂(多为 Tenax 树脂等热脱附吸附剂) 将污染化合物吸附。经 5~15min 吹脱, 待水样中污染物全部浓缩在吸附阱中后, 转动六通阀, 将吸附阱接入色谱载气线路, 同时对阱加热(快速升温), 将待测物注入气相色谱柱进行分离, 再由质谱进行定性鉴定和定量分析。Purge-Trap/GC/MS 法分析挥发性有机污染物已成为美国 EPA 标准方法, 用于常规监测中。我国环境监测部门近些年来也已开始装备此类仪器。作为全国第一个装备此仪器的作者所在实验室, 已经开展水中挥发性有机污染物监测二十多年, 积累了丰富的实践经验。此方法的应用将在定量章节加以详细介绍。

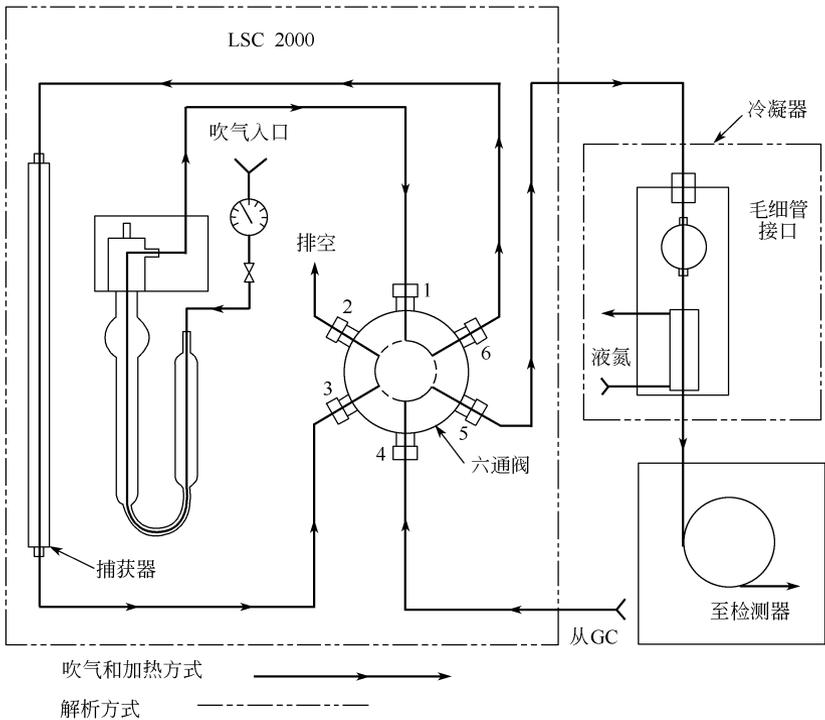
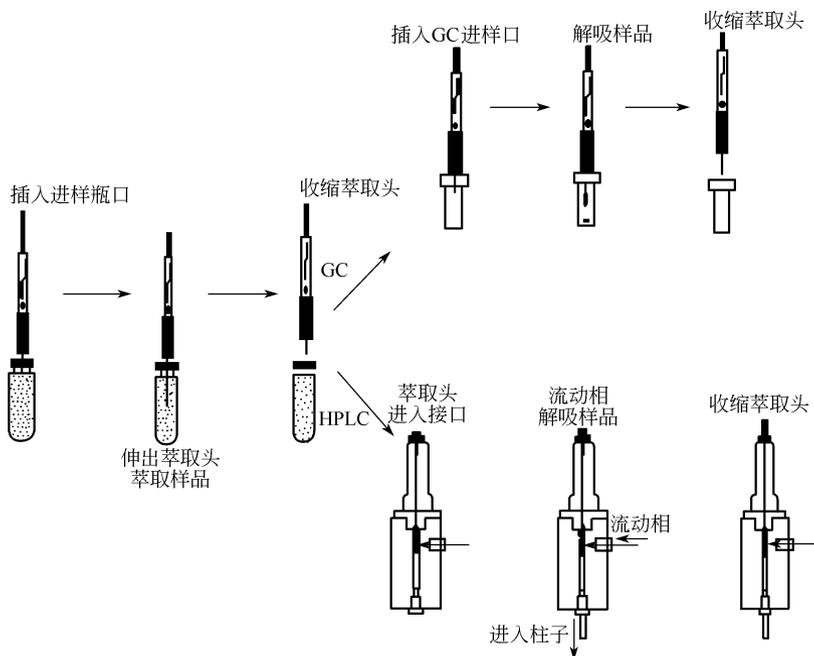
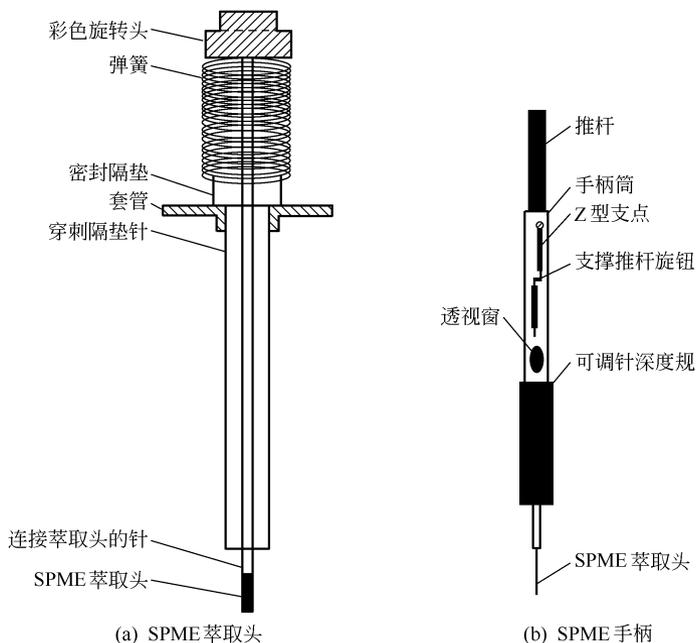


图 1-10 吹扫-捕集法流程图

3. 固相微萃取 (SPME) 在样品前处理中的应用

传统对复杂样品的前处理, 常采用蒸馏、索氏提取、柱色谱、吹扫-捕集、液-液萃取、固相萃取 (SPE) 以及超临界萃取 (SFE) 等方法。这些方法不同程度存在一些不足: 或是手续繁琐, 耗费时间; 或因使用有毒溶剂危害健康、污染环境; 或成本昂贵。1989 年加拿大滑铁卢安大略大学 C. Arthur^[24] 等人发明了固相微萃取技术 (SPME), 其特点是用涂附不同化合物的微型萃取纤维吸附水溶液(或土壤、空气)中微量有机化合物, 再结合 GC、LC、GC/MS 等进样技术将被吸附物质解脱进行分析鉴定。



(c) SPME 操作过程

图 1-11 固相微萃取 (SPME) 示意图

该技术问世后,因为无需有机试剂、简单方便、快速、灵敏度高,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,并可直接用于 GC、LC、GC/MS 等仪器的分析,短短数年即获得快速发展,现商品化仪器已在国内出售(美国 Supelco 公司生产),具体结构如图 1-11 所示。

利用固相微萃取装置可以分析水、固废中的挥发性(VOCs)和半挥发性(s-VOCs)有机污染物。在使用该装置过程中,先要做条件优化实验。根据被测物性质选择 SPME 的纤维头、萃取时间、脱附温度等最佳条件。

表 1-21 示出萃取头的型号和用途。

表 1-21 萃取头的型号及用途

萃取头类别	规格	用途
PDMS	10 μm ,非键合,红色平头 30 μm ,非键合,黄色平头 7 μm ,键合,绿色平头	小分子挥发性非极性物质 半挥发性非极性物质 半挥发性非极性物质
PDMS/DVB	65 μm ,部分交联,蓝色平头 65 μm ,高度交联,褐色凹头 65 μm ,高度交联,粉色平头	极性挥发性物质,醇,胺类 极性半挥发性物质,胺类 极性半挥发性物质,胺类
PA	85 μm ,部分交联,白色平头	极性半挥发性物质,酚类
CAR/PDMS	75 μm ,部分交联,黑色平头 85 μm ,部分交联,浅蓝色平头	痕量 VOC 痕量 VOC
CW/DVB	65 μm ,部分交联,橙色平头 70 μm ,部分交联,黄绿色平头	极性物质,尤其是醇类 极性物质,尤其是醇类
CW/TPR	50 μm ,部分交联,紫色凹头	表面活性剂,HPLC
DVB/CAR/PDMS	50/30 μm 高度交联,灰色平头	C ₃ ~C ₂₀ 大范围分析
套装型	100 μm PDMS,7 μm PDMS、 85 μm PA 各一个	多种用途

注:PDMS——聚二甲基硅氧烷;DVB——二乙烯苯;PA——聚丙烯;CW——聚乙二醇(20000);TPR——模板树脂;CAR——碳分子筛。

此项技术的不足之处是待测污染物通过扩散被吸附到吸附头上,虽有浓缩作用,但对于水中含量极低的化合物可能达不到所需浓缩倍数。

刘劲松^[25]等人用此法对水中拟除虫菊酯类农药进行了实验,具体操作如下:

(a) 仪器:HP 6890/5973 GC/MS 联用仪;HP-5 MS 毛细管柱 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

(b) 操作条件:柱温 150 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 $^{\circ}\text{C}$ (6min);进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$;接口温度 270 $^{\circ}\text{C}$;载气 He;流速 0.9mL/min;EI 源 70eV;SIM 模式;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

固相微萃取(SPME)手柄及 7 μm PDMS 非键合相萃取头;萃取时间 30min;解析时间 15min;不分流进样;加入饱和氯化钠能有效提高方法分析灵敏度。

表 1-22 列出测定性能参数,可见此法对于分析水中拟除虫菊酯农药有较好

效果。

表 1-22 6 种菊酯类化合物 SPME 法的测定性能参数

化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r^2	相对标准偏差/% ($n=5$)	检测限/($\mu\text{g/L}$)
甲氟菊酯	0.2~24.0	0.9999	11	0.006
二氟氯氟菊酯	0.3~36.0	0.9981	11	0.3
氯菊酯	0.7~84.0	0.9974	16	0.2
氯氟菊酯	1.7~204.0	0.9996	16	1.0
氰戊菊酯	0.4~48.0	0.9945	19	0.4
溴氟菊酯	1.7~204.0	0.9997	25	0.7

二、空气中有有机污染物分析

1. 纯气相有机污染物

(1) 直接进样法 对于浓度较大的气样，可直接用 GC/MS 分析。气样采集可用针筒（100mL 大针筒）或气袋（金属箔袋）到现场采取，回到实验室用气密性微量注射器抽取一定体积（10~100 μL ）注入 GC 进样口。如果 GC 上配有定量管进样系统更好，可提高分析精度。应注意：采样器具在采样前要清洗干净，一般用高纯氮气将容器清洗 3 次。现场采样时，也应采完再放掉，重复 2~3 次后再取样带回实验室分析。

(2) 吸附剂富集法采样 对于污染物浓度低的气样，让气体通过吸附剂，将有机污染物浓缩在吸附剂上，经溶剂淋洗或热脱附后进 GC/MS 分析鉴定。吸附剂种类很多，常用的有活性炭、Tenax TA、Carbosives III、Carbotrap、TDX、碳分子筛等。采样时，将装有吸附剂的采样管连接于大气采样器（泵）上，以 0.5~1L/min 速率采样，速度太快污染物可能会穿透。

所采气样体积应在采样前根据仪器灵敏度、环境法规所规定限值等因素估算出。例如：我国法规大气中苯的浓度不得超过 0.8mg/m³。假设实验室仪器检测限为 20pg，采用活性炭吸附管采样，速率为 0.5L/min，用甲醇洗脱（1mL），进样 1 μL 。根据要求进入仪器必须大于 20pg 苯才有响应，则吸附管中需要有 20 μg 的吸附量。而标准为 0.8mg/m³（0.8 $\mu\text{g/L}$ ），作为定量分析数据，检出限必须低于标准的 1/5 到 1/10，即 0.16~0.08 $\mu\text{g/L}$ ，如以 0.16 $\mu\text{g/L}$ 为准，要达到 20 μg ，则需采 125L 气样，以 0.5L/min 采集需要 250min，即 4 个多小时。如采用 Tenax TA 吸附管，热脱附进样，则吸附管中的污染物苯全部进入仪器。1~2L 气样即满足要求，采样时间在 5min 以下即可。技术的关键在于：根据要分析的污染物种类选择适合的吸附剂；预算出合理的采样量；防止吸附管穿透。

(3) 冷冻-热脱附浓缩法采样（Canistor） 这种方法是为了适用沸点低的污染物和克服吸附剂的选择性，发展的一种对所有气相污染物有效的前处理方法。

首先，采样是用一个内部经过特殊处理的金属容器（多为球形，常用的为 6L），抽成真空到现场采样。带回实验室接到进样装置（如 Tekmar 6000，EN-

TECH 7100 等) 冷冻, 热解析, 再冷冻浓缩后进入 GC/MS 系统。它的优点为采集气样中的所有污染物均可分析, 克服了吸附剂的选择性, 由于进行了预浓缩, 可分析痕量污染物并且谱图峰形好。同时, 该前处理均为仪器自动操作, 减少了手工操作引起的人为误差和实验室环境的干扰, 故数据的精度和可靠性高, 重现性好。不足的是这套前处理设备价格昂贵 (3 万~4 万美元), 还需配套的液氮输送系统。美国 EPA 标准方法 TO-14/15 即采用此法预浓缩样品。

图 1-12 示出 Tekmar 6000 型冷冻-热脱附示意图, 它省略了前面的罐采样及质量流量计控制系统, 而改用吸附管代替, 可降低设备成本以及采样罐清洗等繁杂操作。此方法后来发展为 EPA TO-17 标准方法。

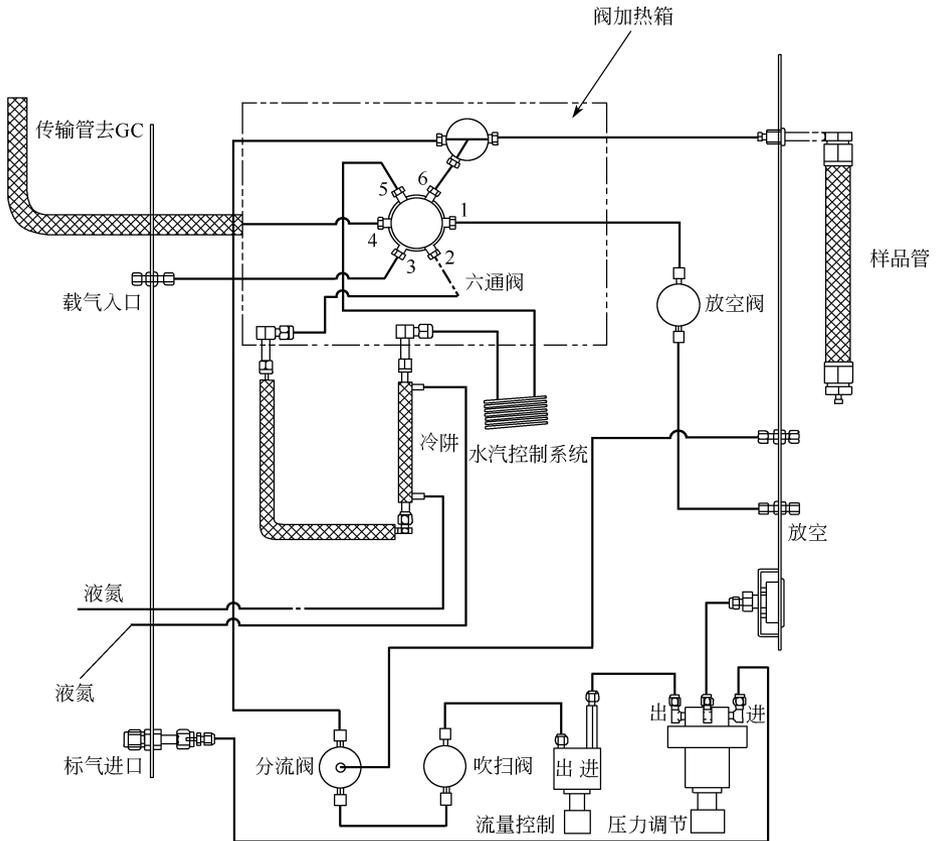


图 1-12 冷冻-热脱附装置示意图

作者曾用此设备对北京市车公庄大气自动监测站附近路口的环境大气中有机污染物进行分析测试^[26]。其实验条件如下。

实验仪器: HP-5973 型 GC/MS; Tekmar 6000 AERO Trap Desorber; CH-45 型大气采样器; Tenax TA 吸附管。

操作条件：①采样 将活化好的 Tenax TA 吸附管装在大气采样器上，调节流量至 0.5L/min，采集 30min (15L 气样) 环境大气，取下 Tenax TA 吸附管密封，带回实验室分析。

② Tekmar 6000 AERO Trap Desorber 的相关参数 样品管解脱温度 230℃，时间 10min；一级 Trap 冷冻吸附温度 -165℃；一级 Trap 解脱温度 230℃，时间 4min；二级 Trap 冷冻吸附温度 -150℃；二级 Trap 解脱温度 230℃，时间 1min；传输管线温度 200℃。

③ GC/MS 参数 载气 He；柱前压 10psi；色谱柱 HP-WAX，60m × 0.32mm × 0.25μm；柱温程序 40℃ (3min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃ (30min)；接口温度 220℃；离子源温度 230℃；四极杆温度 150℃；扫描范围 35~400u；扫描次数 2.5 次/s；EI 源 70eV；标准调谐方式 (Standard Tune)。

经二级冷冻-热脱附和 GC/MS 分析鉴定，由总离子流色谱图 (图 1-13) 可以看出，城市空气中有机污染物污染比较严重。经谱库检索鉴定出 38 种有机污染物，其中有 24 种具有不同程度毒性 (美国职业安全与卫生研究所“化学物质毒性效应登记”)，占 65.8%，表明这些有毒有机物将对人体健康产生不利影响。

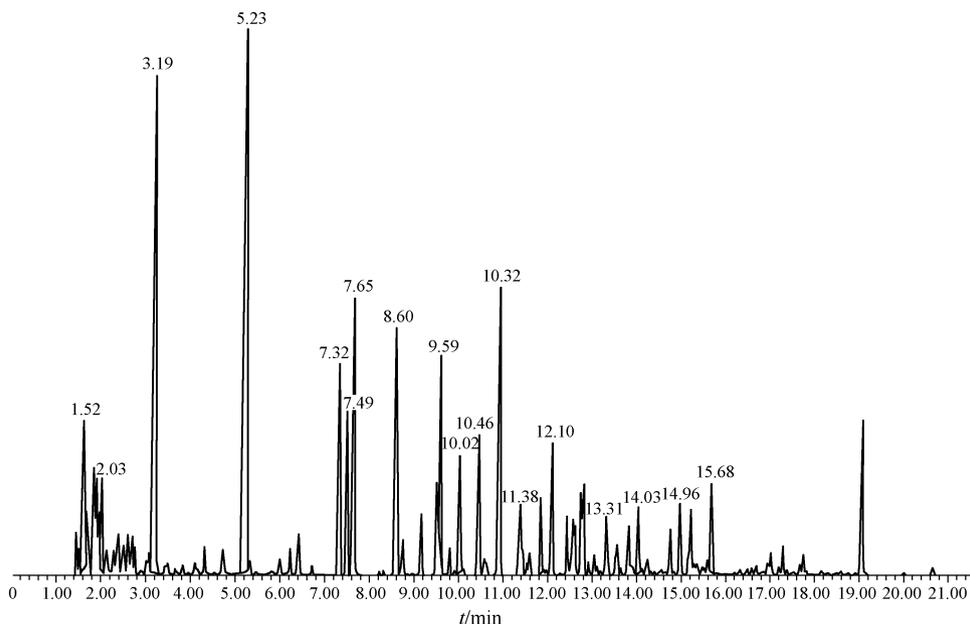


图 1-13 空气中有机污染物总离子流色谱图

由于鉴定出的有机污染物绝大部分为芳香烃。联想到汽车改烧无铅汽油后，司机和尾气监测人员反映，汽车排放的尾气比烧含铅汽油呛人，以及炼油行业为提高无铅汽油的辛烷值，开发的催化重整工艺增加了汽油的芳烃含量，这可能是

构成大气中芳烃污染加剧的原因。

为证实上述设想，选一台化油器汽车（桑塔纳普通型）做尾气排放测试。具体步骤如下：

汽车在怠速情况下，烧无铅汽油（92#），用活性炭吸附管在汽车排气管采样（0.5L/min），采集 2h（60L），用甲醇洗脱（0.5mL），1 μ L 进样分析鉴定。总离子流色谱图（图 1-14）和谱库鉴定结果显示，所定性出的 43 种污染物大部分为芳香族化合物。其中 25 种与空气中污染物相同，占到 66%。考虑到汽车排放的污染物在空气中分解或氧化等因素，大气中芳烃类污染物来自汽车尾气排放的比重比以上结果还要大的多。

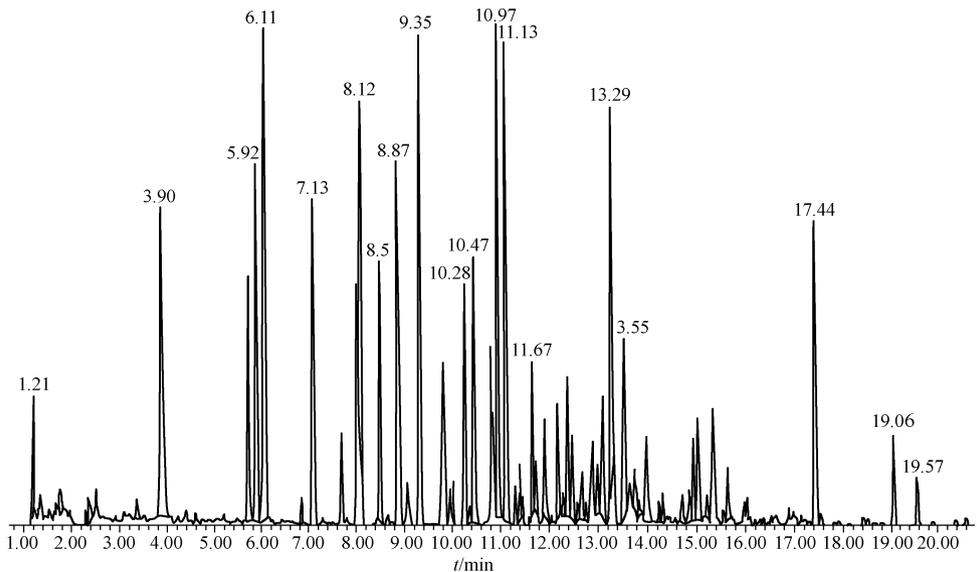


图 1-14 汽车尾气中有机污染物总离子流色谱图

2. 颗粒物的有机污染监测

颗粒物是大气中主要污染物之一，一般作为一项空气污染指标。但颗粒物的组成很复杂，其中有许多有毒有机污染物，需要用 GC/MS 进行分析鉴定。

(1) 采样。大气中颗粒物采样使用大流量采样器，常用的为 KB-120，用 120L/min 的流速使空气通过采样头（内装玻璃纤维滤膜），根据需要，采集一定体积气体，将膜称重（采样前后），计算出所采颗粒物质量。技术要点：流量要标定好，玻璃纤维滤膜采样前经高温烘烤（去除其有机物），凉后经恒温称重，采了样的滤膜放在天平间恒温后再称重，计算颗粒物质量。锅炉、工业烟尘排放，一般在烟囱（排气筒）处采样。采样方法和设备应按照国家法定标准方法进行。

(2) 样品前处理。所采颗粒物称重后，可采用超声提取，也可用索氏提取器

提取，提取液浓缩后取 $1\sim 2\mu\text{L}$ 进 GC/MS 分析。对于要分析的目标化合物，先要做提取条件实验，确定试剂与样品比例、提取时间、提取温度等，选好最佳条件后再分析样品。

3. 大气全量采样器

为了一次可采集到大气中所有污染物，发明了一种大气全量采样器（图 1-15），它可同时采集大气中颗粒物，气相中挥发性有机物及多环芳烃类化合物。

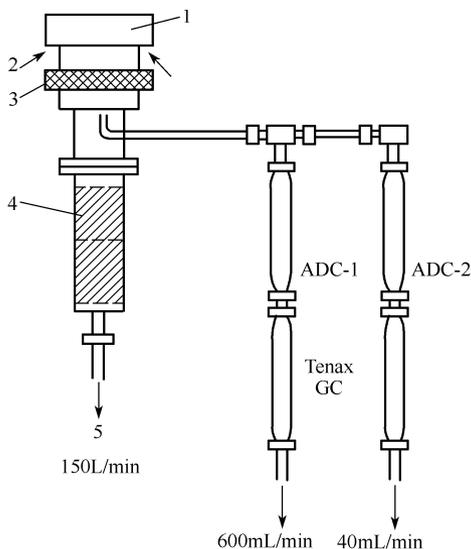


图 1-15 空气中有有机污染物采样装置

1—雨帽；2—空气；3—玻璃纤维滤膜；4—聚氨基甲酸
乙酯泡沫塑料；5—至流量计和泵

三、固体样品分析

1. 土壤、底泥等介质中污染物的监测

(1) 样品采集原则。按平面和纵面来分。平面按照网格的结点来采样，可视情况设计网格密度。纵向采用剖面方法，挖一沟或方形坑，按不同深度采集土壤。采样器具和样品瓶均不得用塑料等有机物制造。

(2) 样品前处理。采集的样品首先取一部分测含水量（ $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 下干燥约 2h）和强热减量（加热至 $600^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ 约 2h）。剩余样品经风干（不可加热）后用溶剂提取，提取液经浓缩后用 GC/MS 分析鉴定。样品前处理难点为干燥，尤其是底泥含水量很高（90%以上），在夏天湿度较大时几乎不能风干，常出现发霉、生长微生物（绿苔）等现象。可将 3 张重叠起来的滤纸和纱布放在泥下面吸去水分，再风干处理。为了使污泥尽快风干而又不致改变原有性质，有人曾采用先离心分离后经冷冻处理脱水，这样可以破坏污泥样品的胶体性质，改善污泥脱水性能，风干可于 7 天完成。图 1-16 和图 1-17 给出土壤、底泥样品前处理实例。

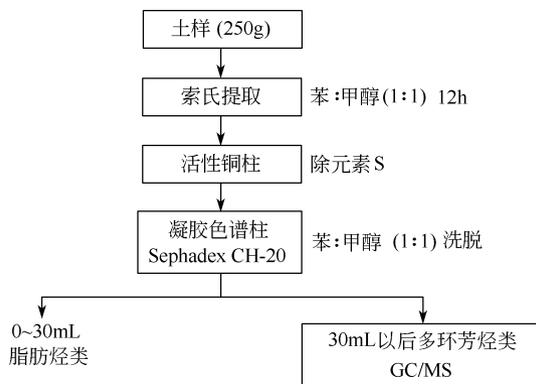


图 1-16 土壤样品中多环芳烃分析流程图

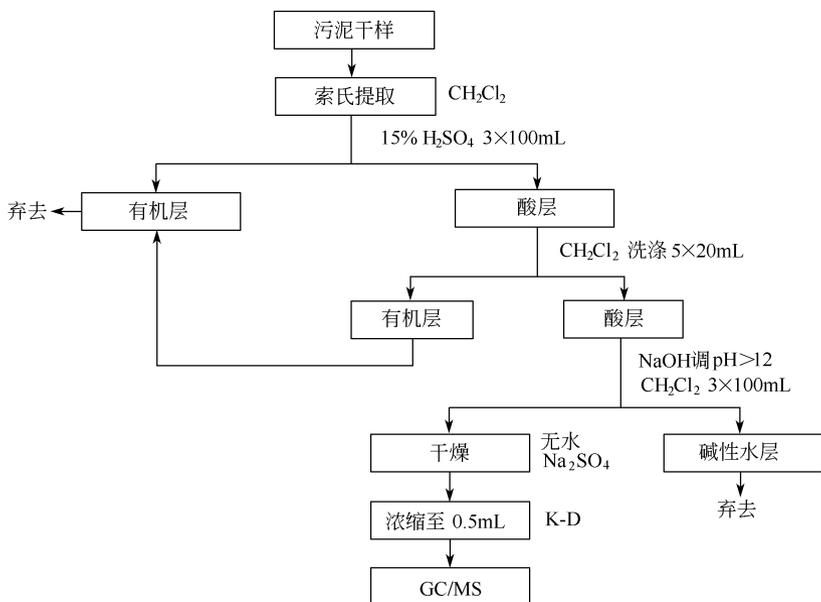


图 1-17 污泥中碱性氮杂环化合物预处理方框图

2. 有害废物的 GC/MS 分析鉴定^[27]

(1) 有害废物的确定。固体废物中含有各种污染物，凡对人体健康或者环境造成危害或产生潜在危害的废物称为有害废物。各国对其有害废物均有规定，尤其对具有毒性作用的有害废物管理更加严格。如何确定该固体废物是否属于有毒废物，美国 EPA 有一个浸出毒性试验方法，即模拟雨水对固体废物浸蚀所产生的淋溶物浓度大小来确定其属性。当浸出液中含有如表 1-23 所示任一污染物，且其浓度等于或大于表中所给的浓度限制水平时，则认为该固体废物具有毒性特征。

表 1-23 固体废物中有毒污染物限制水平

HWNO ^①	污 染 物	CAS 号	限值/(mg/L)
D018	丙烯腈	107-13-1	5.0
D004	砷	7440-38-2	5.0
D005	钡	7440-39-3	100.0
D019	苯	71-43-2	0.07
D020	双(2-氯乙基)醚	111-44-4	0.05
D006	镉	7440-43-9	1.0
D021	二硫化碳	75-15-0	14.4
D022	四氯化碳	56-23-5	0.07
D023	氯丹	57-74-9	0.03
D024	氯代苯	108-80-7	1.4
D025	氯仿	67-66-3	0.07
D007	铬	1333-82-0	5.0
D026	邻甲酚	95-40-7	10.0
D027	间甲酚	106-38-4	10.0
D028	对甲酚	106-44-5	10.0
D016	2,4-滴	94-75-7	1.4
D029	1,2-二氯苯	95-50-1	4.3
D030	1,4-二氯苯	106-46-7	10.8
D031	1,2-二氯乙烷	107-06-2	0.4
D032	1,1-二氯乙烯	75-35-4	0.1
D033	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	0.13
D012	异狄氏剂	72-20-8	0.003
D034	七氯	76-44-8	0.001
D035	六氯苯	118-74-1	0.13
D036	六氯丁二烯	87-68-3	0.72
D037	六氯乙烷	67-72-1	4.3
D038	异丁醇	78-83-1	36.0
D008	铅	7439-92-1	5.0
D014	甲氧滴滴涕	72-43-5	1.4
D039	二氯甲烷	75-09-2	8.6
D040	甲基乙基酮	78-93-3	7.2
D041	硝基苯	98-95-3	0.13
D042	五氯苯酚	87-86-5	3.6
D043	苯酚	106-95-2	14.4
D044	吡啶	110-86-1	5.0
D010	硒	7782-49-2	1.0
D011	银	7440-22-4	5.0
D045	1,1,1,2-四氯乙烷	630-20-6	10.0
D046	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	1.3
D047	四氯乙烯	127-18-4	0.1

续表

HWNO ^①	污 染 物	CAS 号	限值/(mg/L)
D048	2,3,4,6-四氯酚	58-90-2	1.5
D049	甲苯	108-86-3	14.4
D015	毒杀芬	8001-35-2	0.07
D050	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	30.0
D051	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	1.2
D052	三氯乙烯	79-01-6	0.007
D053	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4	5.8
D054	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	0.3
D017	2,4,5-涕丙酸	93-76-5	0.14
D055	氯乙烯	75-01-4	0.05

① HWNO——有害废物编号。

(2) 废物的浸出毒性实验 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 简称为 TCLP)

TCLP 具体操作过程见图 1-18。

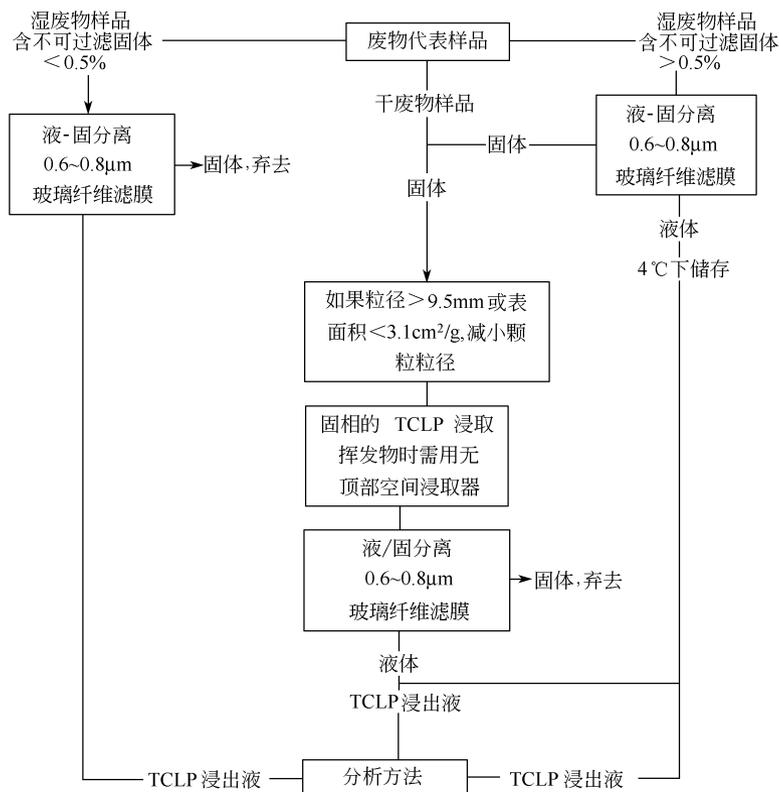


图 1-18 TCLP 流程图

① 浸出液配制：在 500mL 纯水中加入 5.7mL 冰醋酸及 64.3mL 1.0mol/L 的 NaOH，然后稀释到 1L。按本法配制的为 I 号浸出液，其 pH 值为 4.93 ± 0.05 。II 号浸出液——将 5.7mL 冰醋酸用纯水稀释到 1L 即可，其 pH 值为 2.88 ± 0.05 。这些浸出液应每天配制以保持新鲜，在使用前先检查 pH 值是否符合要求，并经常对杂质进行监测。

② 适用浸出液选择。从废物中称取 5.0g 试样，移到 500mL 的烧杯或三角烧瓶内，加入 96.5mL 去离子蒸馏水，用表面皿盖上，然后用磁力搅拌器强烈搅拌 5min。测量 pH，如果 $\text{pH} < 5.0$ ，则用 I 号浸出液，如果 $\text{pH} > 5.0$ ，则加入 3.5mL 的 1.0mol/L HCl，混合 30s 后盖上表面皿加热至 50°C 并维持 10min。溶液冷却至室温，测量 pH 值，若 $\text{pH} < 5.0$ ，则使用 I 号浸出液，若 $\text{pH} > 5.0$ ，则使用 II 号浸出液。

③ 浸取操作。称取不少于 100g 样品，缓慢地将 20 倍于固体质量的相应型号浸出液加入已盛有固相的浸取瓶内，将浸取瓶盖紧，并保证在 $(30 \pm 2)\text{r/min}$ 下使浸取装置旋转 18h，在整个浸取期间，确保温度维持在 $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ 之间。浸取 18h 后，用玻璃纤维滤膜过滤，所得滤液即为 TCLP 浸出液。TCLP 浸出液应在 4°C 下保存，尽快分析，以确定该废物是否为有毒废物。注意，TCLP 浸出液应在下述时间内进行分析：挥发性物质——14 天；半挥发性物质——40 天；Hg——28 天；其他金属——180 天。应指出，就有害废物中有毒物质的监测分析而言，TCLP 浸出液仅相当于采集的水样，其后的前处理与分析测试步骤与水样相同。

(3) GC/MS 在有害废物处置中的应用 有害废物处置是环境保护的一项重要内容。目前，我国对有害废物的处置主要为堆放和填埋。这些废物在储存、填埋过程中，对周边的地下水、土壤、大气等可能产生污染，进而影响人体健康和生态环境。GC/MS 作为强有力的分析手段，可以用于分析监测周边的土壤、地下水（如填埋场渗滤液，地下水探井等）是否受到被埋有害废物所含有毒化学物质污染。具体做法为：采集样品包括填埋场渗出液（一般有专门管线导出）；填埋场导气管排出的气样；为填埋场而设置的地下水探井水样，此类探井是根据填埋场地下岩层结构而设计，分布在填埋场四周。如果填埋场无此设备，要根据地质情况自打探井采集地下水样。同时要收集填埋场周边土样。以这些样品分析来评价填埋场工作状况和对外界环境产生的影响。

(4) 利用 GC/MS 评价焚烧炉效率^[28] 为了使有害废物减量化、无害化，焚烧是一种较理想的固体废物处置方法。它能将固体（液体）有害废物经过燃烧分解或氧化成无毒物质，从根本上解决废物对环境的污染。近些年，我国已开展有害废物的焚烧处理，引进一些国外的焚烧炉，国内一些厂家也在研制不同类型的炉子。由于炉型不同，技术指标各异，是否能达到对有机废物的破除效率，尚无一种可行的评定办法。北京环境监测中心质谱实验室利用 GC/MS 对其待烧物、烟气、炉渣等进行分析测试，建立起一套行之有效的评定焚烧效率的程序^[29]。经

对几种不同型号焚烧炉测试，证明该方法具有适用性广、测试快速、定性定量可靠的优点。下面就某污水净化厂引进的日本产的 MEK-513 型回转窑式焚烧炉的测试实例加以介绍。

① 测试方案及实施程序。为测定焚烧炉焚烧效率，需从两个方面比较，即待烧物所含有有机物种类在焚烧过程中的变化和主要有毒污染物在含量上的变化，而 GC/MS 正是完成这两项任务的最佳手段。由于在定量分析中需大量标样，目前我国尚有许多困难，参照国外有关的法定测试方法，选择 3~5 个代表性污染物（定性鉴定后确定），进行定量分析来计算有机物破除率。图 1-19 为测试方案的程序。从图 1-19 可看出，焚烧后排放物为炉渣和烟道气，而烟道气又分为纯气相烟气和烟尘两种。将待测物的有机物种类与炉渣、烟气、烟尘中有机物种类总和进行比较，以确定哪些污染物被烧掉，是否产生新的有毒污染物。再从其中选出部分代表性有机污染物，计算其含量，按相同时间内计算被烧物的量及排放的量，用来确定有机物破除效率。由上述两项指标来评价焚烧炉的焚烧效果。

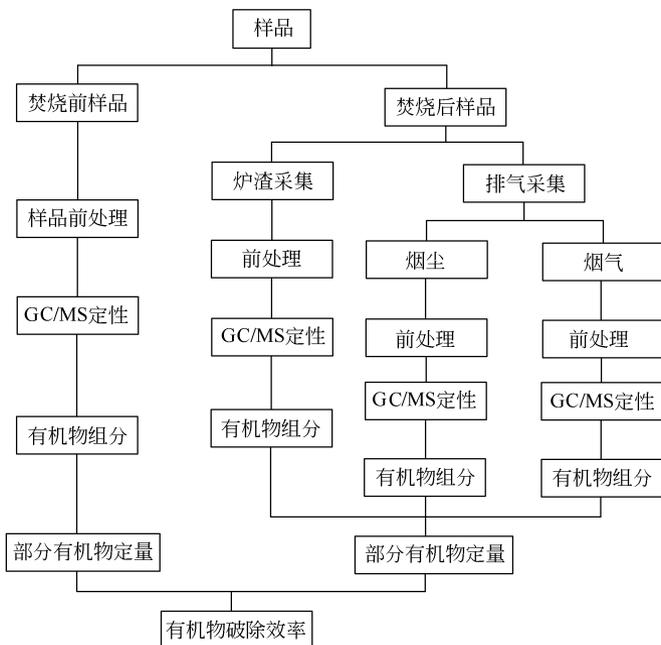


图 1-19 测试项目及程序方框图

② 样品的采集和前处理 固体样品采集：包括待烧物和炉渣。待烧物为该污水净化厂的 API 底泥和 DAF 浮渣，为含油性黑色污泥（含水量约 15%），用广口磨口瓶采集。烧后炉渣为灰白色颗粒，在焚烧炉出料口处采集，装入相同磨口瓶内。注意采集过程中不要使用有机物制品（如塑料）作为工具。

烟道气中烟尘的采集：在焚烧炉烟囱 20m 高处开一采样孔，用大流量采样器（KB-120）以 120L/min 的流量，玻璃纤维滤筒采集约 2h。

烟道气中纯气相有机物采集：在烟囱同一采样孔，用小流量采样器（CH4 型）以 0.5L/min 活性炭管采集 4h。

焚烧前样品分为 A、B 两份，A 份在实验室阴干，称取 1g，用二氯甲烷（分析纯，使用前重蒸，下同）浸泡一夜（50mL），用 K-D 浓缩器浓缩至 1mL 待分析。B 份称取 1g 样品于磨口瓶中，加甲醇（农药级，下同）10mL，浸泡 8h，取浸泡液 0.5mL 置于 10mL 不含有机物的水中，按挥发性有机物 GC/MS 方法分析。烧后炉渣也按上述方法处理。

烟尘：将采集烟尘的玻璃纤维滤筒采样前后称重（两个平行样），计算出烟尘量。将滤筒剪成小条，放入小烧瓶中，分别用二氯甲烷和甲醇浸取，按半挥发性和挥发性 GC/MS 方法分析。

纯气相样品：将平行采集的两个活性炭吸附管分别用二氯甲烷、甲醇洗脱（各 1mL），二氯甲烷洗脱液按半挥发性 GC/MS 方法分析，甲醇洗脱液加 10mL 无有机物水后按挥发性 GC/MC 方法分析。

③ 样品分析

(a) 分析仪器：Finniga 4510GC/MS/DS，配备 Tekmar LSC-Ⅱ 型液体样品浓缩器（PT）。

(b) 挥发性有机物分析

PT 条件：Purge 室温；He 流量 20mL/min，12min；Desorb 180℃；接色谱载气 5min；Bake 225℃；He 20mL/min，20min。

GC/MS 条件：载气 He；流量 20mL/min；色谱柱 0.2% Carbowax 1500 涂于 Caropak C（80~100 目），2m 填充柱；柱温 50℃（3min） $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140℃（30min）；进样口温度 150℃；分离器温度 140℃；离子源温度 150℃；EI 源 70eV；倍增器电压 1200V；扫描范围 35~400u/s。

(c) 半挥发性有机物分析

载气 He；柱前压 10psi；分流比 10:1；色谱柱 SE-54 石英毛细柱，30m×0.25mm×0.25μm；柱温 50℃（3min） $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270℃（30min）；进样口温度 270℃；分离器温度 270℃；EI 源 70eV；倍增器电压 1200V；扫描范围 45~650u/s；离子源温度 150℃；歧管温度 80℃。

定性分析主要采用谱库检索，典型污染物保留时间及部分化合物标样。定量分析采用特征离子峰面积与浓度做校正曲线的外标法。

④ 结果与讨论

采用上述方法对原始样品、烧后炉渣、烟道气等进行分析鉴定，结果如下。

被烧物（API 底泥和 DAF 浮渣）中鉴定出有机污染物 61 种，见表 1-24。图 1-20，图 1-21 分别为半挥发性和挥发性有机物的总离子流色谱图。

表 1-24 被焚烧物中有机化合物组分

序号	化合物	分子式	序号	化合物	分子式
1	环己烷	C ₆ H ₁₂	32	十二烷	C ₁₂ H ₂₆
2	丙基环丙烷	C ₆ H ₁₂	33	5-甲基十一烷	C ₁₂ H ₂₆
3	苯	C ₆ H ₆	34	1,1'-苯醚	C ₁₂ H ₁₀ O
4	正己烷	C ₆ H ₁₄	35	1,2,3,4-四甲基-5-(1-甲基乙基)苯	C ₁₃ H ₂₀
5	甲基-1,3-环戊二烯	C ₆ H ₈	36	2-甲基十二醇	C ₁₃ H ₂₈ O
6	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	37	1,3,5-三(1-甲基乙基)苯	C ₁₅ H ₂₄
7	丁基环丙烷	C ₇ H ₁₄	38	十五烷	C ₁₅ H ₃₂
8	3-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	39	2,6-双(1,1-二甲乙基)-4-甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O
9	2-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	40	(1-丁基己基)苯	C ₁₆ H ₂₆
10	5-甲基-2-己烯	C ₇ H ₁₄	41	(1-丙基庚基)苯	C ₁₆ H ₂₆
11	甲苯	C ₇ H ₈	42	(1-乙基辛基)苯	C ₁₆ H ₂₆
12	甲酚	C ₇ H ₈ O	43	(1-丁基庚基)苯	C ₁₇ H ₂₈
13	3-甲基己醇	C ₇ H ₁₆ O	44	(1-乙基壬基)苯	C ₁₇ H ₂₈
14	乙基环己烷	C ₈ H ₁₆	45	2-甲基十六烷醇	C ₁₇ H ₃₆ O
15	乙苯	C ₈ H ₁₀	46	(1-丙基壬基)苯	C ₁₈ H ₃₀
16	1-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯	C ₈ H ₁₂	47	(1-丁基辛基)苯	C ₁₈ H ₃₀
17	1,3,5,7-环辛四烯	C ₈ H ₈	48	(1-乙基癸基)苯	C ₁₈ H ₃₀
18	二甲苯	C ₈ H ₁₀	49	(1,3,3-三甲壬基)苯	C ₁₈ H ₃₀
19	2,2,4-三甲基戊烷	C ₈ H ₁₈	50	(1-戊基辛基)苯	C ₁₉ H ₃₂
20	3-环己烯醇乙酸酯	C ₈ H ₁₂ O ₂	51	(1-丁基壬基)苯	C ₁₉ H ₃₂
21	(1-甲基乙基)苯	C ₉ H ₁₂	52	(1-丙基癸基)苯	C ₁₉ H ₃₂
22	壬烷	C ₉ H ₂₀	53	(1-乙基十一烷基)苯	C ₁₉ H ₃₂
23	3A,4,7,7A-四氢-4,7-亚甲基-1H-茚	C ₁₀ H ₁₂	54	(1-己基辛基)苯	C ₂₀ H ₃₄
24	(1-甲基丙基)苯	C ₁₀ H ₁₄	55	(1-甲基十三烷基)苯	C ₂₀ H ₃₄
25	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯	C ₁₀ H ₁₄	56	2,6,10,15-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄
26	癸烷	C ₁₀ H ₂₂	57	6-苯基十五烷	C ₂₁ H ₃₆
27	2-乙基-1,4-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	58	3-苯基十五烷	C ₂₁ H ₃₆
28	丁苯	C ₁₀ H ₁₄	59	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄
29	1-乙基-4-(1-甲基乙基)苯	C ₁₁ H ₁₆	60	2-苯基十五烷	C ₂₁ H ₃₆
30	1,3-二(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈	61	(1-甲基十五烷基)苯	C ₂₂ H ₃₈
31	1,4-二(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈			

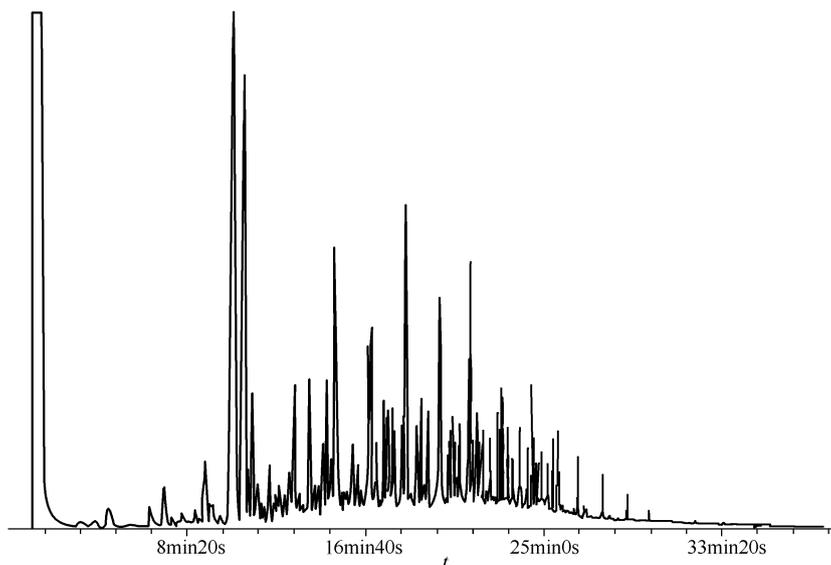


图 1-20 待烧物中半挥发性有机物的总离子流色谱图

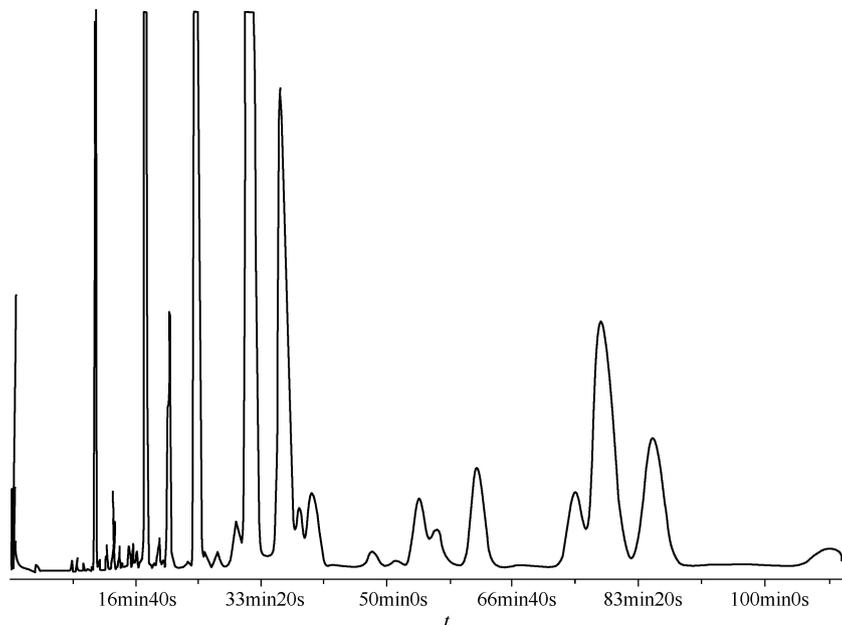


图 1-21 待烧物中挥发性有机化合物的总离子流色谱图

烟道气的纯气相中鉴定出 38 种有机物, 结果示于表 1-25, 图 1-22 和图 1-23 分别为挥发性和半挥发性有机物总离子流图。

表 1-25 烟气中的有机物组分

序号	化合物名称	分子式	序号	化合物名称	分子式
1	1-氮杂环丙烷	C ₂ H ₅ N	20	苯甲醛	C ₇ H ₆ O
2	丙烯腈	C ₃ H ₃ N	21	2H-环戊[O]吡嗪	C ₇ H ₆ N
3	2-甲基-2-丙烯醛	C ₄ H ₆ O	22	乙苯	C ₈ H ₁₀
4	2-丁酮	C ₄ H ₈ O	23	2-甲基庚烷	C ₈ H ₁₈
5	3-丁烯-2-酮	C ₄ H ₆ O	24	1,3,5,7-环辛四烯	C ₈ H ₈
6	戊烯	C ₅ H ₁₀	25	苯乙酮	C ₈ H ₈ O
7	(1-甲基乙基)环氧乙烷	C ₅ H ₁₀ O	26	(1-甲基乙基)苯	C ₉ H ₁₂
8	1-环丙基乙酮	C ₅ H ₈ O	27	1,1,3-三甲基环己烷	C ₉ H ₁₈
9	丙基环氧乙烷	C ₅ H ₁₂ O	28	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆
10	2,3,4,5-四羟基吡啶	C ₅ H ₅ N	29	萘	C ₁₀ H ₈
11	1-(乙烯氧基)-2-甲基丙烷	C ₆ H ₁₂ O	30	1-(2,4-二甲基苯基)乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O
12	环己烷	C ₆ H ₁₂	31	1,4-二甲基-2-丙基苯	C ₁₁ H ₁₆
13	苯	C ₆ H ₆	32	1,3-二(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈
14	1-己烯	C ₆ H ₁₂	33	1,2,4-三甲基-5-(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₈
15	己烷	C ₆ H ₁₄	34	1-(1-甲基乙烯基)-3-(1-甲基乙基)苯	C ₁₂ H ₁₆
16	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	35	1,1'-联苯	C ₁₂ H ₁₀
17	3-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	36	1,1'-苯醚	C ₁₂ H ₁₀ O
18	2-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	37	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲酚	C ₁₆ H ₂₆ O
19	甲苯	C ₇ H ₈	38	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄

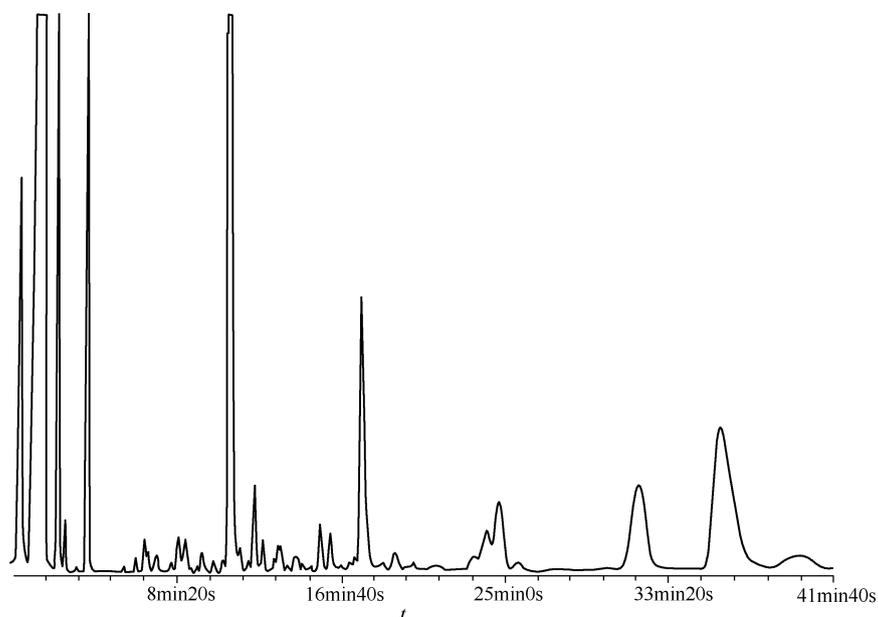


图 1-22 烟气中挥发性有机化合物的总离子流色谱图

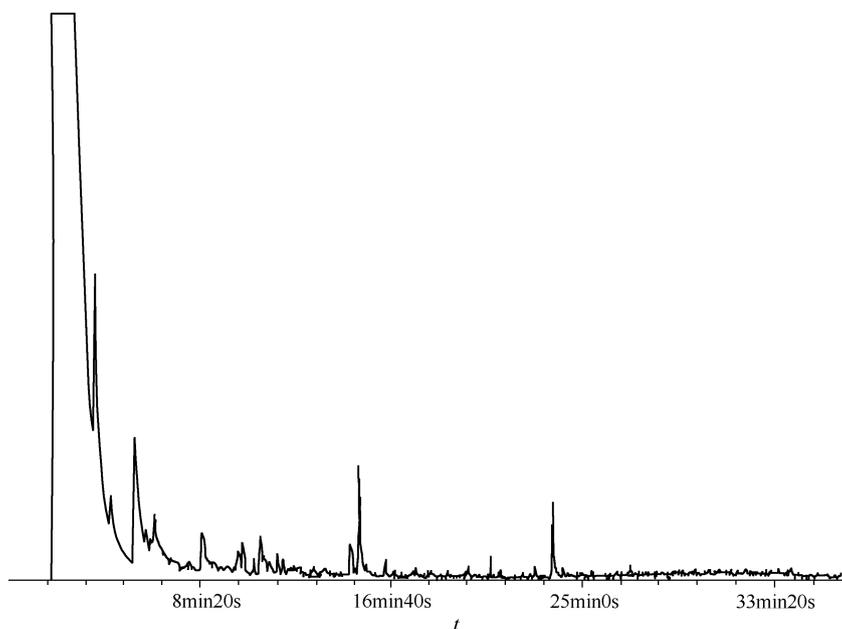


图 1-23 烟气中半挥发性有机化合物的总离子流色谱图

烟尘和炉渣中基本不含有机污染物，烟尘中只鉴定出 2,4,6-三甲基辛烷，炉渣中鉴定出 2,4,6-三甲基辛烷和十四烷。

为考查焚烧炉的效率，除从焚烧前后所具有的有机化合物种类多少来评价外，还应有定量的估算。据本次焚烧物的组成（以烷基苯类废物为主），选择苯、甲苯、乙苯和（1-甲基乙基）苯作为计算有机物破除率的代表物质。用外标法测出所采样品中的浓度，根据采样时间换算出固定时间内焚烧量和烧后剩余量（排放量），再计算出这几个化合物的破除率。

$$\text{有机物破除率 } \eta (\%) : \quad \eta = \frac{Q_{\text{前}} - Q_{\text{后}}}{Q_{\text{前}}} \times 100\%$$

$$\text{焚烧前量 } Q_{\text{前}} (\text{mg}) : \quad Q_{\text{前}} = c_{\text{原}} \times m_{\text{原}}$$

$$\text{焚烧后量 } Q_{\text{后}} (\text{mg}) : \quad Q_{\text{后}} = c_{\text{烟}} \times V_{\text{烟}} + c_{\text{尘}} \times m_{\text{尘}} + c_{\text{渣}} \times m_{\text{渣}}$$

$$\eta = \left(1 - \frac{c_{\text{烟}} \times V_{\text{烟}} + c_{\text{尘}} \times m_{\text{尘}} + c_{\text{渣}} \times m_{\text{渣}}}{c_{\text{原}} \times m_{\text{原}}} \right) \times 100\%$$

计算结果列于表 1-26。

表 1-26 有机物破除率测试结果

化合物	苯	甲 苯	乙 苯	(1-甲基乙基)苯
$\eta/\%$	>99.9999	>99.9999	>99.9999	>99.9999

由以上结果可以看出，日本生产的 MEK-513 型回转窑式焚烧炉对于该污水净化厂污泥的焚烧效果良好，达到其设计要求即大于 99.9999% 的指标，是一种高效率的炉型，适用于大型石化企业的污泥等废物焚烧。

从各采样点样品的定性鉴定可以看出，烧后排放的有机污染物主要在烟气中，炉渣和烟尘中几乎没有。这是因经高温焚烧，大部分有机物基本被烧掉，只有部分分子量小的化合物及分解产物随烟气排放，由于烟尘是在烟囱 20m 处采出，采样处温度在 200℃ 以上，这些小分子化合物基本成气态而不在颗粒物上。另外，气相中检出一些新的燃烧产物，如丙烯腈、丙烯醛类污染物应引起重视，它们具有一定毒性，估计为高温燃烧时有机物和空气中的氮、氧反应所形成，对此反应机理和消除方法应加以研究。

定性鉴定种类比较和定量计算破除率，可以很全面地对焚烧炉进行评价。证明基于 GC/MS 定性、定量分析的研究程序是一个比较好的评价有害废物焚烧炉效率的方法。

第三节 GC/MS 的定性鉴定

一、定性鉴定的标准

确认一个污染化合物，在有机合成结构剖析研究中，需动用三大谱仪（红外、核磁、质谱）才能确认。但环境分析一般不用如此复杂，使用 GC/MS 分析，满足下列 5 个条件即可认为已经把未知污染物鉴定出来。

(1) 在同一条件下, 同一仪器上, 未知物质谱图应与标准样品质谱图相匹配;

(2) 在完全相同的气相色谱条件下, 未知物和标样的相对保留时间一致;

(3) 所获得的未知物谱图应与标准谱库中的谱图相匹配;

(4) 与权威性文献报道谱图相一致;

(5) 与谱图解析吻合。

如果只满足后 3 条, 只能称为“试认”。

为得到有用的未知物质谱图, 首先必须对仪器进行校准(调谐)。使用调谐用试剂——全氟三丁胺(FC-43), 调节仪器参数, 使得 FC-43 质谱满足表 1-27 所示要求。

表 1-27 FC-43 的质谱数据

m/z	50	69	131	219	414	502
相对丰度/%	1.0	100	55.0	45.0	3.5	2.5

现有商品仪器此过程可由计算机自动完成。但需要注意一般有两种调谐方式——Auto Tune 和 Standard Tune。做定性鉴定时, 必须用标准调谐才能和谱库中谱图相检索。而自动调谐是厂家设计的一种简化调谐方式, 在 m/z 200~300 范围灵敏度较高, 用于仪器灵敏度验收。

谱库作为定性鉴定的有效工具被广泛采用, 目前商品仪器配备有 NIST、Willey 及其他专用(如农药、毒物、香料等)谱库供用户选择。最常用的为 NIST 库, 具有十万余张谱图。由于这些谱图为不同实验室仪器所做, 因此对同一物质谱图不可能完全一样。谱库检索有 NIST 和 PBM 两种方式, 一般匹配度在 90% 以上即可。

进样量往往会影响到检索结果, 尤其进样量过大会使检索出现误判, 一般定性鉴定的进样量最好控制在 20~50ng, 最高不能超过 300ng。

为了避免定性出现偏差, 标准样品是必不可少的, 尤其在一些同分异构体的鉴定上, 质谱图基本相同, 只能在标样的色谱保留时间上加以区分。

标样短缺是定性鉴定的一大问题, 尤其是有机物标样, 我国生产的很少, 大多需要进口。应提出的是购买进口标样时, 一定要注意生产日期和保质期。有机物易降解, 在使用时一定要经 GC/MS 检查。作者曾经不止一次发现所购标样会出 2~3 个, 甚至更多峰, 根本无法使用。

二、色谱分离要点

GC/MS 定性鉴定, 首先要获得一张好的质谱图, 为此色谱分离非常重要。虽然可以使用各种手段消除峰重叠产生的影响, 但不可能做到完全干净的质谱图。因此要尽量使被检测的色谱峰分开, 这需要从选柱型、载气流速、温度程序等各方面加以考虑。

1. 色谱柱的选择

常用填充柱和毛细管柱。填充柱价格低，可以自己根据需要涂装。它容量大，定量精度好，但分离能力差。如对某类化合物感兴趣，可查手册选择柱型（固定液、担体、柱长等）。

毛细管柱分离能力强，分析速度快，需要样品量少，可以减轻样品前处理的繁杂工作。但价格较贵，国内产品用于 GC/MS 仪器上还不够理想（柱流失过大）。常用的为石英（玻璃）毛细管柱，以弹性石英毛细管柱（涂壁式）最为适宜。每台仪器配备一根非（或弱）极性柱（如 SE-54、DB-5 等）和一根极性柱（如 PEG20M），即可满足绝大部分的分析要求。

2. 柱温的设计

温度程序直接影响色谱柱的分离效率和仪器检测灵敏度。一般应掌握下列原则：

- ① 使用温度要低于柱子最高使用温度减去 20°C （即老化温度）；
- ② 在分离情况允许情况下，使升温速率尽可能快，以缩短分析时间；
- ③ 调节升温程序，使出峰分布均匀，得到一张满意的色谱图。

色谱柱的使用寿命和操作有直接的关系，应注意以下几个环节：

- ① 新柱的老化必须彻底，旧柱重新使用时，也应先老化一段时间；
- ② 样品需净化，不能让毒化柱子的元素及化合物进入柱子，防止水和空气等进入色谱柱；

- ③ 每次温度程序必须走完，以免高沸点物质残留在色谱柱内。

三、特征离子在定性中的重要性

质谱定性鉴定中，由于环境中污染物的复杂性，经常出现色谱峰分离不理想的情况，给定性带来一定困难。如果我们知道目标化合物的特征离子和它们相互间的丰度比，也可由选择离子流色谱进行定性，这要求满足该化合物 3 个或 3 个以上的质量碎片（特征离子）在同一时间出峰且达到最大值，碎片之间的丰度比与标准谱图相似。表 1-28 示出环境分析中一些主要目标化合物的推荐特征离子。

四、环境特征化合物对定性的作用

环境中许多污染物很难找到标样，而谱库检索对某些化合物又给不出可信结果（如烷烃等许多大碎片均相同，又得不到分子离子峰），因此认定一些环境中常出现的污染物位置，可以用来帮助鉴定某些未知物。例如塑料添加剂邻苯二甲酸酯类，在我国以二丁酯、二辛酯为主，环境样品中均能检出。在二异辛酯前后的直链烷烃为正二十四烷和正二十五烷，二丁酯前后为十六烷和正十七烷。按照正构烷烃基本等距出峰，且强度呈正态分布特点，即可鉴定 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ 的正构烷烃（图 1-24）。

在 SE-54 等柱子上，低碳脂肪酸的色谱峰为伸舌型，峰较宽，经常在此峰上叠加别的污染物，因此在出现此种峰时，要求将其分别鉴定。

表 1-28 环境污染特征离子表

化合物	特征离子(m/z)		化合物	特征离子(m/z)	
	EI	CI		EI	CI
1,3-二氯苯	146,148,113	146,148,150	二丁基邻苯二甲酸酯	149,150,104	149,205,279
1,4-二氯苯	146,148,113	146,148,150	荧蒽	202,101,100	203,231,243
六氯乙烷	117,201,198	199,201,203	苊	202,101,100	203,231,243
双(2-氯乙基)醚	93,63,95	63,107,109	联苯胺	184,92,185	185,213,225
1,2-二氯苯	146,148,113	146,148,150	丁基苯基邻苯二甲酸酯	149,91	149,299,327
双(2-氯异丙基)醚	45,77,79	77,135,137	二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	149,167,279	149
N-亚硝基二丙胺	130,42,101		蒎	228,226,229	228,229,257
异佛尔酮	82,95,138	139,167,178	苯并[a]蒽	228,226,229	228,229,257
硝基苯	77,123,65	124,152,164	3,3'-二氯联苯胺	252,254,126	
六氯丁二烯	225,223,227	223,225,227	二辛基邻苯二甲酸酯	149	
1,2,4-三氯苯	180,182,145	181,183,209	苯并[b]荧蒽	252,253,125	252,253,281
萘	128,129,127	129,157,169	苯并[k]荧蒽	252,253,125	252,253,281
双(2-氯乙氧基)甲烷	93,95,123	65,107,137	苯并[a]苊	276,138,277	276,277,305
六氯环戊二烯	237,235,272	235,237,239	茚并[1,2,3-cd]苊	276,138,277	276,277,305
2-氯萘	162,164,127	163,191,203	苯并[ghi]苊	276,138,277	276,277,305
萜烯	152,151,153	152,153,181	二苯并[a,h]蒽	276,138,277	276,277,305
萘	154,153,152	151,163,164	N-亚硝基二甲胺	42,74,44	
二甲基邻苯二甲酸酯	63,149,164	151,163,164	双(氯甲基)醚	45,49,51	
2,6-二硝基甲苯	165,63,121	83,167,195	2,3,7,8-TCDD	322,320	59
芴	166,165,167	166,167,195	2-氯酚	128,64,130	129,131,157
4-氯苯基苯基醚	204,206,141		2-硝基酚	139,65,109	140,168,122
2,4-二硝基甲苯	165,89,163	181,211,223	苯酚	94,65,109	95,123,135
1,2-二苯胍	77,93,105	185,213,225	2,4-二甲酚	122,107,121	123,151,163
二乙基邻苯二甲酸酯	149,177,150	117,223,251	2,4-二氯酚	162,164,98	163,165,167
N-亚硝基二苯胺	169,168,167	169,170,198	2,4,6-三氯酚	196,198,200	197,199,201
六氯苯	284,142,249	284,285,288	2,4-二硝基酚	184,63,154	185,213,225
4-溴苯基苯基醚	248,250,141	249,251,277	五氯酚	266,264,268	267,265,269
菲	178,179,176	178,179,207			
蒽	178,179,176	178,179,207			

注：数据空白处为原资料如此。

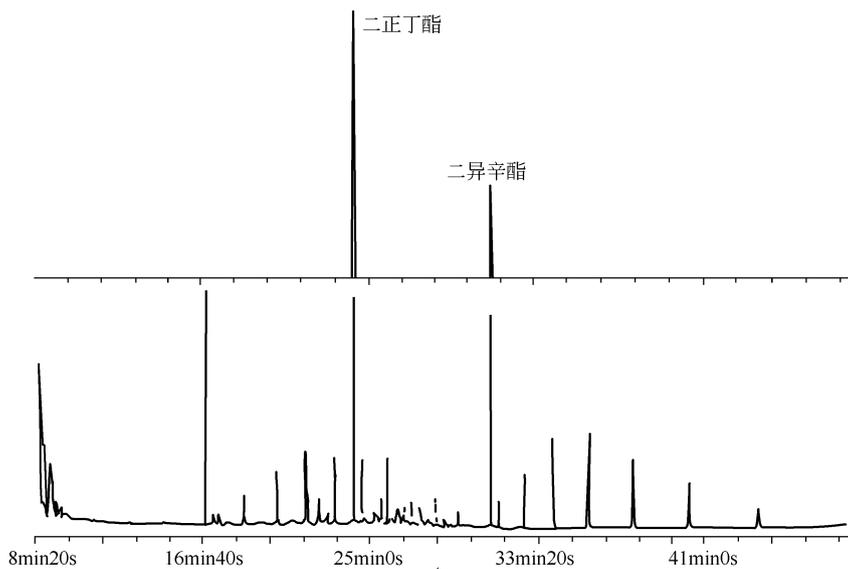


图 1-24 邻苯二甲酸酯类和正构烷烃质量色谱图

第四节 定量分析

一、我国目前定量分析现状

1. 定量分析数据的类型

目前我国有机质谱分析工作者在给出定量数据时，常有以下几种形式。

(1) 相对百分含量 此类定量数据是基于总离子流峰面积之比计算得出，是一种相对值。此类数据是因没有标样而选择的替代方法。它忽略了不同化合物的响应值差异，误差较大。对于化学性质相近的，同一类别化合物，在没有标样时，可以作为一种权宜的定量方法。

(2) 浓度表示（无标样或少标样） 此类数据一般用一个或很少几个标样，而把所有定量的污染物响应因子视为 1。即和有标样化合物响应值一样，用外标法或内标法给出每个目标化合物的浓度结果。此法和百分含量法的可信度大致相同，但具有很大的误导性。因为用百分含量表示，读者明白是粗略定量，只能作为参考。但给出具体浓度，会使人们以为是真实的定量结果，如以此数据作为科研、生产的基础，将产生严重后果。

(3) 真实定量数据 具有所有目标化合物的标样，用外标或内标法做校正曲线得出的分析数据。它能真实地代表样品中各化合物的含量，可用浓度、绝对量等表示。

2. 存在的问题

(1) 标准样品缺乏 因环境污染物很复杂，因此目标化合物种类多（至少上百种），如何获取标样是一难题。现国产标样（尤其有机化合物标样）很少，加之 GC/MS 是一种高灵敏度分析仪器，要求标样至少要达到色谱纯。而有机物易降解，不易保存，更增加了获得合格标样的难度。近些年来，由于众多代理国外试剂、仪器零配件等分析易耗品的公司建立，购买国外公司的标样变的较为容易，为真正的色谱-质谱定量工作的开展打下了基础。但是，进口标样价格昂贵，保存期的限制等因素还在阻碍定量分析的发展，根本的解决方法还应着眼于国内标样的生产上。

(2) 忽视不同化合物响应值的差异 由于标样缺乏，不用标样或用一个标样代替所有化合物的定量分析报告，目前我国所发表的论文中还占一定比例。

(3) 质控不完善 为了不同实验室分析数据的可靠性和可比性，质量保证/质量控制 (QA/QC) 是一个重要环节，尤其在与世界接轨的今天，必须有一套行之有效的 QA/QC 程序。实验室认证，质控样品的定期考核等近些年来正在我国兴起，但对于每个实验室、每个分析方法的 QA/QC 还做的远远不够，相对于发达国家，还存在很大差距。

(4) 数据处理中的问题 我们有些分析工作者，在处理数据时往往不太注意有效数字，单位、量纲、符号的书写也不符合标准化要求。

二、定量分析要点

1. 定性准确

准确定性是定量分析的前提。首先要基本保证无干扰——待测化合物尽量在色谱上分开，本底无干扰峰；其次色谱保留时间要相同；第三要求与质谱图相吻合。

2. 仪器的校准

首先用全氟三丁胺（FC-43）调谐仪器。达到要求后，根据所选分析方法要求作进一步调谐。

作为环境样品分析，U. S. EPA 规定，做挥发性有机物（VOCs）时，用 4-溴氟苯（BFB）调谐仪器，达到下列要求（表 1-29）。

表 1-29 溴氟苯（BFB）离子丰度表

质荷比(m/z)	相对丰度范围	质荷比(m/z)	相对丰度范围
50	m/z 95 丰度的 15%~40%	174	大于 m/z 95 丰度的 5%
75	m/z 95 丰度的 30%~80%	175	m/z 174 丰度的 5%~9%
95	基峰, 相对丰度 100%	176	m/z 174 丰度的 95%~101%
96	m/z 95 丰度的 5%~9%	177	m/z 176 丰度的 5%~9%
173	小于 m/z 174 丰度的 2%		

半挥发性有机物的分析，需用十氟三苯膦（DFTPP）调谐仪器，达到有关丰度要求（表 1-30）。

表 1-30 DFTPP 离子丰度表

质荷比(m/z)	相对丰度范围	质荷比(m/z)	相对丰度范围
51	m/z 198 丰度的 8%~82%	198	基峰, 相对丰度 100%
68	小于 m/z 69 丰度的 2%	199	m/z 198 丰度的 4%~9%
69	m/z 198 丰度的 11%~91%	275	m/z 198 丰度的 11%~30%
70	小于 m/z 69 丰度的 2%	441	m/z 442 丰度的 44%~110%
127	m/z 198 丰度的 32%~59%	442	m/z 198 丰度的 30%~86%
197	小于 m/z 198 丰度的 1%	443	m/z 442 丰度的 14%~24%

不同职能部门规定的标准分析方法可能对仪器校准要求不同，要根据法规要求，选择调谐化合物，进行仪器调谐。

3. 线性范围

色-质联机线性范围较窄，一般为两个数量级，近些年仪器厂家说可达 3~5 个数量级，是由于仪器灵敏度提高后，可向低浓度扩展。浓度过高将不成线性。一般采用 20ng 葱或菲在 m/z 178 的峰面积达到系统线性范围的约十分之一，此值用以使仪器的校准范围与分析范围和所要求的检测限相匹配（2~200ng）。

可配制 20 μ g/mL 标准溶液来确定这一性能。每个待测化合物都要做校正曲

线，以响应值和浓度（绝对量）做图或用线性回归方程计算。通常绝对进样量应小于 300ng。一般配制的标准液浓度为 2~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，至少做 5 个点（当仪器灵敏度较高时，可向下配制 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ 等浓度）。如响应系数为常数，可直接计算。否则要使用整个校正曲线。

三、污染和干扰

定量分析的检测限，常常取决于干扰水平，而不是仪器本身的灵敏度。即分析标样和实际样品时检出限会不相同，有时差别很大。

污染和干扰可能来自样品本身、采样、前处理及分析过程，可用空白实验来排除。一般在每批样品（20 个样品）前后做空白实验，在分析高浓度样品后也必须做空白实验，要求达到没有明显的待测目标化合物干扰。

应强调指出：实际样品干扰水平差异很大，不同地点、不同环境介质的样品干扰水平很不相同。

四、外标和内标法定量

1. 外标法定量

外标法定量是正规定量方法的简单形式。

由被测化合物的标样浓度对响应值做校正曲线，一般做 2~3 个数量级，将鉴定器工作范围包括进去，找出灵敏度、检测限和线性范围，校正曲线的斜率作为计算未知物的响应系数（图 1-25）。

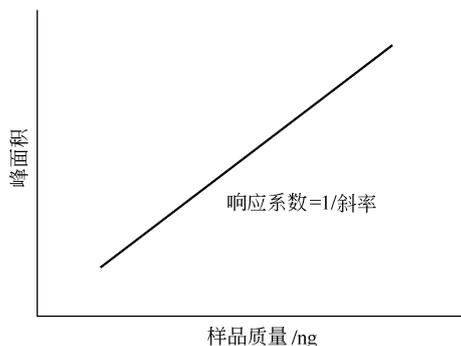


图 1-25 外标校准曲线

如果峰面积超过线性范围，则将萃取液加以稀释，重新分析，计算时应加入稀释系数。

$$C = \frac{ABV_t}{V_i V_s}$$

式中 C ——被测物浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；
 A ——响应系数， $\text{ng}/\text{单位面积}$ ；
 B ——峰面积；

V_t ——萃取体积, μL ;

V_i ——进样体积, μL ;

V_s ——水样体积, mL 。

注意: 定量的峰面积一定要用特征离子的峰面积。

此种外标定量方法误差较大, 仪器的波动、进样误差等没有消除, 相比较而言, GC/MS 比 GC 会产生更大的误差。

2. 内标法定量

内标法可以补偿进样体积的微小变化 (尤其对手动进样) 和仪器灵敏度的波动引起的误差, 因此准确度高。内标物一般选择被测化合物的同类物, 环境中不存在的化合物 (如同位素替代物) 最好。当被测物种类很多时, 可以选择几个内标物。由标样和内标物的浓度比对它们的面积比做图, 得到校正曲线, 由斜率算出响应系数 (图 1-26)。

$$C = \frac{A_s C_{is}}{A_{is} R_f V_o}$$

式中 C ——被测物浓度, $\mu\text{g/L}$;

R_f ——响应系数;

A_{is} ——内标物峰面积;

C_{is} ——内标物量, ng ;

A_s ——样品峰面积;

V_o ——被测水样体积, mL 。

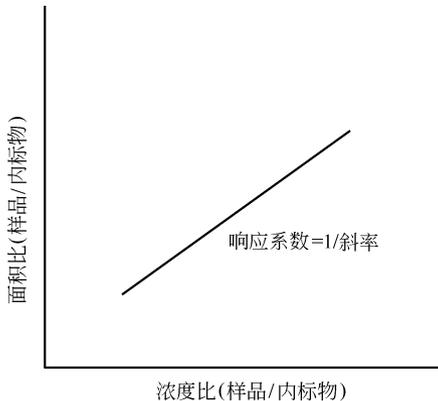


图 1-26 内标法校准曲线

五、质量保证和质量控制

质量保证程序 (QA) 最低要求是确证实验室的能力。通过分析加标标记化合物样品来评价数据质量, 分析标样与空白以做进一步检查, 将实验室性能与性能判据比较, 确定是否满足要求 (如精密度、准确度、方法回收率等)。

质量控制 (QC) 是通过分析过程中的质控样品进行仪器性能、操作能力等控制, 以定期考核等具体步骤来实现。

下面以 U. S. EPA 方法 524.2 (挥发性有机物 GC/MS 分析方法) 为例, 具体展示整个分析过程的 QA/QC 程序。

1. 仪器调谐

为达到分析数据可比性目的, 应按 CLP (U. S. EPA 合同实验室方案) 要求, 先用 FC-43 作仪器初步调谐达到要求, 再用 $20\mu\text{g/mL}$ 的 BFB 标样进一步调谐, 达到有关碎片离子丰度标准 (参见表 1-29)。定量分析时, 每一个工作日用 BFB 检验一次, 保证仪器在可控范围内。

2. 建立定量校正库

据要分析的目标化合物, 建立起定量库。内容包括: 目标化合物名称、内标物名称、色谱保留时间、定量特征离子、定性用质谱碎片离子等信息。

(1) 本方法选择了 54 个目标化合物, 3 个内标物, 标样购自美国惠普公司, 如表 1-31 所示。

表 1-31 EPA 524.2 方法的内标物和目标化合物

项 目	化 合 物 名 称		
内标物	氟代苯	4-溴氟苯	1,2-二氯苯- d_1
目标物	1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、2,2-二氯丙烷、氯仿、溴氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯丙烯、四氯化碳、苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、一溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、甲苯、1,1,2-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、二溴一氯甲烷、四氯乙烯、1,2-二溴乙烷、氯苯、1,1,2,2-四氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、溴仿、1,1,2,2-四氯乙烷、异丙基苯、1,2,3-三氯丙烷、溴苯、正丙基苯、2-氯甲苯、4-氯甲苯、1,3,5-三甲基苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲基苯、仲丁基苯、1,3-二氯苯、4-异丙基苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、正丁基苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、萘、六氯丁二烯、1,2,3-三氯苯		

(2) 建立定量校正库

① 仪器: HP-5973GC/MS, Tekmar 3000 型 Purge-Trap。

② 实验条件:

(a) Tekmar3000: 样品吹扫温度 30°C , 时间 11min; 解脱温度 $150\sim 200^\circ\text{C}$, 时间 4min; 传输管线温度 100°C 。

(b) GC/MS: 载气 He; 进样口温度 200°C ; 流量 1.3mL/min ; 不分流进样; 色谱柱 HP-VOC 毛细柱, $60\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 1.8\mu\text{m}$; 柱温 40°C (3min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C/min}}$ 95°C $\xrightarrow{2.5^\circ\text{C/min}}$ 105°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 200°C (20min); EI 源 70eV; 倍增器电压 1600V; 扫描范围 $34\sim 300\text{u}$; 扫描次数 1.97/s; 离子源温度 200°C ; 四极杆温度 150°C ; 接口温度 200°C 。

据此仪器操作条件, 建立起定量库的目标化合物表 (表 1-32)。

表 1-32 定量库目标化合物及内标物表

编号	化 合 物	保留时间/min	定量离子(m/z)	编号	化 合 物	保留时间/min	定量离子(m/z)
1	氟苯	10.31	95 内标 I	29	1,1,1,2-四氯乙烷	16.01	95
2	1,1-二氯乙烯	7.14	61	30	乙苯	16.23	91
3	二氯甲烷	7.41	76	31	(间+对)二甲苯	16.49	91
4	反-1,2-二氯乙烯	7.79	61	32	苯乙烯	17.36	104
5	1,1-二氯乙烷	8.09	63	33	邻二甲苯	17.43	91
6	顺-1,2-二氯乙烯	8.72	96	34	溴仿	17.66	173
7	2,2-二氯丙烷	8.85	77	35	1,1,2,2-四氯乙烷	18.24	83
8	氯仿	8.96	83	36	异丙苯	18.40	105
9	溴氯甲烷	9.01	49	37	1,2,3-三氯丙烷	18.56	75
10	1,1,1-三氯乙烷	9.59	97	38	1,2-二氯苯- d_4	22.79	150 内标 III
11	1,2-二氯乙烷	9.79	62	39	溴苯	19.12	77
12	1,1-二氯丙烷	9.81	75	40	正丙苯	19.46	91
13	四氯化碳	10.00	117	41	2-氯甲苯	19.69	91
14	苯	10.03	78	42	4-氯甲苯	19.85	91
15	4-溴氟苯	18.70	95 内标 II	43	1,3,5-三甲苯	19.93	105
16	三氯乙烯	10.99	95	44	叔丁基苯	20.84	91
17	1,2-二氯丙烷	11.01	41	45	1,2,4-三甲苯	20.93	105
18	二溴甲烷	11.28	174	46	仲丁基苯	21.48	91
19	一溴二氯甲烷	11.35	83	47	1,3-二氯苯	21.72	146
20	顺-1,3-二氯丙烯	12.20	39	48	4-异丙基甲苯	21.87	119
21	反-1,3-二氯丙烯	13.01	39	49	1,4-二氯苯	21.97	146
22	甲苯	13.07	91	50	1,2-二氯苯	22.85	146
23	1,1,2-三氯乙烷	13.33	97	51	正丁基苯	23.00	91
24	1,3-二氯丙烷	13.73	41	52	1,2-二溴-3-氯丙烷	24.70	39
25	二溴一氯甲烷	14.31	127	53	1,2,4-三氯苯	27.77	180
26	四氯乙烯	14.49	166	54	萘	28.21	128
27	1,2-二溴乙烷	14.76	107	55	六氯丁二烯	28.60	225
28	氯苯	15.93	112	56	1,2,3-三氯苯	29.04	180

注：1. 本实验中间二甲苯和对二甲苯分不开，作为一个混合峰出现。

2. 每种内标物后面的目标化合物以此为内标。

图 1-27 示出表 1-32 中各物质的总离子流色谱图。

3. 初始校正和继续校正

定量库目标表建立后，用所购目标化合物标样配置成 $0.4\mu\text{g/L}$ 、 $1\mu\text{g/L}$ 、 $4\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$ 和 $20\mu\text{g/L}$ 5 种浓度的水溶液工作标样，依次注入到吹扫-捕集装置中，与 GC/MS 联机进行分析。做出每个目标化合物的初始校正曲线。工作曲线的浓度及点数要根据仪器灵敏度及分析范围来定，但不能少于 5 点。

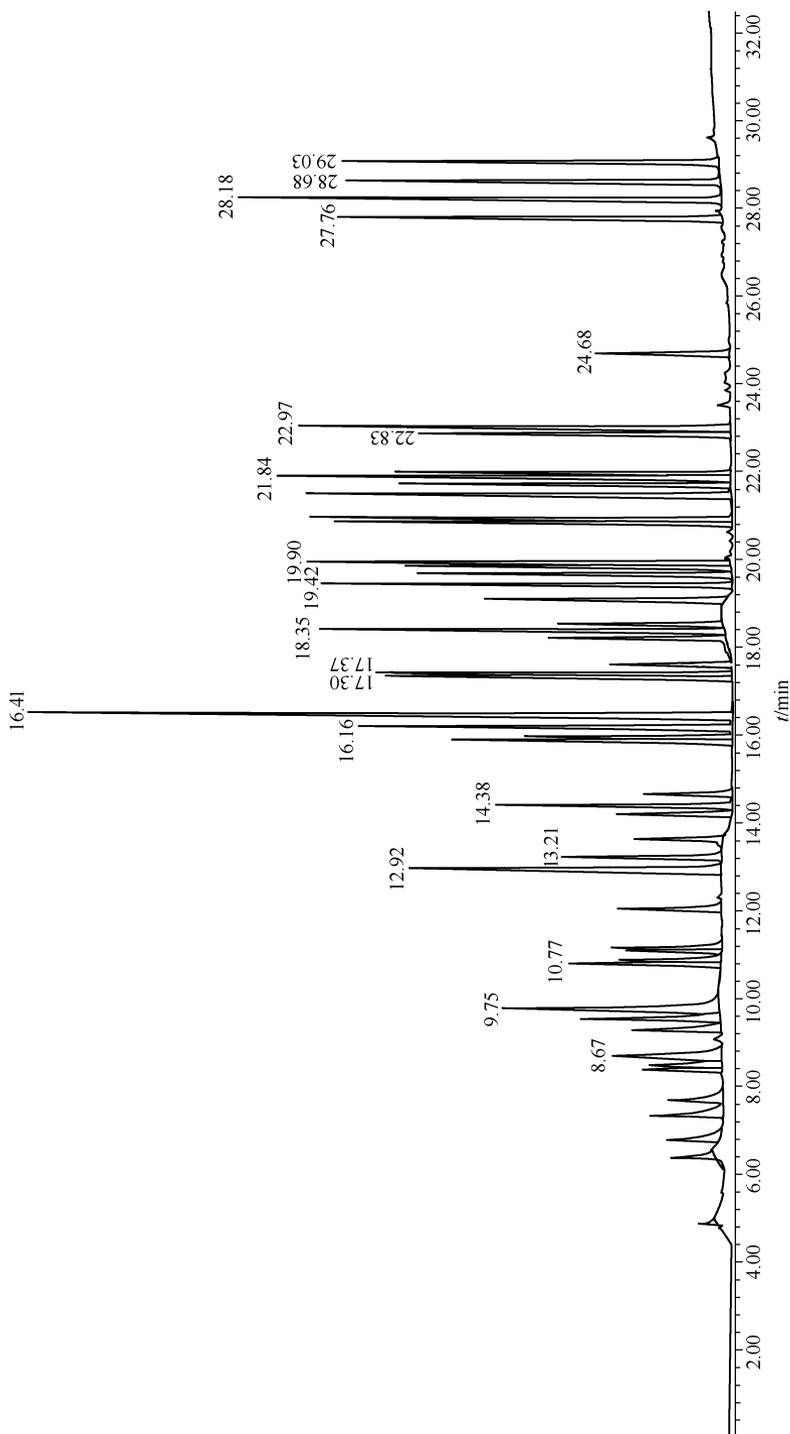


图 1-27 目标化合物的总离子流色谱图

平均相对响应系数 \overline{RF} 由下式算出

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$RF_i = \frac{A_s C_{is}}{A_{is} C_s}$$

式中 \overline{RF} ——平均相对响应系数；

n ——校正浓度点数；

RF_i ——每个校正浓度点的相对响应系数；

A_s ——目标化合物定量离子峰面积；

A_{is} ——内标定量离子峰面积；

C_s ——目标化合物浓度；

C_{is} ——内标化合物浓度。

由此计算出每个目标化合物的相对标准偏差 RSD (%)。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}} / \overline{RF} \times 100\%$$

初始校正时，每个目标化合物的 RSD 应不大于 25%，或二级拟合系数达到 0.98 以上。

图 1-28，图 1-29 给出苯和 1,4-二氯苯的校正曲线，可以看出其线性很好，整个初始校正步骤完成得很好。

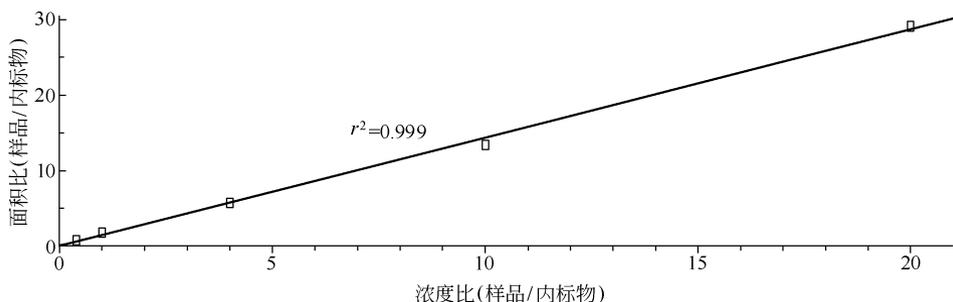


图 1-28 苯的校正曲线

一个工作日后，用一个标样（一般为中等偏低浓度）进行继续校正。即将此标准水样，用原定量库中校正曲线进行仪器分析和自动定量，所得结果与标样真实浓度的百分误差 D (%)

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n [(C_i - C_s) / C_s]}{n} \times 100\%$$

式中 C_i ——目标化合物测量浓度；
 C_s ——目标化合物标样浓度；
 n ——目标化合物数。

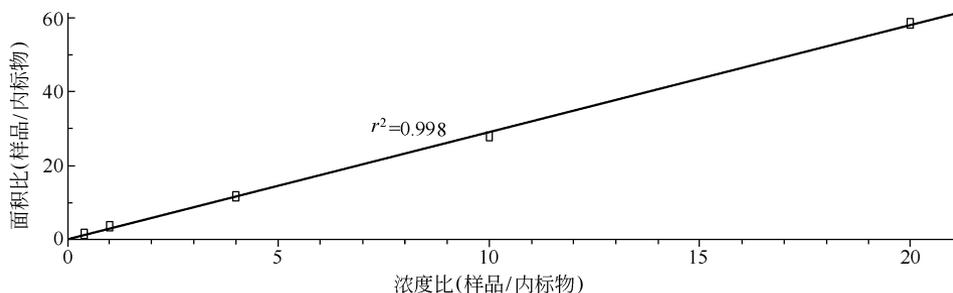


图 1-29 1,4-二氯苯的校正曲线

D 不得大于 20%，超过的话，应重新配制标样再做校正曲线。

表 1-33 示出用 $4\mu\text{g/L}$ 标准溶液分析所得结果，经计算 $D=3.6\%$ ，小于规定要求的 20%，证明此套初始校正曲线还在可控范围内，可以继续使用。

表 1-33 用 $4\mu\text{g/L}$ 标样进行继续校正结果

序号	化合物	保留时间/min	浓度/ $(\mu\text{g/L})$	备注	序号	化合物	保留时间/min	浓度/ $(\mu\text{g/L})$	备注
1	氟苯	10.31	1.0	内标物 1	29	1,1,2,2-四氯乙烷	16.01	3.8	内标物 3
2	1,1-二氯乙烯	7.14	4.0		30	乙苯	16.23	4.0	
3	二氯甲烷	7.41	4.2		31	(对+间)二甲苯	16.49	8.1	
4	反-1,2-二氯乙烯	7.79	3.9		32	苯乙烯	17.36	4.0	
5	1,1-二氯乙烷	8.09	3.7		33	邻二甲苯	17.43	4.0	
6	顺-1,2-二氯乙烯	8.72	4.8		34	三溴甲烷	17.66	3.8	
7	2,2-二氯丙烷	8.85	4.5		35	1,1,2,2-四氯乙烷	18.24	4.1	
8	三氯甲烷	8.96	4.9		36	异丙苯	18.40	4.0	
9	溴氯甲烷	9.01	4.3		37	1,2,3-三氯丙烷	18.56	4.1	
10	1,1,1-三氯乙烷	9.59	3.9		38	1,2-二氯苯- d_4	22.79	1.0	
11	1,2-二氯乙烷	9.79	3.8		39	溴苯	19.12	3.8	
12	1,1-二氯甲烷	9.81	3.9		40	正丙苯	19.46	4.2	
13	四氯化碳	10.00	4.4		41	2-氯甲苯	19.69	4.1	
14	苯	10.03	4.0		42	4-氯甲苯	19.85	3.4	
15	4-溴氟苯	18.70	1.0	内标物 2	43	1,3,5-三甲苯	19.93	4.1	
16	三氯乙烯	10.99	3.9		44	叔丁基苯	20.84	4.0	
17	1,2-二氯丙烷	11.08	4.0		45	1,2,4-三甲苯	20.93	4.2	
18	二溴甲烷	11.28	4.0		46	仲丁基苯	21.48	4.1	
19	溴二氯甲烷	11.35	3.9		47	1,3-二氯苯	21.72	4.0	
20	顺-1,3-二氯丙烯	12.20	3.8		48	4-异丙基苯	21.87	4.1	
21	反-1,3-二氯丙烯	13.01	3.8		49	1,4-二氯苯	21.97	4.0	
22	甲苯	13.07	3.9		50	1,2-二氯苯	22.85	4.0	
23	1,1,2-三氯乙烷	13.33	3.8		51	正丁基苯	23.00	4.1	
24	1,3-二氯丙烷	13.73	3.9		52	1,2-二溴-3-氯丙烷	24.70	4.2	
25	二溴氯甲烷	14.31	3.9		53	1,2,4-三氯苯	27.77	3.9	
26	四氯乙烯	14.49	3.8		54	萘	28.21	3.9	
27	1,2-二溴乙烷	14.76	3.8		55	六氯丁二烯	28.60	3.8	
28	氯苯	15.93	3.9		56	1,2,3-三氯苯	29.04	3.9	

4. 空白试验

空白试验用以检验分析过程中试剂、容器及仪器是否被污染。在分析样品前后都应做空白试验，所有目标化合物的空白值应低于检测限（邻苯二甲酸酯类例外，它们的空白值小于5倍检测限即可）。应强调指出，在分析高浓样品后，一定要做空白试验，当达到要求后，才能进行下一个样品的分析。因此，分析一批样品时，最好事先按浓度大小排列，先做低浓度样品，逐次做向高浓度，可最大限度避免污染物残留干扰。

5. 回收率试验

回收率（指定化合物）测定是为了控制样品前处理，分析过程的正确与否，EPA各方法均有指定回收率测试化合物及回收率给定范围。如有的酚类回收率在10%~110%之间均符合方法要求。

国家环境测试中心施钧慧^[30]等按EPA方法625进行半挥发性有机物GC/MS分析，其回收率测试结果如表1-34所示。

表 1-34 回收率指示物的回收极限

组分	化合物名称	加标量/ μg	实测值/ μg	回收率/%	EPA 限值/%
Acid	2-氟酚	100	23.2	23.2	21~110
Acid	酚-d ₆	100	19.2	19.2	10~110
Acid	2,4,6-三溴酚	100	49.6	49.6	10~123
Acid	2-氯酚-d ₄	100	38.4	38.4	33~110
BN	硝基苯-d ₅	50	20.6	41.2	35~114
BN	2-氟联苯	50	15.3	30.6	43~116
BN	p-三联苯-d ₁₄	50	17.0	34.0	33~141
BN	1,2-二氯苯-d ₄	50	27.3	54.6	16~110

注：2-氟联苯在试验中不符合EPA方法要求。

李凌波^[31]等用EPA8260B方法进行地下水中挥发性有机物GC/MS分析指示物回收率试验结果如表1-35所示，回收率数值均较好。

表 1-35 回收率指示物实验结果

指示化合物	实测回收率/%	EPA 回收率 限值/%	指示化合物	实测回收率/%	EPA 回收率 限值/%
4-溴氟苯	146.95~156.11	86~115	甲苯-d ₈	107.93~123.51	88~110
二溴氟甲烷	113.50~115.70	86~118	二氯乙烷-d ₄	112.53~122.80	80~120

6. 保留时间和响应值的稳定性

在分析过程中（指一个工作日或一批样品），内标物保留时间变化不超过 $\pm 0.5\text{min}$ ，内标物特征离子峰面积变化在-50%~100%之间，说明整个分析过程处于正常状态。当超出质控范围时，应重新进行仪器调整，重建定量库。

六、影响定量分析的各种因素^[32~34]

1. 采样的代表性和样品前处理的损失和干扰

(1) 采样是否具有代表性是环境监测分析正确与否的关键。由于污染物在环

境中经常处于运动状态,如河水的流动,空气中污染物随气候变化、风向、风力大小而分布不均匀等。因此采样要遵循有关规律,按国家标准或行业规范来进行。本章第二节有专门论述,可供参考。

(2) 样品前处理中提取、浓缩等过程都会引起被分析物的损失和干扰,可采用空白试验和回收率测试(标样回收率和基体加标回收率)来检验。

2. 仪器运行状态的影响

(1) 色谱 影响较大的因素有进样口温度的选择、色谱的分离效果、接口温度等。

(2) 质谱 仪器校准、真空度、线性范围等为主要因素。选择大抽速真空泵、控制进样量、调整好仪器是定量工作的关键。

3. 待定量峰计算要点

待定量化合物在计算时,一定要用特征离子色谱峰面积,而不能用总离子流色谱峰面积。峰面积积分时,注意所设阈值,设的太高会使较小的目标化合物峰丢失,设的太低噪声干扰会加大,因此要视实际情况选择合适的积分阈值。选择特征离子,一般选强度大的碎片离子(如基峰)。当在此化合物附近有分离不好的另外污染物时,要注意所选特征离子应在那个污染物中不存在,以免干扰测量。有些标准方法已给出定量特征离子,就必须按要求选择。

4. 标样、试剂、容器等的干扰和污染

用空白试验来检查此种污染干扰。做挥发性污染物(卤代烃、苯系物等)的测试时,化学实验室的气氛,使得不能用此房间的蒸馏水做试剂水,重蒸结果更糟,要用无有机物水来配制样品。作者曾使用锅炉房开水在办公室冷却后作试剂水,效果颇佳。

5. 进样量的影响

采用自动进样器最佳。如手动进样,应注意进样体积,针尖中一般有 $0.3\sim 0.6\mu\text{L}$ 的样品,应计算在内。采用分流进样,每次针插入的位置、深度应一致,否则误差较大。

内标法能校正这些误差,但不可能完全消除其对定量的影响。

参 考 文 献

- 1 中国环境优先监测课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 2 U. S. EPA. Handbook of Analytical Quality Control Water and Wastewater Laboratories. EMSL, Cincinnati OH 45268, EPA-600/4-79-019 (March 1979)
- 3 Longhorst M L, Shadoff L A. Anal Chem, 1980, 52: 2037
- 4 Provost L P, Elder R S. American Laboratory, 1983, 15: 58
- 5 Kelly T J et al. Ambient measurement methods and properties of the 189 Title III Hazardous Air Pollutants. Final report to U. S. EPA 68-DO-0007 1994
- 6 伊与亨. 用水与废水, 1987, 28 (9): 26

- 7 池田正之. かんきょう. 1986, 133: 13
- 8 Crescenzi C et al. Environ Sci Technol 1997, 479: 31
- 9 Lacorte S, Burcelo D. Anal Chem, 1996, 68: 2464
- 10 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生规范. 北京: 卫生法制与监督司, 2001. 6
- 11 郑丹星等. 阻击二噁英. 北京: 化学工业出版社, 1999. 1
- 12 Berg M, Birnbaum L. Environ. Health Perspect, 1998, 106 (12): 775
- 13 厚生省生活卫生局水道环境部. ダイオキシンの排放削減に向けてぎょうせい. 东京. 1977
- 14 Davis D L, et al. JAMA, 1998, 279: 1018
- 15 王顺珍等. 中国公共卫生, 1995, 11 (7): 328
- 16 Carlsen E et al. BMJ, 1992, 305: 609
- 17 陈左生等. 分析测试学报, 2004, 23 (5) 增刊: 155
- 18 谷月玲等. 分析测试学报, 2004, 23 (5) 增刊: 159
- 19 张建清等. 分析测试学报, 2003, 22 (增刊): 173
- 20 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 78
- 21 王维国, 李新中. 中国环境科学, 1986, 6 (4): 70
- 22 王维国. 质谱学报, 1988, 9 (增刊): 68
- 23 王玲玲等. 分析测试学报, 2002, 21 (5): 154
- 24 Arthur C, Pawliszyn J. Anal Chem, 1990, 62: 2145
- 25 刘劲松等. 分析测试学报, 2002, 21 (5): 152~153
- 26 王维国等. 现代有机质谱技术与应用 (文集). 北京: 中国人民公安大学出版社, 1999. 209
- 27 周文敏等. 水和有害废物的监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 28 美国环保局编. 固体废物试验分析评价手册. 中国环境监测总站等译. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- 29 王维国. 陈代线. 质谱学报, 1994, 15 (4): 9
- 30 施钧慧等. 质谱学报, 1995, 16 (3): 60
- 31 李凌波等. 现代有机质谱技术及应用 (文集). 北京: 中国人民公安大学出版社, 1999. 259
- 32 March R E. J Mass Spectrometry, 1997, 32 (4): 315
- 33 Plomley J B et al. Organohalogen Compounds, 1995, 23: 7
- 34 Hayward D G. Chemosphere, 1997, 34: 929

第二章 有机质谱在农业上的应用

农业是开放型的生产体系。农业的种植业和养殖业，其生产、储存、加工、运输、品质检验过程中，无一不涉及有机分析。其育种、栽培、养殖、动植物保护、植物营养、农业环境保护等方面的科研工作，更需要对研究对象进行定性、定量分析。质谱及色质联用技术在这方面发挥了重要的作用。其中农药、兽药残留分析涉及农副产品、食品安全，目前是国内外关注的热点。本章通过农副产品中农药、兽药残留分析实例，介绍色质联用技术的特点及其应用。

除了物理及生物因素外，农副产品、食品中残留的有害物质，主要包括农药、兽药，有害化学物质以及微生物毒素等也是影响农副产品、食品安全的重要因素。现代农业的发展使种植业、养殖业中使用的农药、兽药品种越来越多，食品工业的发展带来了形形色色的添加剂。此外，在农副产品、食品生产、运输、储藏、加工过程中也可能引入有毒、有害物质。这些都对农副产品、食品的安全检测提出了更高的要求。几十年来，各国分析工作者投入了大量精力，研究其分析方法。早期，人们主要使用化学法，光谱法；色谱仪的发展，使复杂样品中多组分分析成为可能。由于这些有害物质绝大多数为有机物，使得气相色谱和液相色谱成为农副产品、食品安全检测的主要工具。但是，由于待分析有害物种类多达数百种，仅用色谱峰保留时间定性分析难以避免错误。1996年 IUPAC 规定指出“鉴定或确认方法必须尽量提供待测物的化学结构”，如果单一技术不能提供结构信息，或缺乏充分的“唯一性”，则需要由数种适合的技术，包括样品净化、色谱分离、波谱鉴定，其中色质联用法为首选方法。

第一节 质谱在农药研究方面的应用

有害生物的防治是农业生产的重要环节，是保证农业增产增收的关键。农药是用于防治危害农作物及农副产品病虫害、杂草及其他有害生物化学药剂的统称，广泛用来防治农业、畜牧、水产、森林等方面的病虫害。20世纪40年代，第一个合成农药 DDT 问世，由此开始了有机合成农药发展的新阶段，各种农药很快在世界各地推广应用。农药的使用，特别是占农药很大比例的化学农药的使用是植物保护的重要手段，它具有快速、高效、经济等特点，迄今为止并在今后的较长时间内，没有其他手段可以完全代替^[1]。我国是一个农业大国，也是农

药生产和使用大国。据统计，我国农药总产量仅次于美国，居世界第二位。从1989年起，我国农药总产量（按有效成分计）突破了20万吨以后，农药总产量一直攀升，1995年达28.3万吨，1997年达到39.4万吨，到2002年，我国农药产量达到85.31万吨。2003年，我国农药生产86.29万吨，农药生产正在趋于平稳，发展开始稳定。全国从事农药生产的厂家（含加工、分装）达2000多家，生产农药数百种，每年使用防治面积达40多亿亩次，挽回损失600多亿元。研究各类农药的质谱裂解规律，对新农药的研制，农药质量监控，农药残留分析有重要作用。

一、有机农药的质谱裂解规律及其特征离子

农药，按照作用分类为杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂几大类。按化学结构分类，可以分为有机氯、有机磷、有机氮、拟除虫菊酯等几大类。下面按化学结构介绍各类农药的质谱。

（一）有机氯农药

有机氯杀虫剂是最早使用的有机农药。如艾氏剂、狄氏剂和国内曾用过的六六六、林丹（ γ -六六六或称为丙体六六六）、滴滴涕（DDT）都是有机氯农药。一些杀菌剂、除草剂也含有氯原子。下面为苯环上含1~6个氯原子的农药的质谱图，由于氯原子在自然界 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的丰度比为3:1，它们的质谱图中都可见明显的同位素离子簇。同位素峰的强度比可由二项式的展开式来计算。

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \dots$$

式中， a 为轻同位素相对丰度； b 为重同位素相对丰度； n 为分子中该元素的原子数目。

例如对含1个氯原子的化合物灭草隆（图2-1），上式为 $(3+1)^1 = 3+1$ 所

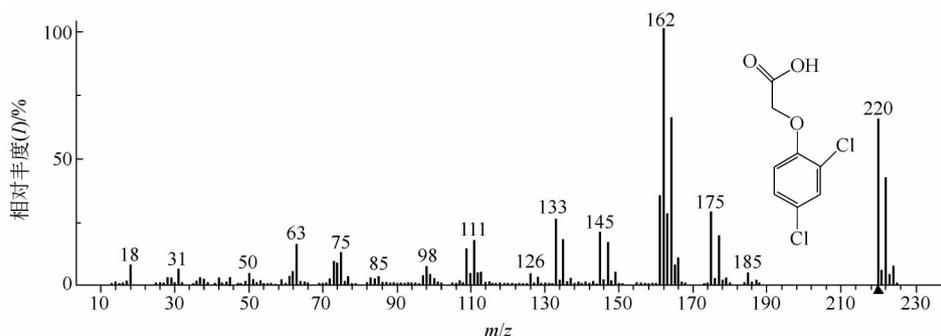


图 2-1 灭草隆质谱图^①

^① 本章中图 2-1~图 2-6、图 2-8、图 2-10~图 2-27、图 2-37、图 2-60、图 2-61、图 2-62 为取自 NIST 库中的质谱图。

以它的分子离子峰 m/z 198 与重同位素峰 m/z 220 ($M+2$) 的丰度比为 3 : 1。
 2.4 滴 (图 2-2) 含 2 个氯原子, 上式为 $(3+1)^2 = 9+6+1$, 即分子离子与其同位素离子的丰度比 $I(m/z\ 220) : I(m/z\ 222) : I(m/z\ 224) = 9 : 6 : 1$; 在 m/z 175、 m/z 162、 m/z 145、 m/z 133 处也可见到丰度比为 9 : 6 : 1 的同位素离子簇, 说明这些碎片离子也含有 2 个氯原子。 m/z 185 离子为分子离子脱去 1 个氯原子, 因为含 1 个氯原子其同位素丰度比为 3 : 1。同法可计算其他含氯原子农药的同位素丰度比。
 2.4.5 涕 (图 2-3) 含 3 个氯原子, 分子离子 (m/z 254) 及 m/z 167、 m/z 181、 m/z 196、 m/z 209 处都可看到 27 : 27 : 9 : 1 的同位素离子簇。需要注意的是, 当化合物含有 4 个或 4 个以上氯原子时, 最丰同位素峰的强度低于重同位素峰; 如含 4 个氯原子的百菌清 (图 2-4, 同位素离子簇丰度比为 81 : 108 : 54 : 12 : 1); 含 5 个氯原子的五氯硝基苯 (图 2-5, 同位素离子簇丰度比为 243 : 405 : 270 : 90 : 15 : 1) 和含 6 个氯原子的六氯苯 (图 2-6, 同位素离子簇丰度比为 729 : 1458 : 1215 : 540 : 135 : 18 : 1)。

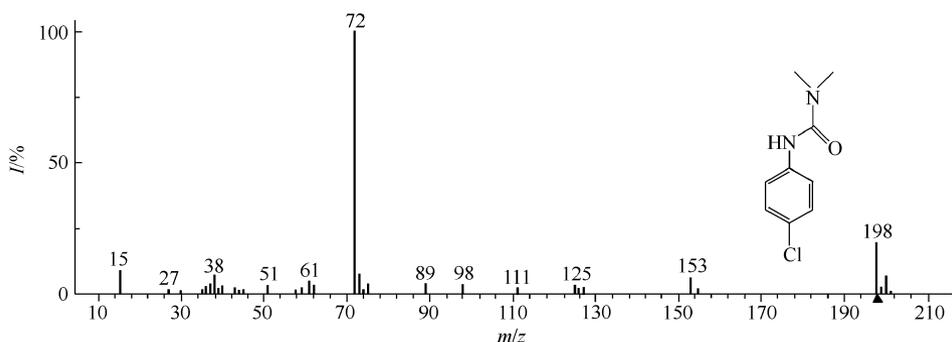


图 2-2 2.4 滴滴涕质谱图

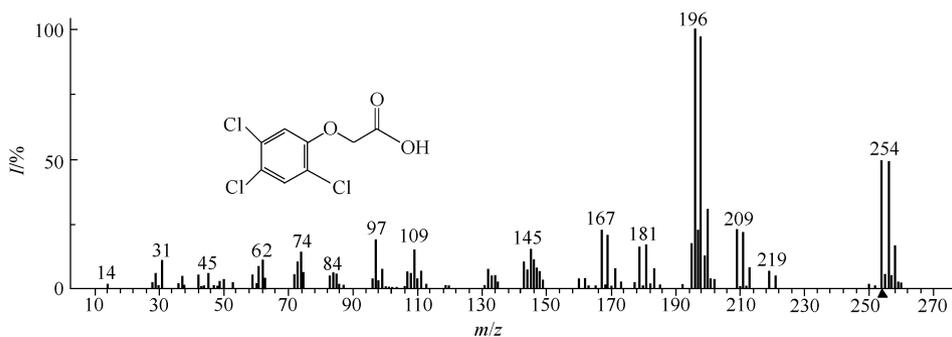


图 2-3 2.4.5 涕质谱图

六六六是 20 世纪 40 年代至 80 年代早期, 曾为国内外大量使用的农药, 六六六原药有 4 个异构体 (图 2-7), 其中 γ -六六六又称为林丹, 杀虫活性最强。

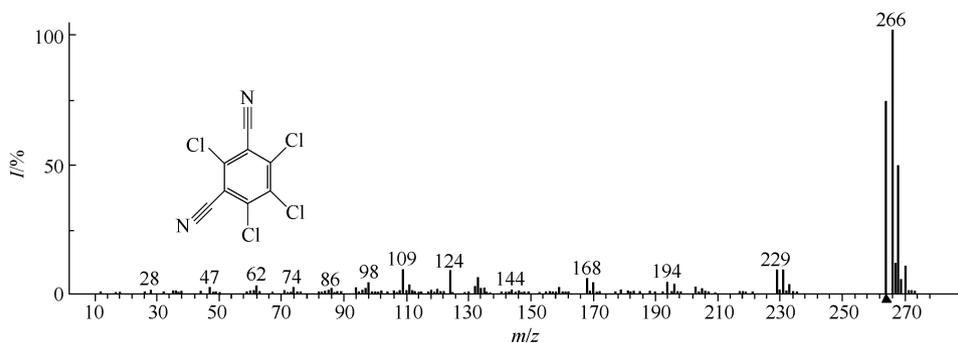


图 2-4 百菌清质谱图

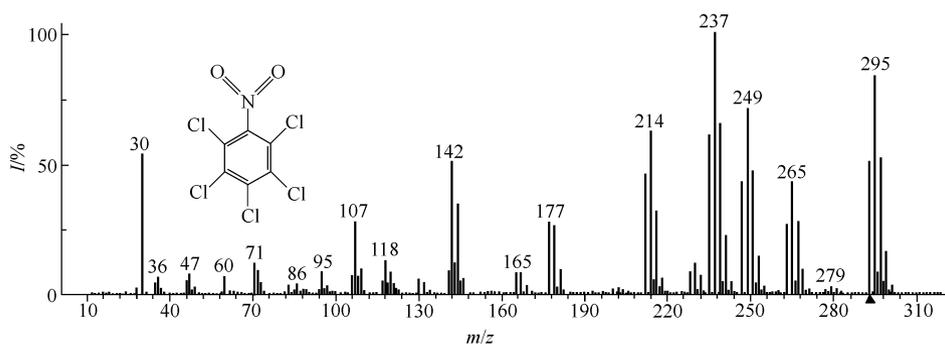


图 2-5 五氯硝基苯质谱图

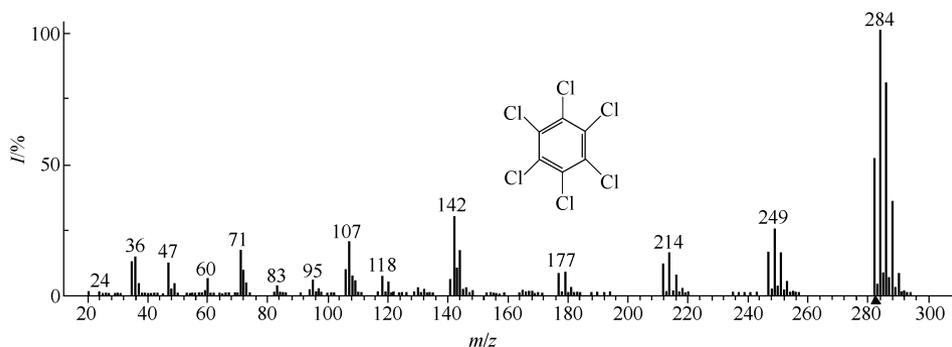


图 2-6 六氯苯质谱图

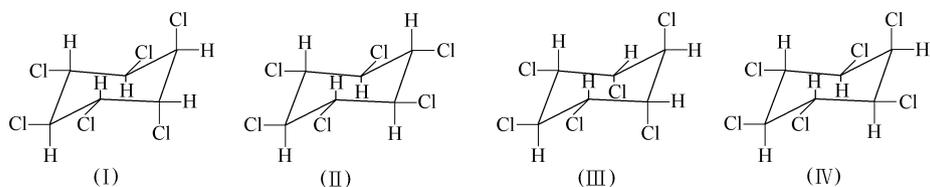


图 2-7 六六六的构象

由于六六六在环境及生物体中可长期残留，我国和一些国家已经禁用。它的质谱图和裂解途径如图 2-8。

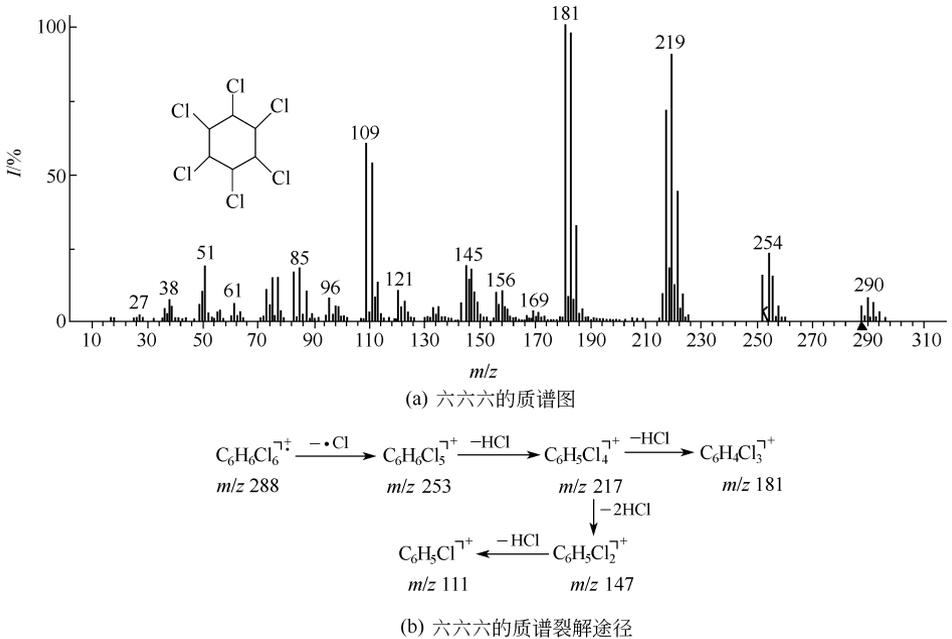


图 2-8 六六六的质谱图及质谱裂解途径

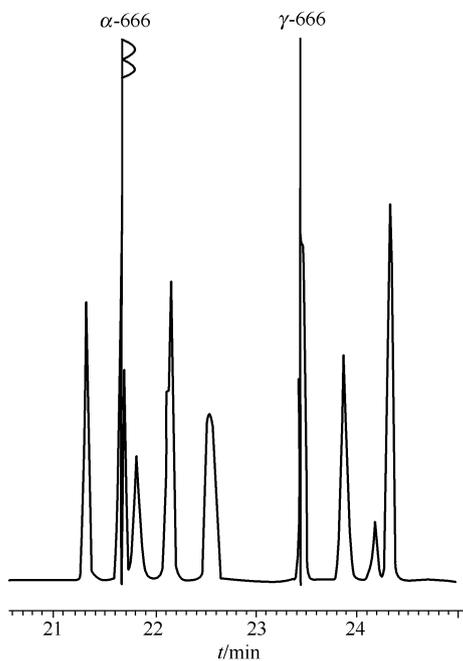
六六六的裂解是脱氯或氯化氢。它的分子离子峰 (m/z 288) 和含氯的碎片峰都可以看到同位素离子簇，尤其是含 3 个和 4 个氯的碎片峰丰度较高，同位素峰的丰度比明显可见，在残留分析中可以作为鉴定离子。

$I(m/z 217) : I(m/z 219) : I(m/z 221) : I(m/z 223) : I(m/z 225) = 81 : 108 : 54 : 12 : 1$
 $I(m/z 181) : I(m/z 183) : I(m/z 185) : I(m/z 187) = 27 : 27 : 9 : 1$

需要指出的是虽然六六六的 4 个异构体的生物活性和理化性质各不相同，但是其质谱图区别很小，要区分它们需要用色质联用仪：用气相色谱将六六六的 4 个异构体分离，再用质谱鉴定它们。图 2-9 (a) 为一组农药的色谱图，无论用非极性的 DB-5 色谱柱还是用中等极性的 DB-17 柱都可以将六六六的异构体分离；(b) 分别为 α -六六六和 γ -六六六（即林丹）的质谱图。

DDT 是另一类曾广泛使用过的有机氯农药， p, p' -DDT 和 o, p' -DDT 的质谱如图 2-10 所示，它们的质谱图仍很相像。

像六六六一样，DDT 很容易脱掉氯，所以分子离子峰很低。但图中可见明显的同位素离子簇。它的基峰 (m/z 235) 是分子离子 (m/z 352) 苯环苄基裂解脱去三氯甲基生成的。基峰脱去苯环上的 2 个氯原子，生成 m/z 165 离子。



(a) 六六六的色谱图

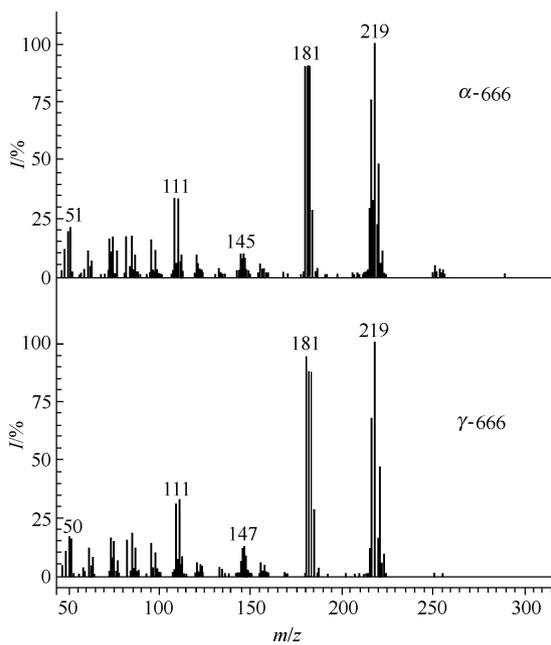
(b) α -666和 γ -666的质谱图

图 2-9 色质联用仪分析六六六的异构体

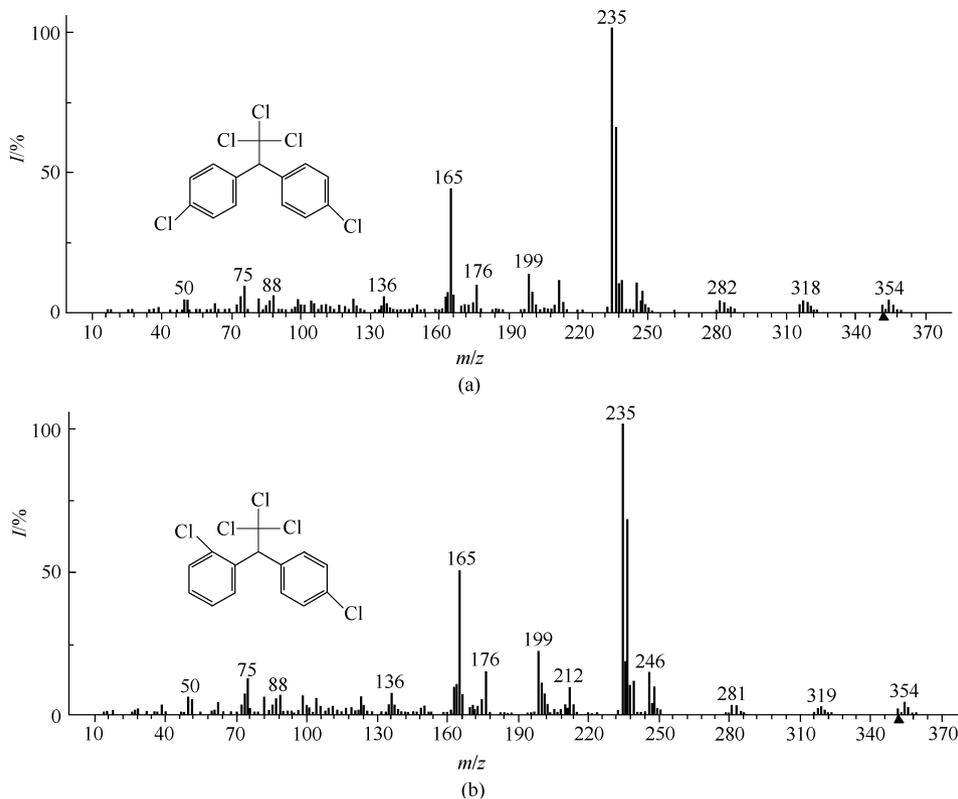


图 2-10 *p,p'*-DDT(a)和 *o,p'*-DDT(b)的质谱图

DDT的代谢物DDD的质谱图见图 2-11,除了少1个氯原子外,它与DDT的质谱图很相近,其中 m/z 235 和 m/z 165 离子的形成与DDT一致。

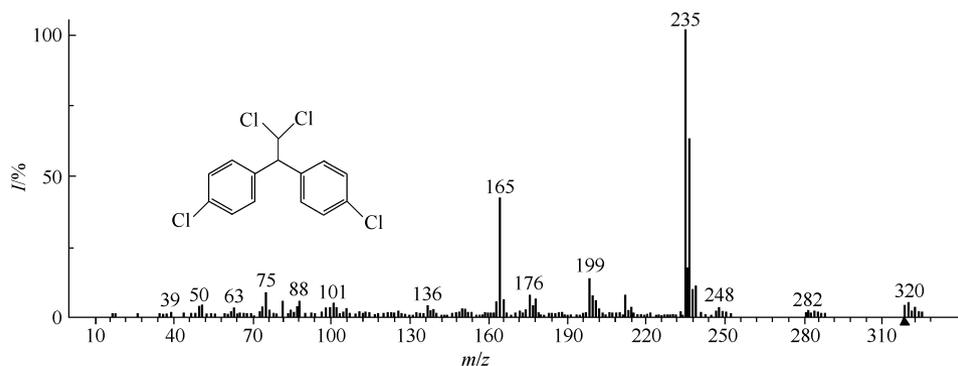


图 2-11 DDD的质谱图

另一个代谢物DDE的质谱图见图 2-12。由于二氯乙烯的 π 键与苯环共轭, DDE的分子结构稳定,所以其分子离子峰丰度较强。它的烯键不易断裂,脱2个氯原子形成基峰(m/z 246)。

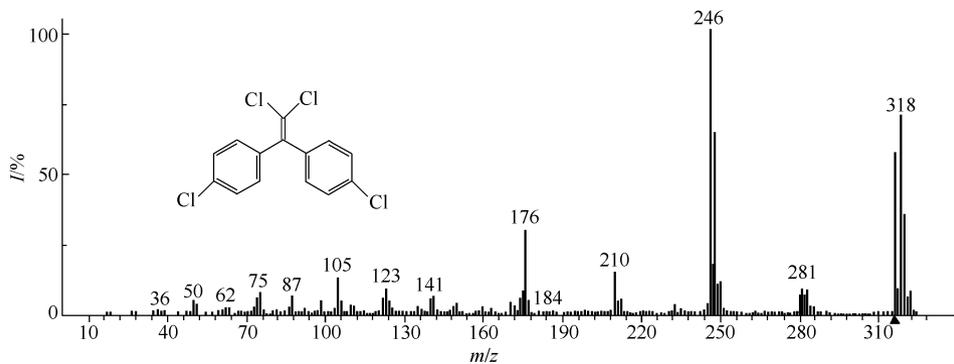
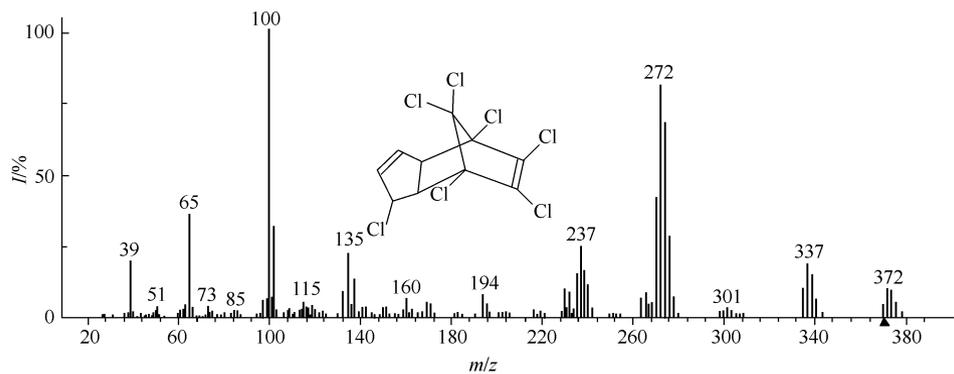
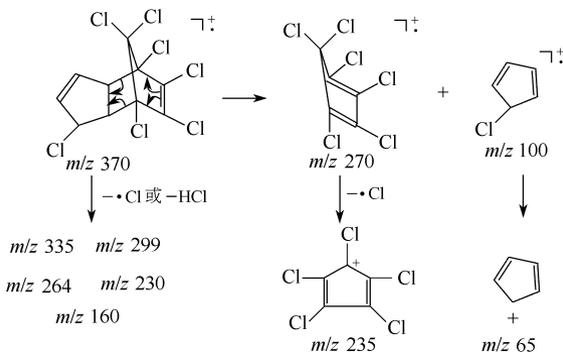


图 2-12 DDE 的质谱图

另一类有机氯农药为七氯(图 2-13),脱氯或脱氯化氢形成 m/z 335, m/z 299, m/z 264, m/z 230, m/z 160 离子。此外,通过 RDA 裂解使环开裂生成基峰 (m/z 100)和氯代环戊二烯离子 (m/z 270),这两个互补离子丰度强,同位素离子簇明显,可作为鉴定离子。



(a) 七氯的质谱图

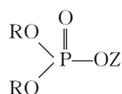


(b) 七氯的裂解途径

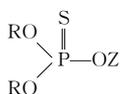
图 2-13 七氯的质谱图和裂解途径

(二) 有机磷农药

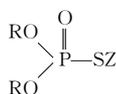
有机磷农药是我国使用量最大的农药种类,有机磷农药一般分为 5 类,它们的通式如下:



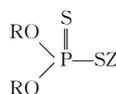
I 磷酸酯



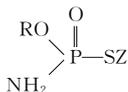
II-1 一硫代磷酸酯(酮式)



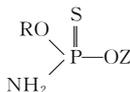
II-2 一硫代磷酸酯(醇式)



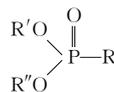
III 二硫代磷酸酯



IV-1 硫代磷酰胺(醇式)



IV-2 硫代磷酰胺(酮式)



V 膦酸酯

磷酸酯类农药主要是以磷原子为中心的断裂,形成一系列特征离子 m/z 127、 m/z 109、 m/z 95、 m/z 79、 m/z 63、 m/z 47,其结构如下所示。

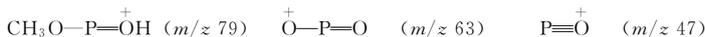
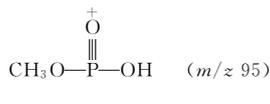
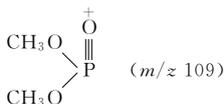
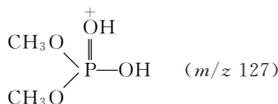


图 2-14 为敌敌畏的质谱图,磷酸酯键断裂形成的 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} \equiv \text{O}^+$ (m/z 109)离子为基峰,脱氯离子 (m/z 185)丰度较高,由 m/z 145 离子的同位素峰的丰度比可知它含 1 个氯。

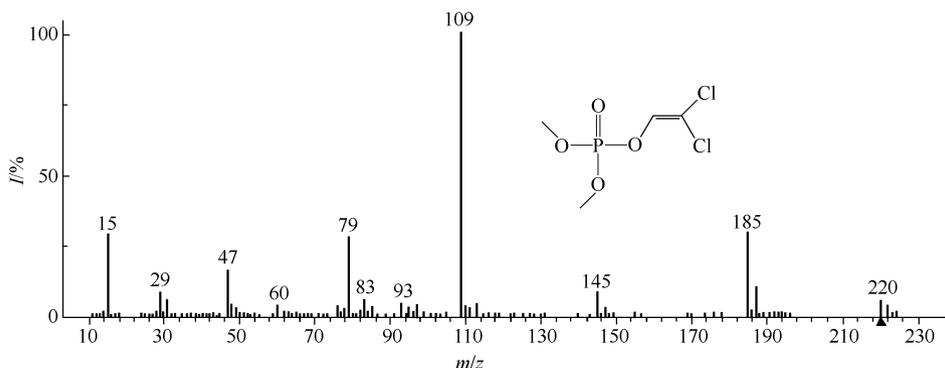


图 2-14 敌敌畏的质谱图

甲基对硫磷是含硫的磷酸酯(图 2-15),图中可见含硫的特征离子 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} \equiv \text{S}^+$ (m/z 125)、 $(\text{HO})_2\text{P} \equiv \text{S}^+$ (m/z 97)、 $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{P} \text{=OH}^+$ (m/z 79)和 $\text{P} \text{=S}^+$ (m/z 63)。由于苯环的存在加强了分子结构的稳定性,其分子离子峰很强。

在一些含苯环或芳杂环的农药质谱图中,磷酸酯键开裂后芳杂环离子的丰度

很强，如对硫磷的 m/z 139 离子（图 2-16）和亚胺硫磷的 m/z 160 离子（图 2-17）。它们在残留分析中可以作为鉴定离子或定量离子。

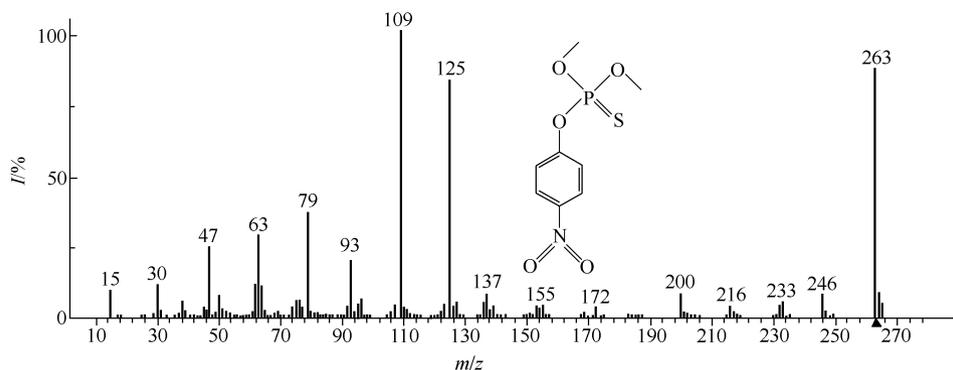


图 2-15 甲基对硫磷的质谱图

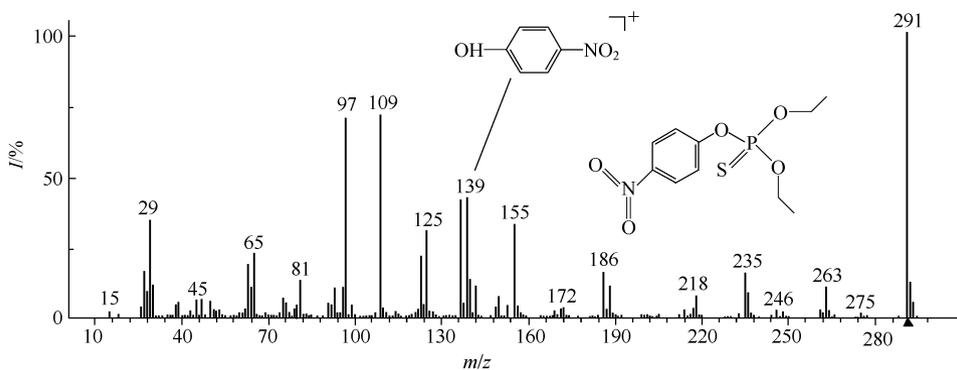


图 2-16 对硫磷的质谱图

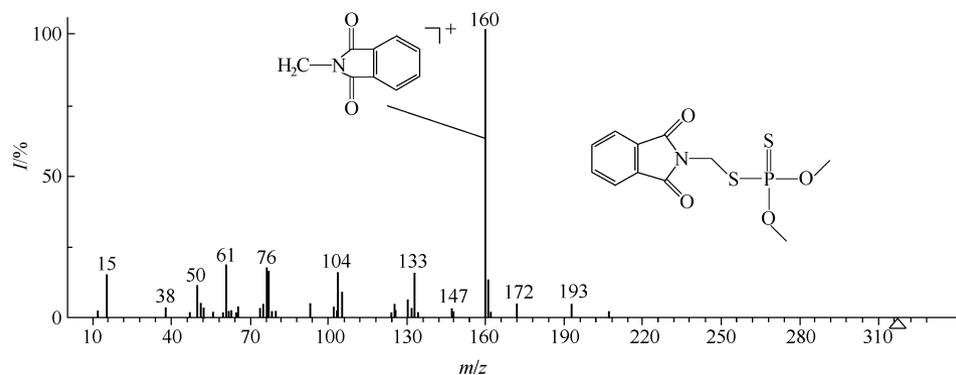


图 2-17 亚胺硫磷的质谱图

磷酰胺类农药含氮，氮原子推动的 α 裂解会产生很强的碎片峰，如甲胺磷（图 2-18）脱掉甲基硫基生成的 m/z 94 离子。

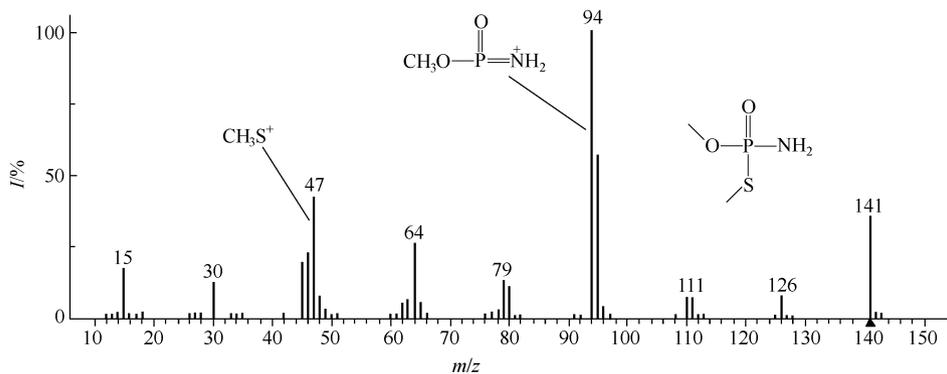
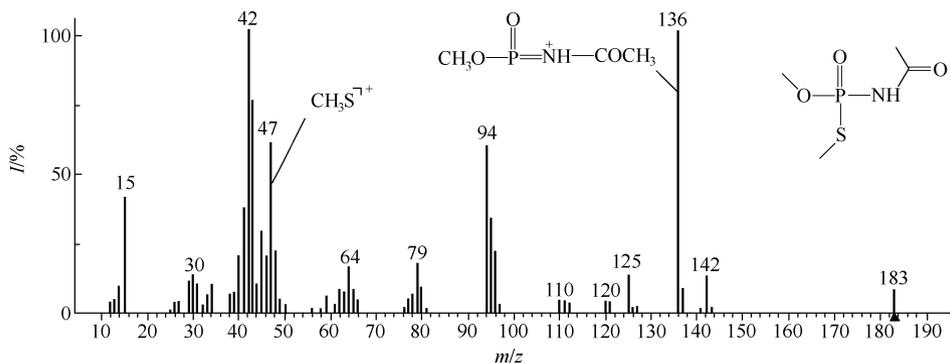
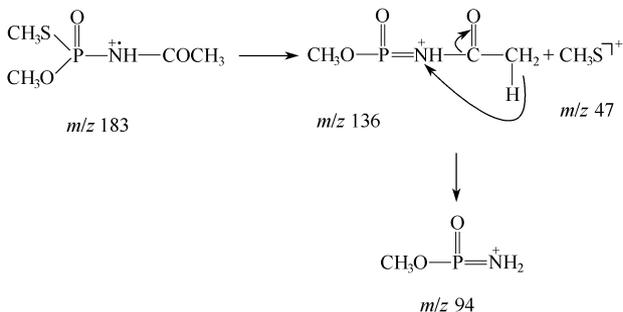


图 2-18 甲胺磷的质谱图

乙酰甲胺磷的图谱（图 2-19）中也可以看到这种裂解，生成的 m/z 136 离子经过四元过渡态氢转移生成 m/z 94 离子。



(a) 乙酰甲胺磷的质谱图

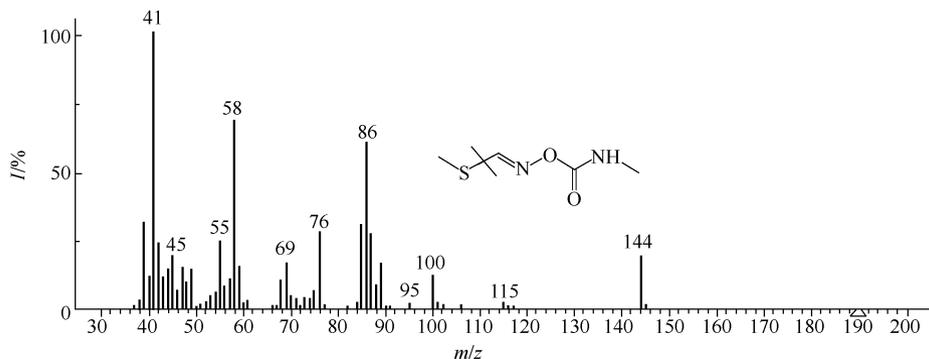


(b) 乙酰甲胺磷的质谱裂解途径

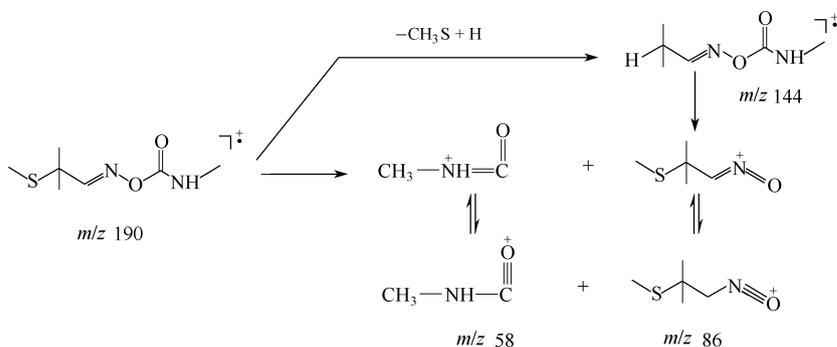
图 2-19 乙酰甲胺磷的质谱图和质谱裂解途径

(三) 有机氮农药

氨基甲酸酯是有机氮农药中的主要类型，其通式为 $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{O})\text{R}$ 。这类化合物的主要裂解途径是酰氨基的 α 裂解，形成 M (或 $\text{M} + \text{H}$) - CH_3NHCO 产生 $\text{R}^{\cdot+}$ (或 $\text{R} + \text{H}$) 和 $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{O})^{\cdot+}$ 离子，在涕灭威的质谱图 (图 2-20) 中可以看到这两种离子。



(a) 涕灭威的质谱图



(b) 涕灭威的质谱裂解途径

图 2-20 涕灭威的质谱图和质谱裂解途径

当 R 基团含有苯环或大的共轭结构时，电荷主要保留在 R 基团上， m/z 58 离子不明显。图 2-21 为仲丁威的质谱图，其中可看到酰氨基 α 裂解产生的 m/z 58 的离子及其互补离子，但 m/z 58 离子的丰度很低。图 2-22 为克百威的质谱图及其裂解途径。

残杀威的苯环上连着两个氧原子，其孤对电子与苯环共轭，比甲氨基甲酰离子更容易稳定电荷，其主要产物为 $[\text{R} + \text{H}]$ 及其碎片离子。图 2-23 中虽然看不到 m/z 58 离子，但从 $[\text{M} + \text{H} - 58]$ (m/z 152) 离子中可以判断 $\text{CH}_3\text{NHC}(\text{O})$ 基的存在。

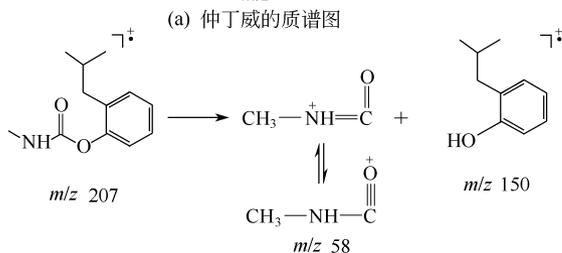
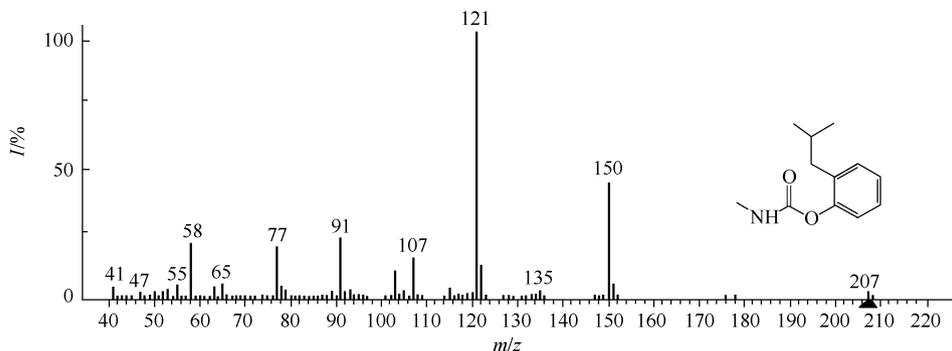


图 2-21 仲丁威的质谱图和质谱裂解途径

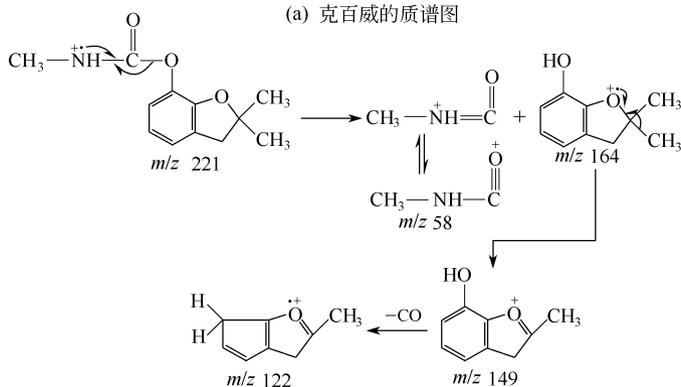
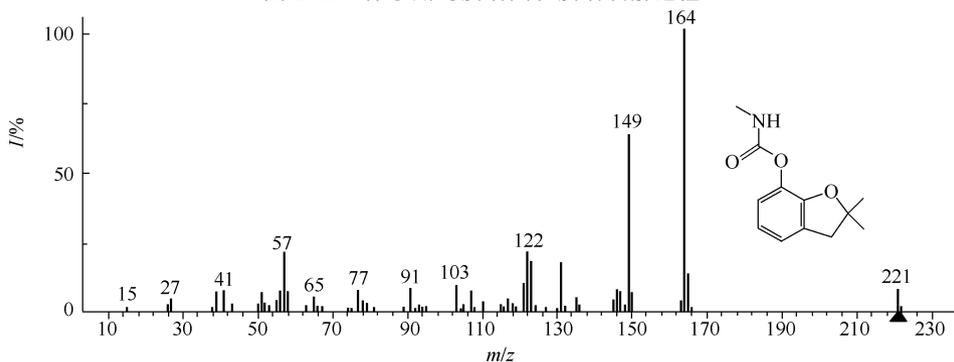
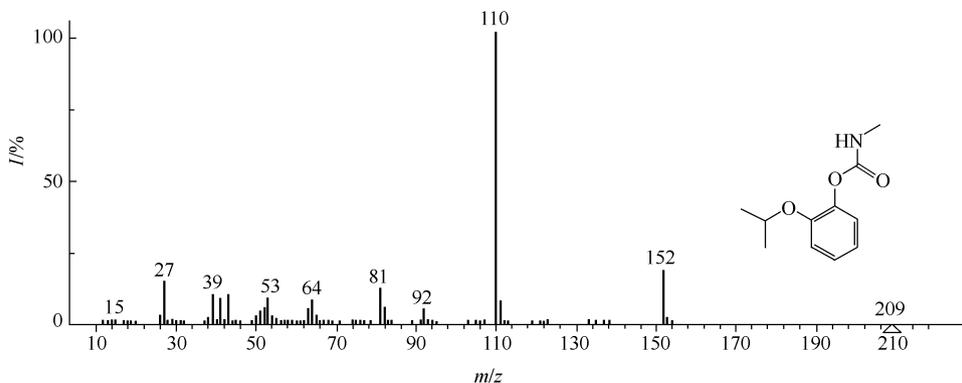
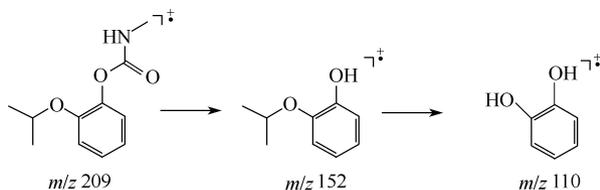


图 2-22 克百威的质谱图和质谱裂解途径



(a) 残杀威的质谱图



(b) 残杀威的质谱裂解途径

图 2-23 残杀威的质谱图和质谱裂解途径

(四) 拟除虫菊酯类农药

拟除虫菊酯农药由菊酸和菊醇合成，其相对分子质量较大，分子离子峰丰度不高。一般从酯键或苯环的苄基位裂解。图 2-24 为二氯苯醚菊酯的质谱图和主要碎片峰的来源。在菊酸的一侧，由于三元环的存在，羰基和三元环之间的键很容易断裂，生成 m/z 163 离子，从图上可见其同位素离子簇；与一般的羧酸酯不同，图中看不到 $RC\equiv O$ 离子。在菊醇的一侧，苯环的苄基位裂解生成 m/z 183 离子。图中可见苯的系列离子 m/z 39、 m/z 51、 m/z 65、 m/z 77 及苄基离子 m/z 91。

其他含三元环的拟除虫菊酯与上述菊酯相似，图 2-25 为氯氰菊酯的质谱图， m/z 163 与 m/z 208 的产生与二氯苯醚菊酯一致，后者脱去 HCN 生成 m/z 181 离子。

另一类拟除虫菊酯不含三元环，如氰戊菊酯（见图 2-26）。在菊酸的一侧，从苯环的苄基位裂解生成 m/z 167 离子，它脱去甲基生成 m/z 152 离子，脱去异丙基再加氢生成 m/z 125 离子。这些离子都有同位素离子簇。其中 m/z 167 离子的同位素离子 m/z 169 与二苯醚离子 $[+ \text{C}_6\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_5, m/z 169]$ 重叠，使 m/z 169 离子丰度增强，故 m/z 169 离子丰度高于 m/z 167 离子的 $1/3$ ，但其子离子 m/z 125 处可以清楚地看到 3 : 1 的同位素峰。从图中仍看不到 $RC\equiv O$

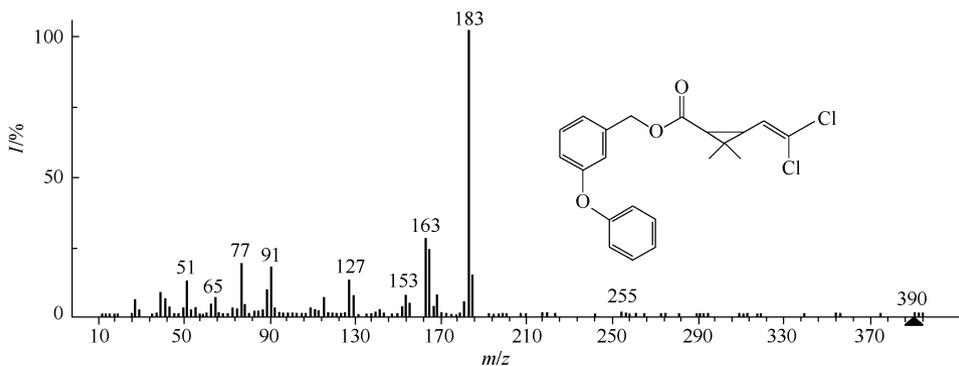


图 2-24 二氯苯醚菊酯的质谱图和质谱裂解方式

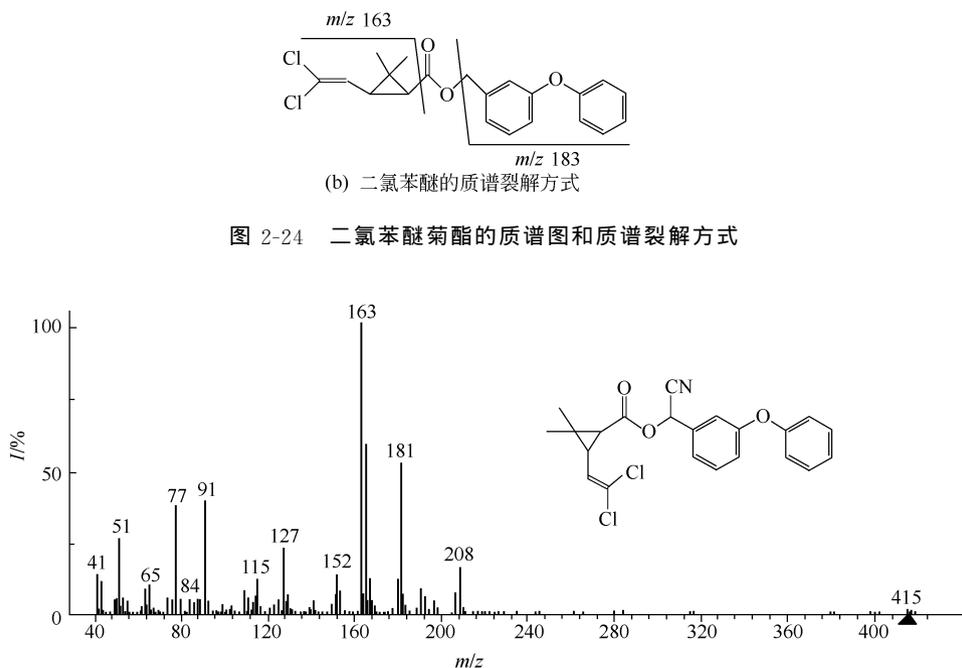
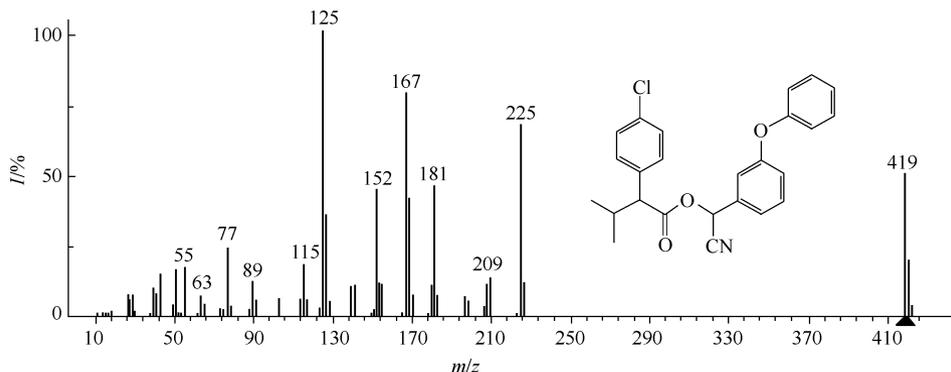


图 2-25 氰菊酯的质谱图和质谱裂解方式

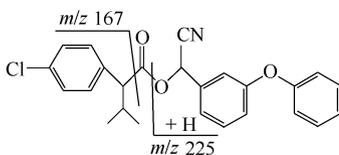
图 2-25 氰菊酯的质谱图和质谱裂解方式

离子。在菊醇的一侧，从羰基处裂解生成 m/z 225 离子，从苯环的苄基位裂解生成 m/z 208 或 m/z 209 离子 (m/z 208 离子加氢)， m/z 181 离子的形成与氰基

菊酯相同。



(a) 氰戊菊酯的质谱图



(b) 氰戊菊酯的质谱裂解方式

图 2-26 氰戊菊酯的质谱图和质谱裂解方式

除以上类型外, 还有其他类型农药, 如苯氧乙酸类、取代硫脲类、均三嗪类、磺酰胺类等, 它们的质谱裂解一般与上述农药类似。杂原子的 α 位、苯环的苄基位、酯键、饱和脂肪环的支链处都是裂解的主要部位, 本章不再一一论述。读者请参阅有关书籍^[2~5], 或根据有机质谱裂解规律分析其裂解途径, 或通过多级质谱分析, 研究农药的质谱裂解规律和特点。

二、农药的多级质谱分析

在质谱分析中选择特定的离子(即母离子), 研究其子离子的方法被称为二级或多级质谱分析。可进行多级质谱研究的仪器有两种类型: 串联质谱仪和离子阱质谱仪。串联质谱仪由 2 个质量分离器和 1 个碰撞室组成, 如三组四极杆串联质谱, 第一组四极杆用于选择母离子; 第二组四极杆作为碰撞室, 用气体对母离子进行碰撞, 使其发生分子-离子反应, 产生子离子; 第三组四极杆用于分析子离子, 称子离子扫描, 它还具有母离子扫描和中性丢失扫描功能。这种质谱仪称为空间串联质谱仪。在离子阱质谱中, 通过三维空间的四级电场与轴向的二级电场, 分离筛选母离子并激化母离子使其产生更小的特征离子碎片。因其分析步骤均在同一空间中循序完成, 它被称为时间串联式质谱仪。工作时通过环电极上的射频(Rf)电压和端电极上的固定频率电压的作用, 各离子或被保留、或有选择地被排除。被分离出的离子(母离子)保留在阱中进一步断裂, 使其产生子离子^[6]。多级质谱可以用来研究农药的质谱裂解途径和各类

农药的质谱特点。

下面以敌敌畏为例，说明多级质谱在农药研究中的应用。敌敌畏一级质谱图(EI)见图 2-27：

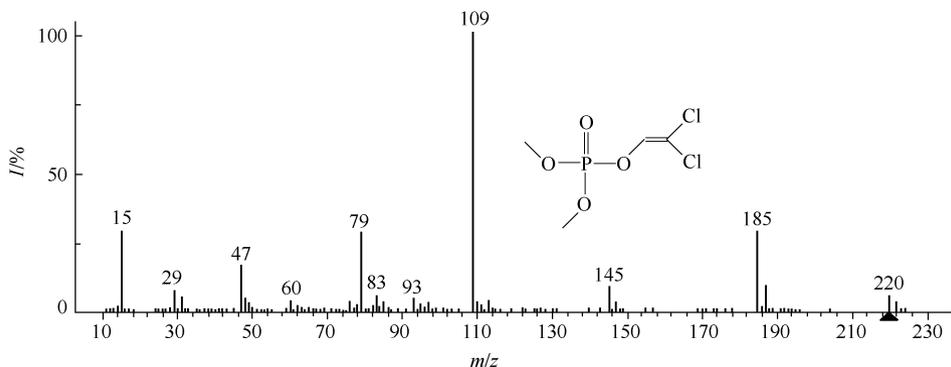


图 2-27 敌敌畏的质谱图

敌敌畏的 EI 一级质谱图中含有 m/z 220、 m/z 185、 m/z 145、 m/z 109、 m/z 93、 m/z 79 等碎片离子。 m/z 220、 m/z 222、 m/z 224 3 个碎片离子峰的丰度比为 9 : 6 : 1，说明了 m/z 220 含 2 个氯原子，而 m/z 185 和 m/z 187， m/z 145 和 m/z 147 的丰度比为 3 : 1，说明 m/z 185 和 m/z 145 中只含有 1 个氯原子。

对敌敌畏进行二级质谱 (MS^2) 分析，首先选择分子离子或 $[M+H]$ 为母离子，对母离子逐渐加大碰撞诱导解离能量 (CID)，如用离子阱质谱仪时，逐步加大 CID 电压值。比较不同 CID 的 MS^2 图谱，发现当 CID 为 0.3V 时，敌敌畏的 $[M+H]$ (m/z 221) 离子碎裂，产生 m/z 185 离子。随着 CID 的上升， m/z 221 离子相对丰度下降， m/z 185 离子相对丰度上升，当 CID 上升为 0.6V 时，除 m/z 185 外，还产生了 m/z 93 离子。继续选择 m/z 185 离子为母离子，进行 MS^3 分析，发现当 CID 上升为 0.35V 时， m/z 185 碎裂为 m/z 93 离子。这样依次做下去，得到各主要离子的子离子。敌敌畏的多级质谱分析结果见表 2-1。

表 2-1 敌敌畏的多级质谱分析

母离子	CID 电压/V	主要碎片离子(m/z) 及相对丰度 ^①	母离子	CID 电压/V	主要碎片离子(m/z) 及相对丰度 ^①
220	0.50	221(60),185(100)	109	0.40	109(25),79(100)
185	0.40	185(40),93(100)	93	0.40	93(95),63(100)
145	0.50	145(100),109(100)			

① 括号内为相对丰度值，单位为%。

根据 MS^n 分析结果可以推断质谱裂解过程，敌敌畏的质谱裂解途径见图 2-28。

在一级质谱图中 (图 2-27)， m/z 93 离子丰度很低，故其子离子 m/z 63 在一级质谱中未出现。但是它的存在对结构解析有作用。

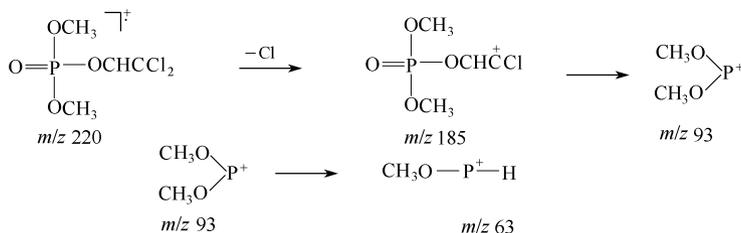


图 2-28 敌敌畏的质谱裂解途径 (1)

其中 m/z 145 离子与众不同, 在敌敌畏 EI 质谱图中, m/z 145 和 m/z 147 的丰度比为 3 : 1, 说明了 m/z 145 中含有 1 个氯原子。在多级质谱分析中, 发现它可脱去 Cl 产生 m/z 109 离子, 说明 m/z 145 是由敌敌畏分子离子脱去的酯键开裂后结合 1 个游离氯原子产生的。对 m/z 109 继续进行二级质谱分析可知它继续脱去 CH_2O 产生 m/z 79 离子。该裂解过程如图 2-29 所示:

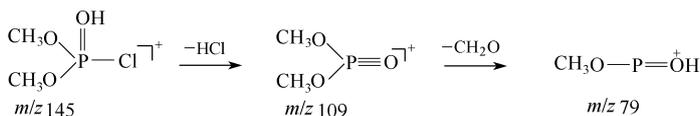


图 2-29 敌敌畏的质谱裂解途径 (2)

通过多级质谱分析, 可以对已知农药进行确证 (见下节), 也可以对未知化合物, 如农药中的未知杂质或代谢物进行分子结构分析。农药中有些杂质会危害使用者和最终消费者, 有些还危害生态环境。在通过多级质谱研究农药裂解规律的基础上, 可根据质谱分析推测未知农药杂质的结构。如一农药原药中杂质的质谱图如图 2-30, 具有典型 *O,O*-二甲基磷酸酯的特征碎片离子, 如 m/z 109, m/z 79 等离子。

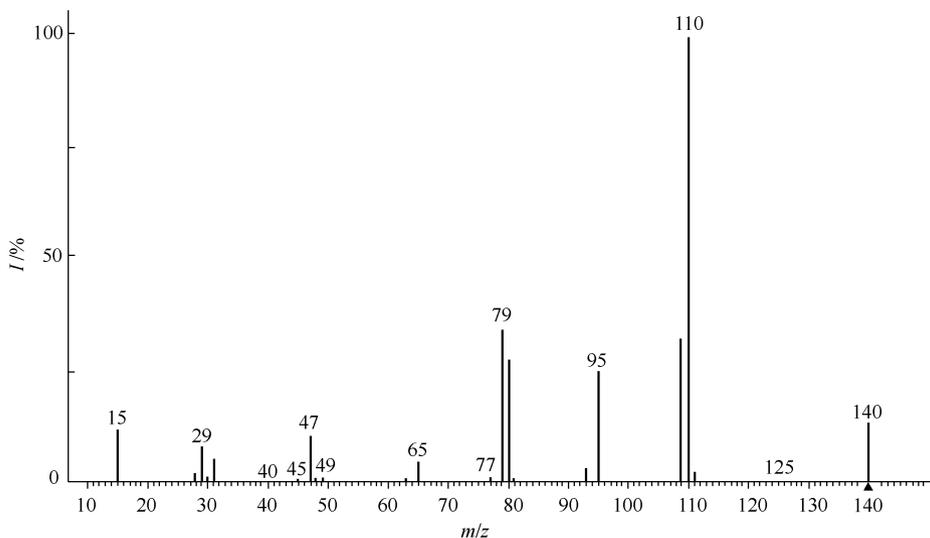


图 2-30 杂质的质谱图

在多级质谱分析中,发现以下裂解过程: m/z 140 \longrightarrow m/z 110, m/z 110 \longrightarrow m/z 95、 m/z 93、 m/z 79, m/z 93 \longrightarrow m/z 63。根据有机磷农药的裂解规律,分析该化合物为 *O,O,O*-三甲基磷酸酯,其裂解途径如图 2-31 所示:

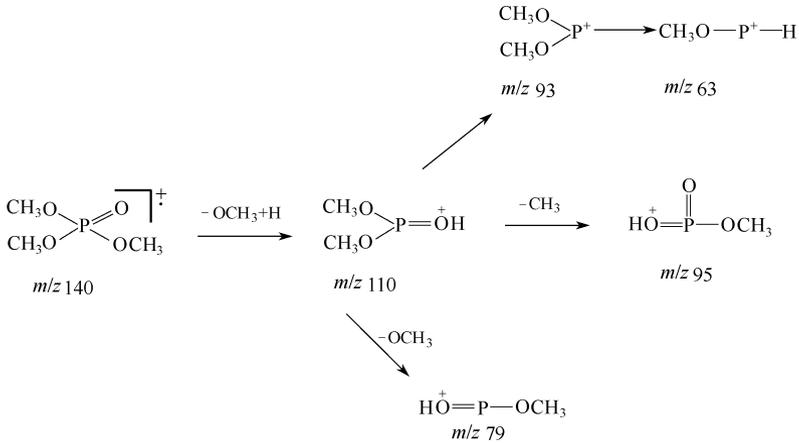


图 2-31 杂质的质谱裂解途径

第二节 色质联机在农药残留分析中的应用

一、农药残留分析概况及其意义

农药是必要的生产资料。施用于作物上的农药,一部分附着于作物上,一部分在施用过程中散落在土壤、大气和水等环境中,环境中残存的农药中的一部分又会被植物吸收。残留农药直接通过植物果实或水、大气到达人、畜体内,或通过环境、食物链最终传递进入人体。

农药残留量过高可能会引起食物中毒事件的发生,食用农药残留超标的农副产品,还将引起人和动物的慢性中毒,导致疾病的发生,甚至影响到下一代。农药进入人体后,参与人体内各种生理活动,使人体产生病变。特别是一些农药可引起致癌、致畸、致突变,即所谓“三致”问题。

农药可以通过各种途径进入到大气或土壤中。用喷雾或喷粉法施药,只有 20%~30% 的药剂喷施到靶标物体上,大部分药剂飘移到大气中或落到土壤和地表水中。固体表面的农药可以通过挥发、蒸腾作用进入大气,大气中的农药也可通过降水回到地面。土壤中的农药可以随土壤水分的运动迁移进入地下水。农药进入土壤和水体后,会对生物产生一定的影响,从而破坏生态系统的平衡。水体和底泥是持久性农药残留物的储藏所,而地下水的水质也已受到淋溶性较强的农药的威胁。国际机构规定的地下水中农药残留量对单一农药限定在 0.1mg/kg 之内,对多种农药则限定在 0.5mg/kg 之内。

为了农药的安全使用,必须建立农药管理体系。通过对动物的毒理学研究,

得到每一种农药对人的日允许摄入量 (ADI 值), 即该种农药对动物的最大无作用剂量除以安全系数, 以相当于人体每千克体重每日允许摄入的农药毫克数表示 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$)。在此基础上, 制定了每种农药在各种农作物或食品中的最大残留量 (MRL 值, maximum residue limit)。农药残留限量是在大量农药残留试验的基础上, 对大量的残留试验数据进行数学统计、计算, 得到理论残留限量 (TMRL) 后, 经过毒性风险评估后制定的。而后, 通过田间试验, 研究各种农药在不同作物上的合理使用时期、使用方法、使用次数、安全间隔期等技术指标, 以保证采收的农产品上农药残留低于 MRL。合理使用农药, 不但可以有效地控制病虫害, 而且可以减少农药的使用量, 减少浪费, 最重要的是可以避免农药残留超标。在合理使用农药的同时, 加强生物防治、结合合理的农业耕作, 都能有效地减少农药残留污染^[1]。

从以上工作可以看出, 无论是制定 MRL 值, 制定农药合理使用法规, 还是研究农药对环境对生态的影响, 都需要进行农药残留分析。在我国农药工业刚刚起步的 20 世纪 50 年代, 黄瑞纶先生就提出了农药残留这一问题。20 世纪 80 年代, 我国建立了全国农药残留分析协作组, 开始制定农药安全使用标准。20 多年来, 农药残留问题越来越被人们重视, 残留分析水平也在逐步提高。早期的分析工作使用生物活体 (如昆虫、植物)、酶抑制法、比色法进行农药残留检测与研究。20 世纪 50 年代气相色谱仪问世, 60 年代高效液相色谱仪商品化, 色谱仪以其无与伦比的分离效果, 各种选择性检测器极高的灵敏度, 使农药残留分析发展到一个新阶段。从研究某个农产品或环境样品中单一农药的残留测定方法为主, 逐步发展为研究各大类农药的多残留分析方法, 但是仍然不能满足形势的需要。由于色谱法是靠物质的保留时间进行定性分析, 不能得到分子结构的信息, 当样品复杂时, 许多组分的保留时间只差数秒, 甚至重合, 就很难判定目标化合物。即使分析者用 2 根不同极性的色谱柱进一步确认分析对象, 其分析结果对于确认目标化合物的能力也是有限的^[7~9]。能够同时对样品进行分离、定性、定量分析的是色谱联用技术。

气相色谱-质谱联用技术 (GC/MS) 从 20 世纪 50 年代末开始, 经过十几年的发展, 到 70 年代很快就被用到与有机化学分析有关的各个部门, 如环境保护工作中分析检测大气、水中的污染物^[10]。虽然早期仪器的灵敏度不够高, 但这些样品可以高度浓缩; 80 年代, 开始有报道用 GC/MS 检测水果、蔬菜中的农药残留; 90 年代后, 分析仪器和计算机技术的快速发展, 气质联用仪器的灵敏度得到了大幅度提高, 仪器价格及分析成本降低, 使其成为分析实验室的常规设备。它不但兼有色谱对混合物快速分离, 质谱对分子结构进行鉴定的功能, 而且由于两种分析技术的结合产生了新的功能, 如色谱弥补了质谱无法区分异构体、不便于进行定量分析的不足, 质谱弥补了色谱缺少分子结构信息的遗憾; 质量色谱法, 选择离子检测技术, 可以排除样品中大量的干扰物质, 对痕量目标化合物进行分析; 多级质谱 (GC/MS^n) 分析技术, 可从复杂样品

中寻求感兴趣的未知物,根据母离子获得子离子谱来研究未知物分子结构,这为微量组分的检测带来极大的便利;利用计算机采集和处理数据的功能,可鉴别色谱不能完全分离的未知化合物,并进行定性、定量分析。一台色质联用仪像一个微型化学试验室,集样品的分离和定性、定量分析于一身。国际上要求检测的多种农药,其中很大部分可用色质联机检测。随着我国经济的发展,与世界各地贸易往来的频繁,人民生活水平的提高,大家对农药残留控制也会越来越关注。色质联用技术在这一领域正在发挥着重要的作用,其应用会越来越广泛。

二、农药残留分析方法的建立^[7~9]

农药残留分析经过提取、净化、检测、数据处理4个步骤。残留农药存在于动植物体、土壤、水等基质中,浓度一般低于 $1\text{g}/\text{kg}$,常常为 $1\text{mg}/\text{kg}\sim 1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。首先要用溶剂将其从样品中提取出来,而后去除干扰分析的杂质,浓缩后用仪器分析检测,根据分析数据计算样品中农药残留量。

(一) 提取

有机溶剂是常用的残留农药提取剂。根据相似相溶的原理,依据农药极性的不同选择相应的提取溶剂。正己烷、苯等非极性、弱极性溶剂以前都曾被大量用做提取溶剂,但它们的提取效果,特别是在多种农药同时存在的情况下的提取效果不够理想。现在一般用极性溶剂或极性溶剂与非极性溶剂、弱极性溶剂的混合溶剂来进行提取。

目前使用最广泛的溶剂是丙酮,丙酮提取效果好,浓缩容易。但大量的油脂、色素同时被提取出来,增加了净化的难度。AOAC(美国官方分析化学家协会)方法采用乙腈进行提取,避免了大量油脂和色素的干扰。

对于不同的样本,往往根据样本含水量、脂肪含量、含糖量的不同而采取不同的提取方式。脂肪含量高($>10\%$)的样本,一般提取脂肪,测定脂肪中的残留农药。脂肪含量低的样本中,含水量高($>75\%$)的样本直接以提取溶剂提取,含水量低或含糖量高的样本应加入一定量的水后进行提取,以提高提取效率。

在农药多残留分析中,为了兼顾不同性质的农药,较为理想的是混合提取溶剂,如提取有机氯农药用丙酮-石油醚或丙酮-正己烷,提取有机磷农药用丙酮-苯效果较好。而多类农药多残留分析,多以丙酮提取,配合以二氯甲烷液-液分配。农药提取溶剂的选择,也要考虑到净化过程。如用乙酸乙酯提取农药,浓缩后加入等体积环己烷,便于用凝胶色谱法净化。

(二) 净化

由于提取液中含有大量杂质干扰分析,需要进一步净化。净化方法有以下几种。

1. 液-液分配反提取

液-液分配的基本原理是在一组互不相溶的溶剂对中,在一相中溶解某一种

(类) 溶质组分, 使其他组分尽量留在另一相中。使用液-液分配, 需注意选择合适的溶剂对, 使农药组分和杂质组分在不同溶剂中溶解度不同, 从而被分离。

经常使用的溶剂对有:

乙腈-水——正己烷(石油醚)	常用于有机氯和部分有机磷农药
乙腈-水——(二氯甲烷)三氯甲烷	常用于有机磷农药
丙酮-水——石油醚(正己烷)	常用于有机氯农药
丙酮-水——二氯甲烷	用于多种农药

2. 磺化法净化

由于我国曾经用过的有机氯农药主要为六六六、滴滴涕, 没有艾氏剂、狄氏剂的用药史。六六六、滴滴涕结构稳定, 可用磺化法净化。即向提取液中加入浓硫酸, 使干扰物凝结除去。

3. 柱色谱净化

柱色谱净化中较常使用的是吸附色谱柱, 通过对样品中各组分在色谱柱中被吸附剂吸附和被淋洗液解吸附的过程, 使被测农药和杂质分离。

常用的吸附剂有弗罗里硅土(硅镁吸附剂)、氧化铝、活性炭、硅胶等。弗罗里硅土是合成的硅酸镁, 具有很大的表面积, 适合于对脂肪含量高的样本进行净化。氧化铝对脂肪、蜡质也具有较好的吸附作用, 同时对色素也有一定的吸附效果。硅胶是硅酸钠(水玻璃)溶液与盐酸反应形成的多聚硅胶凝聚而成的溶胶沉淀, 经部分脱水, 形成无定形多孔物。硅胶是极性吸附剂, 常用于含有机氯农药样本的净化。活性炭是非极性吸附剂, 对色素的吸附非常理想, 但对脂肪、蜡质吸附性不强, 与弗罗里硅土、氧化铝混用效果较好。

需要注意的是吸附剂的含水量对吸附性能影响极大, 其活性点如果吸附了水分子, 吸附活性下降。在使用中, 首先要把吸附剂高温烘烤除去水, 称为活化; 而后向其中加入一定量的水, 充分振摇使吸附剂含水均匀, 保存在干燥处备用。吸附剂一般含水量为吸附剂质量的 2%~3% 为好, 如果被分析组极性太强不易洗脱, 可适当加大含水量。

吸附平衡是一种竞争现象, 流动相分子与溶质分子竞争极性吸附部位。流动相与固定相之间的相互作用越强, 固定相对溶质的吸附作用就越弱, 即样品越容易被溶剂洗脱出来, 反之则样品不易被洗脱。于是用吸附强度来评价溶剂的洗脱能力, 常用的 ϵ° 值(即单位面积标准吸附剂的吸附能力)为溶剂强度参数。对给定的溶质和吸附剂, $\lg k'$ (k' 为吸附系数)以线性关系随 ϵ° 值而变。表 2-2 所列氧化铝的溶剂洗脱顺序。对硅胶也能观察到同样系列的 ϵ° 值。

溶剂的洗脱能力序列可用于为特定的分离问题寻找最合适的溶剂强度, 如果最初分析发现溶剂洗脱能力太强(k' 值太小), 就要用较弱的溶剂来代替, 若溶剂太弱, 要找强溶剂来代替。

表 2-2 氧化铝的溶剂洗脱能力序列^[11]

溶 剂	ϵ°	溶 剂	ϵ°	溶 剂	ϵ°
正戊烷	0.00	乙醚	0.38	乙腈	0.65
异辛烷	0.01	氯仿	0.40	异丙醇、正丙醇	0.82
环己烷	0.04	二氯甲烷	0.42	乙醇	0.88
四氯化碳	0.18	四氢呋喃	0.45	甲醇	0.95
二甲苯	0.26	丙酮	0.56	乙二醇	1.11
甲苯	0.29	乙酸甲酯	0.60	乙酸	大
苯	0.32	苯胺	0.62		

一般吸附色谱柱淋洗液的使用顺序是极性由弱到强，使不同极性杂质和农药在柱上分开，使用混合淋洗剂可达到较好的分配效果。如德国 S19 方法^[12]，硅胶柱淋洗剂依次分别为①正乙烷-甲苯（6：4）、②甲苯、③甲苯-丙酮（95：5）、④甲苯-丙酮（80：20）、⑤丙酮，淋洗后有机氯农药集中在淋洗液①中，菊酯农药和极性偏低的有机磷农药在淋洗液②中，中等极性和极性稍强的农药在淋洗液③、④中，而甲胺磷等极性强的农药在淋洗液⑤中。

在多残留分析中，使用混合吸附剂较为理想，可以兼顾不同农药及各种基质中杂质的不同性状，减少农药的损失，提高净化效果。常用的混合吸附剂有活性炭-氧化镁、活性炭-纤维素、活性炭-氧化铝、弗罗里硅土-氧化铝等，可以根据不同的样本及农药的性质进行选择或作适当的调整。

4. 固相萃取技术

固相萃取技术是较新的样本提取、净化技术，其原理与液相色谱相同，根据填料和淋洗液的极性不同分为反相柱和正相柱。反相柱，如 C_8 、 C_{18} 柱等，适用于水样本或其他液体样本的提取和净化，可以在较短时间内一次完成大容量水样本的提取和净化。正相柱有弗罗里硅土、氧化铝、硅胶柱、石墨化炭墨等，用于含水量少的样本或非极性药物的净化。固相萃取使用方便，方法简单，节省溶剂，节省时间，重现性好，是今后农药残留分析前处理技术的发展方向^[13~16]。

5. 凝胶渗透色谱（GPC）

另外一种常用的柱色谱净化方法是凝胶渗透色谱（GPC）。凝胶渗透色谱是根据立体排除理论。常用的交联聚苯乙烯凝胶和聚苯乙烯凝胶颗粒上带有一定孔径的微孔。相对分子质量小的农药分子进入微孔中而后被洗脱下来，而相对分子质量大的分子，如脂肪，无法进入微孔而先被排出。所以在农药残留分析中，凝胶渗透色谱常用于脂肪含量较高的样本的净化，如大豆、花生、谷物、动物源食品等，近年来也用于分析蔬菜^[17~20]。

在残留分析中，可根据样品提取液中杂质的性质，选择净化方法。如蔬菜中的杂质可分为 3 部分：①大分子干扰物如油脂、蜡质等；②色素如叶绿素、叶黄素、类胡萝卜素等；③小分子干扰物。在凝胶色谱柱上（图 2-32），大分子干扰物先从柱中流出，而后依次为色素和小分子干扰物。所分析的农药中，拟除虫菊酯相对分子质量大，较先流出凝胶色谱柱，A 为三氟氯氰菊酯的流出起点，这

一部分和部分大分子干扰物（如油脂）及色素重叠；大部分有机磷农药和其他农药后流出凝胶色谱柱，可以和叶绿素分离，但和类胡萝卜素与小分子干扰物重叠。对油脂等大分子杂质含量多的蔬菜，可用 GPC 先除去大分子杂质，再选择不同吸附剂进行柱色谱。

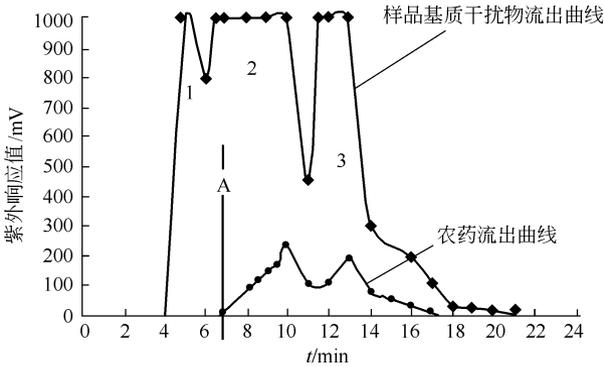


图 2-32 农药和杂质在凝胶色谱上的流出曲线
1—大分子干扰物；2—色素；3—小分子干扰物

以上各种柱色谱方法的研究过程如下：

首先，根据农药和样品的性质选择吸附剂，作农药标准品的流出曲线。在柱色谱上加入待测农药标准品，选择各种不同极性的溶剂作为淋洗液将农药从柱上淋洗出来，分别以 1~5mL/次收集淋洗液，测定并计算各段淋洗液中农药组分占总加入量的百分比，绘制农药流出曲线并计算它们的过柱回收率。由此可测定吸附剂对农药的吸附以确定农药洗脱溶液的种类及其所用体积。如某种农药回收率低，可减少吸附剂的用量、加大淋洗液的体积或改用洗脱能力更强的淋洗液来提高农药回收率。

确定了洗脱溶液的种类及其所用体积后，要用此淋洗液淋洗空白蔬菜样品提取液；提取浓缩液转移到色谱柱上，用所确定的洗脱溶液淋洗色谱柱，根据农药的流出曲线收集相应的部分，浓缩后定容，用仪器检测，观察是否存在分析干扰峰。如存在干扰峰，则需调整柱色谱所用吸附剂和淋洗液，直至无干扰为止。

6. 固相微萃取技术

固相微萃取技术是刚刚发展起来的一项分析技术，其原理是在一根极细的纤维上涂上不同极性的吸附剂——相当于气相色谱固定液，做成探针。将探针插入液体或处于顶空状态，经一定的平衡时间，探针将吸附一定量的被测组分。将探针直接插入气相色谱进样口，在高温下，被测组分被解吸附，直接被气相色谱检测。此方法简便，快速。

国外已有运用固相微萃取技术检测食品中农药残留的报道^[21,22]。值得考虑的是在该方法中农药被萃取不完全，其萃取过程为动态平衡过程，受环境影响很大。故其应用于农药残留分析的各种技术指标尚有待进一步研究。

(三) 检测

1. 气相色谱 (GC)

气相色谱用于检测易气化、热稳定性好的农药组分。气相色谱选择性检测器已被广泛用于农药残留分析。NPD (氮磷检测器) 由于对 N、P 的强选择性和高灵敏度被用来检测有机磷、氨基甲酸酯和有机氮农药; FPD (火焰光度检测器) 由于其对 S、P 的强选择性和高灵敏度被用来测定有机磷、有机硫农药; ECD (电子捕获检测器) 对电负性基团具有高灵敏度和选择性, 被用来测定有机氯农药和其他含有电负性基团的农药。

气相色谱使用方便、灵敏度高, 但气相色谱检测要求化合物易气化并具有热稳定性。

2. 液相色谱 (LC)

80% 以上的有机农药化合物都可以用高效液相色谱 (HPLC) 测定, 气相色谱不能用来测定的难气化、热稳定性差的化合物经常用 HPLC 来测定, 如取代脲、氨基甲酸酯、磺酰脲类农药。

液相色谱柱后衍生化-荧光检测器 (HPLC-PCDS-FLD) 已被全世界公认为测定氨基甲酸酯类杀虫剂最有效、最灵敏的方法之一。

3. 质谱联用仪

质谱联用仪用于检测农药残留具有气相色谱、液相色谱不可比拟的优越性。首先, 质谱通过鉴定化合物的结构来进行定性, 定性准确。其次, 质谱属于通用型检测器, 大量化合物可以在质谱上一次进样完成检测。质量色谱图能将色谱未分离的待测组分分开, 排除杂质的干扰, 而选择离子检测和多级质谱技术排除干扰能力强, 提高了复杂基质中痕量组分检测的准确性和灵敏度。近年来, 气质联用 (GC/MS)、液质联用 (LC/MS) 技术已被用于农药残留分析。气质联用仪进行农药残留分析的方法国内外已有大量报道^[23]。液质联用也已被研究用于农药残留分析, 并被认为是磺酰脲类除草剂最有效的残留分析方法^[24,25]。

与色谱仪-选择性检测器法不同, 质谱是通用型检测器。样品的溶剂和气相色谱柱固定液 (一般为高分子有机硅聚合物) 在氢火焰检测器和其他选择性检测器上响应值很低, 而在质谱仪器上有响应。为了避开溶剂的干扰, 色谱柱起始温度很低, 一般在 60~80℃ 运行 3min 左右, 待溶剂和一部分样品基质中的小分子干扰物离开色谱柱后再开始用质谱检测。在低温情况下, 涕灭威、甲胺磷等相对分子质量小的农药的保留时间较色谱法长, 而这些化合物极性很强, 往往产生拖尾峰。为减轻拖尾现象, 尽量选用弱极性色谱柱, 或采用脉冲进样技术。此外强极性柱色谱柱一般较弱极性柱流失严重, 本底高。

(四) 确证

仪器检测常常受到样本杂质及周围环境因素的干扰。特别是以气相色谱、液相色谱检测多种残留农药组分时, 有些化合物极性和分子大小极其相近, 导致色谱峰难以分离, 单纯以色谱保留时间很难准确定性。所以, 应当对检测结果进行确证。

1. 色谱定性确证

色谱定性确证有以下方法^[26]：

- ① 在同一检测器、同一色谱柱上，对难以准确定性的色谱峰，用不同的温度条件，特别是程序升温条件进行检测，与标准物质的色谱峰保留时间进行对比。
- ② 不同极性的色谱柱对待测组分的吸附性不同。用极性不同的两根色谱柱对同一化合物的保留时间与标准物质在这两根色谱柱上的保留时间进行对比。
- ③ 同一化合物在不同的色谱检测器上的响应不同，或者在一个检测器上有响应而在另外一个检测器上没有响应。用选择性不同的检测器对同一化合物进行检测，与标准品比较可进行确证。

由于色谱没有鉴定分子结构的功能，所以单用色谱确证还是不够的。

2. 质谱确证

质谱可以提供待测农药的相对分子质量和分子结构，是化合物分子结构确证的重要依据。在残留分析中，农药的浓度很低，难以得到完整的图谱，各种农药的特征离子，同位素离子及其丰度比都可以作为分子结构确证的重要依据。有些农药异构体的质谱图没有区别，有些农药的特征离子质荷比相同，幸而它们在色谱分离中的保留时间不同，用质谱图配合色谱保留时间可避免因此产生的错误，从而对待测组分准确性。用多级质谱技术结合色谱保留时间也是一种很好的确证方法^[23]。

(五) 残留分析方法的建立

建立一个残留分析方法，要保证该方法的准确性，精密度，一般经过以下几个步骤。

- ① 建立标准品的色谱或色谱联用仪分析方法。
- ② 用不含被测组分的空白样品进行分析，研究提取、净化、检测方法。观察提取、净化后的空白样品是否存在干扰物质，如存在，需进一步改进此方法，直至没有干扰物为止。
- ③ 确定方法的准确性 向空白样品中添加标准品，测定添加回收率表示准确性。用添加法则测定回收率，原则上添加浓度应以接近待测样品的农药含量为宜。但由于待测样品中的农药残留量是未知的，因此，一般以该样品的最高残留限量（MRL 值）和方法最低检出浓度作为必选的浓度，即添加回收率试验必须至少选两个添加浓度；也可再加上 1 个高于 MRL 值 1 个数量级的添加浓度。若没有推荐 MRL 值参照时，以最低检测浓度和高于最低检测浓度 10 倍的浓度做添加回收率。用步骤②建立的方法分析样品。根据分析结果计算方法的添加回收率，以此评价方法的准确性。在残留分析中，回收率应该在 70%~110%。当残留量低至 0.01mg/kg 时，回收率要求随之降低（见表 2-3）。在多残留分析中，回收率应该在 70%~130%。如回收率过高，说明基质干扰尚未排除；如回收率过低，则需查明损失发生在分析过程的哪一步，并加以改进。进一步改进分析方法，直至回收率合格为止。

- ④ 方法的精密度 用步骤②建立的方法重复分析样品，计算分析结果的平

均值和相对标准偏差,考察方法的精确度。对添加回收率计算相对标准偏差(RSD)。相对标准偏差与残留农药浓度有关。表 2-3 为不同添加浓度的回收率和 RSD 的最大允许值^[27]。

表 2-3 不同添加浓度要求的平均回收率和相对标准偏差

添加浓度 /(mg/kg)	平均回 收率/%	相对标准偏差 (RSD)/%	添加浓度 /(mg/kg)	平均回 收率/%	相对标准偏差 (RSD)/%
>1	70~110	10	>0.001~≤0.01	60~120	30
>0.1~≤1	70~110	15	≤0.001	50~120	35
>0.01~≤0.1	70~110	20			

⑤ 分析方法的重现性 3~5 个实验室用该方法分析同一样品,进行实验室之间的比对,以考察所建立的分析方法的重现性。

残留分析是一项细致的工作,在分析的每一步都要严格执行操作规程。

三、色质联用仪与农药残留分析

目前,很多实验室用色谱-选择性检测器分析农药,不可避免会遇到以下问题:

- ① 由于色谱的分辨能力有限,当样品中组分过多时,色谱很难将所有的组分分离;
- ② 对相邻的色谱峰,当它们的保留时间相差很小时,仅凭保留时间对组分定性是不准确的;
- ③ 分析农药时,基质对样品的干扰不一定能用选择性检测器排除,如百合科、十字花科植物中含硫,用火焰光度检测器或电子捕获检测器也无法排除。

(一) 全扫描法

用色谱分离样品,用质谱对样品检测,质谱的扫描范围一般覆盖被检测样品的相对分子质量。由于低质量区干扰严重,扫描的低端可从 m/z 50 开始。下面通过一个蔬菜中多残留农药分析实例说明农药残留分析方法的建立。

所分析的常用的有机农药如下:

有机氯农药: α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六、 o, p' -DDT, p, p' -DDT, p, p' -DDE, p, p' -DDD、 α 硫丹、 β 硫丹。

有机磷农药: 甲胺磷、敌敌畏、氧乐果、甲拌磷、乐果、二嗪磷、磷胺、久效磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、倍硫磷、对硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异柳磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷。

氨基甲酸酯农药: 涕灭威、灭多威、异丙威、残杀威、仲丁威、克百威、抗蚜威、3-羟基克百威、甲萘威。

拟除虫菊酯农药: 氰氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

1. 农药的提取

以上农药理化性质差别很大,有机氯农药和拟除虫菊酯类农药极性弱,用石油醚或正己烷提取即可,然而一些有机磷农药和氨基甲酸酯农药,如甲胺磷、涕灭威等极性较强,需用强极性溶剂提取,所以选择二氯甲烷、丙酮、乙腈等覆盖范围广的溶剂。为保证提取效率,所用溶剂量一般为 5~10mL/g 样品。将样品和溶剂在组织捣碎机或均质器中快速捣碎,使蔬菜中的农药进入到有机溶剂中,过滤除去

固体残渣，用溶剂反复淋洗残渣，使农药完全转移到提取溶剂中。也可用分取法，即分取一部分提取溶剂，按分取体积折算样品量。下面为用分取法的实例。

称取 50g 切碎的蔬菜样本，加入 15g 氯化钠，200mL 丙酮，150mL 二氯甲烷，匀浆 1min，静置分层。因蔬菜中含有水分，加入氯化钠，可使蔬菜中的农药更完全地转移到有机相中。丙酮和二氯甲烷虽然对大多数农药提取效率高，但是丙酮和水混溶，使提取液中除水困难；二氯甲烷虽然可以和水相分层，但其密度大，和蔬菜残渣共处于下层，不易分取。用丙酮-二氯甲烷（4：3）混合液，减轻了有机相的密度，同时氯化钠加大了水相的密度，使有机相处于提取液的上层。此外，加入氯化钠可防止提取液乳化，使有机相澄清透明。

将上清液倾入三角瓶中，加入 40g 无水硫酸钠除水，充分振摇后，静置 15min。准确移取 280mL 液体（相当于 40g 蔬菜；韭菜样本分取 140mL 相当于 20g），通过装有无水硫酸钠的漏斗转移到圆底烧瓶中。以少许二氯甲烷洗涤无水硫酸钠相，合并滤液，用旋转蒸发器在 30~40℃ 下减压浓缩近干（当样品中含低沸点组分时，注意不可使溶剂完全蒸发），再用少量环己烷溶解，待进一步用柱色谱技术净化。

这一提取方法结合了提取和液-液分配过程，除去了水溶性杂质。在使用时要用足够量的溶剂，使残留在固体残渣中的农药量非常小以致可以忽略不计。

2. 样品的柱色谱净化

经研究，对含油脂少的蔬菜可用活性炭和酸性氧化铝混合吸附剂进行柱色谱净化。玻璃色谱柱中自下而上依次加入少许脱脂棉、1cm 无水硫酸钠、4g 活性炭-Cilete545（助滤剂）-酸性氧化铝（1：4：4）、1cm 无水硫酸钠，以少许正己烷淋洗色谱柱，待正己烷液面接近柱上部的无水硫酸钠层时，将前一步浓缩的样品加到柱头上。再用少量正己烷多次洗圆底烧瓶，并将洗液加到柱头上，保证样品完全转移到色谱柱上。而后用丙酮-乙酸乙酯（1：1）淋洗，直至所测农药全部流出色谱柱为止，并将干扰物留在吸附柱上。收集淋洗液，浓缩定容至 4mL，待测。

该色谱柱中活性炭主要用来吸附色素类杂质。由于活性炭吸附性太强，对一些农药会产生永久性吸附使回收率降低，所以一般与其他吸附剂混合使用。由于活性炭颗粒细，对淋洗液的阻力很大，加入助滤剂可改善活性炭的通透性。此外，尽量用惰性溶剂转移样品，如正己烷、环己烷等，它们对农药的洗脱能力很弱，这样即使用了较多溶剂转移农药，农药也会停留在柱头；相反如用丙酮等极性溶剂转移农药，丙酮会推动农药谱带和杂质扩散，降低净化效果。

3. 检测

首先用气质联用仪分析农药标准样品，分析条件如下。

色谱部分：弱极性低流失质谱用毛细管色谱柱，选用 CP-SIL 5 MS 柱（50m×0.25mm×0.25 μ m）或 DB-5（30m×0.25mm×0.25 μ m）；He 气 1mL/min；进样口温度 260℃；柱温，80℃（1min） $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150℃ $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃

$40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow 280^{\circ}\text{C}$ 。在此条件下大部分组分分离完全，只有对硫磷与毒死蜱不能完全分离，可用质量色谱图解决这一问题。

质谱部分：电子轰击电离（EI）；扫描范围 $40\sim 520\text{u}$ 。

将农药混合标样、蔬菜空白样本、添加样本用 GC/MS 进行检测。以特征离子与保留时间对化合物定性，以质量色谱图对化合物进行定量分析。

(1) 全谱扫描特征离子与保留时间

41 种农药气质联用总离子流色谱图见图 2-33，保留时间见表 2-4。用保留时间和特征离子对各组分进行定性分析，用特征离子的峰面积对其进行定量分析。

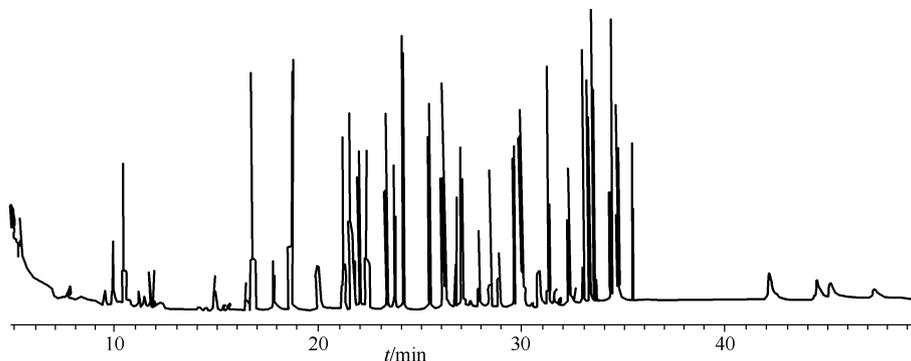


图 2-33 41 种农药气质联用总离子流色谱图

表 2-4 农药特征离子与保留时间

农 药	保留时间/min	相对分子质量	特征离子(m/z)	最低检出浓度 /(mg/kg)
涕灭威	5.373	190	58,100,115	0.1
灭多威	7.641	162	88,105,106	0.1
甲胺磷	9.904	141	94,141,142	0.08
敌敌畏	10.453	220	109,185,221	0.05
异丙威	16.854	193	121,136,194	0.03
氧乐果	17.851	213	110,156,214	0.1
残杀威	18.704	209	110,152,210	0.02
仲丁威	18.782	207	121,150,208	0.02
久效磷	20.034	223	67,127,192	0.1
甲拌磷	21.323	260	121,231,260	0.04
α -六六六	21.662	288	109,183,219	0.05
乐果	21.792	229	87,212,230	0.08
克百威	22.092	221	164,222	0.05
β -六六六	22.462	288	109,183,219	0.03
γ -六六六	23.452	288	109,183,219	0.03
δ -六六六	23.823	288	109,183,219	0.03
二嗪磷	24.333	304	137,179,304	0.03
抗蚜威	25.603	238	166,239	0.02
磷胺	26.268	299	127,264,300	0.1
3-羟基克百威	26.393	237	137,180,220	0.1
甲基对硫磷	26.973	263	247,263	0.05

续表

农 药	保留时间/min	相对分子质量	特征离子(m/z)	最低检出浓度 /(mg/kg)
杀螟硫磷	28.604	277	125,260,277	0.04
倍硫磷	29.803	278	125,278	0.04
对硫磷	30.013	291	109,275,291	0.05
毒死蜱	30.083	349	286,314,352	0.03
水胺硫磷	30.174	288	136,231,289	0.05
环硫磷	30.953	255	92,168,255	0.1
甲基异柳磷	34.484	317	121,199,231,273	0.02
杀扑磷	32.522	302	85,125,145	0.05
α -硫丹	33.243	404	205,267,339	0.03
丙溴磷	33.482	372	297,339,375	0.05
p,p' -DDE	33.745	316	176,206,318	0.04
β -硫丹	34.513	404	205,267,339	0.05
p,p' -DDD	34.672	318	165,199,235	0.04
三唑磷	34.742	313	161,257,314	0.1
o,p' -DDT	34.913	352	165,199,235,352	0.03
p,p' -DDT	35.704	352	165,199,235,352	0.03
β -氯氰菊酯	42.443	416	91,163,181,208	0.1
氰戊菊酯(2个异构体)	44.692,45.414	419	125,167,225	0.1
溴氰菊酯	47.514	502	172,181,253	0.1

上述农药中,有些组分在色谱图上相互重叠或被杂质峰掩盖。运用质量色谱图(即用某一质荷比的离子或某几个离子浓度随时间变化所形成的色谱图)可以对样品中杂质峰或分离不好的干扰色谱峰进行排除。混合标样色谱峰中,仲丁威与残杀威,对硫磷与毒死蜱未分开或未完全分开,运用仲丁威的特征离子 m/z 121、残杀威特征离子 m/z 110,对硫磷特征离子 m/z 291,毒死蜱的特征离子 m/z 314,使质量色谱图完全独立出来,图 2-34 比较了对硫磷、毒死蜱和水胺硫

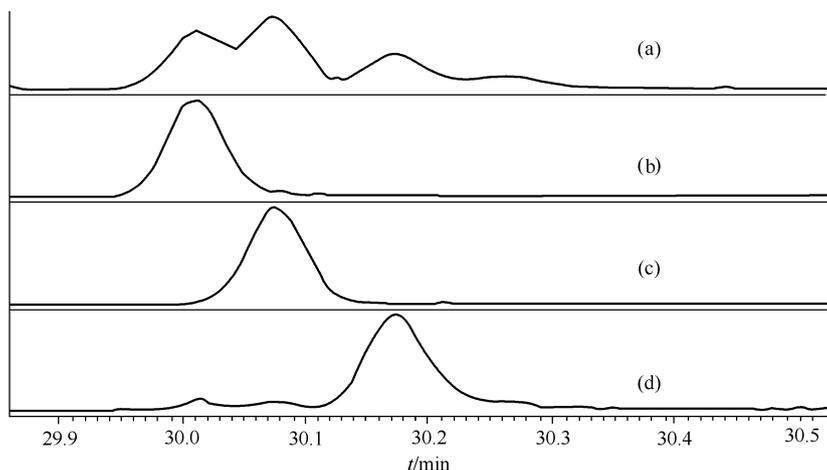


图 2-34 对硫磷、毒死蜱、水胺硫磷总离子流色谱图和质量色谱图

- (a) 三种混合物总离子流色谱图; (b) 对硫磷 m/z 291 质量色谱图;
(c) 毒死蜱 m/z 314 质量色谱图; (d) 水胺硫磷 m/z 136 质量色谱图

磷的总离子流色谱图和质量色谱图。

蔬菜基质对分析存在干扰,尤其是韭菜、葱、蒜等百合科蔬菜,由于含有大量有机硫化物,无论用火焰光度检测器还是质谱检测器,都存在大量干扰物质(图 2-35)。在色谱图的前 15min 干扰特别严重,出峰较早的待测组分如敌敌畏、甲胺磷往往被干扰掩盖。

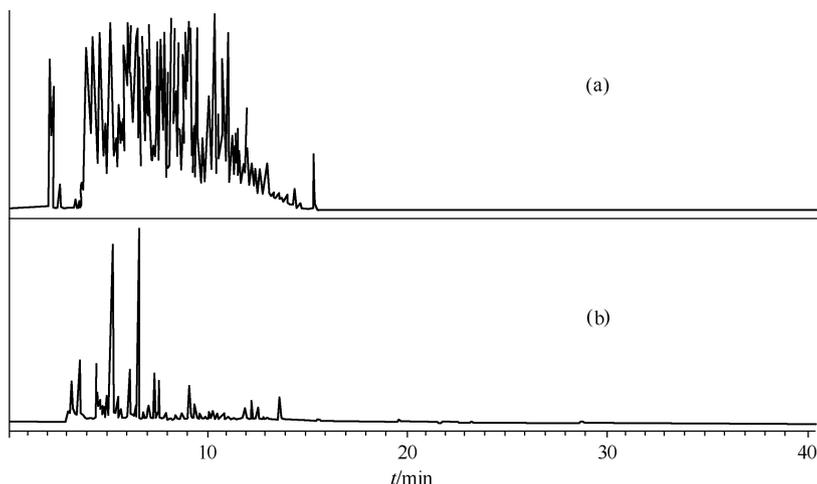


图 2-35 韭菜空白样品的色谱图

- (a) 韭菜空白样品的色谱图(火焰光度检测器);
(b) 韭菜空白样品的总离子流色谱图(质谱检测器)

用特征离子的质量色谱图可排除干扰。图 2-36 为韭菜样品和农药标准品总离子流色谱图的局部放大部分。比较韭菜空白样品和农药标准品的总离子流色谱图,可以看到在农药出峰位置存在干扰峰。当用敌敌畏的特征离子(m/z 109)作图时,空白样品的干扰峰不见了,由此可以准确定性定量。由于质量色谱图只是某一个或几个特征离子碎片所组成的色谱峰,所以色谱图本底噪声也大大降低,从而提高了检测灵敏度。以气质联用仪全谱扫描方式检测蔬菜中的多种杀虫剂时,其最低检出浓度在 0.02~0.1mg/kg 之间。

(2) 最低检出浓度、准确度、精密性

用 3 倍信噪比计算最低检出浓度,用 10 倍的信噪比计算最低定量浓度。全谱扫描检测蔬菜中多种杀虫剂最低检出浓度在 0.02~0.1mg/kg 之间。对甘蓝、韭菜、生菜、西红柿、青椒、黄瓜做添加回收率实验,添加浓度分别为 2mg/kg、0.5mg/kg、0.1mg/kg 时,绝大部分农药回收率在 70%~110%,相对标准偏差 < 0.25,基本符合农药残留分析方法的要求。但是,它的灵敏度低于色谱选择性检测器方法,以至于添加水平低于 0.1mg/kg 时,基质的干扰严重,无法准确定性定量。

4. 自动质谱退卷积鉴定系统 (AMDIS) 与 GC/MS 数据的后处理

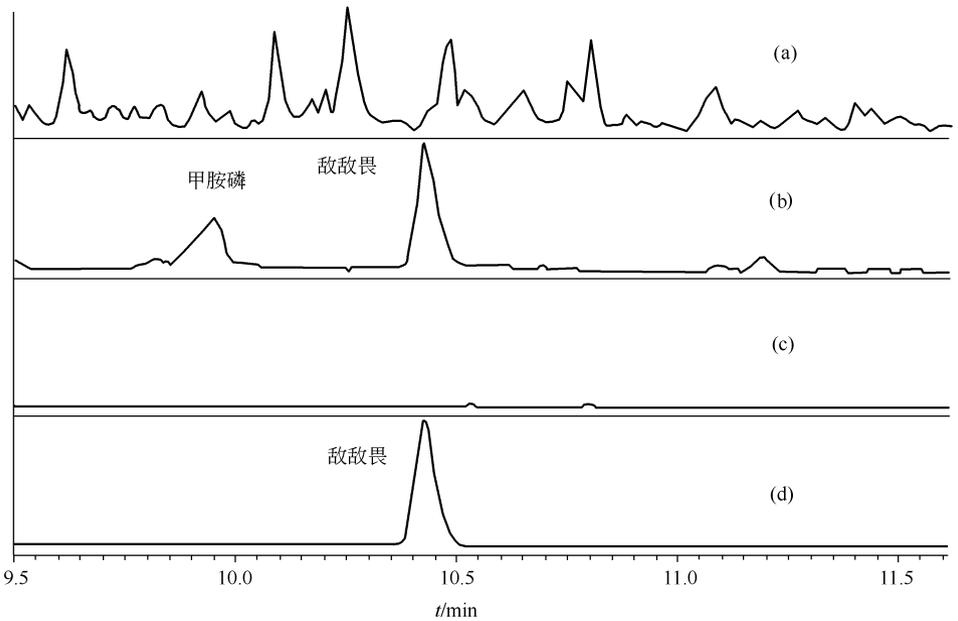


图 2-36 韭菜总离子流色谱图（部分）与敌敌畏、甲胺磷质量色谱图

- (a) 韭菜空白样本总离子流色谱图；(b) 农药标准品总离子流色谱图；
(c) 韭菜空白样本质量色谱图 (m/z 109)；(d) 农药标准品质量色谱图 (m/z 109)

同时检测的农药数量过多，某些极性、结构类似的农药在色谱图上会出现部分甚至完全重叠，质谱图也会叠加在一起，使确证工作存在着较大的困难。由于不同种类的农药性质差别较大，如有机磷类农药大部分极性较强，而有机氯农药、拟除虫菊酯类农药极性偏弱，为了确保回收率，在样品的前处理时选用的溶剂覆盖面宽，但净化时不能将杂质去除得太彻底，这样不可避免将样本中的部分基质干扰物引入检测过程中，导致某些目标农药会被基质淹没，也会对确证结果产生严重的干扰。如何将这重叠峰中每一个目标化合物“筛选”出来，如何排除基质的干扰使目标化合物从基质中“脱颖而出”，准确对其进行定性及定量分析成为农药多残留分析的难点，也是制约农药多残留分析发展的瓶颈。

为了去除基质的干扰，解决性质相近的化合物峰重叠的问题，出现了许多图谱处理技术。AMDIS 是由美国国家标准与技术研究院开发的一种相关的新软件。它通过采集单独的质量色谱图并将所有单独的具有相同的保留值和形状的质量峰组合成一张谱图，从而重建了质谱图，重建的谱图可以在目标库中用于检索。这项技术通过数学计算的方法有效地去除了农药多残留分析中基质的干扰，将部分重叠峰去叠合，更快捷，更准确地对残留农药进行定性分析，在农药残留分析中将会发挥重要的作用。Dagan 曾用此方法系统地分析了土壤中的 6 种农药^[28]。

下面举例说明 AMDIS 的原理和应用。在色谱分析中, *cis*-氯丹和乙基溴硫磷保留时间相近, 分别为 20.07min 和 20.09min, 仅差 0.02min。从图 2-37 总离子流色谱图中可以看到, 两个峰基本重叠在一起。无论在 20.07min 还是在 20.09min 取质谱图, 二者互相干扰。应用 AMDIS 软件自动做每一个离子的质量色谱图, 再把轮廓相同的质量色谱图的离子叠加。如 m/z 301 和 m/z 303 的质量色谱图轮廓相同, 它们属于保留时间 20.07min 的化合物; m/z 373 和 m/z 375 的质量色谱图轮廓相同, 它们属于保留时间 20.09min 的化合物。如此处理其他离子, 这样就将混杂在一起的离子分成了 2 组, 再用这 2 组离子重建质谱图, 这样就得到了“纯净”的谱图, 在标准谱库中检索, 其相似度分别为 912 (*cis*-氯丹) 和 844 (乙基溴硫磷)。

用 AMDIS 也可以从干扰杂质中分离出痕量的农药质谱图。图 2-38 中, 对硫磷的色谱峰被蔬菜中杂质掩盖, 虽然可见对硫磷的特征离子如 m/z 291、 m/z 109, 但其质谱图中存在大量干扰离子, 无法辨认。用 AMDIS 自动检查各离子的质量色谱图轮廓, 可以把对硫磷的特征离子和干扰离子分开, 如图中 m/z 235、 m/z 263、 m/z 291 离子的质量色谱图轮廓明显与 m/z 242 离子的轮廓不同, 后者丰度高, 为干扰杂质, 如此处理其他离子后, 重建的质谱图与标准谱图相似度很高。

AMDIS 对色谱峰的分離能力受两峰的重叠程度和相对强度影响很大。当两峰严重重叠且一个峰强度大于另一个 10 倍以上时, 辨认小峰的质谱图就比较困难了。

(二) 选择离子检测和离子存储技术

全扫描可以得到完整的质谱图, 但对一些农药的灵敏度达不到残留分析的要求。用计算机控制质谱仪的扫描, 除全扫描方式外, 还可选用目标化合物的若干特征离子进行扫描, 这种方法称为选择离子检测 (SIM)、多离子检测 (MID) 或离子存储技术 (SIS)。和全扫描相比, 它不仅提高了检测灵敏度, 而且既可排除样本中干扰离子, 也可区分因保留时间相近造成色谱峰相互重叠的组分。20 世纪 80 年代, 受仪器的扫描速度和计算机存储功能的限制, 一次分析自始至终只能选用大约 20 个离子, 而鉴定一个农药组分至少需要 2~3 个离子, 这样, 一次大约只能分析 10 个农药组分。笔者曾用这种方法分析了菜田中常用杀虫、杀菌剂在蔬菜中的残留^[29]。现在多数仪器都能进行时间编程, 即按照被测物的出峰时间设定质谱扫描参数。这样可将一次色谱分离按照待测组分的出峰时间分为多个时间段, 每段时间内只针对 1 个或几个农药组分进行选择离子扫描, 如此一次色谱进样可对数十种农药进行残留分析。与全扫描-质量色谱法相比, 这种方法各组分在色谱图上的保留时间和峰面积一目了然。当样品中农药组分太多, 一次色谱分离不可能将所有组分分开时, 可用分组法多次进样解决问题, 即将重叠的组分或保留时间相近的组分分到不同的组中, 针对每一组中所含的农药的特征离子, 按时间段进行选择离子扫描。

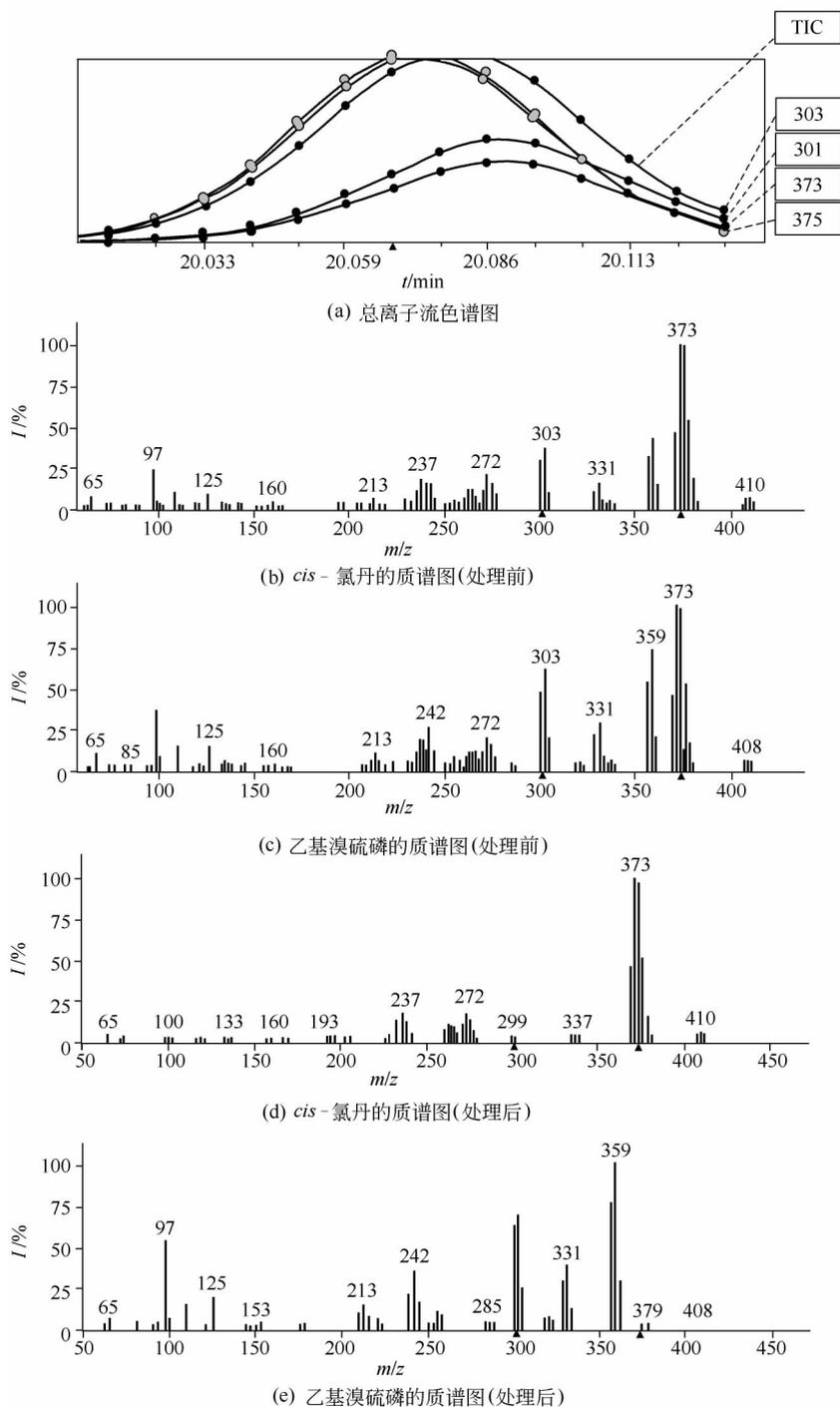
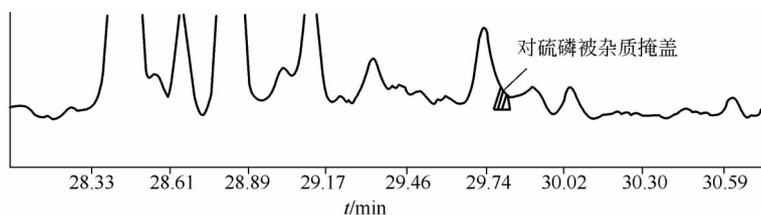
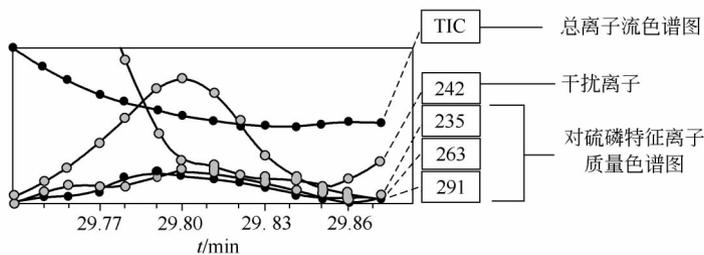


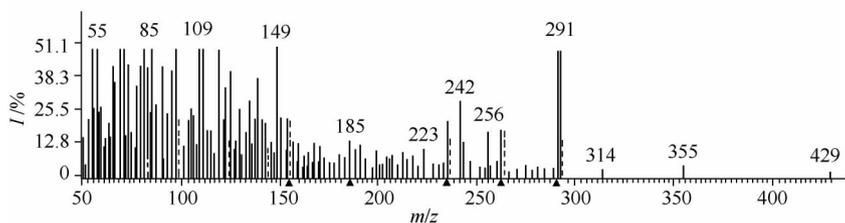
图 2-37 AMDIS 分析重叠色谱峰重建质谱图



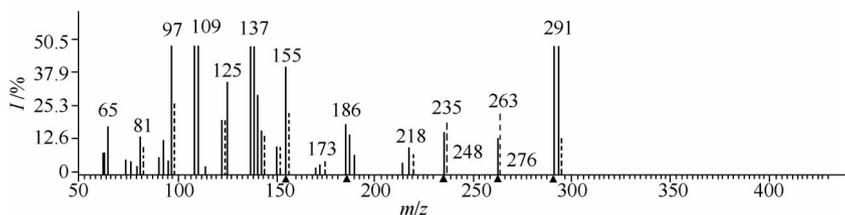
(a) 样品的总离子流色谱图



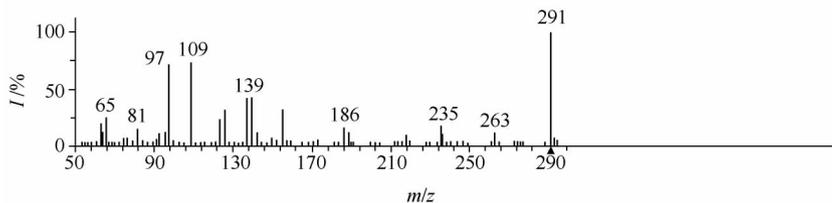
(b) 各离子的质量色谱图



(c) 对硫磷的质谱图(处理前)



(d) 对硫磷的质谱图(处理后)



(e) NIST 谱库中的对硫磷谱图

图 2-38 AMDIS 排除干扰色谱峰重建质谱图

与四极杆质谱仪不同,用离子阱质谱仪进行选择离子检测时,先将所有离子置于阱中,然后排除质荷比低于或高于所选特征离子的其他离子,仅将特征离子

储存于阱中，再进行检测，称为离子存储技术。离子存储的窗口大小可调节，可以设定为一个特定的质荷比，其分析结果与四极杆质谱仪选择离子检测相同；也可以扩大窗口，使其可容纳 2 个或 2 个以上质荷比的离子，这为检测含重同位素的离子带来很大便利。不少农药含氯或溴原子，它们的分子离子或含氯、溴的碎片离子在质谱图上都会产生特征的同位素离子簇，这些离子簇具有一定的同位素丰度比，这对于确认目标化合物特别有效。如有机氯农药六六六的 4 个异构体，含有 6 个氯原子，它的碎片离子 $C_6H_4Cl_3$ 的同位素簇的质荷比的丰度比为 m/z 181 : m/z 183 : m/z 185 : m/z 187 = 27 : 27 : 9 : 1。把离子存储窗口定为 m/z 181~ m/z 183，六六六可产生等强度的 m/z 181 和 m/z 183 两个峰。当丰度比不符合规律时，可以判断由于样品基质或柱流失产生了干扰，应当选用其他的离子进行鉴定，这样就增加了鉴定的准确性。

1. 选择离子检测分析方法的建立

下面用一个分析实例说明如何建立选择离子检测的残留分析方法^[30]：用离子存储技术分析大蒜中 41 种农药的残留量（见表 2-4）。样品提取净化方法同全扫描法例。仪器分析条件的设定经过以下 6 步：

- ① 全扫描准样品；
- ② 全扫描空白样品；
- ③ 差谱分析选择特征离子；
- ④ 建立 SIS 方法或 SIM 方法；
- ⑤ 扫描标准样品空白样品；
- ⑥ 分析样品。

首先用质谱全扫描方式分析农药标准样品，得到各样品的保留时间 (t_R)，按照保留时间的不同将整个色谱分析时间分割为若干个时间段，每个时间段包含一个或几个农药色谱峰。而后用质谱全扫描方式分析空白样品（不含农药的大蒜）。从图 2-39 看到大蒜中存在大量干扰物，即使用质量色谱图也不易排除。

对比标准样品和空白样品在每一个农药组分出峰时间的质谱图，如甲胺磷的保留时间为 9.884min，在 9.8min 左右分别取农药标准品和空白样品的质谱图（图 2-40）。

对比两张质谱图，得到它们的差谱（标准品质谱图减去空白样品质谱图，即质谱图 1 减去质谱图 2，参见图 2-40），发现甲胺磷的 m/z 126 离子消失，说明大蒜中的杂质含有这个离子，它不能用来检测甲胺磷；而 m/z 141、 m/z 94、 m/z 64 峰向上，而且丰度没有明显降低，说明大蒜中的杂质不含有这些离子，或这些离子的相对丰度较低。但是注意观察这两张质谱图的信号强度，发现甲胺磷的强度为 1672，而大蒜在同一时间的质谱图强度为 10628；在大蒜的质谱图中，可见 m/z 141 离子，虽然它的相对丰度很小，但其绝对强度大，故不便于作为检测所用的特征离子。这样选择 m/z 94、 m/z 64 作为甲胺磷的特征离子。按这种办法选择其他农药的特征离子，并设定各个时间段（segment）的质谱扫描参数（见表 2-5）。

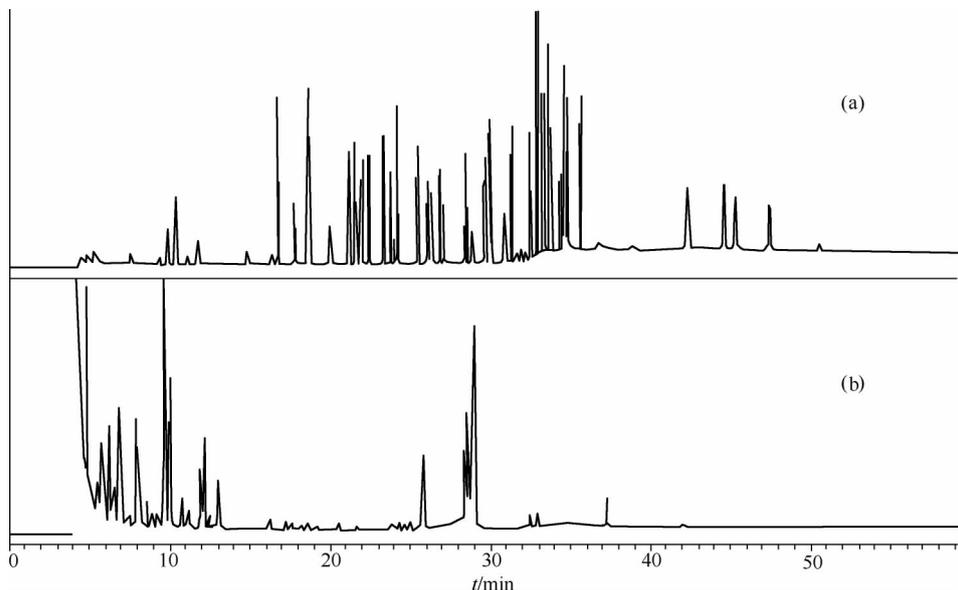


图 2-39 农药标准品和大蒜空白样品全扫描总离子流色谱图

(a) 农药标准品总离子流色谱图；(b) 大蒜空白样品总离子流色谱图

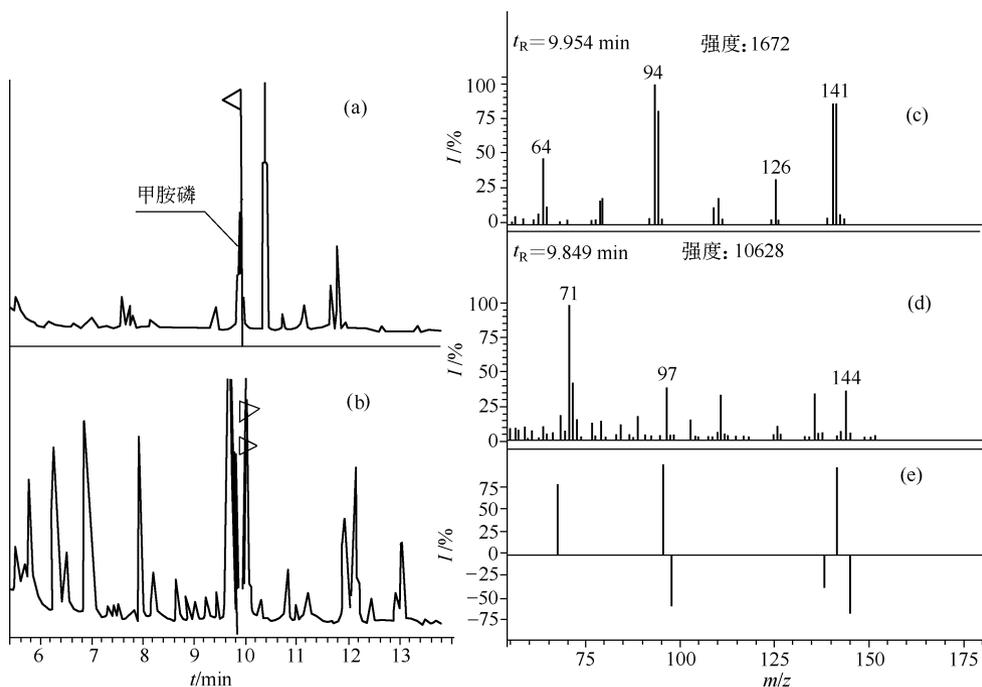


图 2-40 差谱法选择甲胺磷特征离子

(a) 农药标准品的总离子流色谱图；(b) 大蒜空白样品的总离子流色谱图；

(c) 甲胺磷标准品的质谱图；(d) 大蒜空白样品的质谱图；(e) 质谱图 (c) 与 (d) 的差谱

表 2-5 选择离子检测大蒜中农药残留的仪器参数

农 药	相对分子质量	时间段	时间窗口 /min	t_R /min	鉴定离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
涕灭威	190	2	5.00~5.50	5.205	58,100,115	100
灭多威	162	3	7.20~7.65	7.535	88,105,106	88
甲胺磷	141	5	9.70~10.15	9.884	64,94	94
敌敌畏	220	6	10.15~11.00	10.203	109,185,221	185
异丙威	193	8	16.00~17.00	16.813	121,136,194	121
氧乐果	213	9	17.00~18.30	17.834	110,157,214	157
残杀威	209	10	18.30~18.90	18.694	110,152,210	110
仲丁威	207			18.742	121,150,208	121
久效磷	223	11	18.90~20.60	20.073	127,199	127
甲拌磷	260	12	20.60~21.15	20.985	75,260	75
α -六六六	288	13	21.15~22.90	21.335	183,219	183
乐果	229			21.525	87,229	87+229
克百威	221			21.807	164,222	164
β -六六六	288			22.321	183,219	183
γ -六六六	288	14	22.90~23.80	23.108	183,219	183
δ -六六六	288			23.657	183,219	183
二嗪磷	304	15	23.80~24.70	24.000	137,179,304	304
抗蚜威	238	16	24.70~25.50	25.284	166,239	166
3-羟基克百威	237	17	25.50~26.45	26.249	137,180	137
甲基对硫磷	263	18	26.45~27.20	26.650	109,263	263
甲萘威	201			26.966	115,144,202	144
杀螟硫磷	277	19	27.20~28.35	28.543	125,277	125
倍硫磷	278	21	29.25~30.50	29.753	125,278	278
对硫磷	291			29.983	109,291	291
毒死蜱	349			30.034	97,314	314
水胺硫磷	288			30.143	137,230,289	289
环硫磷	255	22	30.50~31.70	30.974	168,196,256	168+256
甲基异柳磷	317			31.432	199,273	199
杀扑磷	302	23	31.70~32.65	32.504	85,145	145
α -硫丹	404	24	32.65~33.80	33.233	267,339	339
丙溴磷	372			33.463	97,339	339
p, p' -DDE	316			33.734	247,318	318
β -硫丹	404	25	33.80~35.20	34.493	267,339	339
p, p' -DDD	318			34.654	235,237	235
三唑磷	313			34.753	161,257	257
o, p' -DDT	352			34.882	235,237	235
p, p' -DDT	352	26	35.20~35.80	35.482	1655,23	235
β -氯氰菊酯	416	28	41.70~43.00	41.934	127,163,281	163+127
氰戊菊酯(2个异构体)	419	29	43.00~46.00	44.083/44.759	125,226,419	226+419
溴氰菊酯	502	30	46.00~48.00	46.774	172,253,429	172+253

上述实验所用仪器为离子阱质谱仪,一些含杂原子的化合物会产生 $[M+H]$ 离子,如氧乐果、残杀威、仲丁威、克百威、抗蚜威、甲萘威、水胺硫磷、环硫磷、三唑磷,所以它们的特征离子中含有 $[M+H]$ 离子,即比化合物的相

对分子质量大一个原子质量单位的离子。如用四极杆质谱仪，将上述离子改换为 M 离子即可。

在表 2-5 中，每个农药用保留时间和 2~3 个离子鉴定，鉴定离子存在与否及其相对丰度比作为鉴定指标。一般用丰度强的一个特征离子作为定量离子，如某一组分的响应值太低，则定量离子可增加到 2~3 个离子；用其质量色谱图峰面积定量。

用上述参数建立气质联用仪分析方法，分别分析标准样品和空白样品。对比用全扫描方式和选择离子扫描方式所做的空白样品的色谱图（图 2-41），可看出后者排除了大蒜中的干扰物质。如果选择离子扫描的色谱图中还存在干扰，则需要继续调整所选择的特征离子，直至干扰被排除为止。

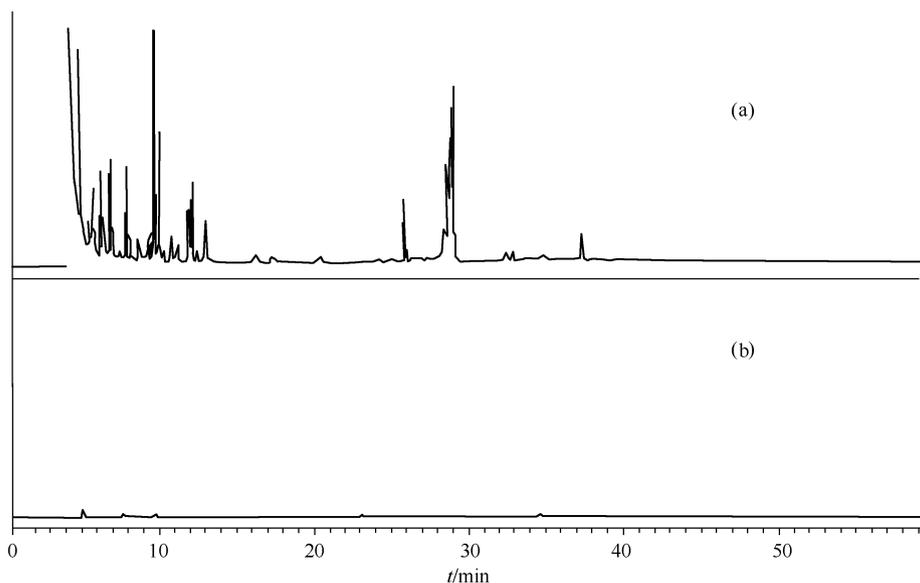


图 2-41 全扫描方式 (a) 和选择离子扫描方式 (b) 分析大蒜空白样品的比较

用所建立的质谱方法分析标准样品和大蒜添加样品，添加浓度分别为 $1\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.2\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.05\text{mg}/\text{kg}$ 。标准品和添加样品的分析结果如图 2-42 所示。

根据分析结果，计算添加回收率为 $70\% \sim 110\%$ ，相对标准偏差 $< 20\%$ ，最低检出浓度为 $0.01 \sim 0.16\text{mg}/\text{kg}$ 。其中涕灭威、灭多威、甲胺磷、氧乐果因极性很强，色谱峰拖尾；拟除虫菊酯相对分子质量大，保留时间长，色谱峰宽，响应值低；久效磷干扰严重。以上农药在大蒜中的最低检出浓度 (LOD) 大于 $0.1\text{mg}/\text{kg}$ ，其他农药的 LOD 小于 $0.1\text{mg}/\text{kg}$ ，基本符合残留分析要求。百合科的蒜、葱、韭菜等，由于干扰严重，被称为“问题蔬菜”，以上实例说明，虽然“问题蔬菜”对某些农药存在干扰，但与全扫描相比，选择离子检测排除干扰的能力要强的多，常用于干扰不太强的一般蔬菜水果样品的检测。

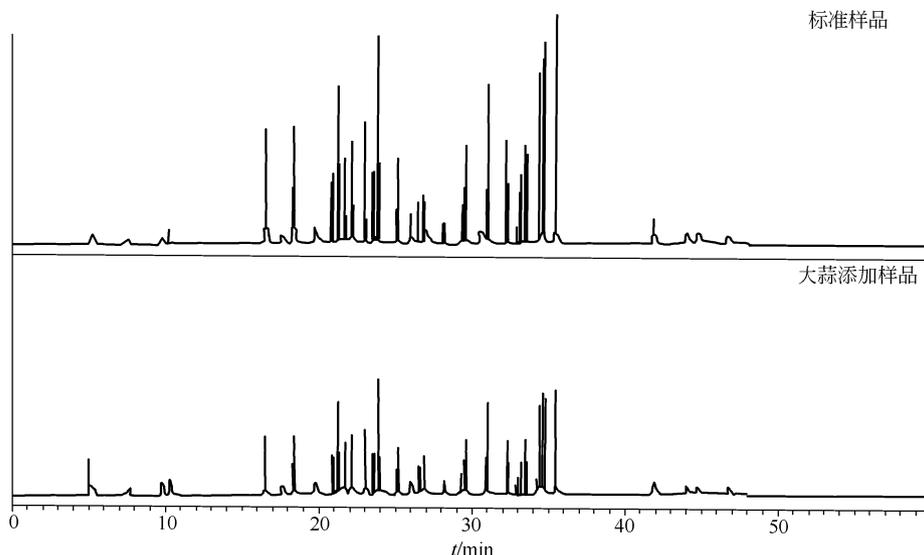


图 2-42 大蒜添加样品的选择离子检测 (SIS 方法)

2. SIM 或 SIS 方法的特点

(1) 灵敏度高 分别用全扫描方法和 SIS 方法检测同一浓度的 DDT，前者响应值为 140317，噪声为 1177，信噪比为 119；后者响应值为 123437，噪声仅有 108，信噪比上升为 1134，提高了一个数量级 (图 2-43)。由此看来，选择离子扫描响应值总强度虽低于全扫描，但是由于检测目标集中在少数几个特征离子上，而且噪声大大降低，使信噪比大幅度提高。

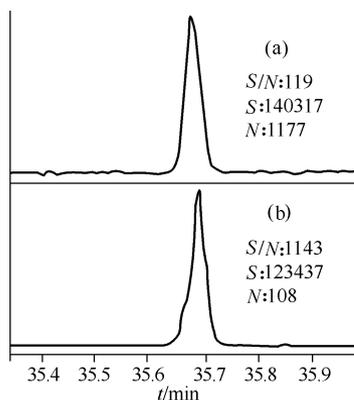


图 2-43 全扫描方法和 SIS 方法检测 DDT 的比较

(a) 全扫描法检测 DDT 的色谱图；
(b) SIS 法检测 DDT 的色谱图

(2) 选择性强 在每一农药的出峰时间段内，用差谱法建立的选择离子扫描方法，尽量避开了样品中基质的干扰。这就像用计算机和质谱针对每一目标化合物和基质样品特点制造了选择性检测器。色谱选择性检测器只对某一类化合物有选择性，只能进行一类化合物的多残留分析；相比之下气质联用仪 (选择离子扫描) 更灵活。这项技术出现

后，农药残留分析发展到多类多残留分析。

但是需要注意的是，这种方法得到的质谱图不是全谱，为了避免目标化合物的确认错误，应选择该化合物的多个特征离子及其丰度比作为鉴定指标。含氯或溴原子的农药，其同位素离子的丰度比具有明显特征性，对确认目标化合物特别

有效。图 2-44 为 DDT 的 SIS 质谱图，特征离子 m/z 235 含 2 个氯原子， $I(m/z\ 235) : I(m/z\ 237) : I(m/z\ 239) = 9 : 6 : 1$ ；当浓度很低时，看不到 m/z 239 离子，只用前 2 个离子及其丰度比定性即可。同时，应尽量选用质量数较大的离子以便排除样品或仪器本底带来的干扰。

由于 GC/MS (SIM 或 SIS) 可同时对多类农药进行多残留检测，并能提供分子结构的信息，GC/MS (SIM 或 SIS) 方法已在很多国家作为农药残留分析的常规方法。下面介绍加拿大的农药残留分析方法^[31]。

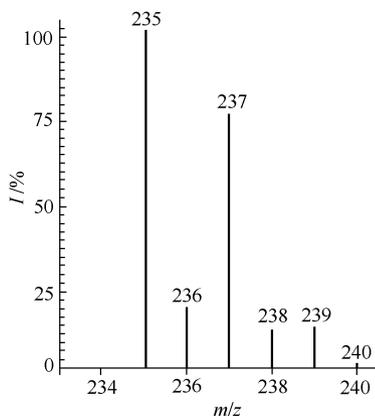


图 2-44 DDT 的 SIS 谱图

3. 蔬菜中 239 种农药多残留分析方法

(1) 提取 50g 样品加 100mL 乙腈后均质 5min，加入 10g 氯化钠，再均质 5min，使农药转移到乙腈中。

(2) 净化

① 首先用 C_{18} 固相萃取柱除去非极性的基质共萃物。然后将其浓缩后过串联的石墨化炭黑柱和氨基丙基柱进行二次净化，淋洗溶剂为乙腈-甲苯 (3 : 1)。

② 用乙腈对 C_{18} 固相萃取柱进行预淋洗。将 15mL 的乙腈提取液加到柱头上，在重力作用下将洗脱液收集在一个 15mL 的离心管中，当洗脱液的体积达到 13mL 时停止收集。向离心管中加无水硫酸钠直到体积增至 15mL。给离心管加盖，摇匀。高速离心 5min。将离心管中一等份提取液 10mL (相当于 5.0g 的样品) 转移到另一个 15mL 离心管中。用氮气将提取液浓缩至 0.5mL (A 液)。

③ 将氨基丙基柱连接到石墨化炭黑固相萃取柱的底端，用乙腈-甲苯 (3 : 1) 的平衡柱子。将 A 液用乙腈-甲苯 (3 : 1) 转移到石墨化炭黑固相萃取柱上，然后用 20mL 乙腈-甲苯 (3 : 1) 进行洗脱。将洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至小体积。加入 10mL 的丙酮两次，每次加入后都用旋转蒸发仪浓缩近干，从而将溶剂替换成丙酮。把浓缩液定量地转移到一个 15mL 的刻度离心管中，用氮气浓缩至体积小于 2.5mL。加入内标物 (最终浓度为 1.0ng/ μ L 的艾氏剂)，用丙酮稀释到 2.5mL。转移 0.5mL 到样品瓶中用于 GC/MS 分析。该提取液所含样品基质浓度为 2g/mL。

如果只用石墨化炭黑 (Envi-carb) 固相萃取柱，会使百菌清、氯硝胺、二苯胺、六氯苯和敌稗的回收率得到改善。然而，由于单独的 Envi-carb 柱不能对样品进行充分的净化，所以给石墨化炭黑柱增加了 1 个氨基丙基柱和

1 个 C_{18} 净化柱。除灭蚊灵和灭菌丹外，对大多数化合物来说，氨基丙基柱和 C_{18} 柱的使用并没有牺牲回收率。如果不使用 C_{18} 柱净化，灭蚊灵的回收率会更高（大约 100%）；而不使用氨基丙基柱时，灭菌丹有较好的回收率（大约 90%）。

除少数化合物以外，所有化合物都仅需要 5mL 乙腈-甲苯（3：1）就能从串联的石墨化炭墨柱和氨基丙基柱上洗脱下来。这少数化合物是乙酰甲胺磷（20~25mL），乙基溴硫磷（10mL），克菌丹（10mL），氯甲硫磷（10mL），蝇毒磷（15mL），抑菌灵（10mL），六氯苯（20~25mL），碘硫磷（10mL），溴苯磷（15mL），定菌磷（15mL），五氯硝基苯（10mL），西草净（10mL），杀螨好（10mL）和对甲抑菌灵（15mL）。利用这些不同之处，有可能将该方法改进以适用于特定目标化合物的分析。

（3）标准液的配置 为了校正基质效应的影响，用空白基质提取液配制标准样品。向提取净化后的空白基质中添加 $10\mu\text{L}$ 的内标物（ $50\text{ng}/\mu\text{L}$ 的艾氏剂）和 $20\mu\text{L}$ 的标准溶液（大多数化合物的浓度为 $10\text{ng}/\mu\text{L}$ ），定容至 $500\mu\text{L}$ 。这样艾氏剂的最终浓度约为 $1.0\text{ng}/\mu\text{L}$ ，而大多数化合物的最终浓度约为 $0.4\text{ng}/\mu\text{L}$ 。

（4）检测 将样品提取液进样到 GC/MS 中进行检测，分析条件如下。色谱柱：DB-1701， $30\text{m}\times 0.25\text{mm}$ 内径， $0.15\mu\text{m}$ 液膜厚度；不分流进样模式，进样体积 $2\mu\text{L}$ ；进样口温度 250°C ；检测器温度 285°C ；载气为氦气。气相色谱在恒流条件下运行（电子压力控制），流速为 $0.9\text{mL}/\text{min}$ 。色谱升温程序为： 70°C （2min） $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 130°C $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280°C （6.6min）为了防止基质对色谱系统的污染，在分析柱前接一根 30cm 长的与分析柱相同的柱子用作保护柱。由于被分析农药品种很多，所以将它们分为 2 组，即分两次进样（FV-1 和 FV-2）。表 2-6 列出了化合物的保留时间、所用的分析方法（分为 FV-1 或 FV-2）、目标离子、鉴定参考离子以及参考离子对目标离子的丰度比。根据保留时间和离子的相对丰度比对目标化合物定性。

（5）实验室分析质量控制 为了保证分析的准确性，在常规的分析过程中，每 10 个样品要插入一个添加样品、一个空白样品以及标准样品。常规的添加水平是 $0.2\sim 1.0\text{mg}/\text{kg}$ 。

用这一方法在多种不同作物中添加 $0.1\sim 1.0\text{mg}/\text{kg}$ 水平的农药，实验中有 90% 的化合物的添加回收率在 70%~120% 之间；这一方法仅对少数化合物（灭蚊灵、扑草灭、苏达灭、六氯苯、灭菌丹、氧化萎锈灵和草克乐）的回收率小于 50%，尽管灭菌丹和氧化萎锈灵的特征离子可被检测到，由于回收率低，这两个化合物未被包括在化合物的总数中。大多数化合物的检测限在 $0.02\sim 1.0\text{mg}/\text{kg}$ 范围内，其中 80% 的化合物的最低检测限 $\leq 0.04\text{mg}/\text{kg}$ 。

表 2-6 用多残留方法检测的化合物的各种参数

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子 (m/z)				鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	$Q_1^{\text{②}}$	Q_2	Q_3	$Q_1/\text{tgt}^{\text{⑤}}$	Q_2/tgt	Q_3/tgt
敌敌畏-二溴磷	FV-1	7.24	185	109	220		4.61	0.19	
扑草灭	FV-1	7.89	189	132			1.40		
噁草威降解物	FV-2	7.99	166	151	126		1.86	1.82	
草毒死	FV-2	8.28	138	132	173		1.12	0.14	
甲胺磷	FV-2	8.88	141	94	95		2.31	1.60	
苏达灭	FV-1	9.06	217	174			5.20		
猛杀威降解物	FV-1	9.09	135	150			0.35		
草克乐降解物	FV-2	9.36	171	173	136		0.64	0.18	
敌草腈	FV-1	9.37	171	173			0.62		
抑害胺	FV-1	9.51	168	166			1.53		
灭草猛	FV-2	9.59	86	128			1.14		
克草猛	FV-2	9.97	128	161	203		0.12	0.06	
灭害威降解物	FV-1	10.06	150	151	136		1.27	0.79	
氯唑灵	FV-2	10.12	211	183			0.97		
氯甲磷	FV-1	10.46	234	121			3.19		
氯定	FV-2	10.85	194	196	198		0.97	0.31	
自克威降解物	FV-2	11.18	165	150	134		0.81	0.34	
合杀威降解物	FV-1	11.24	121	122	107		0.37	0.22	
顺式速灭磷	FV-1	11.82	127	192	164	109	0.20	0.06	0.23
苯胺灵	FV-2	11.85	179	137			1.28		
反式速灭磷	FV-1	12.17	127	192	164	109	0.22	0.06	0.23
地茂散	FV-2	12.43	191	193	206		0.64	0.53	
邻苯基苯酚	FV-2	13.57	170	169	141	115	0.66	0.29	0.21
四氯硝基苯	FV-1	14.96	261	215			1.54		
草灭特	FV-2	15.09	154	83	215		2.26	0.07	
敌菌丹降解物	FV-2	15.56	151	79	80		1.31	0.73	
克菌丹降解物	FV-1	15.60	151	79	80		1.26	0.71	
庚虫磷	FV-2	15.89	124	215	250		0.09	0.07	
乙酰甲胺磷	FV-1	15.89	136	94			0.54		
内吸磷(含 O=P-S 结构)	FV-1	16.04	171	88	143		6.27	0.55	
六氯苯	FV-1	16.51	284	286	282		0.77	0.56	
丙线磷	FV-2	16.98	158	242	139		0.08	0.47	
二苯胺	FV-1	17.09	169	167	168		0.34	0.63	
燕麦敌 1	FV-1	17.46	234	236			0.36		
杀虫脒	FV-2	17.67	196	181			0.75		
毒草安	FV-1	17.68	120	176	211		0.23	0.05	
甲基内吸磷(含 O=P-S 结构)	FV-2	18.08	88	109	142		0.26	0.17	
燕麦敌 2	FV-1	18.48	234	236			0.36		
丁氟消草	FV-1	18.61	276	316			0.50		
甲拌磷	FV-1	18.86	260	231			0.73		

续表

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子(m/z)				鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	$Q_1^{\text{②}}$	Q_2	Q_3	$Q_1/\text{tgt}^{\text{③}}$	Q_2/tgt	Q_3/tgt
氟乐灵	FV-1	19.27	306	264			1.18		
草克死	FV-2	19.31	188	116	148		0.09	0.06	
氯苯胺灵	FV-2	19.39	213	127			3.21		
氟草胺	FV-1	19.45	292	264			0.23		
治螟磷	FV-1	19.54	322	202			1.15		
α -六六六	FV-1	19.83	219	183			1.16		
噁草威	FV-2	20.74	151	166	223		0.41	0.08	
五氯硝基苯	FV-1	20.82	295	237			1.79		
猛杀威降解物	FV-1	20.93	135	150			0.62		
氧化乐果	FV-1	21.15	156	110			1.10		
特丁磷	FV-2	21.71	231	153			0.38		
内吸磷(含 S=P—O 结构)	FV-1	21.74	88	114	170		0.15	0.12	
去乙基莠去津	FV-1	21.86	172	174			0.31		
广灭灵	FV-2	21.92	204	125			2.14		
扑灭通	FV-2	22.01	225	210	168		1.44	1.17	
野麦畏	FV-1	22.32	268	270			0.67		
地虫硫磷	FV-1	22.40	246	109			4.50		
二嗪农	FV-1	22.67	304	179			3.58		
甲氧去草净	FV-2	22.77	210	169	225		0.94	0.25	
百治磷	FV-1	22.77	127	193			0.07		
林丹	FV-2	22.98	219	183			1.28		
二噁硫磷	FV-1	23.18	125	153	270		0.29	0.35	
乙拌磷	FV-2	23.60	142	274			0.29		
环丙氟乐灵	FV-1	23.68	318	330			0.30		
氯硝胺	FV-2	23.78	206	176			1.37		
扑灭津	FV-1	24.04	229	214			1.85		
莠去津	FV-2	24.12	215	200			1.88		
氧嘧啶磷	FV-2	24.14	292	277			0.44		
西玛津	FV-1	24.21	201	186			0.70		
七氯	FV-1	24.50	272	274			0.79		
氯草灵	FV-1	24.59	223	164			1.00		
八甲磷	FV-2	24.59	199	135			1.74		
灭害威	FV-1	24.65	151	208	150		0.12	0.73	
特丁津	FV-1	24.78	214	173			0.55		
绿谷隆	FV-2	24.80	214	126			1.43		
密草通	FV-2	25.33	196	210	225		0.20	0.14	
除线磷	FV-1	25.82	279	223			1.36		
杀螟腈	FV-1	26.09	243	125			1.34		
氯唑磷	FV-2	26.10	161	257	313		0.28	0.04	
自克威	FV-2	26.28	165	222	150		0.21	0.86	
拿草特	FV-1	26.45	173	175			0.63		

续表

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子(m/z)				鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	$Q_1^{\text{②}}$	Q_2	Q_3	$Q_1/\text{tgt}^{\text{③}}$	Q_2/tgt	Q_3/tgt
艾氏剂 ^①	FV-1	26.48	263	265			0.66		
抗蚜威	FV-2	26.50	166	238			0.16		
乐果	FV-1	26.60	87	229	143		0.04	0.09	
久效磷	FV-2	26.68	127	192	109		0.09	0.11	
甲基毒死蜱	FV-1	26.93	286	288			0.65		
氟消草	FV-2	27.56	306	326	264		0.82	0.83	
皮蝇磷	FV-1	27.75	285	287			0.68		
敌草净	FV-1	27.91	198	213			1.49		
二异氟乐胺	FV-2	28.00	305	307	261		0.37	0.41	
乙草胺	FV-2	28.23	210	134	197		8.78	3.13	
百菌清	FV-1	28.75	266	264			0.78		
甲草胺	FV-1	28.80	188	160			1.27		
扑草净	FV-1	29.22	241	226			0.68		
莠谷隆	FV-2	29.23	258	61			16.26		
环丙津	FV-2	29.33	212	227	229		0.89	0.12	
莠灭净	FV-2	29.34	227	212			1.12		
西草净	FV-1	29.45	170	155			0.93		
虫螨磷	FV-1	29.53	290	305			0.52		
乙烯菌核利	FV-1	29.55	285	287			0.62		
杀草丹	FV-2	29.79	100	257	125		0.09	0.25	
赛克津	FV-2	29.82	198	199			0.29		
β -六六六	FV-1	29.90	219	183			1.17		
去草净	FV-1	30.21	226	241			0.51		
甲霜灵	FV-2	30.37	206	249			0.46		
甲基对硫磷	FV-2	30.42	263	125			2.15		
毒死蜱	FV-1	30.61	314	199			3.18		
丙硫特普	FV-1	30.97	211	253			0.27		
三氯杀螨醇	FV-1	31.14	250	139			5.88		
氧氯丹	FV-2	31.21	115	185	149		0.62	0.51	
马拉氧磷	FV-1	31.25	268	195			1.85		
敌草索	FV-2	31.26	301	299			0.81		
磷胺	FV-1	31.31	264	193			0.28		
δ -六六六	FV-2	31.35	183	219	217		0.86	0.68	
甲氧毒草安	FV-1	31.63	238	162			2.14		
特草定	FV-2	31.91	160	161	216		1.33	0.02	
倍硫磷	FV-1	32.01	278	169			0.33		
溴硫磷	FV-1	32.15	331	329			0.77		
抑菌灵	FV-1	32.39	226	123			5.26		
杀螟松	FV-1	32.46	277	260			0.59		
乙基虫螨磷	FV-2	32.67	333	304			1.26		
马拉硫磷	FV-1	32.68	158	125			2.23		
对氧磷	FV-1	32.71	275	109			11.06		

续表

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子(m/z)				鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	$Q_1^{\text{②}}$	Q_2	Q_3	$Q_1/\text{tgt}^{\text{③}}$	Q_2/tgt	Q_3/tgt
环氧七氯	FV-2	32.76	237	183	217		2.02	1.21	
异丙消	FV-2	33.21	236	212			0.75		
地乐胺	FV-2	33.42	266	250			0.14		
乙呋草黄	FV-1	33.48	161	286	207		0.25	1.04	
三唑酮	FV-1	33.99	208	210			0.30		
对硫磷	FV-2	34.05	291	139			1.20		
异丙乐灵	FV-1	34.15	280	238			0.60		
胺硝草	FV-2	34.34	252	281			0.08		
除螨酯	FV-2	34.36	268	141			4.41		
利谷隆	FV-2	34.40	248	160	250		1.44	0.62	
α -硫丹	FV-1	34.42	277	339	243		0.57	1.37	
草克乐	FV-2	34.45	205	170			2.36		
氯杀螨	FV-1	34.54	125	268			0.07		
丙烯菊酯	FV-2	34.82	123	136			0.28		
毒虫畏 ¹	FV-1	34.97	323	267			2.51		
反式氯丹	FV-1	35.22	373	375			0.93		
乙基溴硫磷	FV-1	35.35	359	303			1.31		
氯硫磷	FV-2	35.56	297	125			4.38		
喹硫磷	FV-1	35.59	146	298			0.09		
敌稗	FV-2	35.69	161	163			0.66		
草乃敌	FV-2	35.71	167	239			0.16		
育畜磷	FV-2	35.79	256	182			0.83		
顺式氯丹	FV-1	35.91	373	375			0.93		
丙胺磷	FV-1	35.92	213	255			0.29		
吡草胺	FV-2	36.11	209	133			1.82		
稻丰散	FV-2	36.19	246	274			3.83		
毒虫畏 ²	FV-1	36.26	323	267			2.51		
戊菌唑	FV-1	36.33	248	159			1.85		
对甲抑菌灵	FV-1	36.61	238	137			3.56		
p, p' -DDE	FV-1	37.06	318	246			1.75		
灭菌丹	FV-2	37.21	260	262			0.69		
丙硫磷	FV-2	37.50	309	267			1.34		
狄氏剂	FV-1	37.55	277	263			1.47		
去草胺	FV-1	37.75	176	160			0.84		
氯甲丹	FV-2	37.77	215	217	152		0.32	0.44	
克菌丹	FV-1	38.05	149	79			6.28		
碘硫磷	FV-1	38.08	377	379			0.44		
丁酯磷	FV-2	38.16	169	202			0.50		
乙菌利	FV-2	38.23	259	331			0.43		
丁烯磷	FV-2	38.56	193	127			3.65		
杀扑磷	FV-1	38.70	145	85			0.75		
杀虫畏	FV-1	38.83	329	331			0.95		

续表

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子(m/z)			鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	$Q_1^{\text{②}}$	Q_2	Q_3	$Q_1/\text{tgt}^{\text{③}}$	Q_2/tgt
氯溴隆	FV-2	38.84	61	294			0.06	
腐霉利	FV-1	38.85	283	285			0.69	
抑芽敏	FV-2	38.98	143	157			0.14	
异狄氏剂	FV-1	39.09	263	281			0.44	
除草定	FV-2	39.17	205	207			0.97	
氟咯草酮 1	FV-2	39.19	311	187			2.48	
三唑醇	FV-2	39.22	112	168			0.45	
丙溴磷	FV-1	39.28	339	337			1.06	
<i>o,p'</i> -DDD	FV-1	39.67	235	237			0.64	
氟咯草酮 2	FV-2	39.67	311	187			1.85	
乙滴滴	FV-2	39.78	223	165			0.10	
草净津	FV-1	40.04	225	240			0.49	
杀螨酯	FV-1	40.09	302	175			6.83	
清菌噻唑	FV-2	40.40	238	180			6.23	
<i>o,p'</i> -DDT	FV-1	40.71	235	237			0.63	
嘧草灵	FV-2	40.89	258	175			3.48	
长杀草	FV-2	41.06	119	120	236		0.22	0.04
杀螨好	FV-2	41.13	252	324			0.52	
烯菌灵	FV-1	41.15	215	173	217		0.98	0.61
杀螨特 1	FV-1	41.17	185	319			0.18	
克线磷	FV-2	41.48	303	217			0.59	
抑草蓬	FV-1	42.08	169	171			0.64	
杀螨特 2	FV-1	42.13	185	319			0.08	
盖草净	FV-2	42.18	256	213			0.37	
丙酯杀螨醇	FV-1	42.24	251	139	253		1.14	0.63
甲基三硫磷	FV-2	42.40	157	314			0.10	
除草醚	FV-1	42.42	283	202			0.73	
乙酯杀螨醇	FV-2	42.55	251	139			1.26	
萎锈灵	FV-2	42.81	143	235			0.29	
甲氟燕灵	FV-1	42.89	105	77	276		0.29	0.04
磺酸丁嘧啶	FV-2	43.17	273	316	208		0.16	0.94
β -硫丹	FV-1	43.36	241	237			1.06	
<i>p,p'</i> -DDD	FV-2	43.62	235	237			0.64	
乙氧氟草醚	FV-2	43.82	252	300			0.27	
氯甲硫磷	FV-1	43.92	325	360			0.46	
乙硫磷	FV-1	44.42	231	153	384		0.76	0.04
乙环唑 1	FV-1	44.42	245	173			1.51	
乙丙硫磷	FV-2	44.47	322	156	140		1.83	2.14
乙环唑 2	FV-1	44.60	245	173			1.70	
氟燕灵	FV-2	44.85	105	276	263		0.07	0.01
<i>p,p'</i> -DDT	FV-1	44.96	235	237			0.64	
三硫磷	FV-1	45.17	157	342	121		0.13	0.54

续表

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子(m/z)				鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	$Q_1^{\text{②}}$	Q_2	Q_3	$Q_1/\text{tgt}^{\text{③}}$	Q_2/tgt	Q_3/tgt
氟甲消草醚	FV-2	45.19	190	328	162			0.15	
腈菌唑	FV-2	46.02	179	288			0.06		
苯霜灵	FV-1	46.15	148	206	325		0.16	0.02	
克瘟散	FV-1	46.84	173	310	201		0.27	0.27	
丙环唑 ¹	FV-2	47.25	259	261			0.61		
丰索磷	FV-2	47.52	293	308			0.16		
灭蚊灵	FV-1	47.61	272	274	237		0.80	0.62	
克螨特	FV-2	47.63	135	350	150	201	0.02	0.12	0.03
丙环唑 ²	FV-2	47.63	259	261			0.64		
禾草灵	FV-1	47.64	253	340	281		0.40	0.34	
烯虫磷	FV-2	48.22	124	208			2.24		
三唑磷	FV-2	48.40	162	161			1.54		
麦锈灵	FV-1	48.92	231	323	203		0.17	0.21	
氟苯嘧啶醇	FV-1	49.15	314	235	203		3.39	3.03	
联苯菊酯	FV-2	49.19	181	165	166		0.27	0.27	
硫丹硫酸酯	FV-1	49.43	272	387			0.27		
溴螨酯	FV-2	50.26	341	183			1.11		
噁霜灵	FV-2	50.29	163	132	278		0.79	0.06	
甲氧滴滴涕	FV-1	50.41	227	228			0.16		
新燕灵	FV-2	50.84	105	77	292		0.26	0.04	
胺菊酯 ¹	FV-2	50.89	164	123			0.28		
甲氰菊酯	FV-1	51.21	181	265			0.33		
胺菊酯 ²	FV-2	51.25	164	123			0.29		
溴苯磷	FV-2	51.51	171	377			0.29		
苯硫磷	FV-1	51.70	169	157			2.46		
达草灭	FV-2	51.87	303	145			2.49		
六嗪酮	FV-1	52.08	171	128			0.13		
亚胺硫磷	FV-1	52.16	160	161	317		0.12	0.02	
异丙定	FV-2	52.30	314	316	187		0.64	1.31	
三氯杀螨砜	FV-1	52.47	229	356			0.40		
治草醚	FV-2	52.65	341	173			0.54		
氧化萎锈灵	FV-2	53.16	175	267			0.26		
伏杀硫磷	FV-1	53.43	182	367			0.08		
杀草敏	FV-2	53.48	221	220			0.51		
谷硫磷	FV-2	53.49	160	132			0.79		
磺乐灵	FV-2	53.59	274	316			0.95		
顺式二氯苯醚菊酯	FV-1	53.69	183	163	165		0.22	0.18	
异噁菌醇	FV-2	53.79	219	139			2.18		
反式二氯苯醚菊酯	FV-1	54.05	183	163	165		0.30	0.23	
定菌磷	FV-1	54.06	232	221	373		3.77	0.20	
乙基谷硫磷	FV-1	54.37	160	132			1.18		
氟亚磷	FV-2	54.40	210	208			3.13		

续表

农药名称 ^①	方法	保留时间/min	监测离子(m/z)			鉴定参考离子与目标离子的丰度比		
			目标离子	Q ₁ ^②	Q ₂	Q ₃	Q ₁ /tgt ^③	Q ₂ /tgt
氟氯氰菊酯 1	FV-2	55.79	226	206			1.08	
咪酰胺	FV-2	55.80	180	308	310		0.33	0.32
蝇毒磷	FV-2	56.02	362	210			1.20	
氯氰菊酯 1	FV-1	56.03	181	163			1.59	
氟氯氰菊酯 4	FV-2	56.33	226	206			1.24	
氯氰菊酯 4	FV-1	56.58	181	163			1.91	
杀灭菊酯 1	FV-2	57.67	167	225	419		0.44	0.06
杀灭菊酯 2	FV-2	58.16	167	225	419		0.44	0.06
溴氰菊酯	FV-2	59.50	181	251			0.51	

① 化合物名称后跟随一个数字表明这个特定的化合物超过 1 个色谱峰，根据其 在色谱柱上的出峰顺序来编号，某些情况下，最多可观察到 4 个峰，但仅检测 2 个峰（如氟氯氰菊酯和氯氰菊酯）。

② Q=定量离子。

③ tgt=目标离子。

④ 内标。

4. 高效液相色谱-质谱法 (LC/MS) 测定大豆中磺酰脲类除草剂多残留量的研究^[32]

大豆是植物蛋白食品及榨油的主要原料。由于大豆生长季节杂草种类繁多，危害严重，杂草危害可使大豆减产达 40%~50%，因此化学除草技术应用广泛。磺酰脲类除草剂是目前世界上最大的一类除草剂，该类除草剂活性强，使用浓度低，残留分析难度大，而 LC/MS 能有效地排除了大豆中的干扰杂质，提高了分析的灵敏度。

(1) 样品处理 与蔬菜水果不同，大豆富含油脂，样品的前处理过程主要是排除油脂的干扰。GPC 是除去大分子油脂的好办法，但是磺酰脲类除草剂相对分子质量较大，很难用分子体积排阻法将它们分开。因此，可以用以下方法去除干扰：磺酰脲类除草剂极性很强，在提取时用极性溶剂乙腈可以减少提取液中油脂含量；而后用正己烷反萃，再除去一部分油。具体方法如下：

称取磨碎大豆粉 5.00g 置于 50mL 具塞离心管中，加入 30mL 乙腈，涡旋 2min，振荡 30min，离心 5min(4000r/min)，重复提取两次，合并上清液。加入 30mL 正己烷（乙腈饱和），液-液分配两次，弃去正己烷层，收集乙腈层，浓缩近干。用 8mL 二氯甲烷溶解残留物，进一步用 2.5g 弗罗里硅土色谱柱净化除去样品中含有的色素：依次用 20mL 二氯甲烷和 8mL 二氯甲烷-丙酮-甲醇（7.5:2:0.5）预淋洗和清洗弗罗里硅土色谱柱，20mL 二氯甲烷-甲醇（5:5）洗脱农药，洗脱液浓缩至约 1mL，用 N₂ 吹干，乙腈定容至 1mL，待测。

(2) 检测 质谱条件如下：ESI（电喷雾）正离子电离方式，毛细管电压 3kV，源温度 110℃，去溶剂温度 180℃。

表 2-7 为 10 种磺酰胺类除草剂的质谱分析参数。与 EI 不同, ESI 谱图很少产生碎片峰, 所以该方法仅用分子离子或准分子离子 $[M+H]$ 作为检测所用的特征离子, 所幸在空白样品中无干扰峰。10 种磺酰胺类除草剂添加浓度为 0.02~0.1mg/kg 时, 回收率在 72.1%~98.8%, 其多次测定的 RSD 在 0.90%~7.74% 之间, 最低检出限低于 $10\mu\text{g}/\text{kg}$, 可以满足残留分析的检测要求。

表 2-7 10 种磺酰胺类除草剂的质谱分析参数

除 草 剂	保留时间/min	相对分子质量	监测离子(m/z)	锥孔电压/V
环氧磺隆	8.16	406.4	407	20
噻吩磺隆	8.25	387.4	388	16
甲磺隆	8.79	381.4	382	20
醚苯磺隆	9.42	401.8	402	22
氯磺隆	9.63	357.8	358	16
苄嘧磺隆	13.14	410.4	411	22
氟磺隆	15.39	419.4	420	26
吡嘧磺隆	15.62	414.4	415	16
氯嘧磺隆	16.05	414.8	415	16
氟嘧磺隆	16.59	468.3	469	22

(三) 多级质谱技术与农药残留分析

复杂基质中农药多残留分析, 一直是残留分析中的难题。多级质谱技术有强选择性, 为解决复杂基质中的干扰问题提供了条件。早期的多级串联质谱至少需要 3 个质量分离器串联而成, 故在大型质谱仪上应用串联质谱技术成本较高, 而且操作比较复杂, 从而限制了该技术的广泛应用。随着离子阱质谱仪的发展, 利用其可实现时间串联的特性, 即串联质谱分析的每个阶段在同一个质量分析器中按不同时间段进行, 即使用同一个离子阱质量分离装置就可以完成串联质谱的分析, 甚至可以多级质谱的分析, 从而大大降低串联质谱分析的成本, 而且性能优异的工作站软件也使该分析的操作变得十分容易。这样, GC/MS/MS 技术在环境分析、食品分析、生物分析等方面得到了广泛应用, 它不仅适用于复杂基体混合物的定性分析, 而且可以利用得到的二级质谱结果进行定量。无论是与气相色谱-选择性检测器方法相比, 还是与 GC/MS (SIS、MID) 相比, GC/MS/MS 排除干扰的能力更强。如分析有机氯农药时, 六六六的 m/z 181 离子往往被柱流失产生的 m/z 181 离子干扰。根据质谱裂解规律, 可知 m/z 217 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4$) 脱去 HCl 产生 m/z 181 离子, 因此将 m/z 217 离子作为母离子, 检测由它解离产生的 m/z 181 离子, 这样就排除了柱流失的干扰。如果把母离子及子离子的窗口适当放宽, 可以看到同位素离子簇, 并用它们的丰度比进一步确认样品中的目标化合物。同 GC/MS/SIS 一样, 对于复杂样品中多种未知农药的残留分析, 也可将全部色谱运行时间按照各个农药的保留时间分为若干个时间段, 每个时间段中对相应的待检农药进行 MS/MS 分析。当样本中农药组分过多时, 一些农药在色谱保留时间相近使色谱峰重叠时, 可以在一个窗口中设立多个通道, 每个通道分别检测一种农药。由于选择性强, 灵敏度高, 并且可提供分子结

构信息, GC/MS/MS 用来分析各种样品中多种农药残留。

CID 能量的大小是进行 MS/MS 分析的关键问题。Miguel Gamon^[33]、Robert S. Sheridan^[34]、Martinez Vidal^[35] 等人研究了各种杀虫剂的 CID 能量, 优化了分析条件, 结合程序升温的冷柱头大体积进样运用 GC/MS/MS 对多种水果、蔬菜和牛奶中残留量在 ng/g 水平的 100 多种农药进行了准确的检测和鉴定。Steven J. Lehotay^[36] 充分运用了 MS/MS 排除干扰能力强的特点, 将苹果、绿豆、胡萝卜用乙腈匀浆, 离心后取上清液加入仪器的直接进样坩埚中, 用直接进样的方法分析了 22 种杀虫、杀菌和锄草剂的残留。农药的平均回收率为 $(103 \pm 7)\%$, 相对标准偏差为 $(15 \pm 5)\%$, 其中大多数农药的检出限 $< 2\text{ng/g}$ 。由于 GC/MS/MS 的高选择性, 对复杂样品中残留农药的分析尤为有效。A. Garrido French 用 GC/ECD 和 GC/MS/MS 方法检测痕量水平下人血清样品中的多氯联苯和有机氯农药。两种分析方法的线性范围、灵敏度、回收率、准确度和精密度都符合标准。GC/ECD 方法比 GC/MS/MS 方法有更好的精密度、准确度和 LOD 值, 而 GC/MS/MS 方法有更高的选择性。A. Garrido French 认为在分析复杂样品时离子阱质谱-质谱比 ECD 具有更大的潜在优势, 它能将目标化合物从复杂样品中很好地分离出来, 还可通过为每个化合物选择的二次碎片离子来排除干扰物, 以避免出现假阳性结果^[37]。近年来, 一些实验室已把 GC/MS/MS 方法作为实验室常规的检测方法。

1. 农药残留多级质谱分析方法的建立

① 优化色谱分析条件 用全扫描方法分析中等浓度的农药标准样品。调整色谱柱箱温度或程序升温的速率, 使所分析样品在尽量短的时间内被分离。

② 按各样品的保留时间将农药分到各个时间段内, 每个时间段中的农药不要超过 5 个, 以 1~3 个为好。区段之间应有一段时间间隔, 以便不同区段之间切换。时间间隔的大小因仪器而异。如果样品中有些组分在色谱图上过于集中以至于一些时间区段中组分过多, 则需调整色谱条件, 直至这些过于集中的组分可以分散到不同时间段中为止。

③ 对所分析农药选择母离子。尽量选择质量数大、相对丰度高的离子作为母离子。如在六六六的质谱图中, 分子离子 (m/z 288) 和脱去氯化氢的碎片离子丰度很低, 只能选择 m/z 217 离子作为母离子。

④ 母离子经过碰撞诱导解离 (CID) 产生子离子。母离子及 CID 能量的大小是进行 MS/MS 分析的关键问题。能量不足, 无子离子生成; 能量过高, 则产生的碎片离子成分复杂, 且母离子消失。最佳 MS/MS 图谱有两个相对丰度 $> 50\%$ 的碎片离子, 并有少量 ($5\% \sim 10\%$) 母离子。有些农药的分子很小, 有时只产生 1 个碎片。对每一个目标化合物选定母离子后, 逐步加大 CID 能量, 观察其 MS/MS 图谱的变化, 根据图谱选择合适的 CID。许多仪器都有自动调节 CID 及其他参数的功能。色谱峰的保留时间与质谱数据 (母离子和子离子及其相对丰度比) 可作为被测组分的定性依据。

⑤ 用优化好的 GC/MS/MS 参数分析标准样品，降低标准样品浓度，按 3 倍信噪比计算仪器的最低检出量。根据各个农药的 MRL 值（最大允许残留量）和仪器最低检出量计算样品所需的浓缩倍数。如仪器对乙酰甲胺磷的最低检出浓度为 0.2mg/L，乙酰甲胺磷在蔬菜中 MRL 值为 0.2mg/kg，按规定方法的最低检出浓度（LOD）应低于 MRL 值一个数量级，即方法的 LOD 值应为 0.02mg/kg。这样将样品浓缩 10 倍（10g 样品浓缩为 1mL）再检测，就可达到这个水平。在多残留分析中，各种农药的 MRL 值及仪器最低检出量都不同，对样品的浓缩倍数应取各种农药需要浓缩倍数中的最大值。

⑥ 提取净化空白样品，按照上步计算出的浓缩倍数浓缩样品，用 GC/MS/MS 分析。对比标准品的 MS/MS 图谱与空白样品在同一保留时间的质谱图，选取不被基质干扰、丰度高的子离子作为定性、定量离子。如果存在干扰，则需重新选择母离子，继续优化分析条件。直至空白样品中无干扰离子为止。

⑦ 向空白样品中添加 2 种或 3 种不同浓度的农药标准品，按照前法提取、净化、分析，计算回收率和相对标准偏差，如回收率和相对标准偏差达到要求，即可用来分析实际样品，否则，需要进一步改进分析方法。

下面用实例说明以上步骤。目前，用于多级质谱法农药残留分析的仪器多为小型台式离子阱质谱仪。文献报道以 Varian 公司的仪器为主。以下实验所用仪器为 Varian Saturn 2000 型离子阱气质联用仪。这是一例用 GC/MS/MS 方法鉴定蔬菜中阳性样品的实例，农药品种包括有机磷、有机氮、拟除虫菊酯等 14 种农药（见表 2-8），它们的相对分子质量分布范围广（141~503），理化性质各异。用丙酮-二氯甲烷混合溶剂为提取溶剂，对多种杀虫、杀菌剂提取效率高。用石墨化炭黑 SPE 柱净化，石墨化炭黑是非特异性吸附剂，不会对某些农药吸附作用太强，避免降低农药回收率。

(1) 将标准样品用 GC/MS（全扫描方式）分析，不断调整仪器条件参数，最终，在以下色谱条件下，14 种农药全部被分离。进样口温度 260℃；柱箱温度采用程序升温方式： 60°C （2min） $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 150°C $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250°C $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280°C （10min）。在此条件下，对混合标准样品分别用电子轰击电离（EI）和化学电离（CI）方式进行质谱分析。

(2) 将 14 种农药按保留时间分配到不同时间段中（表 2-8）。

(3) 对所分析农药选择母离子。尽量选择其中质量数大、相对丰度高的离子作为母离子。如在六六六的质谱图中，分子离子（ m/z 288）和脱去氯化氢的碎片离子丰度很低，只能选择 m/z 217 离子作为母离子。一些化合物在 EI 方式下易断裂，在高质量区缺少相对丰度高的离子，可在 CI 质谱图中选择母离子。图 2-45 对比了乙酰甲胺磷的 EI 和 CI 谱图，由于乙酰甲胺磷缺少共轭体系，且含多个杂原子，在 EI 分析中，易碎裂，图谱中碎片离子丰富。而采用 CI 电离方式，谱图中碎片离子很少，这样可以选择出相对丰度高的母离子，对进一步进行二级质谱分析有利。表 2-8 的农药中，甲胺磷和氧乐果也是这种情况。

表 2-8 GC/MS/MS 法分析农药残留仪器参数

化合物	保留时间 /min	保留时间 窗口/min	母离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	激发存储 水平(m/z)	激发电压 /V
甲胺磷	8.61	8.20~9.00	142	125+94	62	0.30
乙酰甲胺磷	10.93	10.63~11.20	143	125+95	62	0.28
氧乐果	12.87	12.64~13.10	214	183+196	94	0.35
甲拌磷	13.95	13.80~14.15	231	175+203	101	0.45
克百威	14.53	14.40~14.62	164	149+131+122	72	0.40
百菌清	15.44	15.28~15.52	266	229+203+168	117	2.00
甲基对硫磷	16.50	16.36~16.54	263	246+153+136	116	0.50
毒死蜱	17.41	17.33~17.48	314	286+258	138	0.70
对硫磷	17.62	17.48~17.69	291	263+235	128	0.70
甲氰菊酯	23.26	23.10~23.38	265	236+210+172	116	0.60
三氟氯氰菊酯	24.49	24.36~24.65	197	161+141	86	0.40
氯氰菊酯(4个异构体)	27.23~28.15	27.23~28.15	163	127+91	60	0.55
氰戊菊酯(<i>R,S</i>)	29.14~30.14	29.14~30.14	225	198+147+119	99	0.45
溴氰菊酯	31.26	30.98~32.00	253	172	100	0.70

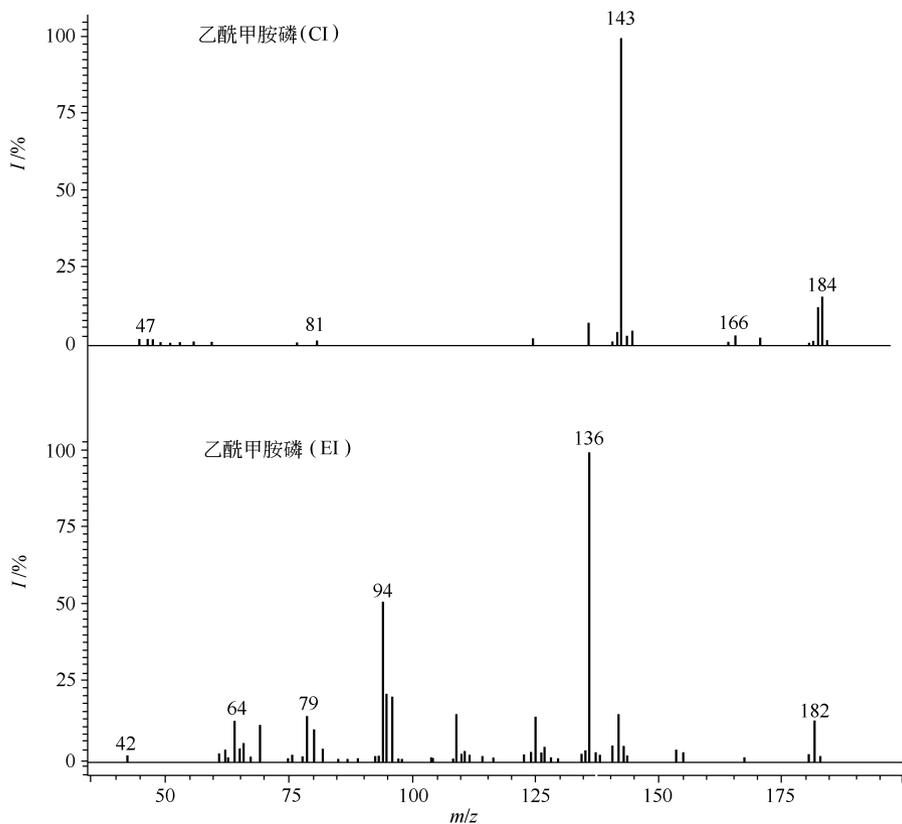


图 2-45 乙酰甲胺磷的 EI 和 CI 谱图

(4) 优化 GC/MS/MS 参数。用仪器的自动方法建立功能，对母离子逐步加大 CID 能量。如对乙酰甲胺磷选择 m/z 143 作为母离子，设 CID 为 0.2V、0.4V、0.6V、0.8V、1.0V，对 m/z 143 离子进行二级质谱分析，发现当 CID < 0.2V 时，母离子未碎裂，CID > 0.4V 时，母离子完全碎裂，子离子过多，灵敏度降低，所以 CID 电压初步定为 0.2~0.4V 之间。在 0.2V 基础上进一步调整 CID 电压，增加幅度为 0.01V，比较各子离子谱图（图 2-46），当 CID 为 0.28V 时，母离子强度约为 10%，主要子离子 m/z 125 为基峰，即 m/z 143 主要裂分为 m/z 125。在此条件下，选择由 m/z 143 产生的 m/z 125、 m/z 95 为定性离子， m/z 125 为定量离子，既可保证鉴定的准确性，也可保证较高的灵敏度。

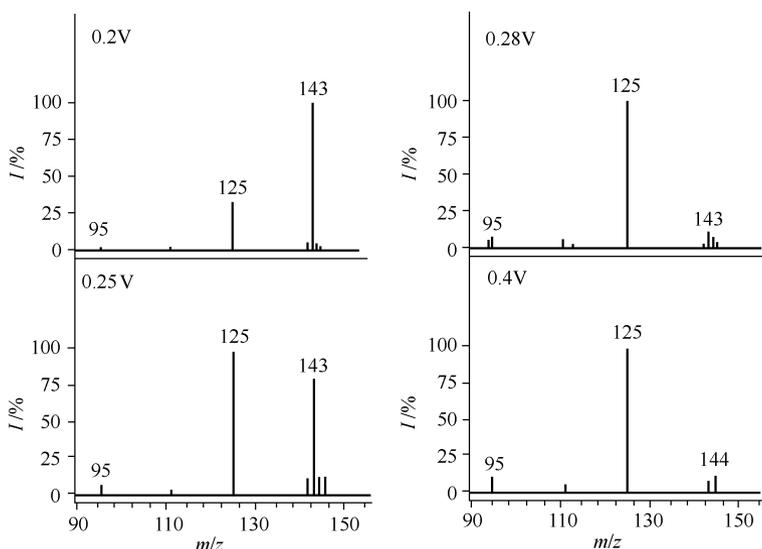


图 2-46 乙酰甲胺磷在不同 CID 能量下的子离子图谱

根据分析结果，列分析所用参数表（表 2-8）。

(5) 用优化好的 GC/MS/MS 参数分析标准样品 用环己烷配制不同浓度的混合标准品（0.1~2mg/L），用上述条件分析，做各个农药的标准曲线，发现其为凹形。图 2-47 为甲胺磷的标准曲线。这是由于色谱系统中存在一些对样品有吸附作用的活性点，当样品浓度很低时，这种吸附作用很强。在实际分析中，农药存在于样品基质中（如动植物组织、土壤等），当基质中一些极性组分和农药分子在色谱系统中存在竞争性吸附时，系统对农药分子的吸附作用就会减弱。所以可在标准品溶液中加入基质来减轻吸附作用，即将农药溶于不含农药的空白样品溶液中（该样品经过同样的提取净化过程）；这样就使低浓度样品峰增强，改善了标准品的线性，使定量准确。如图 2-47 所示当标准品的溶剂为环己烷时，低浓度样品色谱峰低（a），标准曲线 A 为二次方程；溶剂改变为含基质的溶液后，色谱峰增高（b），标准曲线 B 为一次线性方程。

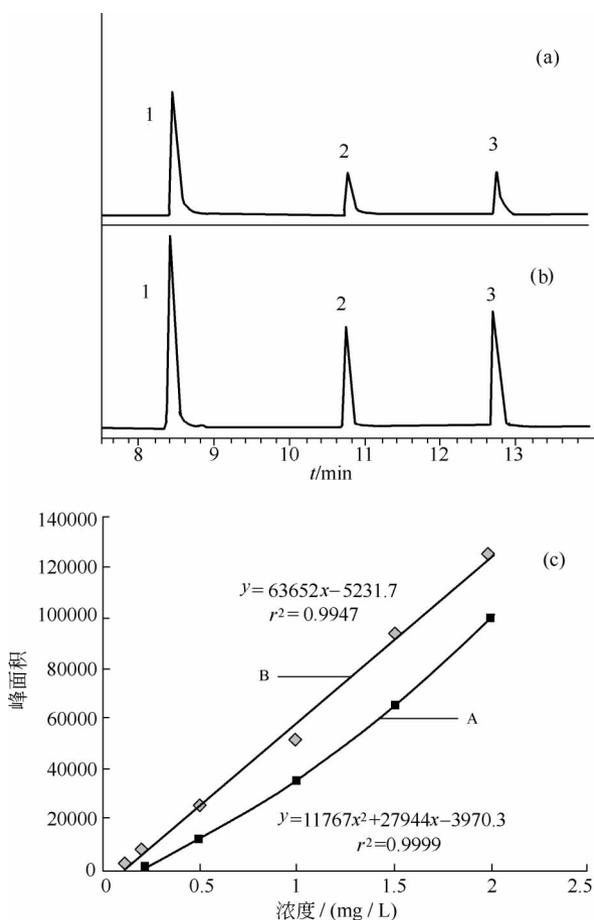


图 2-47 基质作用

(a) 用环己烷配制的标准样品 (1—甲胺磷; 2—乙酰甲胺磷; 3—氧乐果;

各组分浓度均为 0.5mg/L); (b) 用基质配置的标准品; (c) 标准曲线。

(A—用环己烷配置甲胺磷标准品的标准曲线; B—用基质配置甲胺磷标准品的标准曲线)

评估仪器对各个农药的最低检出浓度。在 0.1mg/L 时, 乙酰甲胺磷的 S/N 为 10, 故它的最低检出浓度理论值为 0.03mg/L 左右, 但实际上如果将样品浓度降到 0.03mg/L, 由于样品分子扩散或被吸附, 乙酰甲胺磷低于 0.1mg/L 时仪器很难检出。我们认为用实测法评估仪器的最低检出浓度更符合实际情况, 即乙酰甲胺磷的最低检出浓度为 0.1mg/L。如此评估仪器对其他各个农药的最低检出浓度。根据 MRL 值和仪器最低检出浓度, 判断样品的浓缩倍数。如仪器对乙酰甲胺磷的最低检出浓度为 0.1mg/L, 而它的 MRL 值为 0.02mg/kg, 则样品至少要浓缩 5 倍, 才达到仪器的最低检出限。但是在样品制备过程中农药会有损失, 所以需要将样品浓缩 10 倍。

(6) 提取净化空白样品 15g 蔬菜样品中加入 120mL 丙酮-二氯甲烷 (4:3)

的混合溶剂和 3g 氯化钠，中速匀浆（9500r/min）1min。再加入 40g 无水硫酸钠干燥脱水，大约静置 30min。量取 80mL 上清液过无水硫酸钠漏斗收集于圆底烧瓶中，而后进行旋转蒸发浓缩近干。继而用石墨化炭黑 SPE 柱净化；净化前分别用乙酸乙酯，丙酮-乙酸乙酯（1：1）预淋洗 SPE 柱。用环己烷约 3mL 分 3 次将上述浓缩至近干的样品完全转移到 SPE 柱中，再用丙酮-乙酸乙酯（1：1）40mL 淋洗。各类农药都能洗脱下来，标准品的柱回收率达到 95% 以上。浓缩所收集的洗脱液，用环己烷定容至 1mL，取 1 μ L 进入 GC/MS/MS 中进行检测。

将空白样品浓缩 10 倍，在最低检出浓度下，用所优化的仪器条件分析标准品（含基质）和不同叶菜和果菜的空白样品。图 2-48（a）为 0.1mg/L 标准样品的总离子流色谱图，图（b）为空白甘蓝的总离子流色谱图。由于样品浓度低，时间段切换时基线跳动，使图谱不够清晰，但用每个组分的子离子做质量色谱图，就可以清楚地辨认在空白样品中是否存在干扰峰。如用 m/z 125 做质量色谱图，在标准品中可以清楚地辨认甲胺磷和乙酰甲胺磷 [图（c）]，在空白样品同样位置无干扰峰 [图（d）]。用各个农药组分的子离子的质量色谱图检查空白样品中有无干扰峰。可进一步做添加回收率实验。

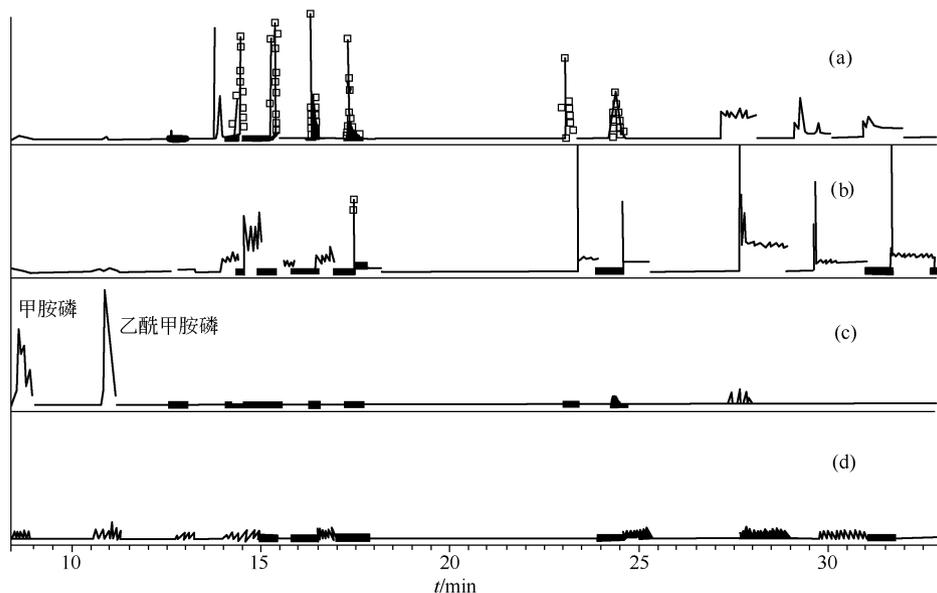


图 2-48 农药及甘蓝空白样品的 GC/MS/MS 图谱

- (a) 标准样品（0.1mg/L）的总离子流色谱图；(b) 甘蓝空白样品的总离子流色谱图；
(c) 标准样品的质量色谱图（ m/z 125）；(d) 空白样品的质量色谱图（ m/z 125）

(7) 分别向空白样品中添加 0.02mg/kg，0.1mg/kg，1mg/kg 农药，提取净化后用 GC/MS/MS 检测。添加回收率为 70%~120%。最低检出浓度为 0.02~0.002mg/kg。图 2-49 为甘蓝中农药的分析。

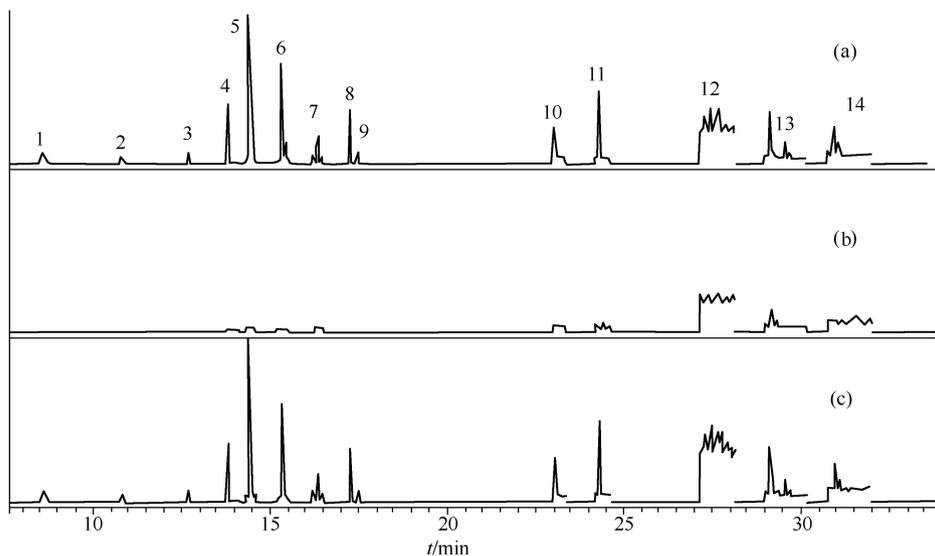


图 2-49 GC/MS/MS 分析甘蓝中农药残留

(a) 农药标准样品 (用基质配制) 的总离子流色谱图;

(b) 甘蓝空白样品的总离子流色谱图; (c) 甘蓝添加样品的总离子流色谱图

(8) 农药残留分析中阳性样品的确证 MS/MS 可以准确鉴定结构, 这对于阳性样品的进一步确认有重要意义。图 2-50 为市场上抽检的尖椒样品。用色谱

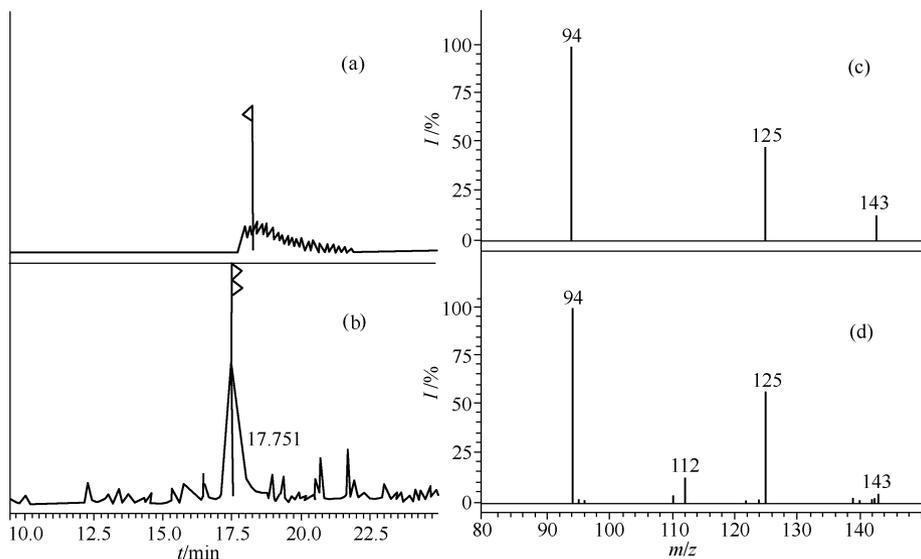


图 2-50 用 GC/MS/MS 确证尖椒中的甲胺磷

(a) 标准品 (溶剂配制) 的总离子流色谱图; (b) 尖椒样品的总离子流色谱图;

(c) 标准品的 MS/MS 谱图; (d) 尖椒样品的 MS/MS 谱图

分析,发现在甲胺磷标准品出峰位置的附近有一样品峰,峰形对称。而在同样条件下分析甲胺磷标准品,其色谱峰严重拖尾,保留时间相差 0.8min,用色谱法和 GC/MS(SIS) 法很难确定结构。用上述 GC/MS/MS(CI) 分析,其二级质谱图相同。说明此尖椒样品中含甲胺磷。标准品与样品中甲胺磷保留时间不一致是由于样品的基质效应引起的。图 2-51 为市场上抽检的茄子样品。用色谱分析,发现在氧乐果标准品出峰位置的有一样品峰,二者保留时间一致。用 GC/MS/MS(CI) 分析,其二级质谱图不相同,说明该样品为假阳性样品。

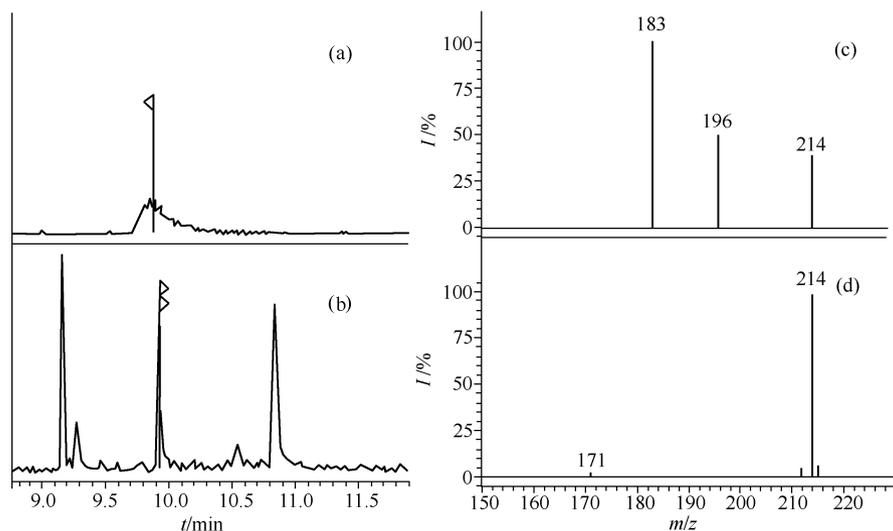


图 2-51 GC/MS/MS 确认茄子中的农药

- (a) 氧乐果标准品的总离子流色谱图; (b) 茄子样品的总离子流色谱图;
(c) 标准品的 MS/MS 谱图; (d) 样品的 MS/MS 谱图

2. 农药残留的快速分析

由于 MS/MS 技术排除干扰能力强,为农药残留分析带来很多方便,首先它可以减轻样品净化的负担,加快分析速度。下面用土壤中有机氯农药分析说明这一点^[38]。有机氯农药已被许多国家禁止使用,但由于其残留期长,存留在环境中可引起再次污染,所以国内外仍在研究该类农药的残留。此类农药在不同基质中的残留测定方法已有很多报道,为除去干扰物质,它们都包括复杂的净化过程:如磺化法,柱色谱法等。这样不但耗费人力,造成回收率的损失,更重要的是使用大量有机溶剂易造成环境的污染,难以满足目前对残留检测快速、简便的要求。利用 GC/MS/MS 强排除干扰能力,对土壤样品进行石油醚提取、浓缩后,不净化直接进样检测,建立了一种简易、快速的分析方法。所分析的有机氯农药标准品包括 BHC(α 、 β 、 γ 、 δ)、 p 、 p' -DDT、 o 、 p' -DDT、DDE、DDD;用硬脂酸甲酯做内标物。仪器为 Varian Saturn 2000 气质联用仪(离子阱),色谱柱为 DB-5 MS 毛细管柱 30m \times 0.25mm。

(1) 土壤样品的提取 称取不含有机氯农药的土样约 0.5g (精确至 0.0001g) 加 10mL 石油醚, 用超声波振荡 20min 后, 取上清液 8mL; 再加入 10mL 石油醚重复提取一次, 合并两次提取液, 浓缩后定容至 1mL, 待分析。

(2) 样品分析 GC/MS/MS 分析条件的选择: 首先优化气相色谱条件, 使农药能够在色谱柱上分离; 进样口温度 250℃; 柱温采用程序升温, 始温 120℃, 保持 1.0min, 以 15℃/min 升温至 250℃, 保持 7.0min。在此条件下, 用 GC/MS 全扫描方法分析标准品和内标物, 色谱峰及保留时间见表 2-9 及图 2-52。图中可见 9 个色谱峰, 它们分别为 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、硬脂酸甲酯、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT 和 p, p' -DDT。

根据标样的色谱保留时间将色谱分析时间划分为 5 个时间段, 并根据质谱图选定质量数大, 丰度强的特征离子为母离子, 第 1 个时间段为延迟时间。4 个六六六异构体的质谱图一样, 选择 m/z 217 和同位素离子 m/z 219 为它们共同的母离子, 可以在同一个时间区段 (No. 2) 内检测。下一个时间段为内标物, 用其分子离子为母离子。而后为 DDE, 其分子离子峰很强, 可作为母离子。DDD 和 DDT 的分子离子峰都不强, 它们有共同的碎片离子 m/z 235, 置于第 5 时间段内。

对 MS/MS 分析条件优化。对每一个化合物不断改变激发电压或碰撞气体的能量, 观察其子离子变化, 选择合适的 MS/MS 分析条件。根据实验结果, 确定各化合物的 MS/MS 分析条件见表 2-9。

表 2-9 GC/MS/MS 分析条件

No.	化合物	保留时间 t_R /min	时间段	时间窗口 /min	MS/MS 条件		母离子 (m/z)	子离子 (m/z)
					CID/V	存储水平(m/z)		
1	α -六六六	7.49	2	7.2~9.5	0.8	96.5	219	181,183
2	β -六六六	7.96			0.8	96.5	219	181,183
3	γ -六六六	8.20			0.8	96.5	219	181,183
4	δ -六六六	8.82			0.8	96.5	219	181,183
5	内标物	12.16	3	12~12.5	1.0	131.4	298	227
6	p, p' -DDE	12.77	4	12.5~13.5	1.0	140	318	281,246
7	p, p' -DDD	13.67	5	13.5~14.5	0.8	103.5	235	165,199
8	o, p' -DDT	13.73			0.8	103.5	235	165,199
9	p, p' -DDT	14.08			0.8	103.5	235	165,199

用该条件分析农药标准品, 考察最低检测限。如仪器灵敏度不够, 可适当提高倍增器电压。在最高灵敏度下检测土壤空白样品 [图 2-52 (b)], 发现即使没有经过净化, 土壤空白样品的图谱中也不存在干扰峰。可以看出 MS/MS 方法排除干扰能力很强。分别向空白土样中添加有机氯农药标准品, 按前法提取, 用 GC/MS/MS 测定方法回收率, 8 种农药样品的回收率均在 95%~110%, $RSD < 10\%$ 。按 3 倍信噪比计算最小检出浓度: γ -六六六和 o', p' -DDT 的最小检出浓度为 0.016mg/kg, 其他化合物为 0.009mg/kg。

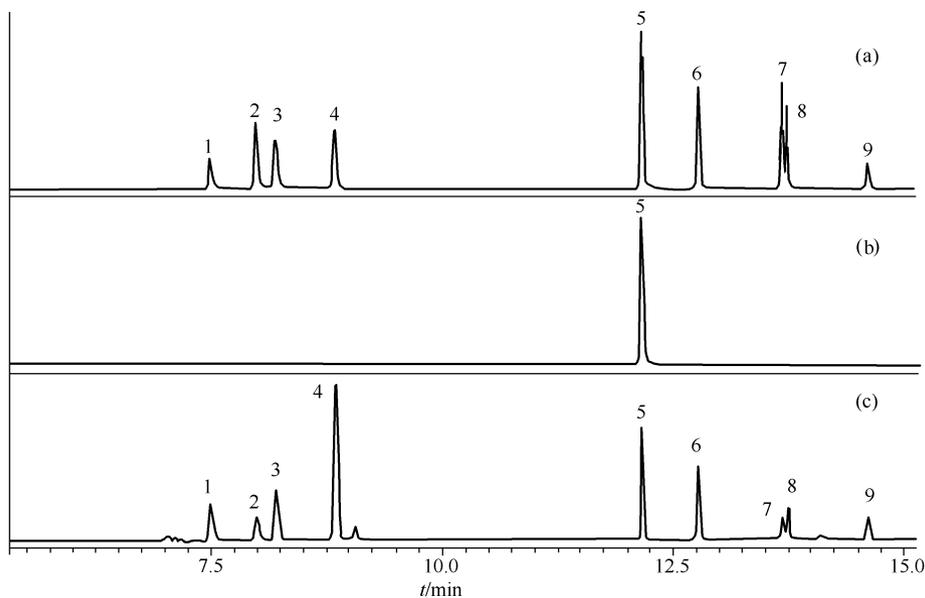


图 2-52 土壤样本的 GC/MS/MS 分析谱图

(a) 农药标准样品；(b) 土壤空白样品；(c) 添加了有机氯农药的土壤样品

图 2-53 比较了空白土壤样品用石油醚提取后直接用 GC/MS, GC/MS/SIS 和 GC/MS/MS 的分析结果。用 GC/MS 全扫描方法分析土壤样本, 总离子流色谱图为图 2-53 (a), 图中离子流强度大于 25M, 而在同样条件下分析 0.05mg/L

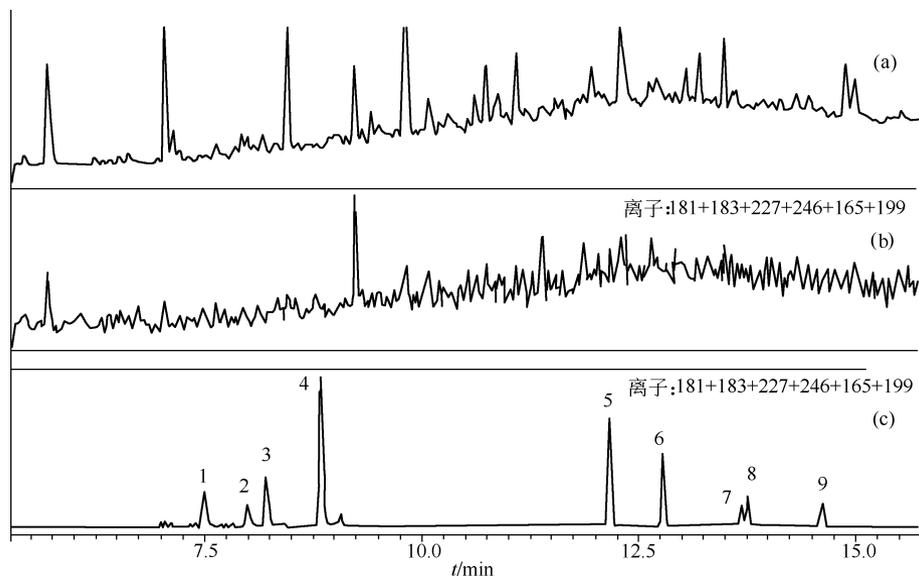


图 2-53 不同分析方法的谱图比较

(a) GC/MS；(b) GC/MS/SIS；(c) GC/MS/MS

混合标准品,用各组分的特征离子做质量色谱图,各样品的峰强度仅为 0.5~2.0k,完全被干扰物掩盖。用各个农药的特征离子做质量色谱图,虽然干扰物的最强峰下降到 200k,也无法排除土壤样本中存在的大量干扰物质 [图 2-53 (b)]。图 2-53 (c) 为用 GC/MS/MS 分析的结果,虽然响应值仅有 1k 左右,但干扰峰完全被排除,土壤中有机氯农药的色谱峰清晰可见。用该方法分析土壤样本中的有机氯农药,简化了前处理过程,减少了溶剂用量,加快了分析速度。

3. 复杂样品中农药残留的分析

在很多情况下,多级质谱技术的选择性优于选择离子检测,特别适合分析复杂样品中的残留农药。图 2-54 比较了用 GC/MS, GC/MS/SIS 和 GC/MS/MS 3 种方法分析中药川芎中有机氯农药的实验结果。川芎以根入药,将根粉碎过筛后,用石油醚或正己烷提取。我国曾经用过的有机氯农药主要为六六六、滴滴涕,没有艾氏剂、狄氏剂的用药史。六六六、滴滴涕结构稳定,可用磺化法净化。向石油醚提取液中加入 1/10 体积的浓硫酸,振摇后静置分层。分取有机相,用水洗去残存的硫酸,用无水硫酸钠干燥后,分别用 GC/MS, GC/MS/SIS 和 GD/MS/MS 3 种方法分析。图 2-54 中 (a) 为农药标准品 (5mg/L) 的总离子流色谱图,纵坐标所示峰强为 200k。(b) 为用全扫描方法的分析结果,其纵坐标所示峰强度大于 3M (图中强干扰峰已超出纵坐标范围),可见由于川芎富含次生代谢产物,干扰非常严重。(c) 为用各个农药的特征离子做选择离子检测的分析结果,干扰峰的数目减少了,其强度下降为 1~2M,但是除了后 3 个组分外,六六六的 4 个异构体和 DDE 的出峰位置仍然存在大量干扰物质。用 GC/MS/MS 方法分析的结果见图 (d),除了内标化合物,图中再没有其他峰干扰。

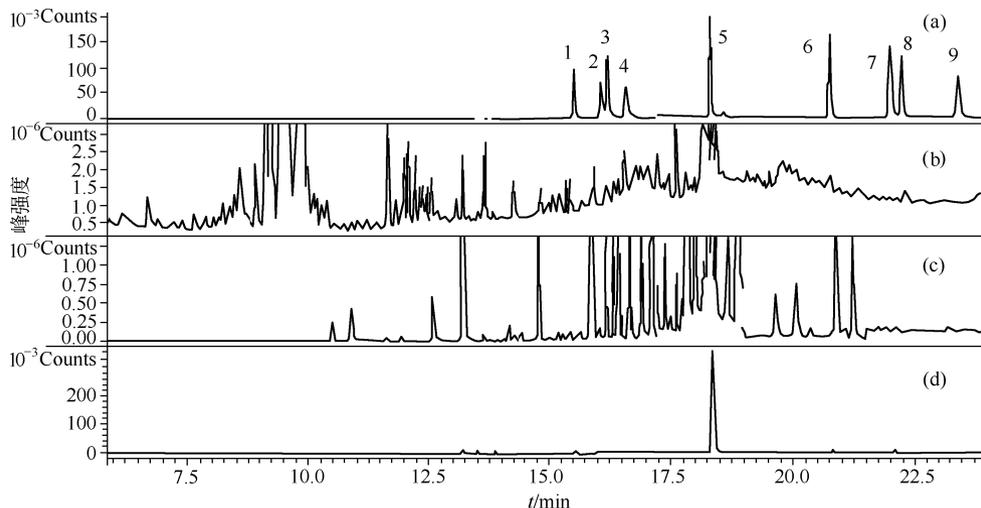


图 2-54 不同分析方法分析川芎空白样品

(a) 标准样品的谱图; (b) GC/MS 法分析川芎空白样品所得谱图;

(c) GC/MS/SIS 分析川芎空白样品所得谱图; (d) GC/MS/MS 分析川芎空白样品所得谱图

用 GC/MS/MS 分析川芎样品中有机氯农药见图 2-55。由于样品浓度低，纵坐标的标尺很小，以便将图中低浓度的信号展现出来。同时在时间窗口切换时，基线的跳动也显示出来了。由于被测组分浓度很低，无论标准品中还是样品中的色谱图都显示出本底干扰峰，但是如果用各个组分的特征离子做质量色谱图 (m/z 181+183+286+246+165+199)，这些本底干扰可以除去，图 2-56 (a) 和 (b) 中清楚地展现出了标准样品和川芎样品中各个组分的色谱峰。分别对它们做质谱图，在这样的低浓度下，样品的质谱图中各离子的质荷比与标准品应该一致，其相对丰度也应该相近。图 2-56 (c) 和 (d) 所示分别为标准品和样品中的 DDD 质谱图，其中母离子都为 m/z 235，子离子 m/z 165 为基峰， m/z 199 的相对丰度都约为 50%。

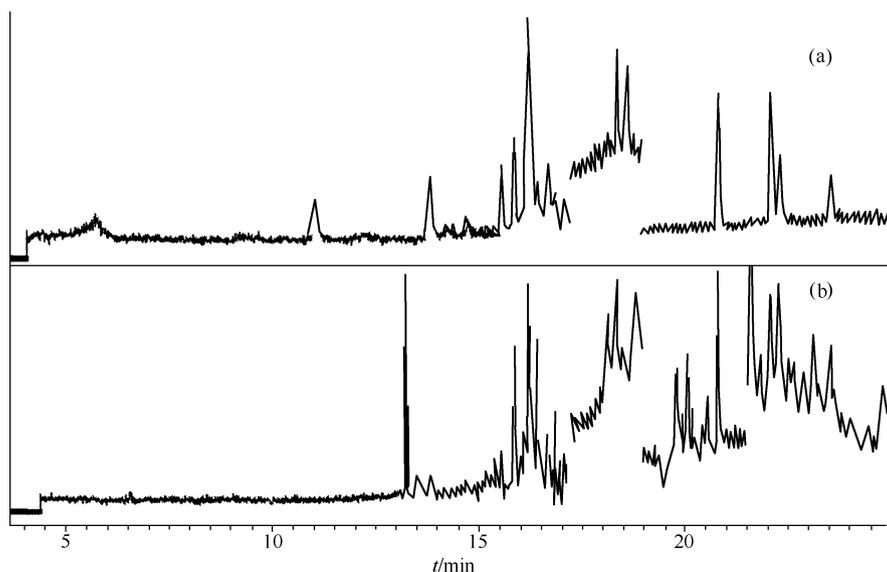


图 2-55 川芎中有机氯农药的 GC/MS/MS 分析总离子流色谱图

(a) 标准品 (0.1mg/L) 的总离子流色谱图；(b) 川芎样品中有机氯农药的总离子流色谱图

当仪器的灵敏度很高时，仪器本底、溶剂干扰也可以在质谱图中呈现相同质荷比的离子，影响样品中痕量农药的确认。在上图川芎 DDD 的质谱图中，可以看到 m/z 219 离子，我们可以通过质量色谱图观察其来源。分别用 m/z 165+199、 m/z 219 做标准品和样品的质量色谱图 (图 2-57)。 m/z 165 和 m/z 199 离子为 DDD、*o*, *p*'-DDT 和 *p*, *p*'-DDT 共同的子离子，用它们做质量色谱图，无论在标准品中还是在样品中，都可以看到这 3 个组分的色谱峰。当用 m/z 219 做质量色谱图时，只在样品中出现了色谱峰。注意色谱峰的形状与样品的质量色谱图 (m/z 165+199) 不同，说明 m/z 219 不是 DDD 的离子，来自干扰物，而且这个干扰物在仪器和溶剂的本底中不存在，只能来自样品。用差减法扣除样品本底便可以得到正确的质谱图。

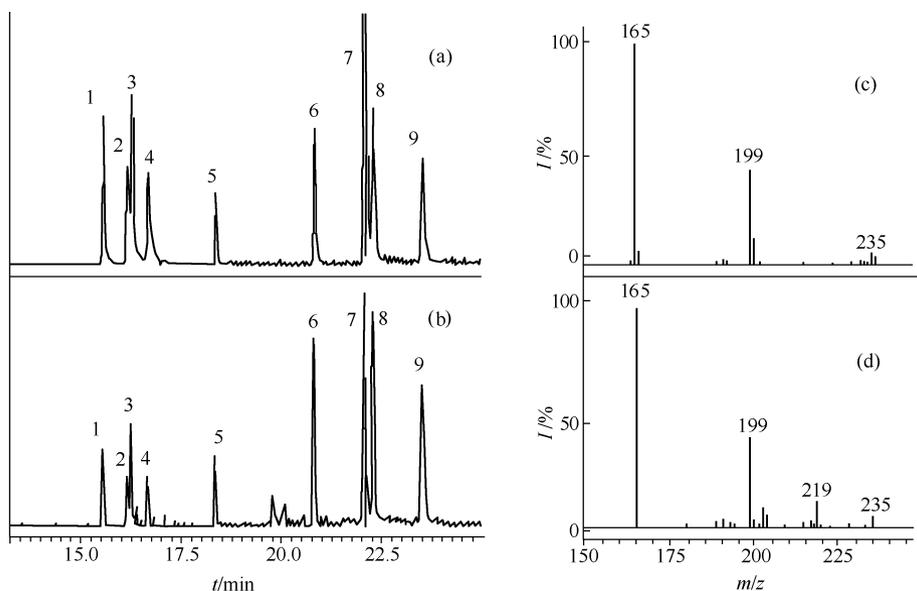


图 2-56 川芎中有机氯农药的 GC/MS/MS 分析质量色谱图及质谱图

(a) 标准样品 (0.1mg/L) 的总离子流色谱图; (b) 川芎样品中有机氯农药的总离子流色谱图; (c) 标准品中 DDD 的质谱图; (d) 川芎中 DDD 的质谱图

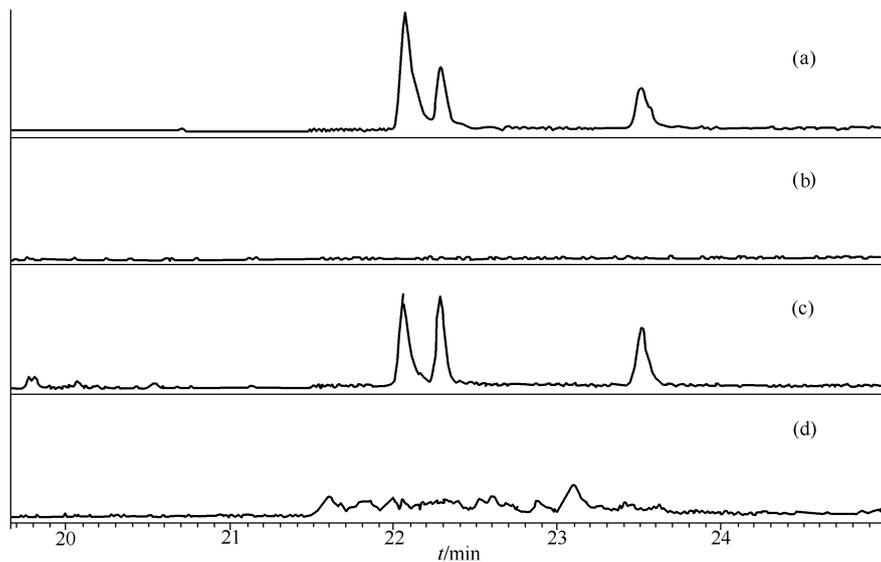


图 2-57 质谱图中离子来源的分析

(a) 标准品的质量色谱图 (m/z 165+199); (b) 标准品的质量色谱图 (m/z 219);
(c) 样品的质量色谱图 (m/z 165+199); (d) 样品质量色谱图 (m/z 219)

4. 多反应监测 (Multi Reaction Monitor)

在 MS/MS 分析中,同时对多个母离子进行 MS/MS 分析,称为多反应监测 (MRM)。当几个样品色谱峰保留时间重叠或保留时间相近,无法分配在不同时间段中。这样它们的母离子就会同时进入碰撞室,或同时处于离子阱中,再分别对几个母离子进行二级质谱分析。

(1) 同位素内标法测定样品中痕量农药 MS/MS 技术虽然可以排除干扰,对复杂样品中的痕量农药准确定性,但是在提取净化过程中不可避免农药的损失。同位素内标法可以解决这个问题。下面,用油菜中甲胺磷的分析说明这一问题。

甲胺磷相对分子质量小,含有 P、S、N、O 多种杂原子,在柱色谱中难以洗脱,在样品浓缩过程中容易损失,残留分析中不易准确定量。用氘取代甲胺磷分子中的氢原子,即 ^2H -甲胺磷作为标准品,分析油菜中的甲胺磷。比较甲胺磷与 ^2H -甲胺磷的 CI-质谱图(图 2-58)可以看到,当甲胺磷分子中的 6 个氢原子完全被 ^2H 取代后,其准分子离子的质量数由 m/z 143 上升为 m/z 149。在二级质谱分析中含 3 个氘原子的碎片离子,质荷比增加 3(m/z 94 上升为 97, m/z 112 上升为 115);

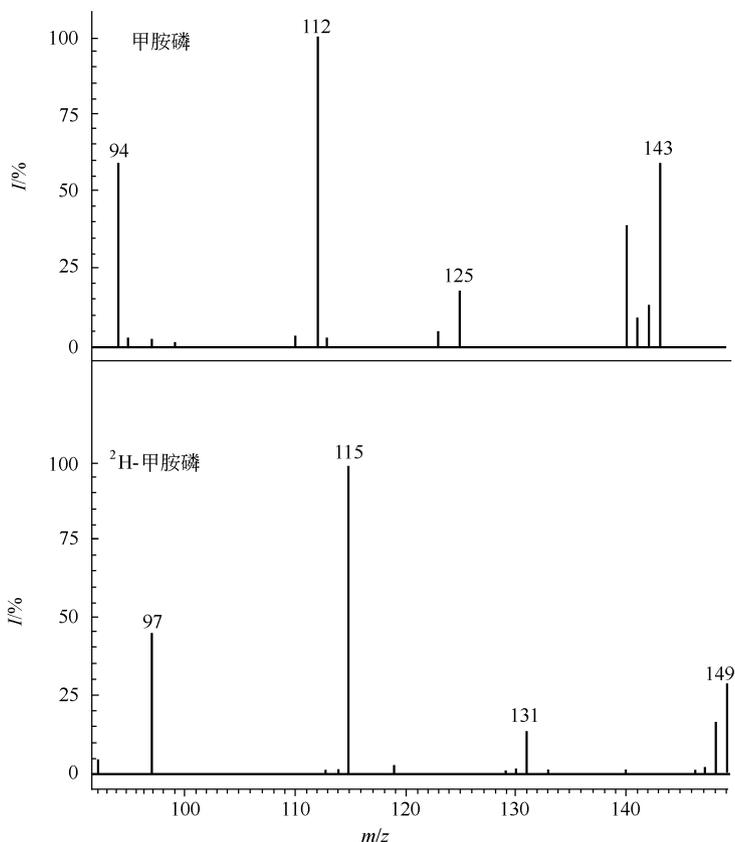


图 2-58 甲胺磷与 ^2H -甲胺磷的 MS/MS 谱图 (CI)

含 6 个氘原子的碎片离子，质荷比增加 6 (m/z 125 上升为 131)。

由于甲胺磷与 ^2H -甲胺磷的理化性质相似，在色谱分析中，色谱峰几乎重叠。用离子阱质谱仪对其进行 MRM 分析时，同时将它们的母离子 (m/z 143 和 m/z 149) 储存于离子阱中，分别用 2 个通道对它们进行诱导碰撞解离，其 MS/MS 参数同表 2-8。用各自的子离子 (甲胺磷 m/z 94 和 m/z 112; ^2H -甲胺磷 m/z 97 和 m/z 115) 对二者分别进行定性定量分析。这两个农药的色谱峰宽不足 20s，每个 MRM 扫描周期需要 0.6s，在样品流出期间，可以对它们进行多次 MRM 扫描。由于 2 组母离子及其产生的子离子强度不一致，总离子流色谱图 [图 2-59(a)] 呈锯齿状。但是如果分别用各自的子离子做质量色谱图，可以得到满意的色谱峰，见图 2-59 (b)、(c)。配制甲胺磷标准样品，其浓度为 0.2~10mg/L，其中均含 1mg/L ^2H -甲胺磷为内标物。用 GC/MS/MRM 法分析此标准样品。用甲胺磷与 ^2H -甲胺磷的峰面积比值为横坐标，甲胺磷浓度为纵坐标作标准曲线 (图 2-60)，其相关系数大于 0.99。

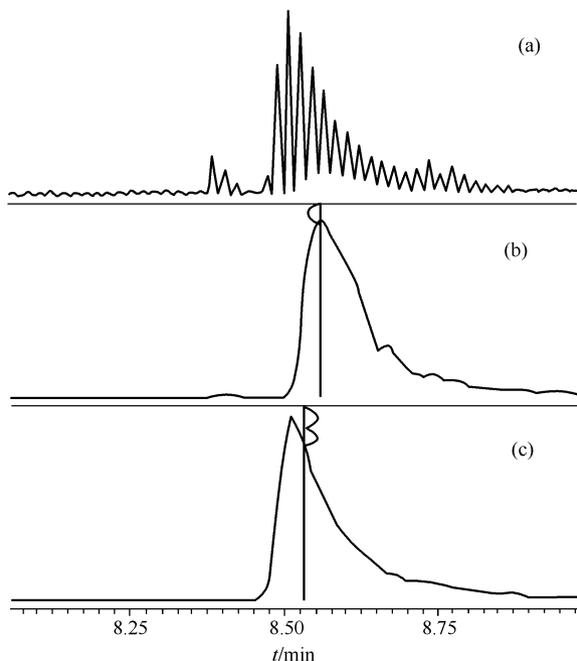


图 2-59 甲胺磷与 ^2H -甲胺磷的 MRM 分析

(a) 总离子流色谱图；(b) 子离子 m/z (94+112) 的色谱图；
(c) 子离子 m/z (97+115) 的色谱图

将待分析的油菜切碎，混匀，准确称取一定质量 (m)，加入 1mL 浓度为 1mg/L 的 ^2H -甲胺磷标准液，混匀后按照前法提取净化，浓缩至 1mL 用 GC/MS/MRM 法分析。分别对甲胺磷和内标物做质量色谱图。计算样品中和标准品中甲胺磷和 ^2H -甲胺磷的峰面积比，并按照下式计算甲胺磷的浓度。

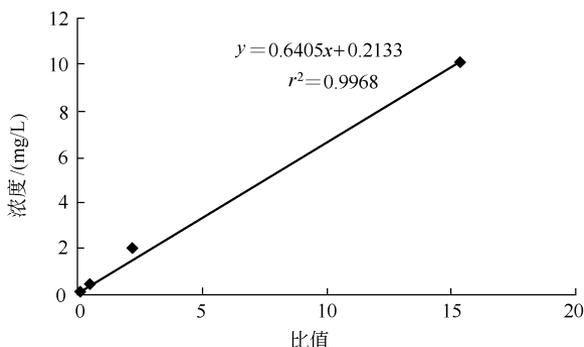


图 2-60 甲胺磷的标准曲线（同位素内标法）

$$C = \frac{A c_s p}{B m} \times 1 \text{ mL}$$

式中 C ——甲胺磷的浓度， mg/kg ；

A ——样品中甲胺磷和 ^2H -甲胺磷的峰面积比；

B ——标准品中甲胺磷和 ^2H -甲胺磷的峰面积比；

c_s ——标准品中甲胺磷的浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

p ——甲胺磷标准品纯度， $\%$ ；

m ——样品质量， g 。

由于在样品提取前加入了同位素内标物，内标物和待测组分理化性质相同，经历了同样的提取净化过程，所以回收率相同。用MRM同位素法可以准确地对样品进行定性定量分析。

(2) GC/MS/MS (MRM) 分析蔬菜、水果、牛奶中农药残留 由于蔬菜、水果、牛奶等农副产品样品本底复杂，而要求检测的农药品种多，浓度低。如何在尽量减少损失的情况下，排除干扰，一直是多残留分析中的难题。20世纪90年代，仪器功能的改善，使建立GC/MS/MS方法简便快捷，Saturn2000离子阱质谱仪问世后，加快了有关农副产品、食品中农药残留分析方法的研究，美国纽约州农业署的食品实验室对蔬菜、水果、牛奶中100种农药残留的分析结果表明，使用Saturn质谱仪的串联质谱功能，上述农药残留的检出限可达 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级。此方法的关键技术为串联SPE柱净化、大体积进样、色谱柱程序升温 and MS/MS（包括MRM）分析。下面介绍这一方法^[34]。

① 样品提取净化 取50g切碎的样品（或牛奶）于1L捣碎器中，加入100mL乙腈-乙醇混合液（95：5，现配），捣碎5min，加入15g氯化钠再继续捣碎5min。取约40mL有机层（上层液）于200mL离心瓶中（牛奶取70mL），加入15g无水硫酸钠充分振荡，高速离心5min。定量称取30mL离心后液体（牛奶50mL）至200mL浓缩瓶中，通 N_2 在35℃下浓缩至约5mL。在Envi-Carb柱

上加约 2cm 无水硫酸钠, 用 5mL 甲苯淋洗。分别用 5mL 甲苯淋洗 1500mg SAX SPE 柱和 PSA SPE 柱。从上至下, 将 Envi-Carb, SAX 和 PSA 柱相连, 用 5mL 乙腈-甲苯 (3:1, 当天配制) 润湿, 将样品浓缩液加入 Envi-Carb 柱中, 用 10mL 乙腈-甲苯 (3:1) 液淋洗 4 次, 收集淋洗液于 200mL 浓缩瓶中并浓缩至小于 1mL, 加入约 10mL 丙酮再浓缩至 2mL。水果和蔬菜浓缩至 7.5g/mL (50g 样品 \times 30mL/100mL \div 2mL 最终体积), 牛奶浓缩至 12.5g/mL (50g 样品 \times 50mL/100mL \div 2mL 最终体积)。

② 大体积进样 样品用气相色谱串联质谱法 (GC/MS/MS) 分析。为提高灵敏度, 使用了大体积进样方法, 进样量为 5 μ L。进样方法如下: 进样口初始温度 53 $^{\circ}$ C, 保持 0.3min, 而后以 300 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至最终温度 250 $^{\circ}$ C; 进样开始时分流阀打开, 0.45min 时关闭, 2min 时再打开, 分流比 100。这样在稍低于溶剂沸点 (丙酮沸点 56 $^{\circ}$ C, 进样温度 53 $^{\circ}$ C) 时缓慢进样, 进样时分流阀打开, 由载气 (氦气) 蒸发掉溶剂; 0.45min 内溶剂蒸发完毕, 关闭分流阀, 同时进样口温度迅速升至 250 $^{\circ}$ C (300 $^{\circ}$ C/min), 以便使样品集中在柱前汽化。由于进样体积大, 在农药进入色谱柱前应尽量减少进入色谱柱的干扰物, 如在进样口玻璃衬管中加入硅烷化玻璃纤维, 或用多孔炭填充物吸附样品中的共提出物, 否则这些干扰物将在色谱柱中沉积, 降低色谱柱的使用寿命并干扰分析。

③ 色谱柱程序升温 样品用毛细管柱 (色谱柱型号: DB-XLB, 30m, 内径 0.25mm, 液膜厚度 0.25 μ m; J&W Scientific, Folsom, CA) 程序升温方式分离。色谱分离条件如下: 载气柱前压 10psi; 柱温 55 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 $^{\circ}$ C (10min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 275 $^{\circ}$ C (19min)。按照保留时间将农药样品分配到不同时间段中。由于有些化合物的保留时间过于集中, 所以 100 种农药分 2 次进样, 以保证每个时间段的农药组分不超过 2 个。

④ MS/MS (MRM) 分析 首先对每种农药样品进行全扫描, 数据采集范围应高于相对分子质量大约 10 个原子质量单位 (u)。然后, 选择质量数较高、丰度较强的特征离子作为母离子或目标离子。针对每一农药优化 MS/MS 参数, 在同一个时间段中如果有 2 个组分, 则采用 MRM 方法。表 2-10 为 MS/MS 分析参数。

以上样品 (蔬菜、牛奶) 如用传统的质谱方法分析, 如全扫描或选择离子扫描, 常因大量的干扰而检测不到质荷比低于 100 的离子。因为许多样本的共提出物中常有大量质量低于 100u 的杂质。而在 MS/MS 中, 子离子图谱中只有来自母离子的碎片离子, 因此, 低质量离子不受干扰, 对结构鉴定更加有用。例如乙酰甲胺磷的碎片离子质量数低至 m/z 42, 该离子由于不受干扰仍可作为定量分析离子。用该方法成功地检测了含有不同浓度农药的实际样品。尽管农药浓度不一, 但样品中的农药谱图都很稳定, 足以和软件中的谱库相匹配, 进行谱库检索。在大多数情况下, MS/MS 的灵敏度相当于或低于 GC 选择性检测器的下限, 并在此水平上进行定量分析和结构鉴定。

表 2-10 各种农药的 MS/MS 参数

农 药	进样 序号	母离子 (m/z)	定量分析离子 (m/z)	保留时间 /min	CID 电压 /V	CID RF 值 /V
敌敌畏	1	185	93	11.58	57	66
敌草隆	1	187	124	13.05	72	75
速灭磷(反式)	1	192	164	14.38	44	75
速灭磷(顺式)	1	192	164	14.47	44	75
3-羟基克百威	1	180	137	15	29	50
四氢邻苯二甲酸酐	1	151	79	15.75	42	50
邻苯基苯酚	1	169	115	15.87	80	80
氯杀螨	1	250	142	16.13	100	90
残杀威	1	152	110	17.02	34	75
扑草安	1	176	134	17.11	27.7	48
四氯硝基苯	1	259	201	17.18	52	75
烯氟乐灵	1	334	316	17.33	31	75
氟乐灵	1	306	206	17.45	52	75
甲拌磷	1	231	175	17.98	46	75
乐果	1	125	79	18.73	55	56
西玛津	1	201	186	18.78	66	99
磷胺 A	1	264	193	19.2	74	120
林丹	1	219	183	19.32	71	100
五氯硝基苯	1	295	265	19.32	57	93
磷胺 B	1	264	193	20.13	74	120
甲基毒死蜱	1	286	208	20.5	78	89
扑草净	1	242	184	20.69	31	48
阿特拉净	1	212	122	20.73	35.7	48
七氯	1	272	237	20.83	59	75
杀螟松	1	260	125	21.65	58	75
毒死蜱	1	314	258	21.7	95	172
甲拌磷	1	199	171	21.7	70	75
艾氏剂	1	295	222	21.78	65	80
敌草索	1	301	273	21.78	66	80
对硫磷	1	291	114	22.1	58	81
异内吸磷	1	197	169	22.85	44	75
二甲戊乐灵	1	252	208	23.14	26.2	48
特丁三九一一砷	1	199	171	23.15	46	75
Oxychlorthane	1	387	351	23.33	44	75
杀扑磷	1	145	85	24.4	0.18	70
<i>o</i> , <i>p</i> -DDE	1	316	246	24.6	54	75
氯丹(反式)	1	375	301	24.78	68	100
氯丹(顺式)	1	375	301	24.98	68	100
丙溴磷	1	339	267	26.03	40	75
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	1	316	246	26.05	54	75
乙氧氟甲草醚	1	252	170	26.4	65	71
<i>o</i> , <i>p</i> -DDD	1	235	165	26.8	63	75
乙硫磷	1	231	175	27.9	46	75
甲丙硫磷	1	322	156	29.38	40	75

续表

农 药	进样 序号	母离子 (m/z)	定量分析离子 (m/z)	保留时间 /min	CID 电压 /V	CID RF 值 /V
硫丹 II	1	340	267	29.77	60	125
三硫磷	1	296	138	30.35	61	100
丙环唑	1	259	191	30.89	26.6	48
丙环唑	1	259	191	31.17	26.6	48
克螨特	1	350	137	31.22	30	71
硫丹硫酸盐	1	387	289	31.63	38	71
克线磷亚砷	1	304	196	32.45	40	75
甲氧 DDT	1	227	153	32.85	72	80
亚胺硫磷	1	160	133	33.1	76	75
氯氟氰菊酯	1	181	152	34.02	0.58	50
氯氟氰菊酯	1	181	152	34.47	0.58	50
谷硫磷	1	160	132	34.77	60	75
蝇毒硫磷-o-analogy	1	346	220	37.13	46	75
氯氟氰菊酯	1	206	151	39.07	80	75
腈氯苯醚菊酯	1	225	119	44	51	71
高氰戊菊酯	1	225	119	44.98	51	75
甲胺磷	2	141	126	11.73	43	65
乙酰甲胺磷	2	136	42	14.87	0.2	35
1-萘酚	2	144	116	15.87	43	48
残杀威	2	152	110	17.02	34	75
氧乐果	2	156	141	17.08	54	75
甲拌磷 Oxon	2	171	115	17.12	64	75
丙线磷	2	158	94	17.23	30	48
二苯基胺	2	168	139	17.37	94	80
氟苯胺灵	2	213	171	17.57	59	100
α -六六六	2	219	183	18.48	69	100
六氯苯	2	284	177	18.67	100	93
呋喃丹	2	164	149	18.73	35	50
阿特拉津	2	216	200	18.82	100	143
特丁三九一一	2	231	175	18.88	76	125
二嗪农	2	305	179	18.95	42	75
地虫硫磷	2	246	137	19.21	24.7	48
氯硝铵	2	176	148	19.22	80	75
乙拌磷	2	274	245	19.38	20	71
β -六六六	2	219	183	20.12	49	71
乙基乙草胺	2	146	130	20.3	73	75
乙烯菌核利	2	212	109	20.42	70	71
杂草锁	2	188	160	20.55	61	75
霉克嗉	2	198	110	20.69	34.5	48
杀螟松-o-analogy	2	244	109	20.7	62	75
甲霜灵	2	206	132	20.77	56	75
甲基对硫磷	2	263	246	20.82	58	98
西维因	2	144	116	20.98	46	50
甲基嘧啶硫磷	2	290	151	21.11	56	75

续表

农 药	进样 序号	母离子 (m/z)	定量分析离子 (m/z)	保留时间 /min	CID 电压 /V	CID RF 值 /V
马拉松	2	173	127	21.23	30	60
利谷隆	2	248	61	21.6	0.17	45
甲氧毒草安	2	238	162	21.66	27	48
倍硫磷	2	278	135	21.85	56	75
甲拌磷亚砷	2	277	199	21.95	45	71
丙腈津	2	225	289	22.17	33.4	48
DCBP	2	215	179	22.7	0.45	60
毒虫畏(E)	2	267	159	23.07	81	100
毒虫畏(Z)	2	267	159	23.22	81	100
七氯	2	355	263	23.42	47	75
三唑醇	2	168	85	23.87	38.5	48
噻菌灵	2	201	174	24.35	68	71
杀虫威	2	331	109	24.42	62	80
克菌丹	2	149	121	24.55	80	75
乙拌砷	2	213	153	24.7	0.19	100
硫丹 I	2	340	267	25.13	60	125
抑霉唑	2	173	109	25.9	80	75
狄氏剂	2	277	241	26.47	74	100
腈菌唑	2	179	152	27.27	0.22	60
<i>o,p</i> -DDT	2	235	165	29.04	59	75
<i>p,p'</i> -DDD	2	235	165	29.45	63	75
甲氧 DDT olefin	2	308	238	30.56	54	75
<i>p,p'</i> -DDT	2	235	165	31.05	62	75
增效醚	2	176	117	31.37	61	71
联苯菊酯	2	181	165	32.17	39	50
克线砷	2	320	292	32.6	0.15	105
异菌脲	2	315	245	32.87	89	125
优杀硫磷	2	367	182	34.7	32	80
二氯苯醚菊酯(顺式)	2	183	165	36.5	64	71
二氯苯醚菊酯(反式)	2	183	165	36.92	68	75
蝇毒硫磷	2	362	334	38.8	44	75
腈二氯苯醚菊酯	2	181	152	40.23	83	75

(3) 蔬菜和水果中农药多残留快速分析方法 为了提高灵敏度,考察了各种农药的 EI 和 CI 分析结果,根据各种农药在不同电离方式下的灵敏度,分别对它们进行 MS (EI) /MS 或 MS (CI) /MS 分析。由于 MS/MS 排除干扰能力很强,样品提取后不经净化过程,直接用大体积进样的方法进入仪器分析。

① 样品提取 将 2kg 水果或蔬菜匀浆,取 15g 加入到 250mL 聚四氟乙烯离心瓶中,加入 30mL 丙酮匀浆 30s,加入 60mL 二氯甲烷-石油醚 (1:1),再匀浆 1min,然后以 4000r/min 的速度离心 5min。将澄清的有机相倒入量瓶中(通常约 85mL),取 10mL 该提取物加入旋转蒸发器中在 35℃ 水浴浓缩至干,残留物用 2mL 内标溶液磷酸三苯酯溶解,浓缩倍数约为 1g/mL 样本,取 10 μ L 该溶

液进样到 GC/MS 系统中。

② 大体积进样 程序升温进样口初始温度为 70℃ 保持 0.5min, 以 100℃/min 的速度升至最终温度 310℃, 保持 10min, 接着冷却到初始温度。柱中的恒定载气流量为 1mL/min。分流比: 进样开始时分流阀打开, 分流比为 100:1, 立刻关闭分流阀, 3.5min 时, 分流阀再打开, 分流比为 100:1。

③ 色谱分离 色谱柱升温程序, 初始温度为 70℃, 保持 3.5min 以 25℃/min 的速度上升到 180℃ 保持 10min, 再以 4℃/min 的速度上升到 300℃ 保持 10min。

④ 质谱检测 MS (EI) /MS 和 MS (CI) /MS 分析参数分别见表 2-11 和表 2-12。80 种农药按色谱峰的保留时间被分配到各个时间段, 当同一时间段中的组分多于 1 个时, 它们被安置到不同通道中, 分别进行 MS/MS 分析。例如, 在第 8 个时间段中含异柳磷、对甲抑菌灵、毒虫畏和啉硫磷, 分别在第 2、第 1、第 3、第 4 通道对它们的母离子 m/z 213、 m/z 238、 m/z 267 和 m/z 298 进行碰撞诱导解离, 检测其 MS/MS 图谱。含氯的农药适合用 MS (EI) /MS 分析。含氧的有机磷农药和除草剂适合用 MS (CI) /MS 分析。后者解决了 EI 电离方式中一些有机磷农药的检测灵敏度低的问题。MS (CI)/MS 的灵敏度可以与氮磷检测器相比, 其选择性和对农药的确认能力却远远强于氮磷检测器。所有化合物的最低检出限 $\leq 10.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 2-11 MS (EI) /MS 分析条件

化 合 物	保留时间 /min	时间段	通道	母离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	CID 电压 /V	激发存储 电压/V	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
二苯胺	11.62	2	1	168	139	90	80	0.4
六氯苯	13.26	3	1	284	177	94	90	1.5
甲拌磷	13.66	3	2	176	148	71	70	0.6
林丹	14.56	4	1	219	180+185	70	100	0.5
地虫硫磷	14.85	4	2	246	137	30	80	1.1
百菌清	15.51	4	3	266	133	65	71	4.5
甲基毒死蜱	18.00	5	1	286	208	73	85	3.3
烯菌酮	18.35	5	2	212	109	71	72	1.4
甲基立枯磷	18.53	5	3	265	219	84	100	8.4
<i>o</i> 、 <i>p</i> -三氯杀螨醇	20.25	6	1	250	139	46	70	7.0
杀螟硫磷	20.30	6	2	260	125	60	71	8.3
抑菌灵	20.68	6	3	224	123	65	95	5.2
氯吡磷	21.35	7	1	314	258	94	172	0.9
艾氏剂	21.40	7	2	263	191	96	90	1.2
<i>p</i> 、 <i>p'</i> -三氯杀螨醇	22.43	7	3	250	215	42	70	5.4
异柳磷	24.06	8	2	213	185	49	90	0.6
对甲抑菌灵	24.08	8	1	238	137	70	105	0.8
毒虫畏	24.27	8	3	267	159	83	100	8.5
啉硫磷	24.58	8	4	298	190	72	100	7.8
灭菌丹	24.97	9	1	260	232	54	85	10.5
乙基溴硫磷	25.33	9	2	359	303	78	140	0.7
灭螨猛	25.55	9	3	234	206	46	85	0.7

续表

化 合 物	保留时间 /min	时间段	通道	母离子 (<i>m/z</i>)	定量离子 (<i>m/z</i>)	CID 电压 /V	激发存储 电压/V	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
α -硫丹	26.15	10	1	339	263+269	53	125	4.3
苯胺磷	26.83	11	1	303	195	55	95	0.3
己唑醇	27.00	11	2	214	172	80	80	6.8
丙溴磷	27.32	12	1	339	267+269	37	75	2.8
腈菌唑	27.94	12	2	179	125	64	80	5.3
β -硫丹	29.47	13	1	339	263+269	53	125	6.4
硫丹硫酸酯	31.55	14	1	387	285+291	34	71	4.9
磷酸三苯酯(内标)	32.47	15	1	327	169	64	80	0.1
哒嗪硫磷	33.91	16	1	340	199	65	130	1.3
异菌脲	34.07	16	2	314	245	85	125	0.4
氟氯菊酯	34.32	17	2	181	165	40	50	1.1
溴螨酯	34.37	17	1	341	181+187	46	70	15.0
甲氰菊酯	34.82	17	3	265	200	81	110	3.1
λ -三氟氯氰菊酯	36.95	18	1	181	62	60	152	1.9
双氯苯醚醇	37.30	18	2	330	139	73	120	10.4
吡啶磷	37.38	18	3	265	210	53	80	0.6
氟酯菊酯	37.45	18	4	289	261	74	95	5.8
氯菊酯-I	38.90	19	1	183	168	68	75	4.2
氯菊酯-II	39.27	19	1	183	168	68	75	3.7
氟氯氰菊酯	40.57	20	1	206	151	80	75	3.8
氰戊菊酯	43.32	21	1	225	119	48	71	1.4
氟胺氰戊菊酯	43.60	21	2	250	200	59	71	1.6
溴氰菊酯	45.18	22	1	253	91+93	50	70	3.8

表 2-12 MS (CI) /MS 分析条件

化 合 物	保留时间 /min	时间段	通道	母离子 (<i>m/z</i>)	定量离子 (<i>m/z</i>)	CID 电压 /V	激发存储 电压/V	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
甲胺磷	7.77	2	1	142	126	48	60	0.7
敌敌畏	7.81	2	2	221	145	73	90	1.1
乙酰甲胺磷	9.20	3	1	143	141	51	60	5.3
草达灭	10.47	4	1	188	98	56	70	0.3
庚烯磷	10.67	4	2	251	215	67	100	0.3
甲基乙拌磷	13.22	5	1	89	61	36	40	0.2
乐果	13.47	5	2	230	199	48	100	1.3
二嗪农	14.82	6	1	305	169	86	120	0.1
乙嘧硫磷	15.82	7	1	293	265	90	120	0.1
抗蚜威	16.40	7	2	239	182	70	100	0.3
甲基对硫磷	18.50	8	1	264	172	78	100	10.2
甲霜灵	19.12	8	2	280	220	49	100	0.4
甲基嘧啶硫磷	20.12	8	3	306	246	80	100	2.1
马拉硫磷	20.97	9	1	285	127	29	100	0.9
倍硫磷	21.67	9	2	279	247	67	100	0.6
乙基对硫磷	21.88	9	3	292	236	62	110	0.1
戊菌唑	23.90	10	1	284	173	61	100	1.1

续表

化 合 物	保留时间 /min	时间段	通道	母离子 (<i>m/z</i>)	定量离子 (<i>m/z</i>)	CID 电压 /V	激发存储 电压/V	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
乙菌利	24.08	10	2	332	304	53	120	0.3
灭蚜磷	24.38	11	1	227	171	52	90	2.3
稻丰散	24.48	11	2	247	157	60	100	3.6
腐霉利	24.73	11	3	284	256	73	110	0.05
杀扑磷	25.37	12	1	145	85	35	60	0.7
噻嗪酮	27.98	13	1	191	134	47	80	0.2
丁虱净	28.07	13	2	317	210	80	120	0.4
恶霜灵	29.78	14	1	279	219	60	140	3.2
乙硫磷	29.85	14	2	199	143	50	80	0.5
三唑硫磷	30.72	15	1	314	162	78	120	1.2
三硫磷	31.18	15	2	343	199	62	150	20.2
氟苯嘧啶醇	32.33	16	1	315	252	90	120	0.6
磷酸三苯酯(内标)	32.47	16	2	327	247	60	80	0.01
亚胺硫磷	34.07	17	1	318	160	50	130	10.5
三氯杀螨砜	35.60	18	1	357	195+197	69	100	0.7
保棉磷	36.05	18	2	160	132	23	60	35.0
乙基保棉磷	37.57	19	1	160	132	39	60	3.7
氯氟菊酯	41.00	20	1	191	127	62	80	3.2

由于 GC/MS/MS 方法能够很好的排除基质的干扰, 近年来备受关注。对于果蔬样品, 它可简化样品前处理步骤。M. J. Gonzalez Rodriguez, J. L. Martinez Vidal 等人利用其抗干扰能力强的特点, 不断优化分析条件, 建立了快捷分析方法: 将蔬菜样品用二氯甲烷提取后无需净化, 一次进样对 81 种农药交替进行 MS(ED)/MS 和 MS(CD)/MS 分析, 其回收率为 73%~108%, $RSD < 22\%$ 。这一方法通过了实验室间的比对认证, 作为农药分析的常规方法。仅在 2001.9~2002.7 期间, 西班牙 CAUM 实验室用该方法分析了 4000 个蔬菜样品, 没有发生假阳性^[39~41]。对于一些复杂样品, 如含多种次生代谢产物的中草药、茶叶、富含有机硫化物的百合科蔬菜(葱、蒜、韭菜), 多级质谱可解决这类“问题样品”中共萃物干扰的难题, 大大减少了分析中的错误率。

第三节 色质联机在兽药残留分析中的应用

随着养殖业的发展, 许多抗生素、杀虫剂和激素类药物曾经或正在用于畜牧业和渔业生产中。与农药相比, 兽药对人类的作用更缺少选择性, 有些药物直接影响消费者的健康。国内外对兽药残留问题日益重视。20 世纪 70 年代前后, 兽药残留问题就引起美国、日本及欧洲的一些发达国家的高度关注, 开始把控制兽药残留纳入日程。特别是近几年来, 对兽药残留问题日益重视, 禁用限用药物越来越多、残留标准越来越严格^[42]。近年来, 我国建立了兽药残留实验室, 研究兽药残留分析方法, 制定了兽药残留限量标准^[43]。很多兽药与医药相同, 其质

谱裂解规律请参阅此系列丛书的医药分册，本节不再论述。

大多数兽药极性较强，很难直接用气质联用仪分析。为降低药物的极性，早期的分析多采用衍生化法，大多数药物可直接烷基化或酯化后用气质联用仪分析。有些药物需要脱去极性基团后衍生化，如某些磺胺类药物的水解后硅烷化。兽药分析的另一个问题是样品基质干扰严重，产生的干扰离子大多在低质量区。与 EI 源相比，由于 CI 是软电离，质荷比大的离子较多，有助于排除干扰。而含卤原子的药物用负化学电离抗干扰能力更强，如氯霉素用 NCI 检测，灵敏度可达 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。各种含氟的酰胺、酰氯、酸酐可用来进行衍生化反应，一方面降低被分析药物的极性，另一方面使药物分子衍生物带有氟原子。如磺胺类药物用五氟丙酸酐衍生化，用负离子检测的下限小于 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。大多数兽药的气质分析法都比较成熟^[43,44]。

虽然衍生化法可以解决一些强极性化合物的分析，但许多化合物仍难以用气相色谱仪或气质联用仪分析。四环素类杀菌剂在高温下易分解，红霉素等大环内酯类药物含多个糖基或氨基，衍生化过程复杂。有些药物用液相色谱分析也很困难，如大环内酯类药物，本身没有大的共轭体系，紫外吸收波长很短，紫外或二极管阵列检测器分析时一般用 $200\sim 230\text{nm}$ 左右波长，该波段内大多数有机化合物都有吸收，基质干扰严重，需要复杂的提取净化过程。高效液相色谱仪与质谱仪联用 (LC/MS) 适于这些有害残留物的分析鉴定。Msagatitam 等使用高效液相色谱 (HPLC) 分析牛的肾脏、肝脏组织以及牛奶等样品中的 5 种苯并咪唑类驱虫剂 (噻苯咪唑，丙氧苯咪唑，甲苯咪唑，丙硫苯咪唑和硫苯咪唑) 含量时，使用电喷雾电离质谱 (ESI) 代替液谱二极管阵列检测器 (DAD) 进行检测，检测灵敏度至少提高了两个数量级^[45]。

当样品中干扰离子难以用常规方法排除时，可用多级质谱进一步排除干扰^[46]。如磺胺二甲基嘧啶的离子和常见的干扰物邻苯二甲酸二丁酯的分子离子质荷比相同，用分子离子作母离子进行 MS/MS 分析，从药物的子离子中选择特征离子进行药物的残留检测，可排除杂质的干扰^[43]。1997 年 Voimer 用 LC/MS/MS 分析了 15 种喹诺酮类药物。使用 MS/MS 进行分析检测时，由于其消除基质干扰的能力较强，可以使样品的前处理变得更加简单^[47]。Verzegnassi L 等使用反相 LC/MS/MS 分析鉴定蜂蜜中 10 种不同的磺胺类药物，采用 ESI-MS/MS 阳离子模式检测，优化了分析条件。同时对每一种化合物选择两种特征离子进行检测，可以检测到蜂蜜中的 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级水平残留，在 $50\mu\text{g}/\text{kg}$ 的添加水平下，回收率范围在 $44\%\sim 73\%$ ^[48]。兽药残留分析的报道很多，本节不一一列举，仅举数例说明 GC/MS, HPLC/MS, LC/MS/MS 的特点以及如何建立兽药残留分析方法。

一、兽药残留分析方法的建立

兽药通过口服、注射、涂抹等方式进入动物体内，通常极性较强，一般不宜直接用气相色谱分析。液相色谱或液质联用仪在兽药分析中起着重要的

作用。

同农药残留分析一样,兽药残留分析方法也包括提取净化、检测等步骤。一般来说,动物性样品的基质干扰强于植物样品,样品制备过程更为复杂。但是在样品浓缩过程中,由于兽药极性高,不易挥发,可以浓缩至干。兽药残留分析方法的准确度、精密度、最低检测限、稳定性、重现性等方面与农药残留分析相同。然而在残留兽药的确证方面,“欧盟动物源食品安全管理法规(2002/657/EC)”中提出了严格的规范^[49]。其中禁用药物归属于A类,用质谱确证A类药物在动物源食品中的存在,需要4个鉴定分数点,其他药物为B类,需要3个鉴定分数点。所谓“鉴定分数点”,即被测药物的质谱离子在分子结构鉴定中的作用权重,离子的来源不同,它在分子结构鉴定中所起的作用也不同,根据其作用的大小,规定了它们的鉴定分数点(表2-13)。需要说明的是,质谱分析作为确证方法,是在线或离线色谱分离之后进行的。对GC/MS操作,气相色谱分离应该使用毛细管柱;对LC/MS操作,色谱分离应该选用合适的液相色谱柱。在一种情况下,分析物的保留时间应大于或等于色谱柱死体积相应保留时间的2倍。分析物色谱保留时间和内标物保留时间之比,即分析物的相对保留时间与标准样品的相对保留时间相比,其允许误差:GC在 $\pm 0.5\%$ 之内,LC在 $\pm 2.5\%$ 之内。质谱检测可使用全质谱记录(全扫描)或选择离子检测(SIM),MS/MSⁿ技术如选择反应监控(SRM)或其他适当的MS、MS/MSⁿ技术与合适的离子化模式联合使用。在高分辨率质谱(HRMS)中,全质谱范围10%峰谷上分辨率应超过10000。对于全扫描,至少应存在4个相对强度 $\geq 10\%$ 的离子,如果分子离子在参照谱图中相对强度 $\geq 10\%$,则分子离子峰必须包括在内。可进行谱库检索。对于选择离子检测(SIM),选择的确证离子不应该来源于分子的不同部分,每一离子的信噪比(S/N)应大于3。无论是全扫描还是选择离子检测,被测样品和标准样品离子强度变化应不超过表2-14所示限度。

表 2-13 各种质谱离子鉴定分数点

质谱技术	每一离子的鉴定分数点	质谱技术	每一离子的鉴定分数点
低分辨率质谱(LRMS)	1.0	高分辨率质谱(HRMS)	2.0
低分辨率质谱-多级质谱母离子	1.0	高分辨-多级质谱母离子	2.0
低分辨率质谱-多级质谱产物离子	1.5	高分辨-多级质谱产物离子	2.5

表 2-14 质谱技术中离子相对强度的最大允许限度范围

相对强度 (占基线峰的比例)	电子轰击电离-气质联用 (EI-GC/MS)(相对的)	化学电离-气质联用,气相色谱-多级质谱, 液质联用,液相色谱-多级质谱 (CI-GC/MS,GC/MS ⁿ ,LC/MS,LC/MS ⁿ)(相对的)
>50%	$\pm 10\%$	$\pm 20\%$
>20%~50%	$\pm 15\%$	$\pm 25\%$
>10%~20%	$\pm 20\%$	$\pm 30\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$	$\pm 50\%$

二、质谱技术在兽药残留分析中的应用实例

1. 氯霉素类药物残留分析

(1) GC/MS/MS 方法

氯霉素类 (chloramphenicols, 简称 CAPs) 包括氯霉素 (CAP) 及其衍生物, 又称为酰胺醇类 (amphenicols) 抗生素, 具有广谱抗菌能力, 曾在动物和人体上大量使用。但该类药物对人体造血机能有副作用, 现已限制其使用^[50]。目前, 大多数国家对食品中氯霉素类药物的最高残留限量 (MRL) 做了规定, 如欧盟规定氯霉素为 0.1ng/g, 甲砒霉素为 50ng/g, 氟甲砒霉素为 100ng/g。过去氯霉素类药物多残留检测方法主要有 HPLC/UV 和 GC/ECD 方法。近年来, GC/MS 和 LC/MS 开始用于氯霉素类药物多残留检测^[51~58]。

氯霉素极性很强, 熔点高, 图 2-61 为其 EI 质谱图。用直接进样的方法做质谱分析, 看不到分子离子峰, 只看到 $[M - CH_2OH]$ 即 $(M - 31)$ 离子 (m/z 291)。为了进行气相色谱分析, 用 *N,O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA) 99%+三甲基氯硅烷 (TMCS) 1%; 或吡啶+六甲基二硅烷 (HMDS)/三甲基氯硅烷 (TMCS) 等硅烷化试剂与羟基反应生成三甲基硅醚。图 2-62 为硅烷化氯霉素的质谱图, 虽然看不到分子离子峰, 但在质量数 200 以后有明显的碎片峰, m/z 451 (m/z 453)、 m/z 361 (m/z 363)、 m/z 242 (m/z 244)、 m/z 225、 m/z 208 离子及前三者的同位素离子都可以作为特征离子进行残留分析。 m/z 73 为 $Si(CH_3)_3$ 离子, 来自硅烷化试剂, 不适合作为鉴定离子。由于氯霉素含多个电负性强的氯原子, 在硅烷化氯霉素的负化学电离 (NCI) 质谱图中, 分子离子峰很强 (图 2-63), 碎片峰 m/z 376 为 $[M - HOSi(CH_3)_3]$, m/z 322 为分子离子脱去 2 个三甲基硅烷基。分子离子峰 m/z 466 和碎片峰 m/z 376, 及其同位素峰 m/z 468 和 m/z 378 可以作为鉴定离子, 两对同位素离子峰的相对丰度比均为 9:6, 这是由于它们各含 2 个氯离子。在定性分析中, 色谱的保留时间、2 对同位素离子的质荷比及其相对丰度, 都是确证氯霉素存在的必要条件。也可以用同位素离子簇 m/z 466、468、470 和碎片离子 m/z 376、322、304 做鉴

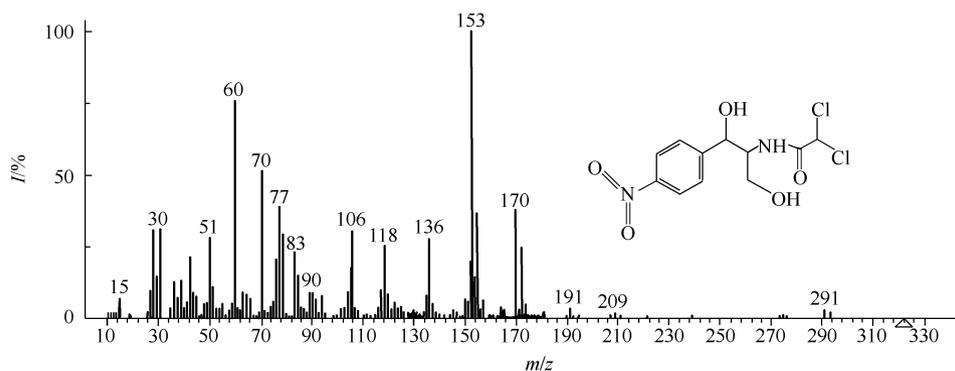


图 2-61 氯霉素的质谱图 (EI)

定离子。由于 NCI 质谱图中, 高质量数的离子丰度高, 干扰小, 所以 GC/MS (NCI)/SIM 方法优于 GC/MS (EI)/SIM 方法。

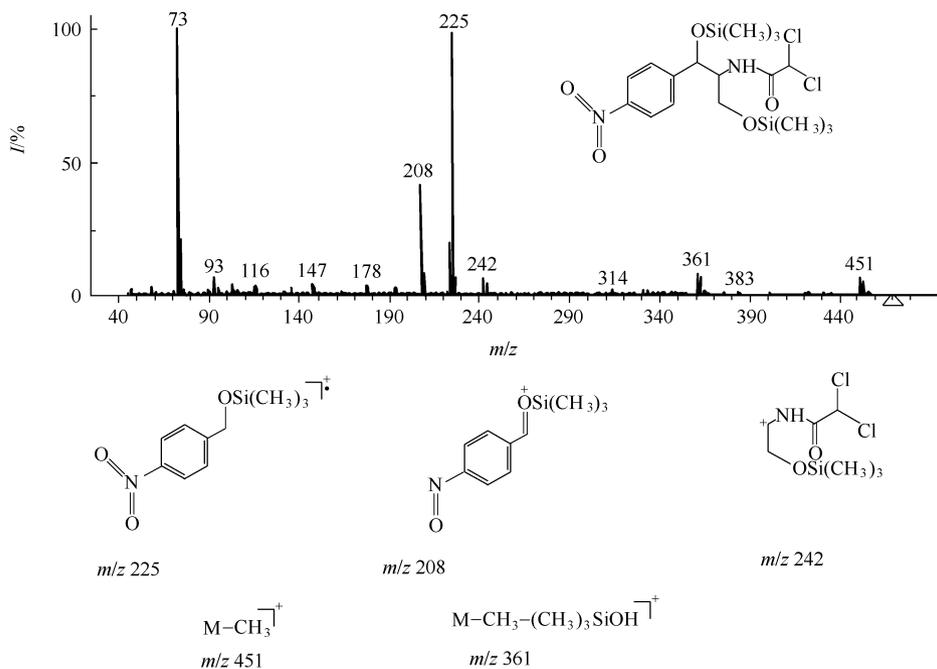


图 2-62 硅烷化氯霉素的质谱图 (EI) 及碎片离子

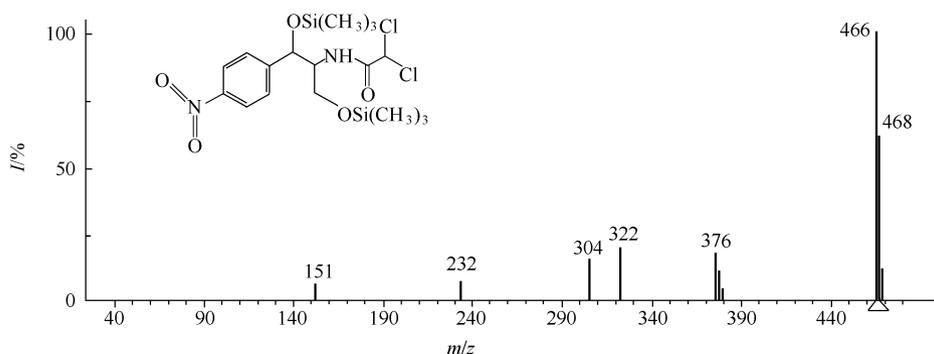


图 2-63 硅烷化氯霉素的质谱图 (NCI)

动物样品中的氯霉素类药物可以用甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂提取, 其中乙酸乙酯对氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素的提取效率最高, 适用于动物组织样品的提取, 而乙腈常用于奶制品样品的提取。Pfenning 等发现碱化乙酸乙酯对虾等水产品中的药物具有更高的回收率^[59]。也有的方法是在样品中先加入 β -葡萄糖苷酸酶 (β -glucuronidase), 于 37°C 下酶解 90min 再用乙酸乙酯

提取^[60]。

提取液经浓缩后加入水，再用己烷或甲苯洗涤除去脂肪等脂溶性杂质，继而用硅胶、C₁₈或氟罗里硅土等 SPE 柱净化，也有用离子交换树脂 XAD-2+活性炭，硅胶柱+凝胶柱（Sephadex G-25）的报道。而后浓缩除去溶剂，将样品干燥后硅烷化，用 GC/MS(NCI)/SIM 检测。

色谱柱可用非极性或弱极性柱，如 DB-5, DB-1 或 OV-101 毛细管柱。柱温一般需达到 260℃。质谱分析用甲烷做化学反应气，进行选择离子检测。

硅烷化的氯霉素也可以用 GC/MS/MS 分析，其排除干扰的能力强。分析时选用 m/z 225 为母离子，其子离子为 m/z 208 和 m/z 178。

(2) LC/MS 方法

用液相色谱-紫外检测器分析氯霉素，不需要衍生化，但是紫外检测器选择性不强，样品前处理复杂。LC/MS 联用技术不但解决了这个问题，而且弥补了 LC 法缺乏分子结构信息的缺陷。在已报道的氯霉素 LC/MS 检测方法中，多采用 ESI(-) 方式。负离子方式可以较正离子方式提供更多的碎片信息，同时灵敏度大幅度提高。

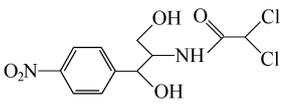
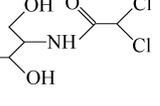
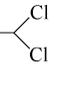
1992 年，Delepine 等报道了用 LC/MS 分析牛肉中氯霉素残留的方法。样品用乙酸乙酯提取，经过液-液分配（正己烷、四氯化碳-水）和 SPE 柱（C₁₈）净化后，用 C₁₈ 色谱柱分离；质谱选择离子检测。该方法的最低检测限达 2μg/kg^[61]。

LC/MS/MS 技术进一步提高了氯霉素分析的灵敏度和选择性，使样品前处理方法简化。杨成对^[54]等研究了对虾组织中氯霉素的测定方法。对虾组织用乙酸乙酯提取，以 4000r/min 的速度离心 10min，除去残渣，蒸发至近干后，加入 2mL 甲醇溶解提取物，加入 4% 的 NaCl 溶液，摇匀；再加入正己烷萃取，弃去正己烷层；向水层中加入乙酸乙酯，振荡，静置分层后，弃去水层；乙酸乙酯层经无水硫酸钠脱水后，浓缩至 0.5mL，用 LC/MS/MS 分析。样品用 C₁₈ 色谱柱分离，电喷雾电离源（ESI）离子化，负离子模式采集。氯霉素的一级质谱检测得到的准分子离子峰是 m/z 321，为 $[M-H]^-$ 。对 m/z 321 做 MS/MS，优化质谱参数后，得到氯霉素碎片离子， m/z 152 $[O_2N-C_6H_4-CHOH]^-$ 是基峰，选取 m/z 321 和 m/z 152 为监测离子对，用于氯霉素的定量测定。方法的定量检测下限为 0.07μg/kg。

彭涛等^[55]用高效液相色谱-串联质谱（LC/MS/MS）同时测定了虾中的氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素。均质后的虾样品，采用碱化乙酸乙酯提取。浓缩提取物经液-液分配去除脂肪，C₁₈ 固相萃取柱净化后，采用 LC/MS/MS 电喷雾电离（ESI），负离子模式采集，多反应监测（MRM）模式检测。MRM 所用的母/子离子如表 2-15 所示，每个母离子 1 个鉴定分数点，每个子离子 1.5 个鉴定分数点，3 种药物都到达或超过了 4 个鉴定分数点。检出限为：氯霉素和氟甲砒霉素 0.01ng/g，甲砒霉素为 0.05ng/g。在添加浓度 0.1~2.0ng/g 范围内，氯

霉素回收率为 73.9%~96.0%，甲砒霉素回收率为 78.6%~99.5%，氟甲砒霉素回收率为 74.9%~103.7%，相对标准偏差 (RSD) 均小于 6.4%。

表 2-15 MRM 所用的母/子离子

化合物	结构式	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 /eV	断裂方式或子离子结构
氯霉素		321	257	11	[M-H-(HCOCl)] ⁻
			194	11	[M-H-(NH ₂ COCHCl ₂)] ⁻
			176	17	[194-(H ₂ O)] ⁻
			152	18	[O ₂ N-C ₆ H ₄ -CHOH] ⁻
甲砒霉素		354	290	18	[M-H-(HCOCl)] ⁻
			185	12	[CH ₃ SO ₂ -C ₆ H ₄ -CHOH] ⁻
氟甲砒霉素		356	336	20	[M-H-HF] ⁻
			185	28	[CH ₃ SO ₂ -C ₆ H ₄ -CHOH] ⁻

2. 喹诺酮药物的残留分析

喹诺酮药物 (quinolones, 简称 QNs) 是继磺胺药之后迅速发展起来的一类十分重要的人工合成抗菌药物。QNs 抗菌谱广, 组织穿透力强, 高效低毒, 抗菌作用力是磺胺药的近千倍, 并且价格低廉, 在医学和兽医学中应用广泛。作为兽药, QNs 主要用于预防和治疗畜禽及鱼类疾病, 同时, 少量使用还具有一定的促生长作用。但是该类药物在动物体内消除缓慢, 过量使用或使用不当会造成动物源性产品中药物残留, 人体摄入后可能会导致细菌耐药性问题, 还会对中枢神经系统造成不良反应^[62]等。欧盟规定了 QNs 的最高残留限量: 恩诺沙星+环丙沙星 30 μ g/kg, 丹诺沙星 300 μ g/kg, 沙拉沙星 10 μ g/kg, 氟甲喹 50 μ g/kg。我国也从 2003 年开始, 在《中华人民共和国进/出口动物及动物源性食品残留物质监控计划》中增加了对环丙沙星、丹诺沙星、恩诺沙星、沙拉沙星和氟甲喹残留量的检测。

关于 QNs 的检测方法较多, 有微生物方法^[63]、化学发光法^[64,65]、毛细管电泳法^[66]等, 目前使用最多的是反相高效液相色谱 (RP-HPLC) 配置紫外检测器或荧光检测器测定方法^[67,68]。该方法操作简便、灵敏度高, 能够满足快速筛选检测工作, 但由于缺乏结构信息, 不能作为确证和执法依据。近年来国际上发展起来的色-质联用技术解决了这个问题, GC/MS、LC/MS 技术开始应用于 QNs 的测定^[69~71]。下面以鸡肉中喹诺酮药物为例, 介绍 LC/MS 技术分析方法。

(1) 样品提取 准确称取均质后的鸡肉样品 2.000g 于 50mL 聚四氟乙烯离心管中, 加入 10mL 0.05mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (pH7.4) 和 2.5mL 乙腈, 超

声提取 10min 后, 10000r/min 离心 5min, 收集上清液于 50mL 分液漏斗中。再提取一次, 合并上清液。由于 QNs 具有酸碱两性的特点, 其提取方法也很多, 主要根据基质不同而采用有机溶剂和酸/碱化溶剂提取。用磷酸盐缓冲液 (pH7.4) 提取鸡肉中喹诺酮, 此 pH 值接近大多数 QNs 的等电点, 下一步净化时 QNs 在 C_{18} SPE 柱上的保留能力最强; 但缓冲液提取易乳化, 提取效率并不高。向磷酸盐缓冲液中加入一定量的组织渗透力强的乙腈, 发现当磷酸盐缓冲液与乙腈体积比为 4:1 时, 不仅乳化降低, 提取效果好, 而且 QNs 在 C_{18} SPE 柱上的保留能力不受影响。

(2) 净化 提取液用 30mL 乙腈饱和的正己烷分三次液-液分配, 振荡 10min, 静置 20min, 收集水相。用 ENVIC C_{18} 固相萃取柱 (已用 3mL 甲醇、3mL 水预淋洗) 净化, 先用 3mL 水洗涤, 再用 3mL 25% 氨水-甲醇 (25:75) 洗脱。洗脱液于 50℃ 下用 N_2 吹干后, 用 1mL 流动相 B 定容, 过 0.2 μ m 微孔滤膜后, 待测。由于难挥发的磷酸盐会影响 LC/MS/MS 分析, 用氨化甲醇作为洗脱溶液可避免干扰。

(3) 检测 样品检测包括色谱分离和质谱检测两部分。

① 色谱分离 液相色谱流动相 A 为乙腈, B 为 0.1% 甲酸 (含 0.5mmol/L 乙酸铵)。梯度洗脱条件: 0~7min, 15% A~85% A; 7~10min, 90% A; 10~20min, 15% A; 流速 0.2mL/min。柱温 30℃。与氯霉素不同, 由于 QNs 分子中含强电负性原子和羧基, 当流动相 pH>3 时, 普通色谱柱填料中残余的 50% 左右的硅醇基可能通过氢键或离子交换作用对 QNs 产生强烈吸附, 造成色谱峰拖尾、保留值不稳定、峰形异常和分离度下降等现象。可采用以下方法解决这个问题: 选用低残余硅醇基固定相、酸性流动相 (pH<3) 以及加入硅醇基掩蔽剂或竞争剂的分离体系。洗脱液以 C_{18} /乙腈-甲醇-磷酸盐缓冲液最为常见, 但由于用 MS 分析不能使用难于汽化的磷酸盐缓冲液流动相体系, 所以在乙腈-甲酸流动相体系基础上加入了乙酸铵, 可减小加合峰强度、增大分子离子峰的强度。同时, 选用硅醇基掩蔽较好的 XTerra MS C_{18} 色谱柱, 进行梯度洗脱, 在 10min 内被分析物全部流出, 5 种 QNs 均达到基线分离, 峰形良好。

② 质谱检测 质谱分析参数见表 2-16。由表 2-16 可见 MRM 检测模式为定性分析提供了分子结构碎片信息。在多数 QNs 分子中含有羧基、哌嗪结构, 在 ESI (+) 条件下易于断裂, 而形成 $[M+H-H_2O]^+$ 、 $[M+H-CO_2]^+$ 、 $[M+H-CH_3N=CH_2]^+$ 峰, 环丙沙星、恩诺沙星、沙拉沙星的碎片离子峰就由此产生; 丹诺沙星由于其哌嗪环上多了一个 $-CH_2-$ 桥, 结构更加稳定, 不易断裂而形成 $[N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{array}]^+$ 离子; 氟甲喹分子中没有哌嗪环, 主体结构稳定, 支链的甲基、羧基断裂而形成 $[M+H-CO_2]^+$ 和 $[M+H-CH_4]^+$ 峰 (见表 2-16)。5 种药物中, 氟甲喹属于第二代 QNs, 与其余 4 种 (第四代 QNs) 结构差异较大, 荧光检测波长也不相同, 因而这 5 种 QNs 不能采用荧光检测器同时测定。紫

表 2-16 MRM 质谱分析参数

化合物	结构式	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时 间/s	锥孔 电压/V	碰撞能 量/eV	断裂方式或离子 结构	监测窗 口/min
环丙沙星 Ciprofloxacin		332	288 245	0.20 0.20	90 90	16 22	$[M+H-CO_2]^+$ $[M+H-CO_2-C_2H_5N]^+$	4~6
丹诺沙星 Danofloxacin		358	314 96	0.20 0.20	100 100	18 24	$[M+H-CO_2]^+$ 	4.5~6.5
恩诺沙星 Enrofloxacin		360	316 245	0.20 0.20	90 90	18 24	$[M+H-CO_2]^+$ $[M+H-CO_2-C_4H_9N]^+$	5~7
沙拉沙星 Sarafloxacin		386	342 299	0.20 0.20	100 100	15 25	$[M+H-CO_2]^+$ $[M+H-CO_2-C_8H_5N]^+$	6~8
氟甲喹 Flumequine		262	244 202	0.20 0.20	100 100	16 28	$[M+H-H_2O]^+$ $[M+H-CO_2-CH_4]^+$	9~11

外检测器虽然可以同时测定这 5 种 QNs, 但检测灵敏度较荧光检测器低, 且受基质干扰大, 对净化要求很高。与目前最常用的 HPLC 方法相比, 串联质谱不仅灵敏度高且受基质干扰小。在添加浓度 $2.5\sim 10\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 5 种 QNs 的回收率在 $79.8\%\sim 95.1\%$ 之间, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 11.7% 。环丙沙星、丹诺沙星、恩诺沙星的检出限 (LOD) 为 $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$, 沙拉沙星为 $1.0\mu\text{g}/\text{kg}$, 氟甲喹为 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3. 硝基咪喃类药物的残留分析

硝基咪喃类药物主要包括咪喃唑酮、咪喃他酮、咪喃西林和咪喃妥因, 曾用于治疗 and 预防由埃希氏菌和沙门氏菌引起的哺乳动物消化道疾病。研究发现, 咪喃西林、咪喃唑酮及其代谢物 3-氨基-2-噁唑烷酮 (3-amino-2-oxazoliainone, AOZ) 等具有致癌作用^[72]。欧盟已于 1995 年禁止在食用动物中使用硝基咪喃类药物^[73], 我国也于 2002 年颁布了禁止使用该类兽药的禁令。目前硝基咪喃类药物是国际动物源性食品贸易的必检项目。硝基咪喃类药物及其代谢物的结构如图 2-64 所示。

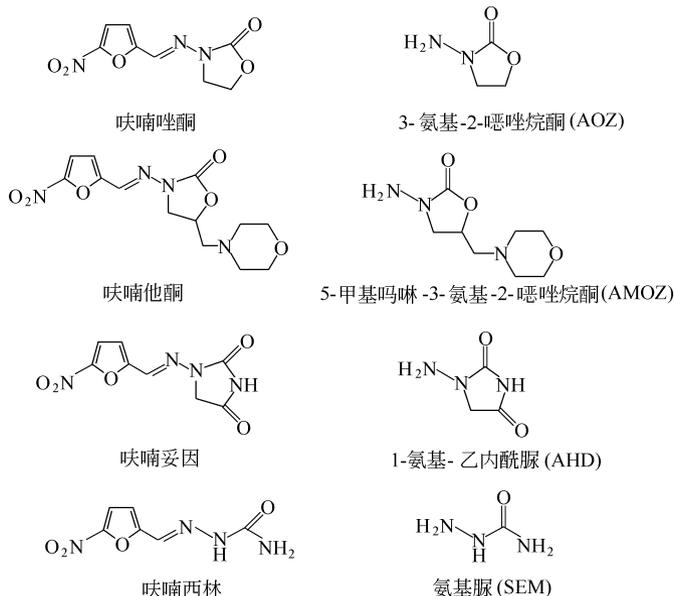


图 2-64 硝基咪喃类药物及其代谢物的结构式

硝基咪喃类抗生素对光敏感, 代谢快, 在动物体内的半衰期不过数小时, 通常不太可能检出药物原形。通过¹⁴C 标记的咪喃唑酮代谢研究发现, 其代谢物 AOZ 以蛋白结合物的形式存在, 在体内可残留数周。在适当的酸性条件下, 这些结合残留物可以从蛋白质中释放出来^[74~76]。其他 3 种硝基咪喃类药物也有类似报道^[77,78]。Horne 等率先报道了用大气压化学电离 (APCI) 技术检测咪喃他酮代谢物 AMOZ^[79]。McCracken 等使用热喷雾离子化技术检测咪喃唑酮代谢物 AOZ^[80,81]。Alexander 等首次报道采用电喷雾串联质谱同时测定 4 种硝基咪喃

代谢物^[82]。下面以 LC/MS/MS 法测定兔肉和奶粉中硝基咪唑类抗生素代谢物为例, 说明代谢物及结合残留的测定。

(1) 兔肉中硝基咪唑类抗生素代谢物的分析^[83]

① 样品提取 鉴于硝基咪唑类抗生素代谢物以蛋白结合物形态存在于机体组织中, 只有在适当的酸性条件下, 才能释放出来, 所以对肌肉组织先用甲醇-水 (1:1) 处理, 可以去除大量的杂质和游离态的 SEM, 减少分析干扰。该方法为测定内源性硝基咪唑代谢物方法。在代谢物相对分子质量 75~201 范围内, MS 背景噪声大; 被分析物离子化效率低, 缺乏特征离子碎片, MS 检测灵敏度很低。故而对代谢物的自由氨基进行衍生化, 使其便于进行质谱分析。将肌肉组织水解和衍生化同步进行, 实验方法如下。取 10.00g 均质后的兔肉于 50mL 聚四氟乙烯离心管中, 加入 30mL 甲醇-水 (50:50), 振荡 15min。4000r/min 离心 3min, 弃去上层液体。再依次加入 20mL 0.2mol/L 盐酸水溶液, 100 μ L 2-硝基苯甲醛 (2-NBA, 50mmol/L), 涡动 1min。反应混合物于恒温箱中恒温 37 $^{\circ}$ C 放置过夜, 使样品水解和衍生化。反应过程如图 2-65 所示。

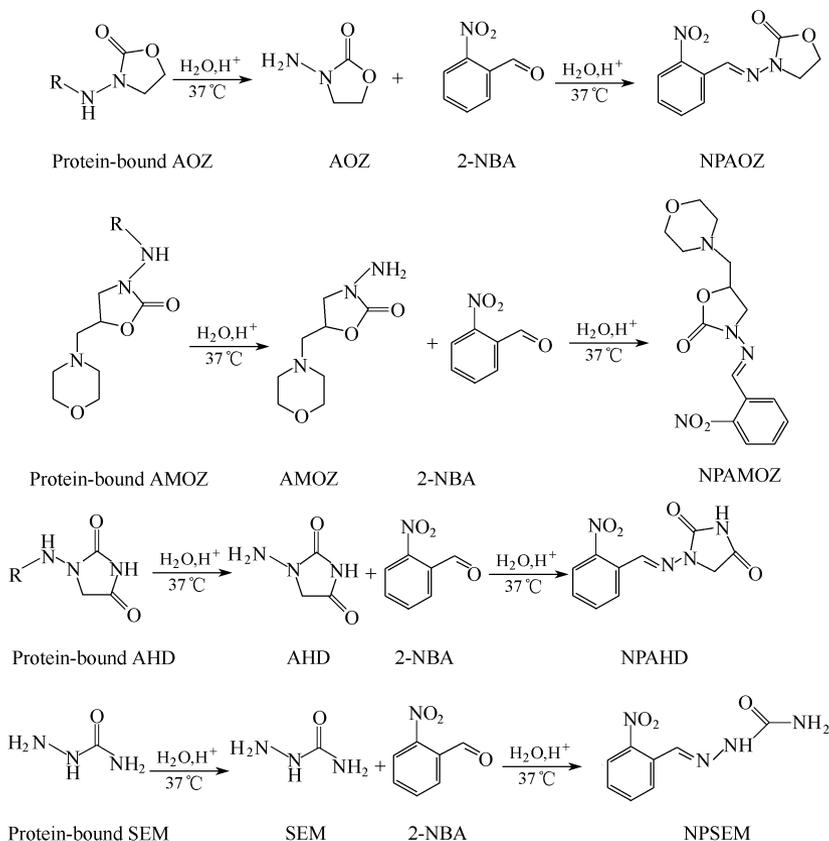


图 2-65 结合态硝基咪唑代谢物的同步水解和衍生化

② 样品净化 取出样品，冷却至室温。加入 4mL 0.1mol/L K_2HPO_4 ，用 1mol/L NaOH 调节 pH 值约 7.0。然后，4000r/min 离心 3min，取上清液过 Oasis HLB SPE 柱（已依次用 3mL 乙酸乙酯、3mL 甲醇、5mL 水预处理），3mL 水洗涤，吸干。分析物用 3mL 乙酸乙酯洗脱并收集。洗脱液在 40℃ 下用氮气吹干。残留物用 1mL 流动相溶解，过 0.45 μ m 微孔滤膜，取 20 μ L 滤液进样检测。Oasis HLB SPE 柱以乙烯吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物吸附剂为填料，比普通 C_{18} SPE 柱对分析物有更强的选择性保留，而对大多数基质干扰物则保留较弱。净化效果很好。整个过程应避光操作，防止分析物分解。

③ 标准样衍生化 分别取 4 种代谢物混标（各含 100ng/mL）1000 μ L，500 μ L，200 μ L，100 μ L 和 50 μ L 于聚四氟乙烯离心管中。依次加入 5mL 0.2mol/L 盐酸水溶液，100 μ L 2-NBA（50mmol/L），涡动 1min。反应混合物于恒温箱中 37℃ 放置过夜。冷却至室温后，加入 1mL 0.1mol/L K_2HPO_4 ，用 1mol/L NaOH 调节 pH 值约 7.0。加入 5mL 乙酸乙酯，振荡 20min 后，4000r/min 离心，离心后收集乙酸乙酯层。用 5mL 乙酸乙酯再提取一次，合并乙酸乙酯层，在 40℃ 下用氮气吹干。残留物用 1mL 流动相溶解，过 0.45 μ m 微孔滤膜，待测。

④ 检测 样品用液相色谱分离，条件如下：流动相为乙腈-0.2% 冰醋酸溶液（3：7），流速 0.2mL/min，柱温 25℃。样品中各组分用质谱电喷雾电离（ESI），正离子方式，选择反应监测（SRM）方法检测，质谱参数见表 2-17，质谱裂解途径见图 2-66。

表 2-17 SRM 所用的母/子离子

化合物	母离子+H (<i>m/z</i>)	子离子+H (<i>m/z</i>)	监测时间 /min	化合物	母离子+H (<i>m/z</i>)	子离子+H (<i>m/z</i>)	监测时间 /min
NPAMAZ	335	262, 291	0~8	NPAHD	249	134, 178	8~10
NPSEM	209	166, 192	8~10	NPAOZ	236	104, 134	10~14

用上述条件分析标准品和样品。对每种组分，分别用 1 个母离子和 2 个子离子定性，用外标法定量。在 5~100ng/mL 浓度范围内，4 种衍生化的标准品线性良好，相关系数大于 0.999。样品的定量限（LOQ）AMAZ、AOZ 均为 0.1ng/g，SEM、AHD 均为 0.5ng/g；检测限（LOD）AMAZ、AOZ 均为 0.05ng/g，SEM、AHD 均为 0.1ng/g。在添加浓度为 0.5~10ng/g 范围内，AMAZ 回收率为 65.4%~91.3%，SEM 回收率为 62.7%~94.6%，AHD 回收率为 63.9%~89.4%，AOZ 回收率为 67.8%~90.9%。相对标准偏差（RSD）均小于 4.8%。

(2) 奶粉中硝基咪唑类抗生素代谢物的分析^[84]

奶粉属于高蛋白、高脂肪样品，但同时具有一定的水溶性，不能采用甲醇水洗。因此，本方法是测定内、外源性硝基咪唑代谢物总量的方法。为防止提取过程中奶粉样品产生乳化、胶化现象，以致降低回收率，在水解、衍生化蛋白结合态硝基咪唑代谢物后，加入蛋白质沉淀剂 $ZnSO_4$ 和 $K_4Fe(CN)_6$ ，可有效地去

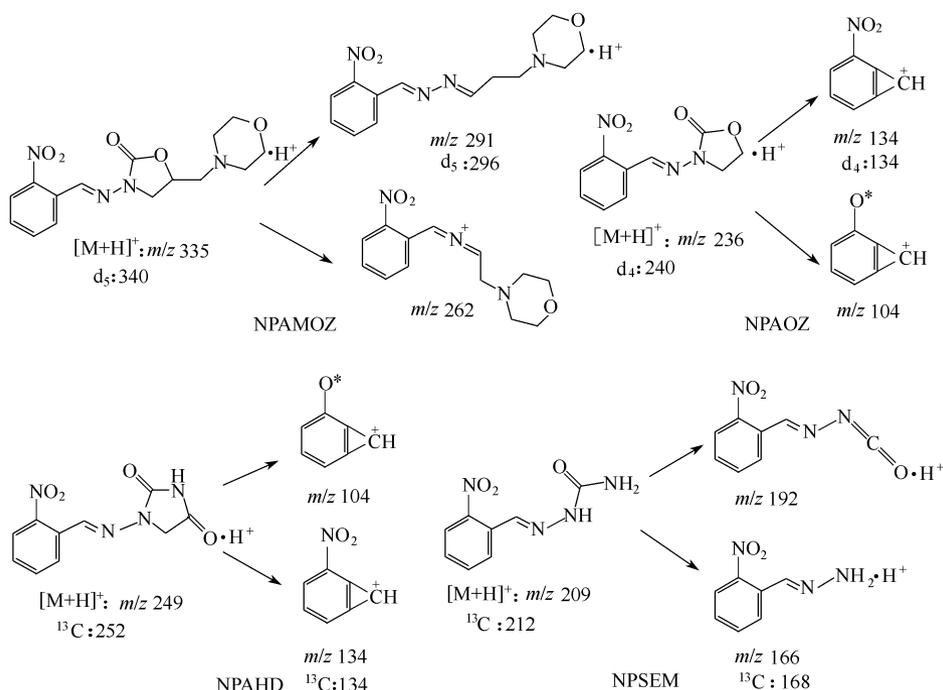


图 2-66 硝基咪喃代谢物的衍生物的质谱裂解

除奶粉中的蛋白，避免了提取、净化过程中的乳化、胶化现象，同时对回收率无明显影响。需要注意的是 $K_4Fe(CN)_6$ 必须在溶液调至中性后，方可加入，否则可能产生剧毒的 HCN 气体。此前的处理方法同样适用于奶粉中硝基咪喃代谢物的提取和净化。样品的检测用同位素标记的内标物： d_5 -AMZO、 d_4 -AOZ、 ^{13}C -AHD、 ^{13}C -SEM。

① 样品处理 取 2.000g 奶粉于 50mL 聚四氟乙烯离心管中，准确加入 10ng/mL 的内标物 100 μ L，再依次加入 0.2mol/L 盐酸溶液 20mL，50mmol/L 的 2-NBA 100 μ L，涡动 1min，放置于 37 $^{\circ}C$ 恒温箱中过夜。取出样品，冷却至室温，依次加入 5mL 0.25mol/L 的 $ZnSO_4$ 和 4mL 0.1mol/L 的 K_2HPO_4 ，振荡 10min 后，用 1mol/L NaOH 调节 pH 值至 7.0。再加入 5mL 0.1mol/L 的 $K_4Fe(CN)_6$ ，振荡 10min 后，再 5000r/min 离心 3min，转出上清液。上清液用 2 \times 10mL 乙酸乙酯提取，合并乙酸乙酯层，40 $^{\circ}C$ 减压浓缩。残留物用 1mL 流动相溶解，超声 2min 后，用 2 \times 2mL 正己烷脱脂，再用 0.20 μ m 微孔滤膜过滤，取滤液待测。

② LC/MS/MS 分析条件 液相色谱分离条件如下：流动相 A 为乙腈，B 为 0.1% 甲酸（含 0.5mmol/L 乙酸铵），梯度洗脱：0~7min，10% A~90% A；7~10min，90% A；10~20min，10% A；流速 0.2mL/min。柱温 30 $^{\circ}C$ 。质谱分析采用 ESI(+)、MRM 方式检测，参数见表 2-18，定性方法同前。

表 2-18 MRM 所用的母/子离子

化 合 物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	监测窗口/min
AMOZ	335	262	0.50	60	13	5.0~6.5
		291	0.30	60	9	
d_5 -AMOZ	340	296	0.30	60	9	
SEM	209	166	0.30	50	8	6.5~8.0
		192	0.30	50	8	
^{13}C -SEM	212	168	0.30	50	8	
AHD	249	104	0.40	80	15	6.5~8.0
		134	0.30	80	10	
^{13}C -AHD	252	134	0.20	80	10	
AOZ	236	104	0.30	77	14	
		134	0.10	77	10	
d_4 -AOZ	240	134	0.10	77	10	

③ 内标法定量 采用氘代标准样品 (d_5 -AMOZ、 d_4 -AOZ) 和 ^{13}C 标记标准样品 (^{13}C -AHD、 ^{13}C -SEM) 为内标, 4 种分析物分别以各自内标定量, 可减小外标法对回收率的影响, 使定量更加准确。采用 MRM 模式, 根据 4 个鉴定点定性的要求, 用 1 个母离子 2 个子离子对分析物进行定性, 断裂方式如图 2-66, 选用离子① $335 > 291$, $340 > 296$; ② $209 > 166$, $212 > 168$; ③ $249 > 134$, $252 > 134$; ④ $236 > 134$, $240 > 134$ 定量 (有下划线的为内标物离子, 离子结构见图 2-66)。在标准品浓度 $1.0 \sim 5.0 \text{ ng/mL}$ 范围内: 4 种药物标准曲线呈线性, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。在添加浓度 $0.5 \sim 2 \mu\text{g/kg}$ 范围内, 4 种代谢物内标法回收率在 $89.5\% \sim 110.3\%$ 之间, 相对标准偏差 $RSD < 11.3\%$ 。经计算, 方法检出限 ($S/N = 3$) AMOZ、AOZ 为 $0.05 \mu\text{g/kg}$, SEM、AHD 为 $0.1 \mu\text{g/kg}$ 。

4. 同化激素的残留分析

在现代养殖业中, 微量的激素就可提高生产效率, 改变产品性状, 对生产者有很大的吸引力。用的比较多的为同化激素, 已有 50 多年的历史。如果消费者通过动物源食品长期摄入同化激素药物, 会引起代谢紊乱, 发育异常或肿瘤。同化激素的残留分析一直备受关注^[85~89]。这些激素大多为含多环或大环的化合物。由于一些激素在食品中禁用 (如甾类同化激素 ASS), 或最大允许残留量很低, 因此要求用高灵敏度的分析方法。而同化激素种类繁多, 许多激素结构相似, GC/MS 在 ASS 类药物分析中起着重要作用。对样品硅烷化, 或者酰化, 而后再用 GC/MS/SIM 分析。阳性样品可进一步用全扫描方式确认。二级质谱和高分辨质谱在这方面也发挥了重要的作用。如用 EI-MS/MS 分析玉米赤霉烯醇, 检出下限达 $0.1 \sim 1 \text{ ng/g}$ 。由于动物体本身就含有天然激素, 或通过饲料摄入天然激素, 加之动物源食品的复杂性, 为分析带来困难。为区分天然内源激素和人工合成激素, Aguilera 等根据不同来源激素的碳同位素丰度比不同, 建立了质谱分析方法^[89], 这一方法被用来控制养殖业中滥用同化激素药物。动物体内的睾酮的前体是胆固醇, 它的合成元素之一——碳来自于各种饲草, 其 $^{13}C/^{12}C$ 的丰

度比应与各种饲草的平均丰度比一致；而人工合成的睾酮，其前体来源局限于某一种植物，如胆固醇大多来源于大豆，其碳同位素丰度比低。用同位素质谱仪与气相色谱仪联机，分析激素的丰度比，由此判断食品中是否含有人工激素^[90]。Guy-PA 等使用 LC/ESI-MS/MS 可检测肉类和肝脏中的 1ng/kg 克喘素（瘦肉精），在 0.4mg/kg 的添加水平下，被分析物的添加回收率为 63%，质谱检测采用 MRM 模式，达到很高的灵敏度，最低检测限和定量限分别为 10ng/kg 和 15ng/kg，选择 m/z 277 和 279 作为母离子，在 LC/ESI-MS/MS 检测条件下，明确检测到样品中克喘素结构中的两个氯原子的特征同位素离子峰。从而对其进行准确的鉴定^[91]。Daeseleire 等使用 GC/MS 检测，通过气相色谱保留时间和质谱数据对牛肌肉组织或尿液中的睾丸激素、雌二醇、孕酮等多种激素进行分析，最低检测限为 0.3 μ g/kg^[92]。

兽药的种类多达数百种，本文不一一列举。

除此之外，质谱在鉴定食品中的真菌毒素如黄曲霉素、玉米赤霉烯酮、腐马素、赭曲霉毒素、脱氧雪腐镰刀菌烯酮等中，也发挥了重要作用。如黄曲霉毒素是 1 号致癌物，含多个组分，其中 B1 毒性最强，食品中的控制标准为 2~10ng/g。Tuomi 等人用 LC/ESI-MS/MS 同时分析了黄曲霉毒素的 4 个组分 B1、B2、G1、G2。样品经甲醇-水萃取后，用固相萃取柱净化，用仪器分析。MS/MS 排除干扰能力强，避免了复杂的净化过程^[93]。

参 考 文 献

- 1 中国农业百科全书编委会编. 中国农业百科全书, 农药卷. 北京: 中国农业出版社, 1993
- 2 Safe S, Hutzinger O. Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants. Ohio: CRC press, 1973
- 3 McLafferts F W. 质谱解析. 第 3 版. 王光辉等译. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 4 王光辉, 熊少祥编著. 有机质谱解析. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 5 陈耀祖, 涂亚平. 有机质谱原理及应用. 北京: 科学出版社, 2001
- 6 祝立群. 现代科学仪器, 2004, 4: 62
- 7 李本昌等. 农药残留量实用检测方法手册 (第一卷). 北京: 中国农业大学出版社, 1995
- 8 樊德方等. 农药残留量分析与检测. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- 9 国家进出口商检局编. 农药残留量气相色谱法. 北京: 中国对外经济贸易出版社, 1986
- 10 McFadden W H 著. 气相色谱-质谱联用技术在有机分析中的应用. Techni, 周自衡等译. 北京: 科学出版社, 1983
- 11 张玉奎, 张维冰等. 液相色谱分析 (分析化学手册第六分册第二版). 北京: 化学工业出版社, 2000
- 12 Their H P, Zenmer H. Method of Pesticide Residue Analysis. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1987
- 13 Niessner G, Buchberger W, Eckerstorfer R, et al. Journal of Chromatography A, 1999, 846 (1/2): 341
- 14 Odanaka Y. Journal of Pesticide Science, 1991, 16 (2): 274
- 15 Nordmeyer K, Their H P S. Food Research and Technology, 1999, 208 (4): 259
- 16 张金艳等. 农药科学管理, 2000, 21 (6): 20

- 17 Sannino A, Mambriani P, Bandini M, Bolizoni L. *J AOAC Int*, 1995, 78: 1502
- 18 Chamberlain S. *J Analyst*, 1990, 115: 1161
- 19 Gelsomino A, Petrovičová B, Tiburtini S, et al. *Multiresidue Journal of Chromatography A*, 1997, 782: 105
- 20 Furusawa N, Okazaki K, Iriguchi S, et al. *J AOAC Int*, 1998, 81 (5): 1033
- 21 Schenck F J, Wagner R. *Food Additives and Contaminants*, 1995, 12 (4): 535
- 22 Volante M, Cattaneo M, Bianchi M, Zoccola G. *Journal of Environmental Science and Health. Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultura Wastes*. 1998, 33 (3): 279
- 23 李重九, 吴翠玲等. *分析测试学报*, 2002, 21 (增刊): 10
- 24 Prince J L, Guinivan R A, *J Agric Food Chem*, 1988, 36 (1): 63
- 25 Galletti G C, Bonetti A. *J Chromogr A*, 1995, 692: 27
- 26 汪正范. *色谱定性与定量*. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 27 中华人民共和国农业部. *农药残留实验准则*. 中华人民共和国农业部行业标准 NY/T788—2004
- 28 Shai Dagan. *Journal of Chromatography A*, 2000, 868: 229
- 29 李重九, 费菁等. *中国农业大学学报*, 1998, 3 (3): 1
- 30 Ma Xiaodong, Li Chongjiu. *Rapid commun Mass Spec*, 2001, 15 (1) 15
- 31 Fillion J, Sauve F, Selwyn J. *J AOAC Int*, 2000, 83 (3): 698
- 32 祁彦, 李淑娟, 占春瑞, 彭涛. *分析化学*, 2004, 32 (11): 1421
- 33 Miguel G, Concha L, Amparo T. *Journal of AOAC International*, 2001, 84 (4): 1209
- 34 Roberts S, John R M. *Journal of AOAC International*, 1999, 82 (4): 982
- 35 Martinez Vidal J L, Arrebola F J, Mateu-Sanchezm M. *Chromatographia*, 2002, 56 (7~8): 475
- 36 Steven J Lehotay. *Journal of AOAC International*, 2000, 83 (3): 680
- 37 Frenich A G, Maritinez Vidal J L, et al. *J Mass Spectrum*, 2000, 35: 967
- 38 宋淑玲, 程林丽, 李重九. *分析测试学报*, 2002, 21 (增刊): 168
- 39 Gonzalez Rodriguez M J, Garrido Frenich A, Arrebola F J, et al. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2002, 16: 1216
- 40 Martinez Vidal J L, Arrebola F J, Garrido Frenich A, et al. *Chromatographia*, 2004, 59: 321
- 41 Arrebola F J, Cortex Aguado S, Sanchez Morito N, et al. *Analytical Letters*, 2004, 37 (1): 99
- 42 李凯年. *畜牧兽医科技信息*, 2004, 12: 4
- 43 李俊锁, 邱月明, 王超. *兽药残留分析*. 上海: 上海科学技术出版社, 2002
- 44 唐英章主编. *现代食品安全检测技术*. 北京: 科学出版社, 2004
- 45 Msagatitam. *Journal of Separation Science*, 2001, 24 (7): 606
- 46 刘密新, 杨成对. *分析测试学报*, 2004, 23 (增刊): 151
- 47 Voimer D A, Mansoori B, Locke S. *J Anal Chem*, 1997, 69: 4143
- 48 Verzegnassi L, Savoy Perroud M C, et al. *Journal of Chromatography A*, 2002, 977 (1): 77
- 49 Commission Decision of 12 August 2002 (2002/657/EC), concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, official journal of the European Communities, 2002, 221: 8
- 50 蒋定国, 杨大进. *中国食品卫生杂志*, 2002, 14 (2): 44
- 51 张辉. *浙江科技学院学报*, 2003, 15 (增刊): 46
- 52 王建华, 刘心同, 王修林等. *化学分析计量*, 2002, 13 (2): 26
- 53 陈朝方, 罗玉玮, 郑帆等. *理化检验—化学分册*, 2004, 40 (10): 571
- 54 杨成对, 宋莉晖, 毛丽哈等. *分析化学*, 2004, 32 (7): 905
- 55 彭涛, 李淑娟, 储晓刚等. *分析化学*, 2005, 33 (4): 463
- 56 Van de Riet J M, Potter R A, Christie Fougere M, et al. *J AOAC Int*, 2003, 86 (3): 510

- 57 Nagata T, Oka H J. *Agric Food Chem*, 1996, 44 (5): 1280
- 58 Hirsch R, Ternes T A, Haberer K, et al. *J Chromatogr A*, 1998, 815 (2): 213
- 59 Pfenning A P, Roybal J E, Turnipseed S B, et al. *J AOAC Int*, 2000, 83 (1): 26
- 60 Keukens, Beek. *J Chromatography*, 1986, 352: 445
- 61 Delepine B, Sanders P. *J Chromatography*, 1992, 582: 131
- 62 丁国华, 丁磊如, 刘霞. *中国医院药学杂志*, 1995, 8 (15): 380
- 63 Lisiane da S E, Elfrides E S S. *J Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 27 (1/2): 91
- 64 Fatma A Aly, Salma A Al-Tamimi, Abdulrahman A A. *Talanta*, 2001, 53: 885
- 65 Wenzel T J, Zomlefer K, Rapkin S B, et al. *J Liq Chromatogr*, 1995, 18 (7): 1473
- 66 Schmitt-Kopplin P, Burhenne J, Freitag D, et al. *J Chromatogr A*, 1999, 837: 253
- 67 Gigosos P G, Revesado P R, Cadahia O, et al. *J Chromatogr A*, 2000, 871: 31
- 68 刘媛, 谢孟峡, 丁岚等. *分析化学*, 2004, 32 (3): 352
- 69 Takatsuki K. *J AOAC Int*, 1992, 75 (6): 982
- 70 Johnston L, Mackay L, Croft M. *J Chromatogr A*, 2002, 982: 97
- 71 Gery van Vyncht, Amaya Janosi, Guy Bordin, et al. *J Chromatogr A*, 2002, 952: 121
- 72 Yndestad M. *Public Health Aspects of Residues in Animal Products: Fundamental Considerations*. In: *Chemotherapy in aquaculture: from theory to reality*. Symposium. Paris, 1991
- 73 Commission Regulation (95/1442/EC). *Official Journal of the European Communities*, 1995, 143: 26
- 74 Hoogenboom L A P, van Kammen M, Berghmans M C J, et al. *Food Chem Toxicol*, 1991, 29: 321
- 75 Hoogenboom L A P, Berghmans M C J, Polman T H G, et al. *Food Addit Contam*, 1992, 9: 623
- 76 Gottschall D W, Wang R. *J Agric Food Chem*, 1995, 43: 2520
- 77 Hoogenboom L A P, Polman T H G, Lommen A, et al. *Xenobiotica*, 1994, 24: 713
- 78 Hoogenboom L A P, Polman T H G. In: *Haagsma N, Rutier A, Czedik-Eysenberg P B (Eds.), Proceedings of the Euroresidue II Conference*. Utrecht, 1993, 376
- 79 Horne E, Cadogan A, O Keeffe M, et al. *Analyst*, 1996, 121: 1463
- 80 McCracken R J, Kennedy D G. *J Chromatogr B*, 1997, 691: 87
- 81 McCracken R J, McCoy M A, Kennedy D G. *Food Addit Contam*, 2000, 17: 75
- 82 Alexander L, Peter Z, Wolfgang L. *J Chromatogr A*, 2001, 939: 49
- 83 彭涛, 邱月明, 李淑娟等. *检验检疫科学*, 2003, 13 (6): 23
- 84 彭涛, 储晓刚, 杨强等. *分析化学*, 2005, (8): 1073
- 85 农业部、卫生部、国家药品监督管理局联合发布《禁止在饲料和动物饮用水中使用的药物品种目录》(农业部公告第176号), 2002
- 86 M 万培拉. *中国饲料*, 2001, 13: 29
- 87 M 万培拉. *中国饲料*, 2001, 14: 29
- 88 Startin J R, Hird S J. *Analyst*, 1999, 124 (7): 1011
- 89 Aguilera R, Becchi M, Casabianca H. *Journal of Mass spectrometry*, 1996, 31: 169
- 90 Buisson C, Hebestreit M, Weigert A P, et al. *Journal of Chromatography, A*, 2005, 1093: 69
- 91 Guy Pa, Savoy M C, et al. *Journal of Chromatography, B. Biomedical Sciences and Applications*, 1999, 736 (1): 209
- 92 Daeseleire E A I, Guesquiere A D E, et al. *Journal of Chromatographic Science*, 1992, 30 (10): 409
- 93 Tuomi T, Johnsson T, Hintikka E L, et al. *Analyst*, 2001, 126 (9): 1545

第三章 有机质谱在法庭科学中的应用

第一节 概 论

法庭科学（我国称之为刑事科学）是一门关于认识和研究各种犯罪物证的特性及其形成、变化规律的科学。它与社会生产和生活的各个方面密切相关。因此，它具有综合性和社会性的特点。它的主要任务是综合选用各种先进的方法（技术），发现、提取、固定和检验鉴定与违法犯罪有关的痕量物证，为揭露犯罪和证实犯罪提供线索和证据。法庭科学提供法庭的证据必须客观、准确无误。它需要不断从其他学科的基础理论、新成就、新技术获取营养。因此，法庭科学也是法学和自然科学的结合。法庭毒物检验广泛涉及医学、生物学、药学、化学、物理学、环境学和农药学理论和方法。理化检验则涉及数学、力学、光学、电子学、计算机等自然科学和社会科学的理论和方法。

近 30 年，分析仪器的不断改进与发展，对法庭科学实验室产生了重要影响。尤其 GC/MS/DS 的应用和数据库的建立，不仅提高了检测灵敏度，增加了检测物质品种，而且缩短了复杂有机混合物的分析时间。它在法庭微物证，涂料、墨水、催泪剂、枪火药、助燃剂、炸药和引爆剂、纤维、油脂、毒物及其代谢降解物鉴定中，能实时最大限度地获取信息，最优最适地处理信息，并准确地将其转换为“诊断”（或“用户”）信息。可以说，当今微物证学研究与分析鉴定，大量工作均基于 MS 分析。本章论及的有机质谱法以及相关技术的具体应用，大部分将在本书方法篇中讨论，这里只能扼述，以供读者有个概括性的了解。

一、有机质谱在法庭科学中的应用进展

GC/MS 兼有 GC 分离效能高，MS 对未知物结构定性、定量准的特点。20 世纪 70 年代初，Finkle^[1,2] 首先报道了 133 种毒物的 EI、CI 质谱数据。80 年代初，Cailleux^[3] 发布了血中巴比妥类、中性、碱性等 80 种药毒物的填充柱 GC/MS 分析数据。计算机应用技术的发展与数据库的建立，促进了有机质谱在法庭科学中的应用。尤其是商用 NIST 库，谱图覆盖面大，1996 年的 1.5 版，库容量已达 7 万多，而 1998 年版，已迅速增到 10 万多。取自文献数据建立的 Wiley 库，是另一个重要数据库，1996 年第 6 版 Wiley 库的总容量已越 27 万（包括重

复的约 5 万多库)。数据库和自动检索,使人们能在有限时间内,用 GC/MS 进行更为复杂混合物的分析。一些国家,已把 GC/MS 分析,作为法庭审定必不可少的依据。高效毛细柱克服了填充柱所固有的涡流扩散严重、传质阻力大、柱效低的缺点,以 10^6 理论塔板数显示了极高的分离效能。20 世纪 80 年代中期,毛细柱 GC/MS (HRGC/MS) 仪取代了早期的填充柱 GC/MS 装置;1984 年,国际奥委会指定 GC/MS、LC/MS 分析为洛杉矶奥运会违禁药物检测法;1988 年,“J. Anal. Toxi.” 特发行兴奋剂检测专辑。如今,MS 鉴定已成为重大国际体育赛事公认的检测法。1980~1990 年,分别发表在“Inter J. Legal Medicine”、“J. Forensic Sci. Soc.”、“日本法医学杂志”、“American J. of Forensic Medicine and Pathology.”、“Forensic Sci. Inter”、“J. Canadian Soc. Forensic Sci.”、“J. Forensic Sci. Soc.”、“Talenta”、“Anal. Chem. Acta”、“J. Chromatogr.”、“J. Anal. Toxi.”、“Analyst”、“Biomed. Mass. Spectrom.”、“Z. Anal. Chem.”、“中国法医学杂志”、“质谱学报”等著名刊物上有关 MS 技术在法庭科学中应用的文章 300 余篇,其中有关挥发性毒物的 26 篇,有关毒品及其代谢物分析的 158 篇,有关爆炸、纵火、交通事故案物证分析的 79 篇。另外,在著名的“美国匹兹堡分析化学会议”、“北京分析测试学术报告会及展览会 (BCEIA)”、“Proceedings of 36th ASMS Conference on MS and Allied Topics”、“中日质谱学术交流会”等国际会议均设“法庭科学”专栏;在单数年份“Anal. Chem.”应用分析评论的“Forensic Sci.”专项中,特设‘Drugs and Poisons’与‘Trace Evidences’专题。在中、美、日、澳大利亚等国举办的“质谱”专业学术交流会及其会刊上发表的应用文章也不少。这些论文,反映了 30 年来,伴随电离技术、离子传输技术、微电子技术的发展,促使质谱高科技产品 LC/MS、MS/MS 联机技术在法庭科学中的应用和迅猛发展。

伴随 MS 技术在法庭科学中的应用进展,1978 年 Gudzinowicz^[4] 编著了“GC/MS 分析药物及其代谢物”七卷全书,详细论述了中枢神经系统兴奋剂、麻醉剂、安眠镇静剂等法庭毒物质谱分析法。1987 年 Yinon^[5] 博士编著的“法庭质谱”和 1990 年 Ho^[6] 编著的“法庭化学分析法”,综合论述了 GC/MS、LC/MS、MS/MS 质谱技术在法庭科学鉴定中应用。1992 年德国再版的 Pflieger 教授主编的“Mass Spectral and GC Data of Drugs Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites”三卷全书^[7] (提供了 1500 种药物、800 种农药、2000 种代谢物质谱图谱)和 1987 年美国再版的“Instrumental Data for Drug Analysis”五卷全书^[8] 均是 GC/MS 仪毒物专用数据库的重要组成部分;联同 20 世纪 90 年代中期营建的近 50 种挥发性毒物库,使毒物专用库 (Pflieger/Mauer/Weber 库) 由 80 年代的 700 余种猛增到近 5000 种。它们在法庭微物证 MS 分析的自动检索及其演绎分析中已经并将继续发挥巨大作用。

1993 年到 2003 年初,在上述各种刊物上发表的应用文章近 400 篇,其中有 50 余篇涉及 MS/MS 应用。检测内容为麻醉品及其代谢物分析有 200 余篇,约

占总篇幅的 70%；各种精神药物 60 余篇；挥发性毒物 20 余篇；各种杀虫剂、杀鼠剂、除草剂有关文章不到 20 篇；爆炸、纵火案物证分析不到 10 篇。由此不难看出，国际上 MS 仪在法庭科学鉴定中应用的主要范围是麻醉品和各种精神药物检验，而各种杀虫剂、除草剂的 MS 监测多用于环境目的；直到 20 世纪 90 年代初，因杀虫剂引起地下水污染造成中毒事件才见有机磷农药、有机氯农药、氨基甲酸酯、杀鼠剂、除草剂中毒检验的 10 余篇报道。其中 3 篇涉及体液中马拉硫磷中毒检验的案例报道^[9]。检测样本也由早期的血、尿、胃内容、体液发展到唾液、肝肾等生物组织和毛发等。

二、法庭科学鉴定中的有机质谱技术

“法庭科学质谱”是有机质谱应用的重要分支。联用技术应用是近年来微物证分析方法学的主要发展，GC/MS、MS/MS 尤为活跃，FT/MS 和 LC/MS 也崭露头角。质谱分析已成为法庭审定的重要依据。世界各国，尤其是发达国家，已把它列为法庭科学鉴定机构必备的多组分分析仪。

GC/MS (EI) 法，兼有气相色谱分离效能高、质谱定性准的特点。ng 级（或更低）的高灵敏度与配备的 20 多万化合物谱库自动检索功能，已成为法庭科学鉴定中应用最广泛的成熟技术。再有，GC/MS 分析可明显区分同位素标记的氘代和非氘代化合物，适用于药毒物及其代谢物与结构相似物的定性、定量分析。大多数微物证均含有适用负化学电离 (NCI) 检测的—CN、—N=C=O、—NO、≡P=O、卤素、多环芳烃等亲电子基团，其检测灵敏度可达 10^{-12} g 甚至更高^[4]。应用化学惰性的熔融石英毛细管作分离柱，可避免热稳定性差和极性物分析中热分解和柱上不可逆吸附。EI、NCI、FAB、FD 等各种电离技术已用于炸药和催泪剂的鉴定^[9,10]。

GC/MS 是复杂混合物结构分析的理想工具，但在有机和生物化学大分子组分结构测定中仍有 90% 的分析要用 LC/MS、MS/MS、MALDI-TOFMS、CE/MS 等方法。

大气压电离接口技术的问世，使 LC/MS 应用技术日渐成熟。LC/MS 分析可提供被测物的准分子离子峰，ng 级检测灵敏度很适用于天然产物、药物及其代谢物分析。然而，在 LC/MS 分析中，溶剂噪声将影响低质量组分的鉴定；用 LC/MS/MS 分析可降低乃至消除噪声影响。MS/MS 分析可以获得更多分子结构信息，还可由代谢物与母体结构相关性和分子量位移判断代谢历程及其产物结构。1997 年，Hoja 等^[11]对 LC/MS 在分析毒物中应用技术与研究发表评论文章，并以实例介绍了用于麻醉剂、滥用药物、毒性化合物、种种有毒治疗药物的法庭 LC/MS 分析接口、电离、检测限与检测技术细节，如 EI 适合于未知毒物分析，CI 适合于高灵敏度检测，FAB 适合于生物分子检测等。据“Waters CO.”和“ABO CO.”报道 LC/MS/MS 分析已在环境水有机磷农药、临床药物监测的法庭鉴定中成功应用。

刑事犯罪现场提取的微物证，往往在 μg 级，甚至更少。用 GC/MS (含 CI)

分析, 检材杂质严重影响鉴定结果的准确性。LC/MS 分析炸药混合物, 允许约 1% 的溶剂 (水和甲醇) 通过接口直接进入离子源, 它们可分别作 PCI、NCI 的反应气, 使扇形磁质谱最高检测灵敏度可达 μg 量级^[12~14]。Game 等^[15]应用 LC/MS (EI, FD) 对物证样品中含氯催泪剂进行了测定; 近年来, Reilly 等^[16,17]应用 LC/MS (EI, FD) 对物证样品中催泪剂稳定性及降解产物进行测定; 提供了不同有机喷雾剂在棉、毛、尼龙等纤维物证上经密封后于不同储存时间、温度和洗涤条件下的各种测试数据。伴随 LC/MS 仪的台式化、自动化, 其在滥用药物、农药及其代谢物和炸药分析中将获得更广泛的应用。

20 世纪 70 年代, 开发的适用于气体、同位素、无机和有机分析的磁式 MS/MS 仪, 促进了 4 级 MS/MS (TSQ 型) 技术的发展。80 年代初, MS/MS 仅用于碎裂方式研究^[18]并解决大量复杂有机分析中的结构难题。80 年代中期, 离子阱 GC/MS/MS、LC/MS/MS、GC/MS (CI) 已用于各种违禁药物和 5 种有机磷神经性军事毒剂与降解物分析^[18,19]。基于炸药蒸气“嗅探检测器”质谱仪已用于航空行李和邮件中暗藏炸药的检测, 用 CI-MS/MS 分析 TNT 炸药, 检测灵敏度可达 ng 级 (正离子 5ng, 负离子 0.5ng)。用 MS/MS 分析, 通过监测爆炸物泄出气、纵火案、催泪气以及与案件有关高分子合成材料的母离子、碎片离子、中性丢失可为法庭审定提供可靠证据。

利用 TLC 简易分离, 再进行 MS/MS, LC/MS/MS 分析发展很快。TLC/MS 联用多是离线分析。首先, 将待测样品用硅胶 GF 薄板分离, 定量收集欲测组分斑点; 用适当溶剂洗脱, 浓缩, 衍生化; 然后将样品直接引入离子源进行 SP/MS 分析或注入 GC/MS 分析。用快原子轰击 (FAB) 源, 可在 TLC 板上直接进行 TLC/MS/MS 分析; 而 FD/MS/MS 适用于热不稳定、大相对分子质量组分分析^[20,21]。TLC/MS/MS 分析的灵敏度比单 TLC/MS 高^[22]。20 世纪 60 年代, Abbott^[23]已用 TLC-乙酰胆碱酯酶抑制技术检测农产品中痕量有机磷、氨基甲酸酯农药。80 年代, 用 TLC/GC/MS 分析尿中大麻酚的主要代谢物大麻酸^[24]。另外, Davies^[25]应用 TLC 预分离, 和氘代非那西汀 (NHP) 作内标, 结合 TLC/MS/MS 分析 NHP 代谢物 *N*-羟基非那西汀的定量精度比 GC/MS/MS 要高得多。Lill Sunde^[26]等应用固相提取 TLC/GC/MS 联合鉴定, 可同时检测巴比妥类、苯并二氮杂卓类、安非他明类、吩噻嗪类、阿片类、卡马西平和最常用的镇痛药共约 300 种毒物。

GC/IR/MS 技术, 用完全独立的红外光谱及质谱数据互相验证, 分析结果可靠、重复性高, 是异构体和同系物鉴别的有力手段。据“HP IRD88-5”报道该技术已在苯丙胺及其衍生物、吗啡类、海洛因及杂质单乙酰吗啡、乙酰可待因、可卡因、LSD、THC—COOH、咖啡因、美撒痛、巴比妥类分析中成功应用。

三、法庭科学质谱分析中的其他技术

法庭微物证分析是一门难度大、具有法律效用的综合性学科。就毒物分析而言, 供检样品除剩余食物、胃内容, 更多的是数量有限、组成复杂的体液和各种

陈旧性、甚至高度腐败的肝、胃等脏器；众多内源物严重干扰生物试样中 10^{-6} 或 10^{-9} 级微量毒物及其代谢物的定性、定量分析。在刑事犯罪现场提取的微物证，如油漆涂料、黏合剂、橡胶、发泡剂、纤维、塑料、废墟中炸药残留物等，一般低于 $10\mu\text{g}$ 。火灾现场的纵火剂残留物分析还涉及各种牌号助燃剂经燃烧和灭火过程所发生的成分变化。为实施有效鉴别，样品提取净化与处理，是尤为重要的一环，在某种意义上，甚至比分析鉴定方法更重要。

自 20 世纪 80 年代中期，我国先后建立的包括检材收集与送检在内的适于提取、净化、浓集各类毒物及其代谢物的行业标准，可满足我国 80%~90% 毒物净化的需求。陈小华等研制的用混合型键合固定相树脂^[27]和公安部二所用国产 GDX-403、103 树脂吸附的固相萃取法^[28]，很适用于生物试样中多类型混合药毒物与代谢物净化。后者还发展到溶剂耗量更少的微柱萃取。而爆炸残留物净化，常用丙酮提取后再用 MS 检测。

固相微萃取 (SPME) 技术 1990 年由 Pawliszyn 首创，1993 年由 Supelco Co. 商品化，Varian 公司首先将其用于自动样品分析，可部分或全部替代顶空进样器、吹扫捕集系统、液-液萃取、液-固萃取技术。它无需溶剂、使用方便、省时、耗资少。

SPME 设备的主体是一根涂有厚 $65\sim 150\mu\text{m}$ 聚二甲基硅氧烷等不同类型的纤维针的萃取头。它们可用于挥发性和非挥发性物质的分析。分析时，萃取头只需与样品适时接触，如直接插入尿样，即可萃取不易挥发的巴比妥类、安定类、三环抗忧郁药、驱虫药等，再直接注入 GC/MS 仪；萃取头也可与蒸气相样品直接适时接触，用 HS/GC/MS 法，即可对醇类、马拉硫磷、DDVP 农药、安非他明类、局麻药等挥发组分进行分析。应用 SPME/HS/GC/MS 分析尿中甲基安非他明及其代谢物安非他明的检测灵敏度分别为 $0.2\sim 10\text{mg/L}$ 和 $5\sim 100\text{mg/L}$ ，相关因数分别为 0.9999 和 0.9970，各项指标均优于 HS/GC/MS 法。SPME 集选择性提取、分离、浓缩三位一体，也可用于毛发中大麻的分析。

自 1981 年 Baumgartner^[29]和 Valente^[30]首先用 IRA 分析毛发样品中 PCP 和吗啡依赖性药物以来，因样品易于收集和保存，阳性检出率时间可由尿（血液）中几天延长到几个月。从而使毛发成为法庭科学鉴定的重要物证，其检测结果已为各国法庭所接受。近年来，Stefanie^[31]评论了对因海洛因致死者的毛发、体液、脏器样品 GC/MS 分析法。毛发样品已用于苯巴比妥^[32]、海洛因、可卡因、大麻、氯仿、硫喷妥、氯胺酮^[33]、苯并二氮杂䓬与其他药毒物致死案的鉴定分析^[34]。毛发中大麻及其代谢物用七氟丁酸酐衍生化-GC/MS-NCI-SIM 分析，检测灵敏度达到 10^{-12} 量级。也可用免疫 MS 和 GC/MS 分析毛发中的安非他明、阿米替林、杂质、那可汀、氯喹及其代谢物。

代谢物检验是追溯毒源和确定体内毒物是否达中毒或致死量的重要一环。

用 TLC-MS 固体进样杆 (SP)、衍生化技术是分析难挥发、强极性痕量代谢物的重要手段。衍生化是提高极性物的挥发性、缓解柱操作条件、提高检测灵敏

度的重要措施,如 THC 的 TMS 衍生物,检测灵敏度比原体提高了一个量级。毒物分析中,常用的衍生化法主要有甲酯化(对酸 OH 基)、硅烷化(对醇 OH 基)、乙酰化(对氨基)、卤代化等,如用五氟丙酰氯衍生化可提高被衍生物的相对分子质量,很适用于天然产物中醇的检测。

HS/GC/MS, SPME, 大体积进样,冷柱头进样和固体进样技术将样品导入离子源,是进样技术的重要发展,既扩大了 MS 分析范围,又提高了检测灵敏度。

裂解气相色谱-质谱(PY-GC/MS)是热裂解和气相色谱-质谱的整合。热裂解是在热能作用下,物质发生降解。在一定条件下,刑事犯罪现场提取的物证,如涂料、橡胶、塑料、合成纤维、黏合剂等几乎所有高分子化合物都具有各自特征的裂解谱图,由主成分的微小差别,可对六大纶(锦纶、涤纶、丙纶、维纶、氯纶、腈纶)、各种油漆、家用黏合剂、有机聚合发泡剂、各种纸张、圆珠笔油、蜡笔、彩色铅笔黏合剂、建工材料等样品的牌号、种类、以致生产年代进行鉴别^[35]。在毒物学研究中 PGC/MS 已用于毒品 PCP 及杂质 PCC^[36,37]、管制药物粉末^[38]和毛发的裂解产物的鉴别^[39]。

利用某些毒物的易挥发性进行质谱分析,是法庭科学质谱应用的重要内容之一。

HS/GC/MS 法是根据热力学平衡原理,把密封于容器中的液体或固体样品,加热到定(恒)温后,对平衡蒸气相中挥发性组分进行分析的一种间接测定法。按进样方式,又有动、静之分。动态顶空质谱法(PT/MS)即吹扫捕集(Purge-Trap)-质谱法是用惰性气体通入加热的样品表面,吹提的被测组分经吸附富集、介吸,再载带入分析系统分析,其检测灵敏度比静态 HS/GC/MS 法高。

HS/GC/MS 技术有很多优点:装置结构简单,勿需专用阀门控制系统;对某些高浓样品仪器记忆效应低,因此,少交叉污染;尤其是精密的温度控制,使分析结果重现性优于 ± 0.1 ;应用自动进样装置可进行批量自控分析;样品勿需前处理,因此,样品损失少,回收率 $>90\%$ 。因此,该技术是各种滥用挥发性物质、火灾现场残留物和纵火剂、各种品牌助燃剂燃烧后与灭火过程发生的成分变化规律与助燃剂品牌之间的关系的分析有效方法。

大体积进样,冷柱头进样和各种制样技术,也获得成功应用。

四、质谱技术在我国法庭科学分析中的应用

1972 年公安部引进 FAB 仪,1984 年底引进 GC/MS 仪,建立的常见毒物 GC/MS (EI、CD)方法已成功用于酸性、碱性、中性药物、有机磷农药和麻醉毒品的定性定量分析;TLC/GC/MS、TLC/SP/MS、BSA 衍生化和 PY-GC/MS 已用于极性、相对分子质量大、难挥发毒物及其代谢物、天然有毒物如土的年、马钱子碱、乌头等各种微物证分析^[40,41];HS/GC/MS 已用于生物试样中液化石油气、白酒中甲醇、各种挥发毒物如 DDVP 及其代谢物分析^[42]。GC/MS、PY-GC/MS 在炸

药、航空航天材料,纤维、油漆、橡胶等高聚物鉴定中也获得成功应用^[43~46]。文献 [45] 报道了应用美国 CDS-190 型热丝式裂解装置与 GC/MS 仪联用,对油漆成膜物进行了分析。用“特征裂解产物”法鉴定多种聚合物,确定了 17 种不同牌号国产油漆的特征裂解产物。其裂解温度为 980℃,裂解时间 3s,样品量 1~2μg,很适合交通事故现场提取物证的检验。20 世纪 90 年代上海司法所利用 EI、PCI、NCI 3 种图谱结合 IR 多项指标,对 100 余种毒物进行了快速、可靠分析。李玉兰等^[47,48]根据药毒物作用机制与生物活性,应用 BSA 和 TMAH 柱上衍生化 GC/MS、MS/MS (含 $\pm\text{ClCH}_3$) 分析技术确立了 6 大类共 41 种毒物及 70 余种代谢物的系统分析方法 (见表 3-1),解决了含羟基、羧基和氨基的毒物及其代谢物分子离子峰测不准的技术难题和长期干扰苯巴比妥定性、定量分析的技术难题,使高活性除草剂苯磺隆、氯磺隆检测灵敏度达 100pg。

尤其在“2th、4th BCEIA”、“36th ASMS”等国际学术交流会^[49~54]上发表的论文,至今仍具有很好的先进性和实用性。更为可喜的是,我国自行建立并经国际奥委会权威机构严格考核通过的国际体育大赛所必需的“运动员兴奋剂检测中心”已出色地完成各种国际赛事的大量检测任务,这标志着我国 GC/MS 在毒物分析中应用的学术水平和检测技能均已达到当代国际水平。20 世纪 90 年代初,我国毒物分析工作者成功地用 GC/MS 分析毛发中异烟肼、海洛因、大麻毒品及其代谢产物。90 年代中期沈敏等^[55]相继建立了度冷丁滥用者血、尿和毛发中度冷丁及其代谢物去甲度冷丁、乙酰去甲度冷丁检测的 GC/MS (EI, PCI)、GC/MS/SIM 定性定量分析法,度冷丁及去甲度冷丁的回收率 >80%,毛发中度冷丁与去甲度冷丁检测限分别为 0.25ng/mL 和 0.5ng/mL。

LC/MS 和 MS/MS, FRT/MS (傅里叶变换/MS) 等先进技术已用于药毒物及其代谢物的鉴定。如王俊伟用 LC/MS 检验常见药毒物,方法方便、快速、灵敏度高,尤其对三唑仑的检验,弥补了 LC/UV 和 GC/MS 检验的某些不足^[56]。

1998 年,公安部科技司主持召开的“刑事技术领域首届 GC/MS 研讨会”论文集收录论文 70 余篇,反映了我国法庭科学质谱鉴定中令人关注的趋向;新技术、新方法的应用,越来越引起法庭科技工作者的广泛关注;尤其浙江省公安厅的徐豫清应用可编程 GC/MS/MS 分析火灾现场残留物,对确定火灾起因有很好的实用性。中国刑事科学技术协会在海南省海口市召开的“2000 年全国毒物与毒品检验技术研讨会”论文集共收录论文 144 篇,展示了我国法庭科技工作者应用 GC/MS/MS, LC/MS/MS, RIA, ICPMS 等现代分析技术,在深化 MS 在毒物及其代谢物和微痕检验应用研究中所取得的新成果,也反映了我国法庭 MS 应用技术已具备与国际先进水平接轨的基本条件。

20 多年来,在法医学术交流会、毒物分析学术交流会、物证鉴定学术交流会、刑事技术学术交流会、质谱学术交流会和各种刊物上发表的包括麻醉毒品、精神药物、各类杀虫剂、除草剂与微物证在内的论文更多。迄今为止,MS 在药毒物

表 3-1 部分毒物检测灵敏度及检出代谢降解物表

药 物		灵敏度/ng		检出代谢降解物						
		ng	备注	1	2	3	4	5	6	7
巴比妥类	巴比妥	5	0.05ng	甲基化衍生物	二甲基衍生物	戊巴比妥				
	苯巴比妥	5								
	硫喷妥	5								
苯二氮杂草类	去甲基基安定(舒宁)	15		二苯甲酮	舒宁降解物 1	舒宁降解物 2	舒宁	N-去甲安定	羟甲基安定	舒宁羧酸衍生物
	安定	15								
	利眠宁	15		二苯甲酮	舒宁降解物 1	舒宁降解物 2	舒宁	N-去甲安定	脱氧利眠宁	
	三种唑仑类									
吩噻嗪	异丙嗪	15		噻嗪	N-去甲异丙嗪	异丙嗪亚砷	异丙嗪砷			
	氯丙嗪	15								噻嗪类
麻醉毒品	海洛因	15		乙酰可待因	单乙酰吗啡	吗啡	各种掺假物			
	可待因									
	吗啡									
	可卡因									
有机磷类	DDVP	优于 15		二氯乙酸	去氯 DDVP	磷酸三甲酯	DDVP	水合氯醛	对硝基苯酚	
	敌百虫									3911 亚砷
	3911			3911 砷	磷酸三甲酯	O,O,S-三甲酯	O,O,S-硫代磷酸三甲酯			
	1605							硫酸磷酸三甲酯		双-1605
	乐果			磷酸三甲酯	O,O,S-三甲酯	三甲磷	O,O,S-硫代磷酸三甲酯			
	杀螟松							磷酸三甲酯		O,O,S-三甲酯
	氧乐果			磷酸三甲酯	O,O,S-三甲酯	三甲磷	O,O,S-硫代磷酸三甲酯			
	甲胺磷							磷酸三甲酯		O,O,S-三甲酯
氨基甲酸酯	呋喃丹	优于 15		呋喃丹	涕灭威	涕灭威降解物 1				
	涕灭威									

及其代谢物的分析研究中,已获得丰硕的成果。但是,伴随制药工业的飞速发展,各种新药,特别是止痛药、麻醉药、新型农药和加工剂型的问世,各种 MS 技术在法庭科学中的应用研究范围和内容,也随之不断扩大和深化。

第二节 药毒物及其代谢物的质谱分析

1985年,联合国禁毒署,第二次制订计划工作小组选出八大类药物(即31种未受管制的巴比妥类)名单,在1986年4月由第23次药物依赖性专家委员会进行评议;并于1987~1993年分别对非巴比妥类催眠药、阿片类激动剂、苯并二氮杂萘类、四氢大麻酚和其他大麻类、阿片类镇痛药(如芬太尼和度冷丁)、抗组织胺药、抗忧郁药和抗精神病药进行评议。这些评议均离不开分析方法的支持。本章主要论及 MS 在各种精神类药物、麻醉品和天然有毒动植物分析中的应用。

一、挥发性毒物的质谱分析

近30年,因滥用各种挥发性物质引起的致死案迅速增长,已引起法庭化学家的高度重视。Gudzinowicz等主编的“Analysis of Drugs and Metabolites by Gas Chromatography Mass Spectrometry”第一卷详细介绍了各种吸入气挥发性麻醉剂的 MS 分析法^[4]。在单数年份“Anal. Chem.”的“Forensic Sci.”的“Drugs and Poisons”栏目特设“Ethanol and Volatils”专项,系统介绍了因滥用灭火器中溶剂、溴氯二氟甲烷(包括气体燃料)、气溶胶、溶剂等挥发性毒物导致脑缺氧和机体损伤的 GC/MS 和 HS/GC/MS 分析法。我国于20世纪80年代中期,首先将 HS/GC/MS 用于 DDVP 中毒案血和胃内容样本的分析^[57]。90年代初,又用 MS 分析各种挥发性毒物^[58,59]。表3-2是3岁女婴死后脑脊髓按蒸馏法制样(见 GA/T105—1995、GA/T204—1999),再用 GC/MS 分析的鉴定结果。

表 3-2 从脑脊髓中检出 5 种苯类化合物的 GC/MS 特性数据

名称	扫描号	M ⁺	基峰(m/z)	碎片离子(m/z)	备注
3-甲基酚(甲酚)	375	108	108	107,79,90	
2-甲基酚(邻甲酚)	417	108	108	107,79	
3,4-二甲基酚	584	122	122	107,91,77	
二甲基酚	626	122	107	122,97,77	
4-羟基苯甲酸类			94	36,39,168	氧化代谢物

注:分析时采用 HP 5971 型 GC/MS 仪(EI, 70eV);进样 2mL;分流比 20:1;PH-1 柱(0.2mm×12m);柱温 80~220℃;升温速率 10℃/min。

用 HS/GC/MS 分析,首先定量取低温保存的现场采集气、液、固检材(固体 2~5g 或液体 0.5~1.0mL)置顶空瓶中;添加适用释放剂(表 3-3)和内标溶液;加适量水稀释、密封顶空瓶、混均;定温加热、取平衡气相分析。用附有 Teflon 膜垫的密封顶空瓶,各种组分响应值是硅橡胶垫的 3~6 倍。

表 3-3 挥发性毒物及其释放剂^①

组 分	释 放 剂	内 标	备 注
心血中乙醇	0.5mol/L H ₂ SO ₄ + 等量乌酸钠	20%三氯乙酸	
乙二醇	1.2mol/L 高氯酸	—	血勿加
CO	25%乳酸	—	
苯类	(NH ₄) ₂ SO ₄	叔丁醇	
氰化物	40% H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ Cl ₂	测氢氰酸
H ₂ S	10%酒石酸	—	
氰化物	0.025%聚乙醇壬基苯/H ₂ SO ₄	—	新鲜检材
氰化物	0.25mol/L 硫酸银/高氯酸	—	腐败检材

^① 汽油、液化石油、卤代烃类不用加释放剂，直接顶空分析。

近年来，因饮用甲醇超标的酒类或工业乙醇、暴饮、酗酒所致甲、乙醇中毒案明显增加。甲醇和乙醇的沸点分别是 64.5~65℃、78.4℃。甲醇主要麻痹血管，损伤视神经，甚至使人失明。乙醇则是麻醉中枢神经系统，使大脑整合力受损、短暂记忆脱失，中毒后出现“神游”甚至触犯法律，如酒后驾车肇事等。甲醇、乙醇在体内迅速被吸收，进而与醇和醛脱氢酶作用，相继生成相应的醛和酸。甲醛、甲酸的毒性比甲醇分别大 30、6 倍。甲醛进一步与细胞氧化酶的亚铁结合，抑制呼吸，造成酸中毒致死。图 3-1、表 3-4 是从死者死后多日的心血和取证散酒中检出甲醇、乙醇的 HS/GC/MS 分析结果。用高氯酸脱蛋白，HS/

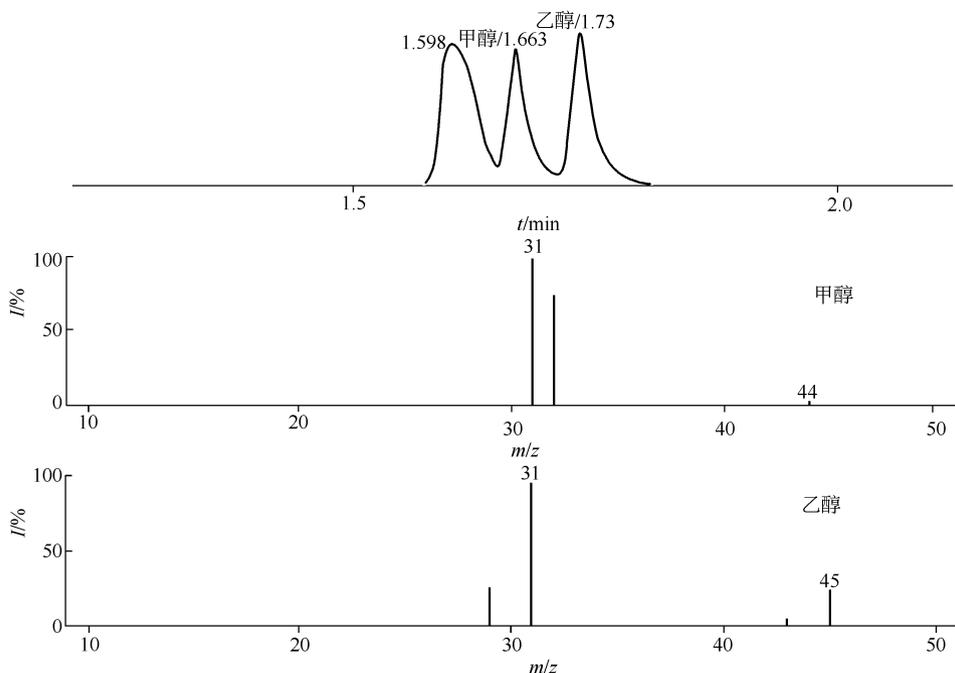


图 3-1 从送检散酒和死者心血中检出甲醇、乙醇 HS/GC/MS 谱

QP-5000GC/MS (EI) (70eV); HP-1 柱 (25m×0.25mm×25 μ m),

柱温程序 50℃ (5min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃

GC/MS 分析酒后 30min 血中的乙醇代谢物，乙醛含量高达 $45\mu\text{mol/L}$ ；乙酸浓度在 $0.4\sim 0.6\mu\text{mol/L}$ 。乙醇的中毒致死量血浓度为 $0.6\%\sim 0.7\%$ 。

HS/GC/MS 检测血醇，对酒精的灵敏度可达 3mg/mL 。然而，血醇浓度与酒后采样时间有关。现场呼吸器检出的阳性结果，到实验室采样测定可能只有痕量乙醇。用 API-LC/MS 法检测体内乙醇尿苷二磷酸-葡萄糖醛酸缀合物 (ETG, $M_w 222$)，血中 LOD 达 $0.03\mu\text{g/mL}$ ，线性范围为 $0.1\sim 25\mu\text{g/mL}$ 。酒后 8h，即使不能对血乙醇实施检测，仍可对血清或尿中 ETG 实施有效检测。

表 3-4 各检材中甲、乙醇含量 (外标法) 单位: $\text{mg}/100\text{mL}$

组成	送检血 1	送检酒 1	送检血 2	送检散酒	酒厂散酒 1	酒厂散酒 2
甲醇	529.97	670.69	385.73	291.53	400.59	441.59
乙醇	287.85	713.56	113.71			

卤代烃类是烃分子中一个或几个“H”原子被卤素取代的一大类有毒化合物。主要用作清洁剂、熏蒸剂、杀虫剂。常用的卤代烃类有 CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 。长期接触卤代烃类，会损害人体肝脏、肾脏，甚至引起癌变。PT/GC/MS 已用于卤代烃类分析 (图 3-2)，特性数据见表 3-5。

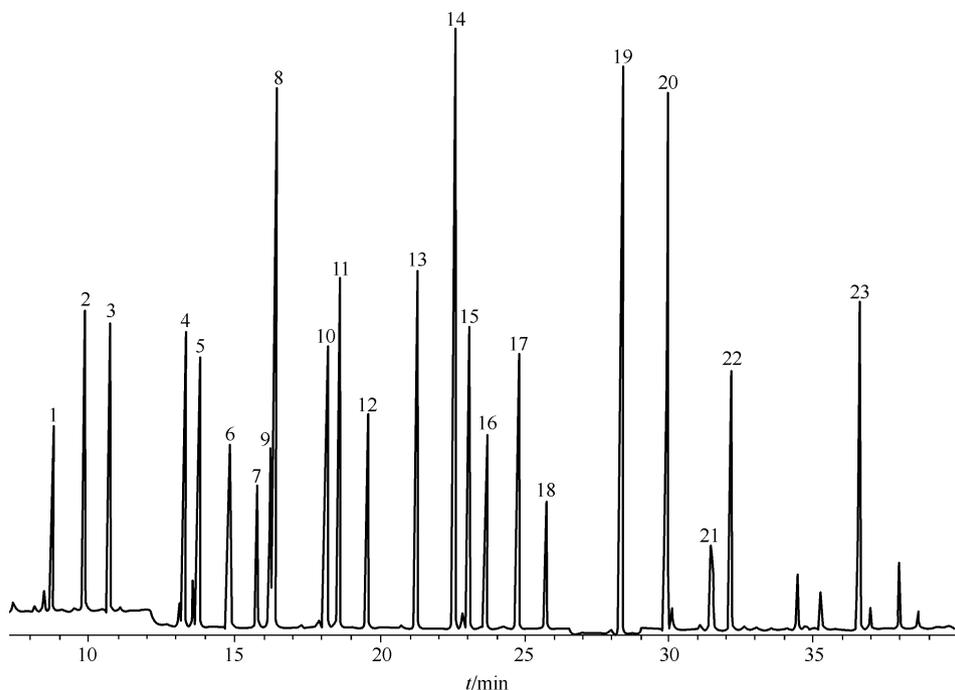


图 3-2 PT/GC/MS 分析 23 种卤代烃类的总离子流图谱

Tekamar LSC-2000 PT/MS 系统浓缩样品。取 5mL 样品，加入对溴氟苯内标物，密封；以 $40\text{mL}/\text{min}$ 流速，高纯氦 (或氩) 吹提挥发物 6min；Tenax/活性炭/硅胶捕集管， 35°C 吸附，干吹 4min； 220°C 加热 30min，解吸样品进入液 N_2 或 CO_2 冷阱再纯化； 200°C 加热，挥发分进入 QP-5000 GC/MS (EI, 70eV)，SIM 分析；Aquatic 柱 ($60\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 1.0\mu\text{m}$)，

柱温程序 40°C (6min) $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220°C (20min)

表 3-5 卤代烃类化合物的 MS 特性数据

编 号	化合物名称	化 学 式	SIM(m/z)
1	1,1-二氯乙烯	CH=CCl ₂	96,61,98
2	二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	84,86,49
3	反-1,2-二氯乙烯	CHCl=CHCl	96,61,98
4	顺-1,2-二氯乙烯	CHCl=CHCl	96,61,98
5	氯仿	CHCl ₃	93,85
6	1,1,1-三氯乙烷	CH ₃ CCl ₃	97,99,61
7	四氯化碳	CCl ₄	117,119
8	苯	C ₆ H ₆	78,77
9	1,2-二氯乙烷	CH ₂ ClCH ₂ Cl	62,64,98
10	三氯乙烯	CHCl=CCl ₂	130,132,95
11	1,2-二氯丙烷	CH ₃ CHClCH ₂ Cl	63,65,76
12	一溴二氯甲烷	CHCl ₂ Br	83,85,129
13	顺-1,3-二氯丙烷	CH ₂ ClCH=CHCl	110,112,75,77
14	甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃	91,92
15	反-1,3-二氯丙烷	CH ₂ ClCH=CHCl	110,112,75,77
16	1,1,2-三氯乙烷	CH ₂ ClCHCl ₂	97,83,99
17	四氯乙烯	CCl ₂ =CCl ₂	166,164,129
18	二溴一氯甲烷	CHClBr ₂	129,127
19	(间+对)二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	91,106
20	邻二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	91,106
21	溴仿	CHBr ₃	173,175,171
22	对溴氟苯 ^①	C ₆ H ₄ (Br)F	174,95,17
23	对二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	146,148

① 内标物。

氯、溴等卤素含有丰度较高的天然同位素，故呈现特性质谱图谱。氯仿为 m/z 83、85、87 离子，是分子离子丢失 1 个氯原子所致； m/z 171、173、175 离子，是溴仿分子丢失 1 个溴原子所致。卤代烃中，乙烯类化合物可获得较强的分子离子峰和脱氯离子峰。卤代甲、乙、丙烷类，因卤素取代位置的不同，将产生 $[M-Cl]^+$ 和 $[M-HCl]^+$ 离子。顺、反-1,2-二氯乙烯和 1,3-二氯丙烷的质谱图几乎无差别，只有根据色谱保留时间区分二者。

分别以纯丙烯和纯丙烷的 m/z 39 和 m/z 28、29、44 特定离子强度作定性、定量指标，用 HS/GC/MS 对吸入液化石油气中毒致死冷冻血、肝检测，仅检出主成分丙烷。

一氧化碳 (CO) 中毒多见于意外事故，如家庭用煤、木炭、煤气作燃料，因通风不良，燃烧不完全可产生 CO；矿井采掘爆破时也可产生大量 CO。近年来，利用煤气管道制造杀人、放火的刑事案件时有发生。

CO 与血红蛋白结合力是氧的 200~300 倍，能迅速通过肺泡进入血液循环，生成不易解离的碳氧血红蛋白 (HbCO)，严重阻碍血液携氧及其解离，甚至导

致全身组织缺氧。当 HbCO 饱和度达 60%~70% 时,可引起严重中毒,甚至死亡。

CO 中毒致死的检材即使在 -5℃ 保存,因细菌作用会分解产生内源性 CO,影响尸体腔液中 HbCO 值,但不影响血中 HbCO。因此,死后血中 HbCO 检测是确定、判明 CO 中毒的重要依据。HS/GC/MS 法已在一些重大失火事件,致多人死亡案鉴定中起了毋庸置疑的作用。

HS/GC/MS 还可分析挥发性较强的毒物,如从死者心血和胃内容物中检出 DDVP。用 SPME-HS/GC/MS-SIM 可快速检验血中马拉硫磷^[60]、苯丙胺等毒物^[61,62]。

二、生物试样中巴比妥类药物的质谱分析

巴比妥类药物是临床常用的镇静、催眠剂。巴比妥、异戊巴比妥、戊巴比妥、司可巴比妥、苯巴比妥、硫喷妥药物应用广、易于获得,是引起刑事中毒案的重要毒物。

苯巴比妥、巴比妥与安基比林、非那西丁、咖啡因、阿司匹林(APC)以不同配伍制作的撒烈痛片、去痛片、安痛定片、复合苯巴比妥、止痛定针、安痛定针等各种解热镇痛复合药,其药效要比单一药物高得多,用药剂量也比单一药物正常用量有所降低。然而,长期服用 APC、去痛片可引起肾脏损伤及尿毒症。

生物试样中巴比妥类药物的液-液提取可按 GA/T 102-1995 行业标准执行。SPE 净化过程可简述如下:取血(或体液)1~2mL;添加 2.0 μ g 内标(阿普巴比妥);在 pH6.0 (0.1mol/L 磷酸盐缓冲液)过预活化吸附柱;丙酮-氯仿(1:1)混合溶剂洗脱;离心去除残余水相;80℃ 空气流挥到近干;乙醇定容残余物;进样 0.5 μ L;GC/MS 分析。固体样品需进行预处理。过程是取肝和其他脏器 0.2g,剪碎;在 2.0mol/L HCl 条件下 35~40℃ 水解 40min;冷却,于 pH=2.2 (缓冲液)过柱;其余操作同血样制备。按推荐的净化法,各药物回收率优于 80%,变异系数为 4.0%~12.7%。毛发是巴比妥检验的较好检材。

早在 20 世纪 70 年代,Abdel 等^[63]建立的 CHCl₃-丙酮(9:1)混合溶剂提取脑、肝、血、尿和胃内容物中巴比妥类药物的 GC/MS 分析法,可同时分析非那西汀、安眠酮、阿达林、导眠能、水杨酰胺等安眠镇静、镇痛药。Skinner^[64]等用填充柱 GC/MS、以 m/z 169、 m/z 184 作定量指标,测定了人体中正丁巴比妥及其氧化代谢物 3-羰基正丁巴比妥、3-羟基正丁巴比妥和 3-氧化正丁巴比妥。20 世纪 80 年代,李玉兰等^[65,66]首先用液-液提取,GC/MS (EI、CI)定性、定量分析生物试样中巴比妥类、导眠能和苯妥因药物。巴比妥和异戊巴比妥的 EI 谱图几乎相同,不易用 SP 分析。PCIMS 分析可获得 $[M+1]^+$ 准分子离子和加合离子特征峰(图 3-3);用 GC/MS 分析可用保留值和局部放大 EI 谱,可由 m/z 183、 m/z 225 区分二者(图 3-4)^[66]。用 NCIMS 分析获得的 $[M-1]^+$ 和 m/z

155 特征离子峰是确认和定性筛选的重要途径。

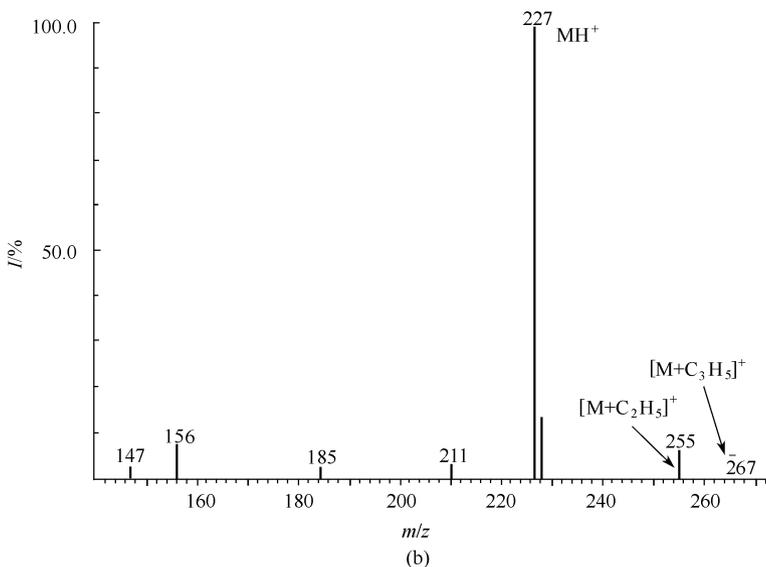
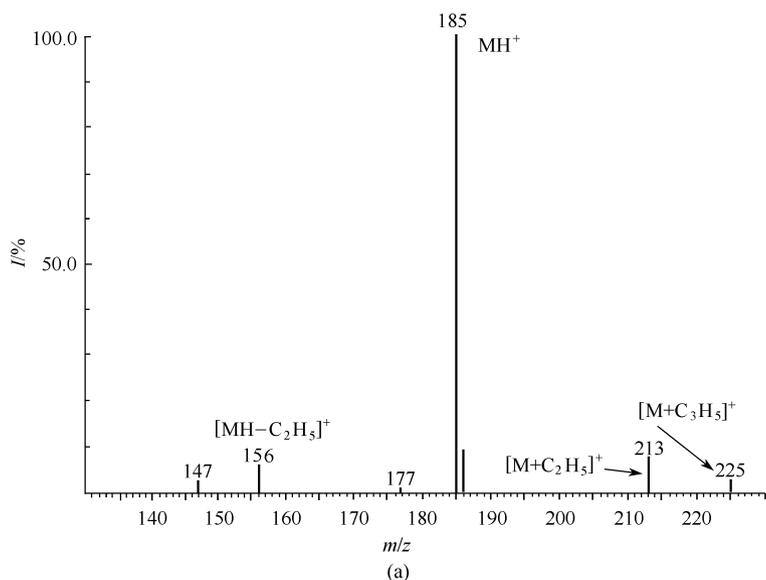


图 3-3 巴比妥 (a) 和异戊巴比妥 (b) 的 CI 分析谱图

Finnigan Mat1020 GC/MS 仪；CI 源：反应气 CH_4 ，压力 15mtorr^①；

SE-54 柱 (25m×0.25mm×0.25 μm)，柱温 $110^\circ\text{C} \xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}} 270^\circ\text{C}$

① 1 torr=133.32Pa。

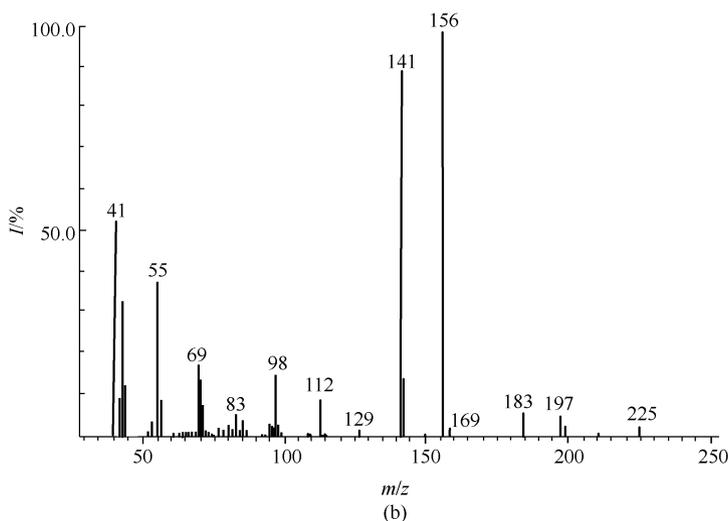
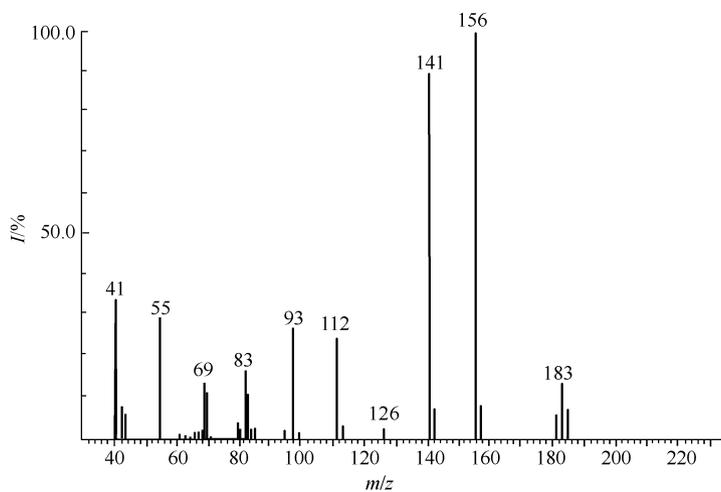


图 3-4 局部放大的巴比妥 (a)、异戊巴比妥 (b) 的 EI 谱图

Finnigan Mat 1020 GC/MS 仪和 4500 系列软件;

SE-54 柱 (25m×0.25mm×0.25 μ m), 柱温 110 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{20^{\circ}$ C/min} 270 $^{\circ}$ C

巴比妥类药物是丙二酰脲衍生物, 结构中含有两个极性较强的“—NH—”基, 用 GC/MS 分析, 检测灵敏度不理想。加大取样量, 可完成检验; 但复合制剂中苯巴比妥和巴比妥较其他配伍药物含量大约低 1 个量级, 致使定量分析产生较大误差。甲酯衍生化 GC/MS 分析是提高检测灵敏度、排除类脂物和组织胺干扰的重要途径。衍生化法主要有重氮甲烷衍生化、硫酸二甲酯衍生化、季铵盐衍生化和 TMAH 法。硫酸二甲酯衍生化, 需要及时去除反应产生的硫酸以避免酸催化分解衍生物; 重氮甲烷是气液反应, 试剂不易保存; 季铵盐甲基化, 需要特

殊加热装置,操作温度偏高。20世纪90年代李玉兰^[67]用研制的固相提取-TMAH柱上衍生化GC/MS法,在 $C_{\text{TMAH}}/C_{\text{巴比妥}}$ 浓度比 ≥ 2.5 条件下,巴比妥类均转化为二甲基衍生物(表3-6),其总离子流谱图清晰(图3-5)。衍生化法对肝中巴比妥类药物的检测灵敏度优于 2ng ($S/N \geq 2$), RSD 优于 $\pm 10\%$,各药物回收率 $\geq 80\%$ 。一两岁男婴死后肝组织分别用液-液提取、SPE法净化后,再分别用GC/MS和SPE-TMAH柱上衍生化GC/MS分析,均检出苯巴比妥(含量为 $15.5\mu\text{g/g}$)。但从图3-6中可看出SPE-TMAH柱上衍生化分析得到的GC/MS谱图最清晰。

表3-6 巴比妥类药物及其二甲基衍生物的质谱特性数据

药 物	保留时间/min	基峰(m/z)	碎片峰(m/z)	分子离子峰(m/z)	CAS
巴比妥	5.237	156	141,112	184	57-44-3
巴比妥-2ME	4.706	169	126,184	212	714-59-0
阿普巴比妥	5.861	167	124,195	210	77-02-1
阿普巴比妥-2ME	5.285	72	138,196	238	27509-65-5
异戊巴比妥	6.266	156	141,197	226	77-26-9
异戊巴比妥-2ME	5.682	169	184,55	254	28239-46-5
戊巴比妥	6.398	156	141,197	226	57-43-2
戊巴比妥-2ME	5.837	169	184,112	254	29239-47-6
速可眠	6.621	168	167,195	238	76-73-3
速可眠-2ME	6.029	196	111,181	266	28239-49-8
硫喷妥	6.981	157	172,173	242	76-75-5
硫喷妥-2ME	6.700	200	185,97	270	1912-26-1
苯巴比妥	7.448	204	117,161	232	50-06-6
苯巴比妥-2ME	6.903	232	58,117	260	730-66-5

注:1.2ME表示相应药物的二甲基衍生物。

2.二甲基衍生物分析时取净化样品 $2\sim 4\mu\text{L}$ 挥至近干,加 $20\mu\text{L}$ 、 0.02mol/L TMAH-甲醇试剂,进样 $0.5\mu\text{L}$ 。

三、混合碱性药物及其主要代谢物的质谱检验

本节主要论述吩噻嗪类、苯并二氮杂^葸类药物及其主要代谢物的MS分析法。

1. 吩噻嗪类药物及其代谢物的MS分析

吩噻嗪类药物是中枢神经抑制剂,也有增强麻醉、催眠和镇痛的效能,临床上常用于治疗精神病和因药物、癌症或尿毒症等引起的呕吐。常用的药物有异丙嗪(非那根)、氯丙嗪(冬眠灵)、三氟拉嗪和太尔登。吩噻嗪类中毒常因治疗用药量过大,或与中枢神经药安定、安眠镇静药合用,使脑干功能受到抑制所致。

检材采集、包装、储存、运送、送检规则和样品净化可分别按GA/T 193—1998、GA/T 194—1998和GA/T 189—1998制定的行业标准执行。SPE净化法可简述如下:取血样(或体液) 2mL ,用 $\text{pH}=6.0$ 缓冲液稀释;上清液过预活化的GDX403固相柱;分别用去离子水、40%甲醇洗涤,抽干;再用2%充氮氮

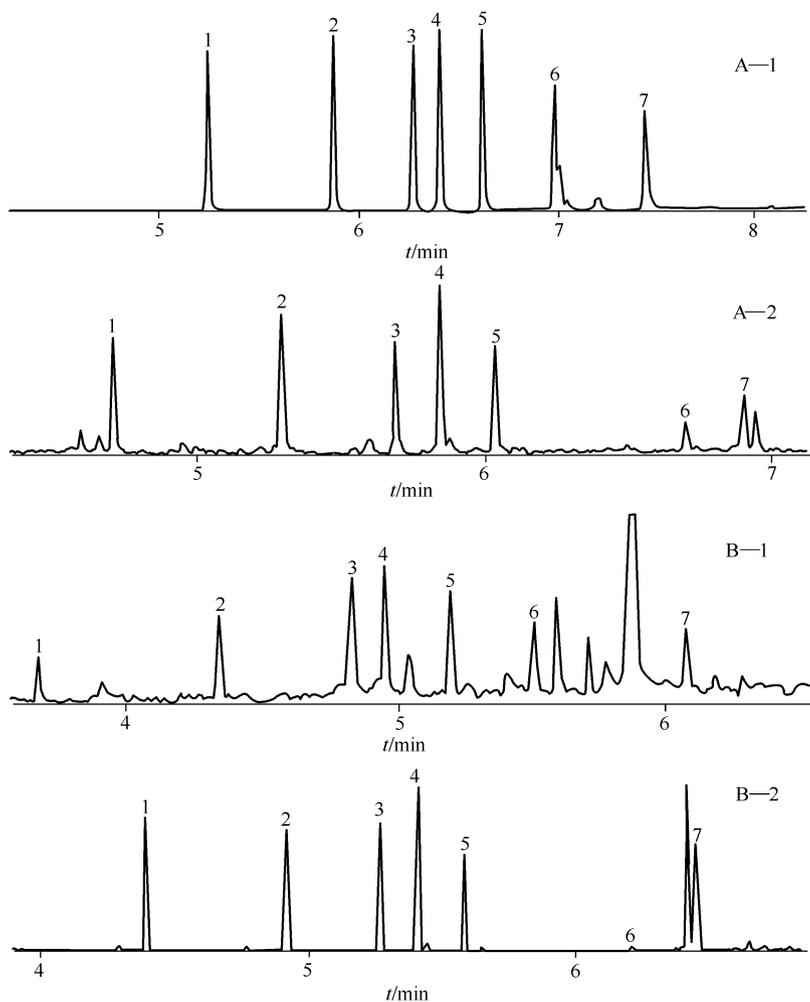


图 3-5 巴比妥类与肝添加(A-1, B-1)及其二甲基衍生物(A-2, B-2)的总离子流谱图
 1—巴比妥; 2—阿普巴比妥(内标); 3—异戊巴比妥; 4—戊巴比妥;
 5—速可眠; 6—硫喷妥; 7—苯巴比妥

QP5000 GC/MS; HP-1 柱 (25m×0.25mm×0.25 μ m), 柱温 110 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 $^{\circ}$ C

仿-异丙醇 (4 : 1) 洗脱; 定容。该法回收率 > 70%; 精密度为 ± 0.1 。为避免药物损失, 液-液提取时不能用氧化铝、活性炭作吸附剂; 已净化的样品应尽快分析以避免氧化乙醚将药物氧化为矾类。

生物组织进行 SPE 净化时, 可取剪碎生物组织 2g, 用 2mol/L 盐酸在 100 $^{\circ}$ C 水解半小时, 冷却离心, 上清液调 pH 值至 6.0, 其余操作同血样。

口服氯丙嗪极易被吸收, 2~4h 血药浓度达高峰, 48h 后, 体内原药已很少。肌注血药浓度迅速达高峰, 90% 与血浆蛋白结合, 脑中浓度约是血浓度的 10 倍。代谢产物中除 7-羟基氯丙嗪外, 其余均无药理活性; 所形成的氧化及

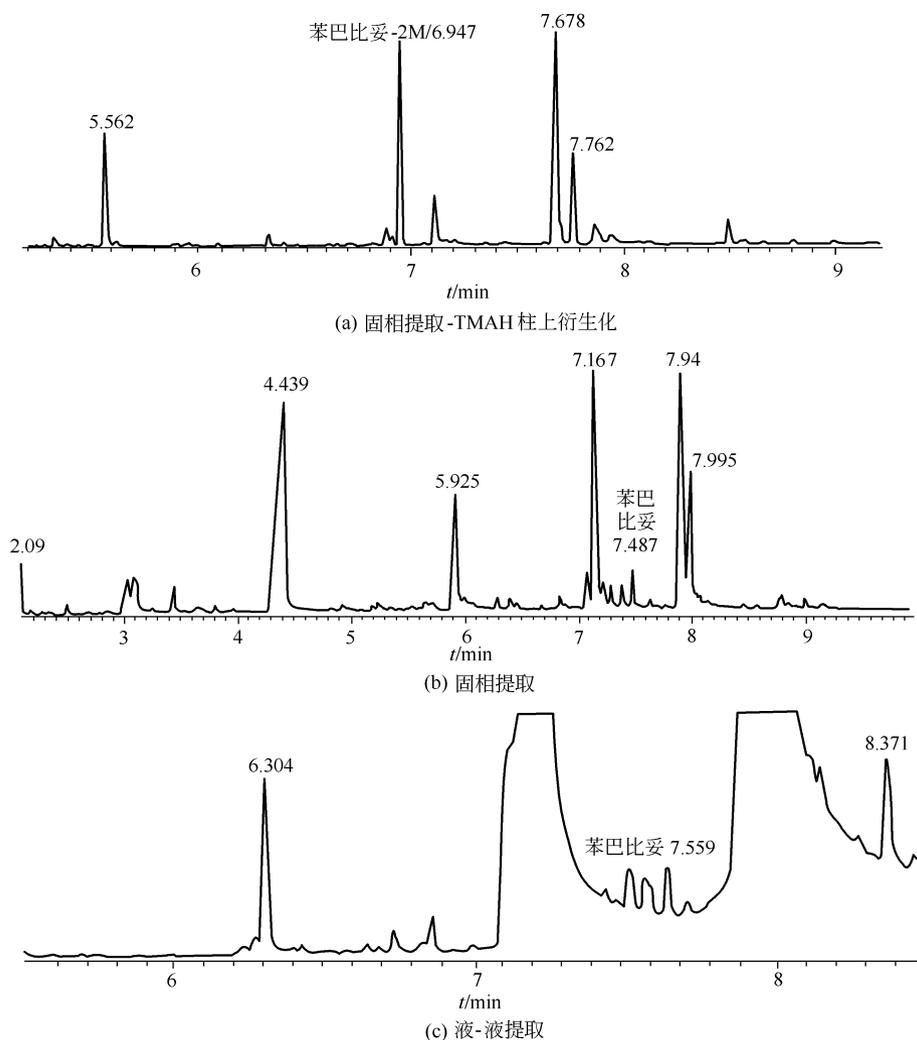


图 3-6 从死者肝中检出苯巴比妥的总离子流谱图比较

QP 5000 GC/MS (EI, 70eV); HP-1 柱 (25m×0.25mm×0.25 μ m), 柱温 110 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{20^{\circ}$ C/min} \rightarrow 270 $^{\circ}$ C;

进样 0.5 μ L, 分流比 30 : 1; 分析衍生物时取净化样品 2 μ L 挥至近干,

加 20 μ L 0.02mol/L TMAH-甲醇试剂, 进样 0.5 μ L

葡萄糖醛酸结合物主要经肾脏排泄, 部分由胆汁排泄。长期服药者停药半年后, 仍可在尿中测到各种代谢产物。口服异丙嗪吸收迅速, 0.5~1h 血药浓度达到高峰, 可持续作用 4~6h。异丙嗪可与氯丙嗪等配成冬眠注射液, 用于人工冬眠。

自 20 世纪 70 年代中期以来, 各种 GC/MS (EI、PCI、NCI)、MS/MS 技术已用于吩噻嗪类药物的检验。1988 年, 李玉兰等^[68]建立的混合碱性药物

HRGC/MS 测定法, 各组分的谱图 (图 3-7) 峰形锐利、分离良好; 它们的特性数据见表 3-7。峰位间留有足够空间, 即使样品过载, 仍有利于生物样品中混合碱性药物及其代谢物的检出。从死者死后 4 年开棺得到的腐败组织肝、胃、胰、脾区尸泥中检出安定及其代谢物二苯甲酮、氯丙嗪及其代谢物氯丙嗪砒、亚砒和 *N,N*-去甲基酰化氯丙嗪、安乃近、去甲安乃近、异丙安替比林、去痛片、止痛针和有机氯农药去甲 DDD 等各种碱性药物、农药及代谢物, 即是很好的例证。

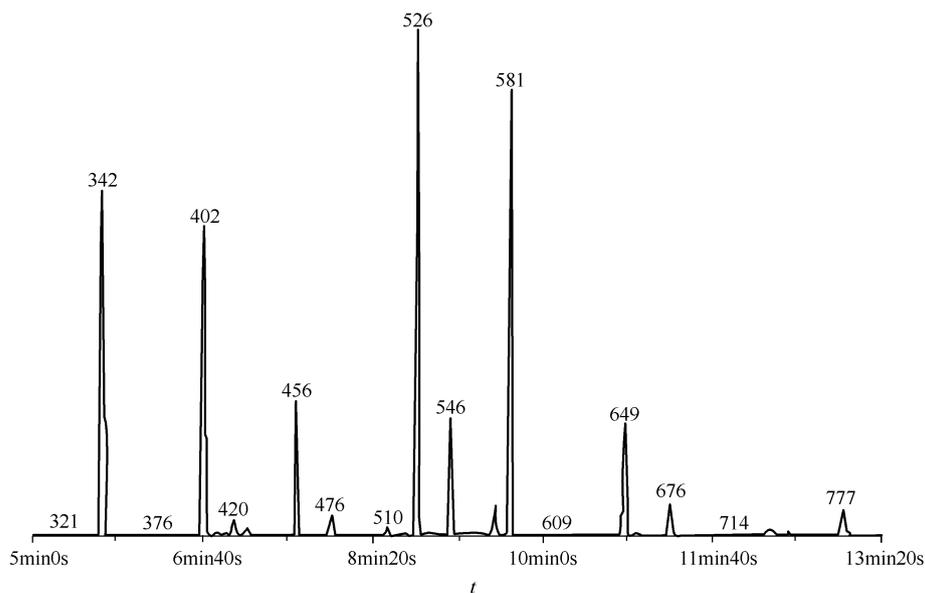


图 3-7 9 种混合碱性药物和内标物 SKF-525A 的总离子流色谱图

Finnigan Mat 1020B GC/MS 仪, EI 源 (70eV), 质谱扫描范围 45~450u/s;

SE-54 熔融毛细管柱 (30m×0.25mm) 作色谱柱, 柱前压 10psi; 进样 1 μ L, 分流比 50:1;

柱温程序: 160 $^{\circ}$ C (1min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}$ C (20min)

表 3-7 9 种碱性药物和内标物的 GC/MS 特性数据

序号	药物名称	扫描号	分子式	基峰 (<i>m/z</i>)	<i>M</i> ⁺ (<i>m/z</i>)	碎片离子 (<i>m/z</i>)	备注
1	度冷丁	342	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	172	247	71,103,218	内标物
2	利多卡因	402	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	86	234	58,77,120	
3	扑尔敏	456	C ₁₆ H ₁₉ Cl	203	2748	58,72,167	
4	安眠酮	526	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	235	250	91,132,180	
5	丙咪嗪	546	C ₁₉ H ₂₄ N ₂	234	280	193,208,58	
6	异丙嗪	572	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	72	284	180,198,213	
7	SKF-525A	581	C ₂₃ H ₃₁ NO ₂	86	353.5	99	
8	安定	649	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ O	256	284	283,221,77	
9	氯丙嗪	676	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ S	58	318	86,196,232	
10	三氟拉嗪	777	C ₂₁ H ₂₄ F ₃ N ₃	113	407	70,141,248,266	

氯丙嗪、异丙嗪均含有硫醚键，易被氧化为亚砷“—R₁—SO—R₂—”和砷“—R₁—SO₂—R₂—”。氯丙嗪亚砷在胆中产额较高，异丙嗪亚砷在尿中产额较高。这两种代谢物，在 GC 高温操作时易引起脱氧，因此，产额低时一般不易检出。它们在狗胆、血、肝、肾、脊髓和眼玻璃体有较高分布，脾最少（表 3-8）。胆汁中除检出药物原体外，还检出代谢物，如去甲氧安定、二苯甲酮类、去甲利多卡因、去乙基利多卡因、去甲度冷丁等。家兔中毒检验还检出去氯氯丙嗪、*N*-去甲异丙嗪和噻嗪类代谢物。用 Varian Saturn 2000 GC/MS/MS 仪检验还确定了异丙嗪的 4 种降解物。GC/MS/MS 已用于这类药物的分析。

表 3-8 混合碱性药物动物中毒 GC/MS 分析结果

药 物	脏 器	血	胆	肾	肝	眼玻璃体	骨	脊髓	脾	肺
度冷丁		+	+	+		+	+			
去甲度冷丁						+				
利多卡因		+	+	+	+	+	+	+		+
去乙基利多卡因		+	+							
安定		+	+	+	+	+	+	+	-	-
去甲氧安定		+	+			+	+	+		
二苯甲酮			+	+		+				
氯丙嗪			+	+	+	+	+	+		+
氯丙嗪亚砷			+							
氯丙嗪砷 ^①										
丙咪嗪			+							
扑尔敏		+	+	+	+	+		+	+	+

① 腐败肝、胃、胰、脾区尸泥。

2. 苯并二氮杂草类药物的 MS 分析

苯并二氮杂草类药物是发展很快的一类高效、低毒、长效药物，临床上应用的已有 30 多个品种。这类药物毒副作用小，口服治疗剂量仅为零点几到十几毫克，但仍具有潜在毒性，由于滥用、误服或蓄意的投毒事件已造成许多社会问题。检材采集包装、储存、运送、送检规则和药物提取可分别按 GA/T 193—1998、GA/T 194—1998 和 GA/T 188—1998 行业标准操作。也可用 GDX-403 固相柱，在 pH=6.0 缓冲液条件下净化（操作同吩噻嗪类）。

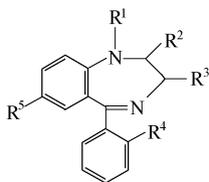
20 世纪 70 年代，GC/MS 已用于苯并二氮杂草类药物的检测^[69,70]。血、尿、唾液、毛发等样品中苯并二氮杂草类药物与具有药理活性代谢物的应用文章已有 20 余篇^[71~77]。检测技术已由单一 GC/MS 发展到 MS/MS、LC/MS 应用。1988 年李玉兰等用 TLC/GC/MS (EI、CD) 测定了尿和腐败脏器中安定、利眠宁及其主要代谢物 *N*-去甲安定、舒宁、脱氧利眠宁和二苯甲酮，检测灵敏度是 15ng。1987 年，日本学者为确定药物总量，用酸水解转化苯并二氮杂草为性能稳定、易被有机溶剂萃取的二苯甲酮；1989 年妹尾洋等用 EI、PCI、NCI 质谱检测了人尿和血中 14 种二苯甲酮的有效含量。1991 年芬兰的 Lill Sunde 等^[74]用 SPE、TLC 与 GC/MS 联合同步检测了巴比妥类、苯并二氮杂草类、安非他明类、吩噻嗪类、阿片

类、卡马西平和其他常用的约 300 种镇痛药物。他们还用水解技术-Chem Elut 萃取管处理样品,在单一实验中萃取大量毒物及其代谢物,可从血药浓度低于治疗量级的尿样本中检出巴比妥类、吩噻嗪类、三环抗抑郁药、利多卡因、丙氧吩和除三唑仑、阿普唑仑外的苯并二氮杂葸类药物。美国 Roche 生物医学实验室 King 等^[76]应用酶水解,以氘代物作内标,用 Toxi-lab VC MP3 微柱净化,MTBSTFA/1% TB-DMSCI 盘上衍生化,GC/MS (SIM) 分组测定了尿中 8 种安定类药物和代谢物,检测灵敏度达 1000ng/mL;定量范围在 50~3000ng/mL。也可用 GC/MS 分析葡萄糖苷酸酶解尿样提取物中的苯并二氮杂葸类药物。Kronstrand^[77]应用 Bond Elut Certify SPE 萃取,氘代物作内标,应用片段离子喷雾 LC/MS/MS 分析了精神病患者毛发中的苯并二氮杂葸类药物及其代谢物。Weinmann 等^[78]以 D 代物作内标,应用 LC/MS/MS 对不同毛色的精神病患者的毛发中精神安定药氯氮平、抗精神病药物三氟噻吨、氟哌啶醇、五氟利多、硫利达嗪进行检测,其检测限 < 5ng/mg。李玉兰等^[79]用乙酸酯-二氯甲烷-异丙醇 (3:1:1) 混合溶剂提取安定、舒宁药物酸水解物,再用 GC/MS、GC/MS/MS 确证分析,结果见表 3-9,安定类药物结构与代谢历程分别见图 3-8 和图 3-9。

表 3-9 安定类药物和内标物 SKF-525A 的质谱特性数据

	停留时间 /min	药物名称	CAS	分子式	M ⁺ (m/z)	基峰 (m/z)	碎片离子 (m/z)	备注
1	4.476	舒宁 (artiface)		C ₁₄ H ₉ ClN ₂	240	205	239,179,75	喹唑啉类 内标
2	5.420	SKF-525A	32-33-0	C ₂₃ H ₃₁ NO ₂	353	86	99,165,338	
3	6.692	安定	439-14-15	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OCl	284	256	221,283,110	
4	7.252	脱氧利眠宁		C ₁₆ H ₁₄ N ₃ Cl	283	282	268,247,219	
5	11.367	利眠宁	58-25-3	C ₁₆ H ₁₄ N ₃ OCl	299	282	241,218,91	
6	12.658	舒乐安定	29975-16-4	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₄	294	259	205,239,77	

注: QP5000 型 GC/MS 仪, EI 源 (70eV), 双灯丝, 质谱连续扫描 35~350u/0.5s; 载气 He, 柱前压为 97kPa; 进样 1 μ L, 分流比 40:1; HP-1 柱 (30m \times 0.25mm); 柱温程序: 160 $^{\circ}$ C (1min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}$ C (10min)。



名称	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
安定	CH ₃	=O	H	H	Cl
环丙安定	CH ₂ CHCH ₂ CH ₂	=O	H	H	Cl
硝安定	H	=O	H	H	NO ₂
氯安定	H	=O	OH	Cl	Cl
氟安定	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	=O	H	F	Cl
氯羟去甲安定	H	(OH) ₂	CO ₂ H	H	Cl
去氧安定	CH	H	H	H	Cl

图 3-8 安定类药物结构

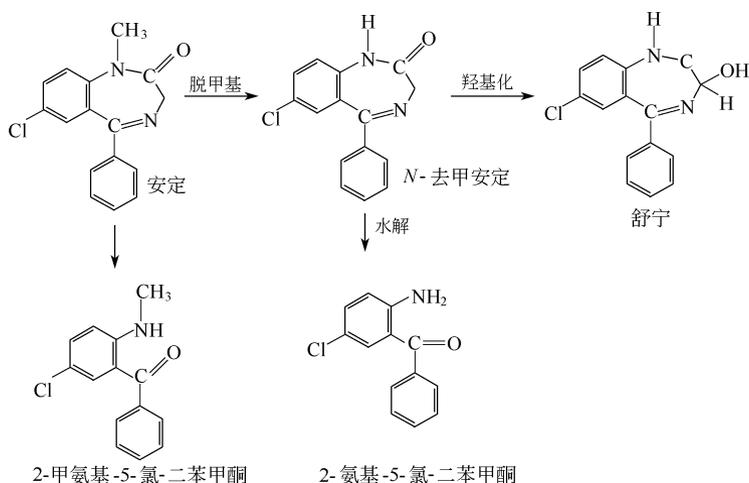


图 3-9 安定的代谢历程

利眠宁、安定是临床上常用安定类药物。安定比利眠宁稳定，但在酸性介质中易水解。它们在体内经生物转化分别生成稳定性均不如母体药物的去甲基利眠宁和去甲氧安定。后者进一步生成有药理活性的 *N*-去甲安定、舒宁。

舒宁 (*N*-去甲羟安定) 既是含羟基的苯并二氮杂卓类药物，又是安定、利眠宁的水解产物；在 GC/MS 分析中，因热解重排生成两种喹唑啉类衍生物可作为舒宁存在的依据（见表 3-10）。舒宁可与体内葡萄糖醛苷结合排出体外，也可进一步降解成二苯甲酮衍生物。因此，二苯甲酮类衍生物是安定、利眠宁和舒宁共有的代谢物。它与葡萄糖醛苷结合，排出体外。*N*-去甲安定是利眠宁和安定的代谢物。两种药物既有相同的初级代谢产物，必有相同的二苯甲酮类代谢产物。甲氨基二苯甲酮 (m/z 245) 是安定的特征代谢产物，也是区分安定和利眠宁中毒的重要依据。甲氨基氯化苯基去甲基后，即是 2-氨基-5-氯-二苯甲酮。它在电子轰击下，形成 m/z 231 的分子离子峰，损失一个“H”原子后，即生成 m/z 230 离子，其他各碎片峰见图 3-10。

2-氨基-5-氯-二苯甲酮的质谱裂分过程见图 3-11。

表 3-10 舒宁水解产物的 GC/MS 特性数据

	t_R /min	组 分	CAS	分子式	M^+ (m/z)	基峰 (m/z)	碎片离子 (m/z)
1	5.467	二苯甲酮	719-59-5	$C_{14}H_{10}ClNO$	231	230	77, 105, 154
2	5.617	舒宁降解物-1		$C_{15}H_{11}ClN_2$	254	253	219, 110, 256
3	6.217	舒宁降解物				241	103, 219
4	6.917	舒宁	604-75-1	$C_{15}H_{11}ClN_2O_2$	286	268	239, 205, 77
5	7.533	舒宁甲基化衍生物	28611-27-0	$C_{17}H_{15}ClN_2O$	298	269	297, 241, 300
6	7.783	<i>N</i> -去甲安定	1088-11-5	$C_{15}H_{11}ClN_2O$	270	269	242, 241
7	8.100	去甲安定羧酸衍生物		$C_{16}H_{11}ClN_2O_3$	314	257	286, 214, 241

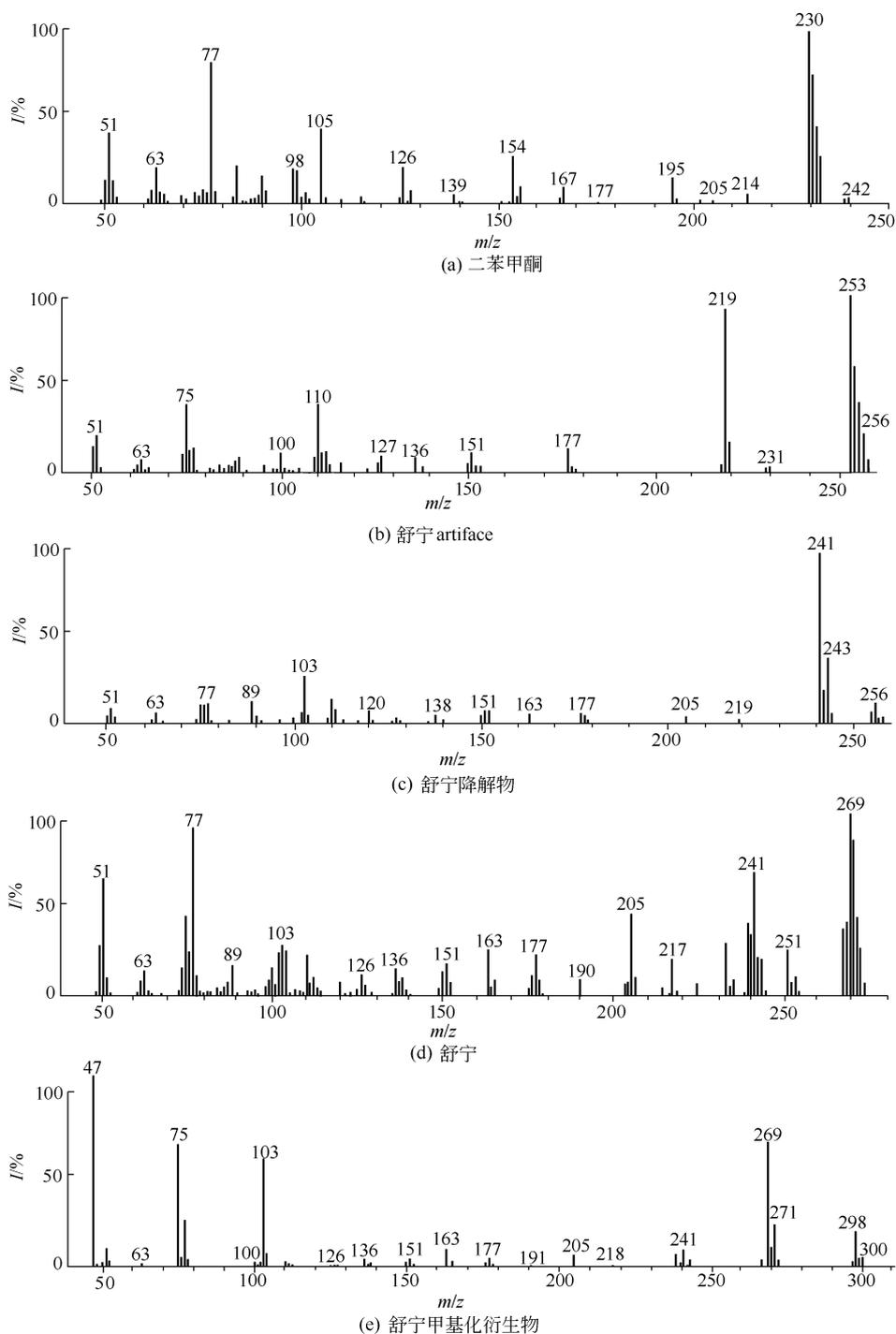


图 3-10

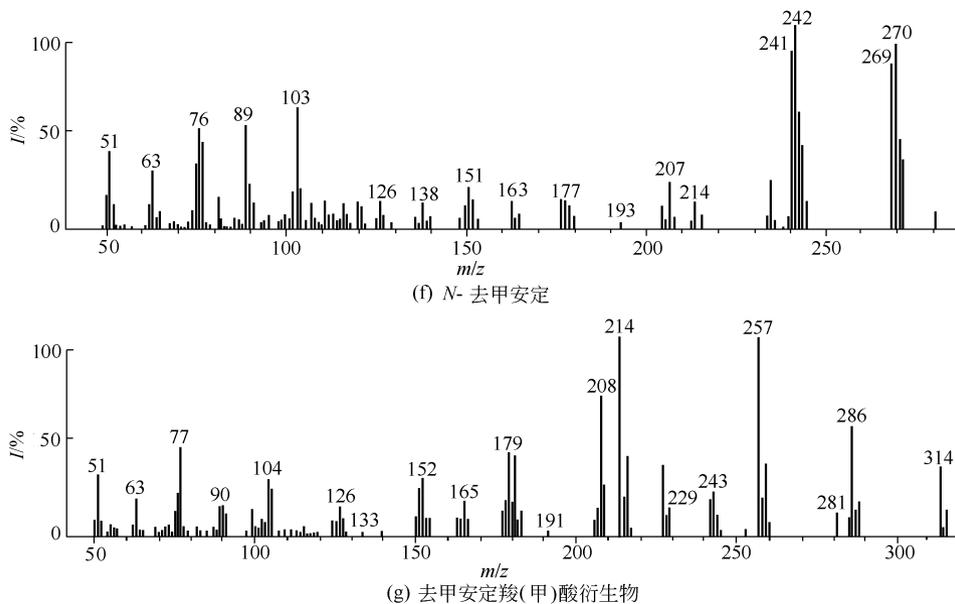


图 3-10 舒宁水解产物的质谱图

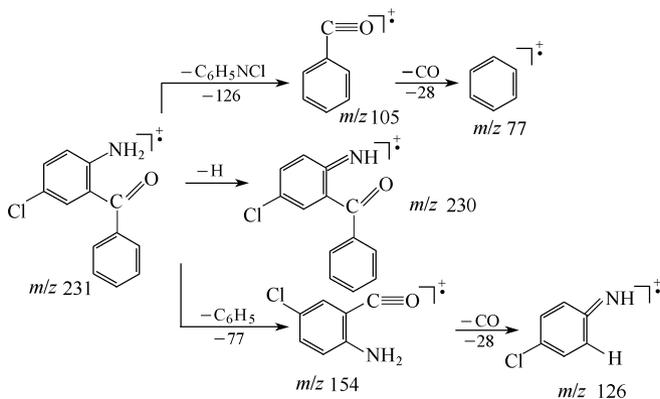


图 3-11 安定、利眠宁、舒宁代谢物二苯甲酮的质谱 (EI) 裂分过程

N-去甲安定是舒宁的水解产物。它在电子轰击下，产生分子离子峰 m/z 270，损失“CO”和“H”基后，即分别形成基峰 m/z 242 和碎片峰 m/z 269 的离子，后者丢失 1 个“Cl”原子，形成 m/z 234 离子。它的水解产物主要有 2 个，其一是羟基化衍生物，另一个是 2-氨基-5-氯-二苯甲酮。安定的另一个水解产物是羟基安定，它在电子轰击下即产生 m/z 300 的分子离子峰。

唑仑类药物主要有三唑苯二氮草 (Triazolam, 三唑仑)、舒乐安定 (Estazolam, 三唑氮草)、佳乐安定 (Alprazolam, 佳静安定)、咪达唑仑 (Midazolam), 属苯二氮杂草类，是一种新型高效、低毒安眠镇静药，临床上已广为应用。近年来此类药物常被一些犯罪分子用来麻醉抢劫。其检材采集与净化同苯并二氮杂草类。

三唑仑是一种新型高效低毒安眠药。作用时间与人的睡眠周期相近，常用于治疗焦虑和失眠症。三唑仑药效极强，0.5mg 药物相当 30mg 氟安定的药效，口服治疗剂量 0.125~0.5mg，血中药物浓度为 0.72~19.6ng/mL^[80]。当与酒精合用时，会引起神经损伤。Uemura^[81]曾报道三唑仑与乙醇合用引起死亡的案例。三唑仑在尿中主要代谢物为 1-羟甲基衍生物和 4-羟基衍生物，分别占总服药量的 69% 和 11%，原体药物仅为服药总量的 2.1%，苯酮类衍生物约占 9.5%。唑仑类药物沸点较高，代谢物均含有—OH 基，用 GC/MS (EI 源) 分析，响应低，易漏检。李玉兰等^[82]用固体进样杆（初温 50℃，以 120℃/min 速率升温到 350℃；进样量 2 μ L；质谱连续扫描范围 130~420u；Cl₂CH₃ 源、源室压力 0.35mtorr MS(CI) 分析，已从口服 0.5mg Upjohn 药片 9h 后尿液提取物中检出三唑仑主要代谢物 1-羟甲基三唑苯二氮草（以下简称 α -HT），其准分子离子峰 $[M+H]^+ m/z$ 359。EI (PCI、NCI) -MS 已用于临床和死后血样中三唑苯二氮草及其代谢物的分析。1996 年，加拿大维克托利亚综合医院毒理实验室的 Albert 用 5 种免疫法结合 GC/MS 确证分析因唑仑类药物的 α -羟基代谢物与葡萄糖苷酸缀合，其逃逸检出浓度值分别为 100ng/mL 和 25ng/mL。

MS 技术已用于唑仑类药物及其代谢物的分析。麻醉抢劫案中受害者服药量虽然高于治疗量，但清醒后，药物已经代谢为 α -HT 和 α -羟基阿普唑仑（以下简称 α -HA）。为了对各种麻醉抢劫实施有效检测，戴维列等^[83]确定了灌服 2.5mg 三唑仑的大白兔体内三唑仑含量分布顺序为胃组织>胆汁>尿>肝>肾>心血>心=肺>脑，这一顺序会随时间变化。 α -羟基三唑仑的含量分布顺序为尿>胆汁>肾>肝。朱昱等^[84]在 GCQ GC/MS 仪上建立了尿中活性代谢物 α -HT、 α -HA 检测法：他们首先对口服治疗量唑仑类药物的 20~24h 尿液在 pH=9 时用乙醚萃取；TMS 或 TBDMS 衍生化；GC/MS 检测；其 EI、NCI 检测限分别优于 6ng/mL、0.3ng/mL；定量范围分别为 20~500ng/mL、2~100ng/mL；相关系数 $r>0.9990$ 。尿中唑仑类药物及其代谢物和衍生物的基峰和主要碎片峰见表 3-11。

表 3-11 尿中唑仑类药物、代谢物及其衍生物质谱特性峰^[84,85]

药 物	EI 基峰 (m/z)	碎片峰 (m/z)	NCI 基峰 (m/z)	碎片峰 (m/z)
阿普唑仑	308	279, 204		
α -羟基阿普唑仑-TMS	381	396, 383, 382	394	396, 395
α -羟基阿普唑仑-TBDMS	381	383, 382	436	438, 437
三唑仑	313	238, 312, 314, 342		
α -羟基三唑仑-TMS	415	417, 430, 432	396	398, 397
α -羟基三唑仑-TBDMS	396	398, 397	438	440, 439
咪达唑仑	310	297, 312		
α -羟基咪达唑仑-TMS	310	413, 312, 399		

注：GC/MS 条件：GCQ GC/MS，EI 灯电流 70 μ A，NCI 反应气 甲烷，全扫描方式检测，扫描范围 300~500u，AGC 自动增益控制，倍增器电压 1500V，传输线温度 290℃。Rtx-5ms 30m \times 0.25mm 熔融石英毛细管柱，柱温 140℃ (1min)，以 20℃/min 的速度升至 280℃ (20min)，汽化温度 290℃，载气 He (线速度 40cm/s)，不分流进样 (0.75min)，分流比 50:1。BSTFA；1%TMCS 衍生化 EI-MS、NCI-MS 分析。

咪达唑仑纯品为无色结晶，其镇静、诱导睡眠和麻醉药效稍大于三唑仑。含咪达唑仑的蓝色片剂常被瘾君子当成“软毒品”食用，在港澳地区更被称为“蓝精灵”，是受管制的精神药物。

利用 PTV 程序升温（高达 $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）毛细管分流/不分流进样（PPS）和自动流量调节与温控 GC/MS 分析，唑仑类药物检测灵敏度可提高 $10\sim 100$ 倍。

徐建中等^[86]应用 Finnigan MAT TSQ-70 GC/MS/MS 仪（EI），以氦做碰撞气，在源室压力 2.2mtorr ，电子碰撞能量 17eV ，EI 源真空 $6\times 10^{-6}\text{torr}$ ，温度 200°C ，电子倍增器电压 1600V 的条件下，对三种唑仑类药物进行直接进样 MS/MS 分析。进样杆升温程序为 50°C （ 0.5min ），以 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280°C （ 1min ）。首先在第一级分析器选择三唑仑分子离子峰 m/z 342 作特征母离子，于碰撞区进行 CAD 分析，以产生碎片；在第三级作 MS/MS 分析获基峰 m/z 313 和子离子 m/z 238、137 等；同样以 m/z 313 作特征母离子，获子离子 m/z 277、247、201、149（见图 3-12 和图 3-13）。唑仑类药物 EI 谱图均含有 m/z 137 的碎片峰，用 m/z 137 离子寻母离子的路径：三唑仑，获 m/z 164、205、274、342 离子；阿普唑仑，获 m/z 164、205、240、308 离子峰；舒乐安定，获

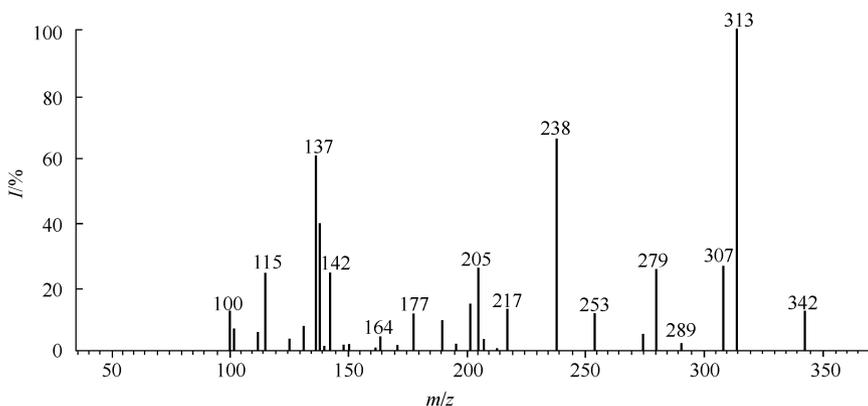


图 3-12 三唑仑类药物直接进样质谱图

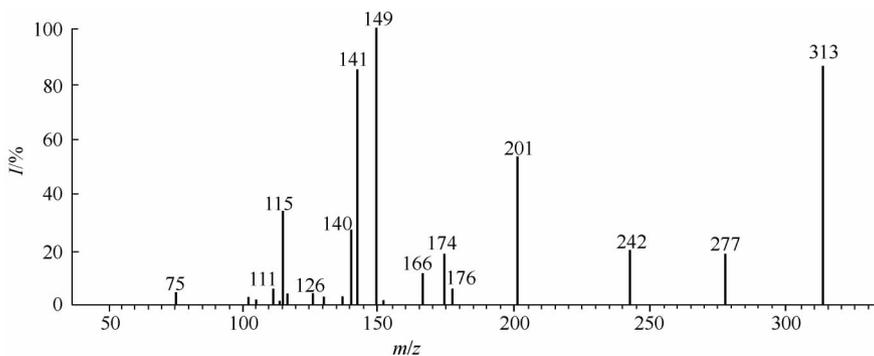


图 3-13 三唑仑药物特定离子 m/z 313 子离子的 MS/MS 分析图谱

m/z 164、191、267、294 离子峰（见图 3-14）。由此路径，用直接进样 MS/MS 分析可推断样品是哪种唑仑类药物。同样，参照表 3-11 选取特征母离子（或子离子）进行 MS/MS 分析，还可对这类药物的代谢过程进行研究。

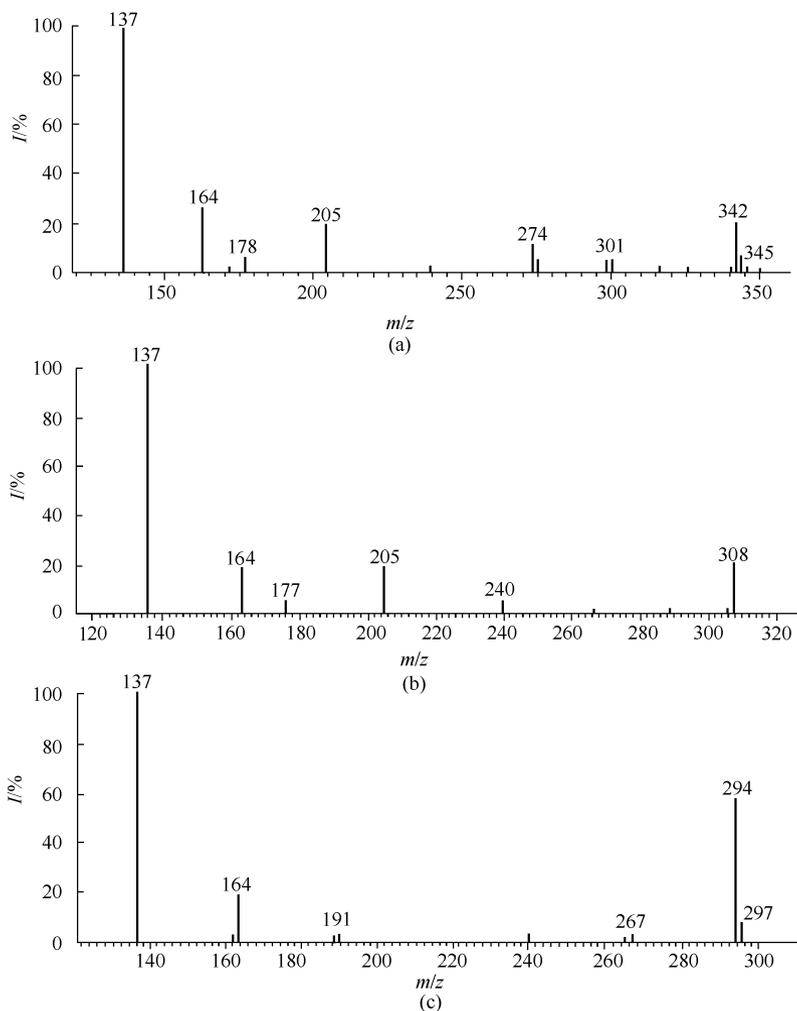


图 3-14 三唑仑 (a)、阿普唑仑 (b)、艾司唑仑 (c) 药物的碎片 m/z 137, 母离子的 MS/MS 分析图谱

四、其他精神药物的质谱分析

本节主要论述了三环抗抑郁药、安眠酮、眠尔通的 MS 分析法。

1. 三环类抗抑郁药的质谱分析

阿米替林、多虑平、丙咪嗪、氯丙咪嗪是临床上应用较多的三环类抗抑郁药物，较为常用的还有三甲丙咪嗪、去甲丙咪嗪、去甲多虑平、去甲阿米替林、麦普替林、丁替林等。本类药物有阻断脑去甲肾上腺素功能和增强神经末梢突触前

膜对去甲肾上腺素与 5-羟色胺的再摄取,使受体部位的这些物质浓度提高,发挥抗抑郁作用。其抗抑郁作用是阿米替林>丙咪嗪≈氯丙咪嗪≈麦普替林>多虑平。它们的毒性是多虑平>丙咪嗪>三甲丙咪嗪>阿米替林>氯丙咪嗪。三环类抗抑郁药物的结构与物化特性见表 3-12。

生物试样中三环抗抑郁 (ACTs) 药及其代谢物液-液净化可按 GA/T 199—1998 的行业标准以及 SPE 法执行,回收率>70%,精密度±0.1。SPE 净化法可简述如下:取体液(或剪碎生物组织,2mol/L 盐酸中 100℃ 下水解半小时,冷却离心的清液)用 pH6.0 缓冲液稀释,上清液过预活化的 GDX403 固相柱;分别用去离子水、40%甲醇洗涤,抽干;再用氯仿-异丙醇(4:1)洗脱;定容。

GC/MS 分析 5 种 ACTs 类药物及内标物均获得良好分离。腐败肝组织可用酸或酶水解,或超声振荡萃取预处理检材以消除组织,特别是腐败组织中杂质对三环药物及其代谢物分析的干扰。

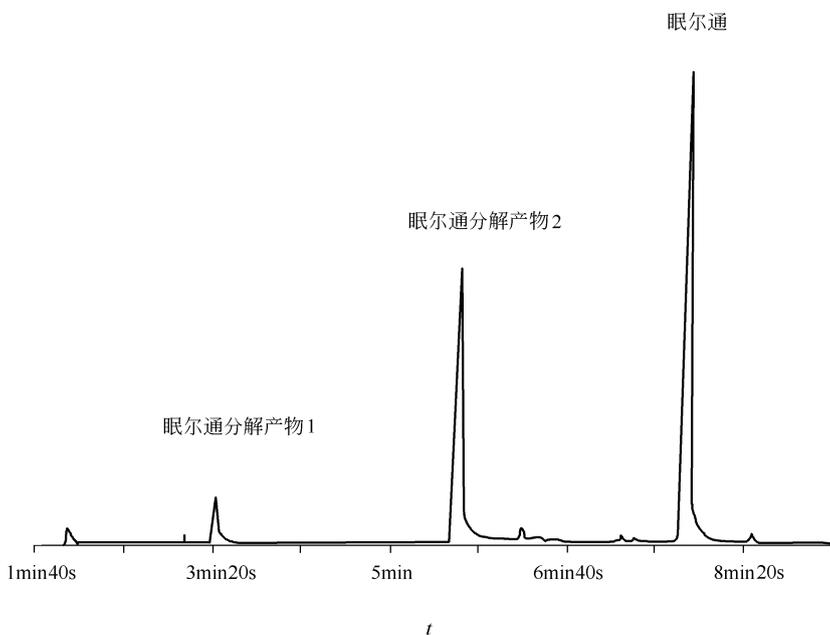
在 1mL 全血中加入 100ng、200ng、400ng、800ng、1000ng 的各种药物,用上述过程净化样品,回收率>75%。血中各药物的检出限,阿米替林 25ng/mL,三甲丙咪嗪 20ng/mL,丙咪嗪 20ng/mL,多虑平 30ng/mL,氯丙咪嗪 5ng/mL。经动物中毒检验和案件鉴定证明肝组织中原生杂质对 6 种药物的 MS 分析干扰不大。

阿米替林被吸收后在各脏器蓄积,在血清中浓度不高,尿中代谢排泄迅速,口服 24h 后,组织中仅检出少量药物。脱甲基化是阿米替林在肝中的主要代谢形式,并产生去甲阿米替林。多虑平吸收好、代谢迅速,服用 20~50mg,24h 内仅有 0.4%以原药形式排出。羟基化、N-氧化脱甲基化是多虑平在动物体内的主要代谢形式。丙咪嗪吸收后代谢快,在组织中蓄积,血中浓度较低,体内主要代谢物为去甲丙咪嗪。氯丙咪嗪吸收后在肝、肾、肺中蓄积,脱甲基化并生成 N-氧化代谢物。麦普替林迅速被吸收蓄积于各脏器,血中浓度很低,在动物体内以去甲基形式代谢。胍替林排泄较慢,6 天内还有 26%的药物以原形药物排出,体内主要代谢物为 N-氧化物。

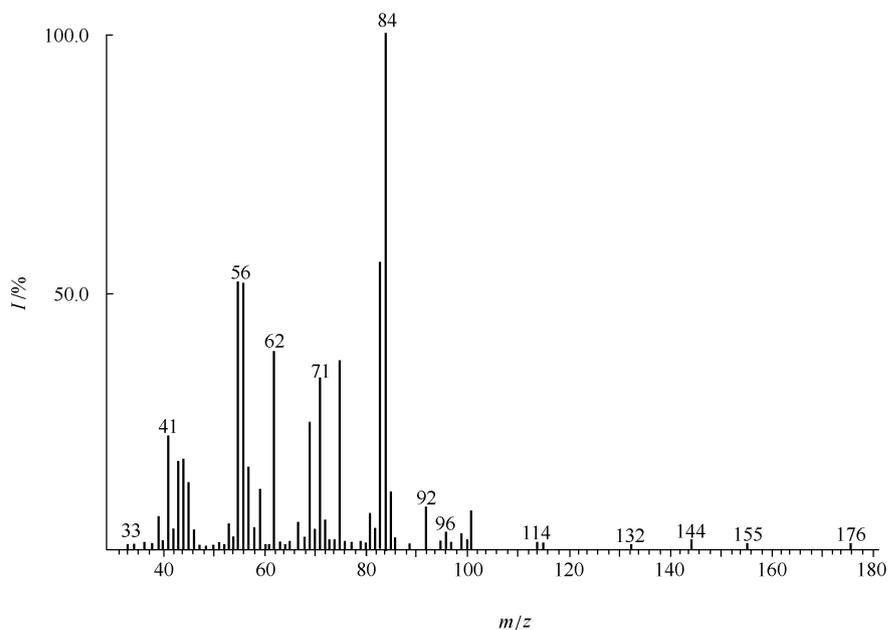
2. 安眠酮、眠尔通的质谱分析

生物试样中安眠酮、眠尔通及其代谢物的液-液净化可简述如下:取血样 1mL(或剪碎的生物组织 2g),用 1mol/L NaOH 碱化样品;用 10mL 乙醚提取 2 次,每次 10min;离心后用 2% NaOH 5mL 洗涤有机层;过滤,无水 Na₂SO₄ 脱水,35~40℃ K-D 浓缩定容。该法的回收率>70%,精密度是±0.1。SPE 净化过程同三环类抗抑郁药的净化过程。

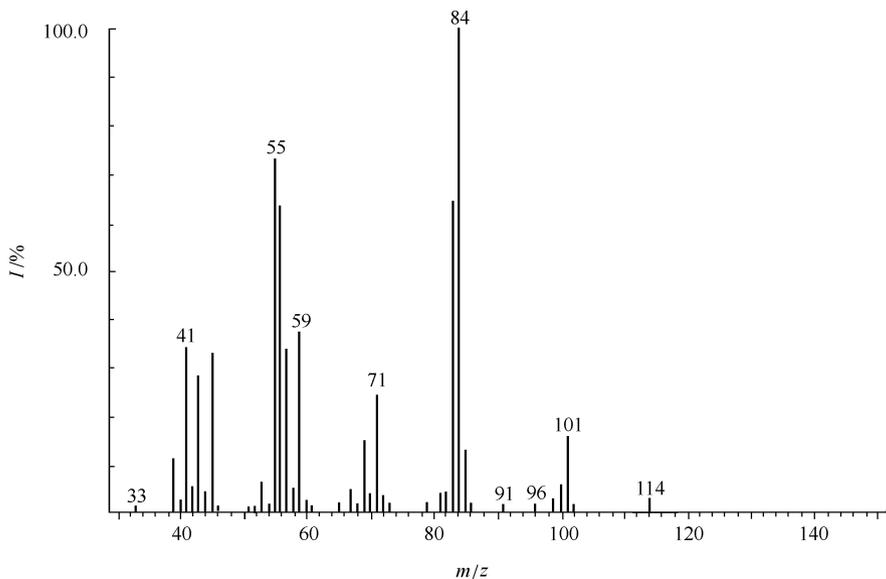
眠尔通属中枢性肌肉松弛剂,属受控的滥用药物,临床上常用于治疗轻度失眠和神经官能症。该药物比较安全,但大剂量服用也会引起神经损伤。口服本药易被胃肠吸收,服药 1~2h 血药浓度可达高峰。约有 50%~60%的眠尔通在肝脏经生物酶转换为羟基眠尔通,10%转换为羟甲基衍生物,最后与葡萄糖醛酸结合排出体外。眠尔通热致分解为特定产物,去酰胺眠尔通和去二酰胺眠尔通。图 3-15 是眠尔通药物的 GC/MS 分析谱图。



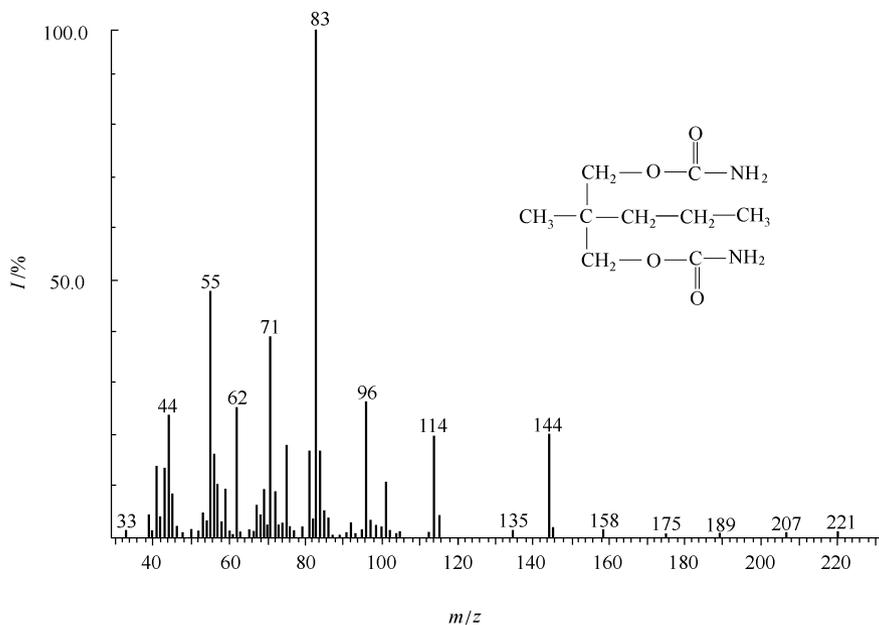
(a) 死者胃内容提取液的总离子色谱图



(b) 检材中发现的眼尔通分解产物2的质谱图



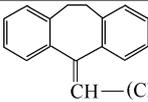
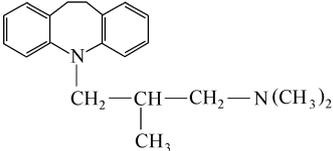
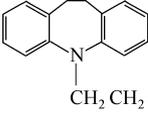
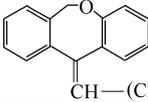
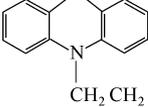
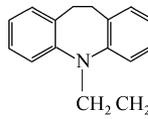
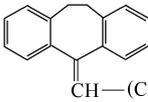
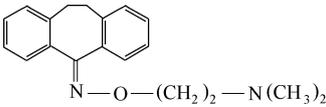
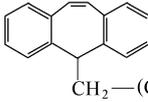
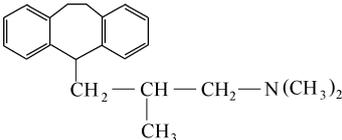
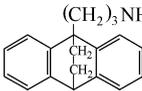
(c) 检材中发现的眠尔通分解产物 1 的质谱图



(d) 检材中发现的眠尔通的质谱图

图 3-15 眠尔通药物的 GC/MS 分析谱图

表 3-12 三环抗抑郁药物的结构及物化性质

药物与分子式	结构式	物理性质	毒性
阿米替林 Amitriptyline $C_{20}H_{23}N=277.4$		盐酸盐为白色粉末, 易溶于水、甲醇、乙醇、氯仿。熔点: 197°C	小鼠口服 LD ₅₀ 为 280mg/kg
三甲丙咪嗪 Trimipramine $C_{20}H_{26}N_2=294.4$		盐为白色结晶溶于氯仿, 略溶水和乙醇, 乙醚不溶。熔点: 142°C	小鼠口服 LD ₅₀ 为 250mg/kg
丙咪嗪 Imipramine $C_{19}H_{24}N_2=280.4$		盐酸盐为白色结晶粉末, 溶于水, 乙醇, 氯仿。熔点: 170~174°C	日极限量 200~300mg
多虑平 Doxepin $C_{19}H_{21}NO=279.4$		盐酸盐为结晶粉末, 顺反异构体混合物溶于稀醋酸和氯仿	小鼠口服 LD ₅₀ 为 148~178mg/kg
氯丙咪嗪 Clomipramine $C_{19}H_{23}ClN=314.9$		盐酸盐为白色结晶粉末溶于水、氯仿, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚、苯。熔点: 189~194°C	小鼠口服 LD ₅₀ 为 630mg/kg
去甲丙咪嗪 Desipramine $C_{18}H_{22}N_2=266.4$		白色结晶盐酸盐粉末, 溶于水、氯仿、乙醇, 极微溶于乙醚。熔点: 214~218°C	2 岁儿童服 50mg 死亡, 成人有服 1.15~2.5g 后存活报道
去甲阿米替林 Nortriptyline $C_{19}H_{21}N=263.4$		白色盐酸盐结晶, 溶于水、乙醇、氯仿。熔点: 218°C	
胍替林 Noxipityline $C_{19}H_{22}N_2O=294.4$		白色盐酸盐结晶粉末, 溶于水。熔点: 189~191°C	小鼠口服 LD ₅₀ 为 587mg/kg
普罗替林 Protriptyline $C_{19}H_{21}N=263.4$		白色盐酸盐结晶, 溶于水	小鼠口服 LD ₅₀ 为 269mg/kg
丁替林 Butriptyline $C_{21}H_{27}N=293.4$		盐酸盐为白色结晶粉末, 溶于水	
麦普替林 Maprotiline $C_{20}H_{21}N=275.4$		盐酸盐为白色结晶粉末, 溶于水及有机溶剂	

安眠酮又名鲁米那，属受控的滥用药物；其毒性较低，临床上常用于治疗各种失眠症。大剂量服用将引起中枢神经损伤，也有安眠酮中毒的报道。口服本药 300mg，2h 血药浓度可达高峰。8h 内约有 80%~90% 被脂肪吸收，并缓慢释放。20 世纪 70 年代，GC/MS 已用于安眠酮及其代谢物的检验^[87]。安眠酮代谢主要在肝脏经生物酶转换，以 10 种可能的形式进行单羟基化。20 世纪 80 年代，李玉兰等^[88]通过动物中毒监测，确定 2'-羟甲基安眠酮是其主要代谢物。何萍文结合案件鉴定，确定了因安眠酮中毒者尿中的其他代谢物，见表 3-12。因此，即使未检出安眠酮原体，仍可由这些代谢物断定安眠酮中毒。安眠酮及其代谢物的质谱特性数据见表 3-13。

表 3-13 安眠酮及其代谢物的质谱特性数据

名称	分子式	基峰(m/z)	M^+ (m/z)
2-羧基脱 CO ₂ 安眠酮	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	219	236
安眠酮	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	235	250
2-乙酰基安眠酮	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	235	264
2-羟甲基安眠酮	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	235	266
2'-羟甲基安眠酮	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	160	266
4'-羟苯基安眠酮	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	251	266
3'-羟苯基安眠酮	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	251	266
4'-羟苯基-5'-甲氧基安眠酮	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	296	296

3. 有机锡化合物的质谱分析

锡是银白色、柔软、有光泽的金属，相对原子质量 118.70，相对密度 5.75，熔点 231.89℃，沸点 260℃。锡不溶于水，溶于稀盐酸、稀硫酸和硝酸，也溶于热的氢氧化钾和氢氧化钠。锡系两性金属，可与强酸和强碱反应，但在接近中性的水中不反应。金属锡常被一层二氧化锡覆盖。

大多数无机化合物属低毒或微毒类。少数锡盐有较明显毒性，如氯化亚锡可引起瘫痪甚至死亡，四氯化锡有强烈刺激性，四氢化锡则为强烈的致痉挛性毒物。无机锡化物可用等离子发射光谱进行检测。

有机锡化合物种类繁多，主要有 4 大类：一烷基、二烷基、三烷基、四烷基锡化物。农业上三烷基锡化合物如三丁基氯化锡、三苯基乙酸锡等常用作杀菌剂；工业上，三乙基氯化锡常用作电缆、油漆、造纸、木材等的防霉剂，二丁基二月桂酸锡则常用作塑料稳定剂。

多数有机锡化合物为挥发性固体或油状液体，具有腐败的青草气味和强烈刺激性，常温下即能挥发，易溶于有机溶剂，不溶或难溶于水。

有机锡化合物为中枢神经毒物。依其化学结构，有高、中毒性之分，按烷基取代顺序，毒性是 $R_3Sn_X > R_2Sn_{X_2} > RSn_{X_3}$ ， R_4Sn 与 R_3Sn_X 相似；三乙基锡化合物毒性最大，大鼠经口和静脉注射 LD₅₀ 分别为 4mg/kg 和 4.2mg/kg。另外，带支链者的毒性较直链异构体大，碳原子数增加则毒性减低；烷基基团被卤族等阴离子取代后，毒性增大，氯衍生物毒性最大。

有机锡的毒性与中毒途径有关。二烷基锡能与 α -酮戊酸氧化酶中巯基结合并

抑制其活性，引起肝、胆损害或刺激，亦可引起脑实质的损害。其潜伏期较长，一般为 2~30d。

三烷基锡化合物及四烷基锡主要引起的脑和脊髓白质的间质性水肿导致神经系统损害。四乙基锡在体内经肝转化成三乙基锡而产生毒害，主要毒性作用为抑制脑细胞线粒体的氧化磷酸化，影响 5-羟基色胺的合成和正常代谢抑制蛋白质的水解酶，因而影响蛋白质的吸收。

三烷基锡化合物急性中毒较多见。经口吸入体内的锡，胃肠道吸收甚少，90%以上的摄入量均从粪便中排出，仅少量的锡、锡盐及可溶性酒石酸锡钠可进入肝和肾组织，并引起病理变化，最后经尿排出，部分经胆汁排出。质谱分析已用于生物试样中有机锡中毒检测。叶能权等对 PVC 生产厂家混合物料 0.5g（和添加剂）用 2mL 乙酸乙酯浸泡，间歇振荡 2h；离心；取上清液 0.4 μ L 做 GC/MS 分析；结果检出三甲基氯化锡。三甲基氯化锡分子离子峰 $M^+ m/z$ 200，丢失一个甲基和两个甲基分别形成 m/z 185 和 m/z 170 离子。用这 3 个特征离子可准确定量分析三甲基氯化锡^[89]。公安部物证鉴定中心首先将死者尸体脏器用有机溶剂提取，用格氏试剂衍生化后用 GC/MS 分析，结果从死者心血和肝脏中检出三甲基氯化锡和二甲基氯化锡衍生物（图 3-16），为 1998 年江西省龙南县村民食用工业猪油发生的集体中毒事件审定提供了法庭依据。

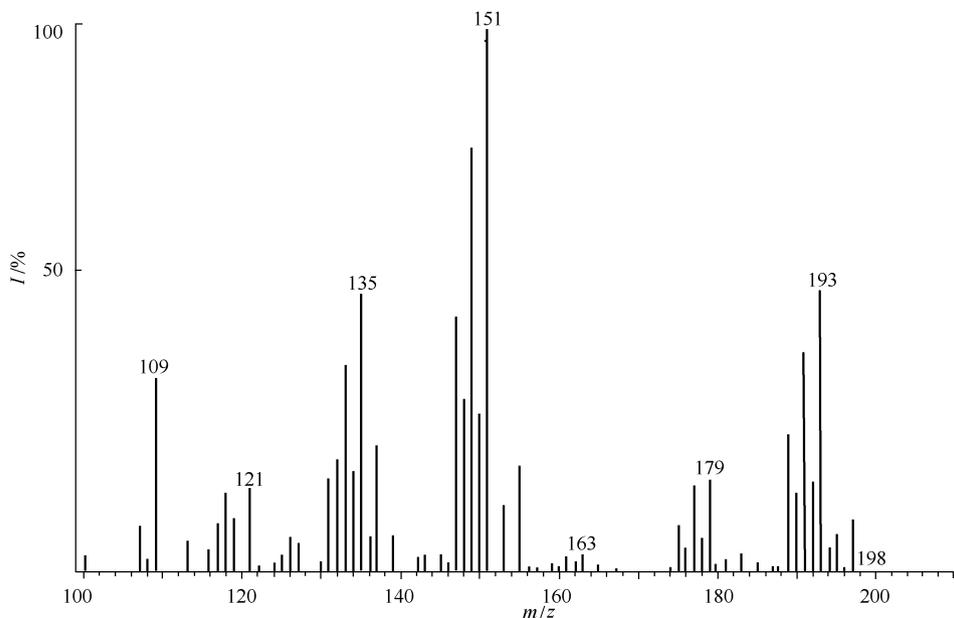


图 3-16 从心血中检出的三甲基氯化锡衍生物的 MS 谱图

五、天然有毒动植物的质谱分析

分布在我国自然界中的天然有毒动植物种类繁多、形态各异。毒性较大的有萜类衍生物，如乌头碱；吡啶类衍生物，如烟碱；有机胺类衍生物，如秋水仙

碱；莨菪类衍生物，如阿托品；吲哚类衍生物，如土的宁、马钱子碱、钩吻碱；异喹啉类衍生物如吗啡类衍生物；喹啉类衍生物，如奎宁。它们均具有一定的药理作用和强烈的生理效应，是中草药的重要成分，常作药用或民间偏方使用。刑事中毒案件多见于用药不当所致。我国幅员辽阔，要建立涵盖数千种有毒物质的完整、系统分析方法，绝非易事。为了给这类工作提供可以借鉴的资料，本节以案例形式汇集了我国较常见、分析难度较大的生物碱、河豚鱼毒素、巴豆酸、斑蝥素的 MS 检验法。

1. 生物碱的质谱分析

医疗上，土的宁、马钱子用作中枢兴奋剂，治疗弱视、瘫痪、再生障碍等疾病；奎宁主要用于治疗疟疾。土的宁、马钱子和氯喹等生物碱的斯奥氏法、液液提取净化法可按 GA/T 200—1998 和 GA/T 198—1998 行业标准推荐的 SKF-525A 内标质量控制以及 SPE 法执行。

土的宁、钩吻碱、乌头碱、藜芦碱、毒芹碱等的 SPE 提取法是将固体检材在 2mol/L HCl 微波水解 20min；过滤；用固体碳酸钠调 pH 为中性；oasisTM 柱净化；水洗；抽去残余水分；甲醇洗脱；浓缩供检。生物组织也可用碱性蛋白酶或杂酶在 pH=10.5 缓冲液中 40℃ 水解 1h；冷却；离心过滤；分别用 20%、1% 氢氧化钠调 pH 值为 10~11；过活化的 GDX403 柱；氯仿-异丙醇（8：2）混合溶剂脱吸；浓缩供检。

应用推荐的各种生物碱类制样方法，在 1mL 血和 1g 肝中分别添加 2.0 μ g 和 5.0 μ g 的氯喹、土的宁、马钱子碱混合药物，回收率分别为 75.3%、86.4%、86.5% 和 95.6%、92.4%、70.4%。

用质谱技术可同时分析血、肝组织中混合生物碱类药物。如，某男因与家人生气，服药死亡。3 个月后开棺提取死者胃、肾组织各 1.0g，应用推荐的 SKF-525A 内标质量控制 SPE 净化（同时用空白胃添加氯喹和 SKF-525A 各 100 μ g 作阳性对照），经 GC/MS 分析，均检出氯喹（ $M^+ m/z$ 319；基峰 m/z 86；碎片离子 m/z 58、99、113、179、245、290）。又如，首都机场一辑毒犬在执行任务时死亡。取其口腔流出液、心血、胃内容物各 2mL，经过 SPE 净化后用 GC/MS 分析，结果检出氯喹。

烟碱（Nicotine）是从烟草植物中提取出来的生物碱。我国和日本毒物分析工作者早已应用 GC/MS 对体液和组织中烟碱（ $M^+ m/z$ 162；基峰 m/z 84；碎片离子 m/z 133）及其代谢物可铁宁（ $M^+ m/z$ 176；基峰 m/z 98；碎片离子 m/z 118）进行定性定量检验^[90]。彭荣怀等^[91]用 0.5mol/L NaOH 常温浸泡烟草试样半小时；过滤；定容；取样 1mL、HS/GC/MS 分析。测量烟草中的烟碱含量，标准差低于 ± 0.1 ，变异系数为 ± 0.41 。

乌头生物碱毒性较大，在体内吸收、排泄快，用药 6h 后约有 80% 由尿排出。该药经胃肠或破损的皮肤吸收，进入血液会引起中枢神经调节功能紊乱，进而引起房室传导阻滞致死。乌头碱 MWT645 属相对分子质量大、难挥发毒物。

生物试样虽经预处理，仍有大量生物基质干扰有效组分检测，很难用 GC/MS 分析。我国毒物分析工作者用 TLC/MS 固体进样杆 (SP) 分析，已从某皮肤癌患者的 2g 皮肤中检出乌头生物碱 (见图 3-17)。分析过程是：检样按斯奥氏法在碱性条件下用氯仿-乙醚提取；在硅胶 GF 板点样 $5\mu\text{L}$ ；用展开剂环己烷-乙酸乙酯 (1:1) 或环己烷-二乙胺 (9:1) 或苯-二氧六环-二乙胺 (7:2:1) 展开；甲醇或乙醚溶提斑点；SP/MS 分析。当 SP 方式得不到分子离子峰时，可用直接爆热进样杆 (DEP) 方式进样。后者不用样品杯，操作更方便。

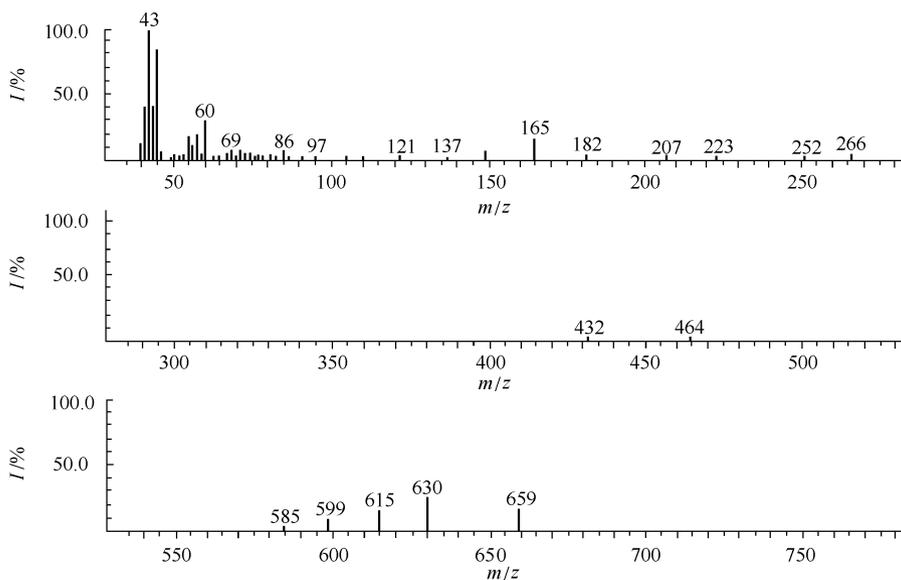


图 3-17 从皮肤中检出乌头的 MS 谱图

Fennigan Mat 1020GC/MS 仪, TLC 斑点用乙醚淋洗, $2\mu\text{L}$ 样品杯,

SP 升温程序, $100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{120^{\circ}\text{C}/\text{min}} 280^{\circ}\text{C}$

TLC/SP 法已用于肝、胃组织中土的宁、马钱子碱的检验。如某林场工人因患关节炎,服用当地医生配方中药后,不幸身亡。又如,一个六岁半的女孩因患小儿麻痹症,服用个体中医的配方中药后出现抽搐,经医院抢救无效,不幸身亡。取死者肝、胃各 5g;碱性乙醚提取;浓缩;点样 $5\mu\text{L}$ TLC 再浓集;乙醚溶提药物斑点;SP/MS 分析,均检出生物碱土的宁 (图 3-18)。

生物碱类极性高、挥发度低、热稳定性差。在泡制或煎煮过程中双酯型生物碱产生水解,成分较复杂,用 LC/MS 仪检验,能有效地区分不同成分。王俊伟^[92]用直接进样 LC/MS 分析,已从可疑啤酒物证中检出去氧乌头碱 (准分子离子峰 $[\text{M}+1]^+ m/z$ 630),次乌头碱 (准分子离子峰 $[\text{M}+1]^+ m/z$ 616) 和乌头碱水解产物苯甲酰乌头碱 (准分子离子峰 $[\text{M}+1]^+ m/z$ 604)。LC/MS 也可用于生物检材中 (血、尿、唾液、汗、头发、组织等) 非挥发性伞菌、藻类毒

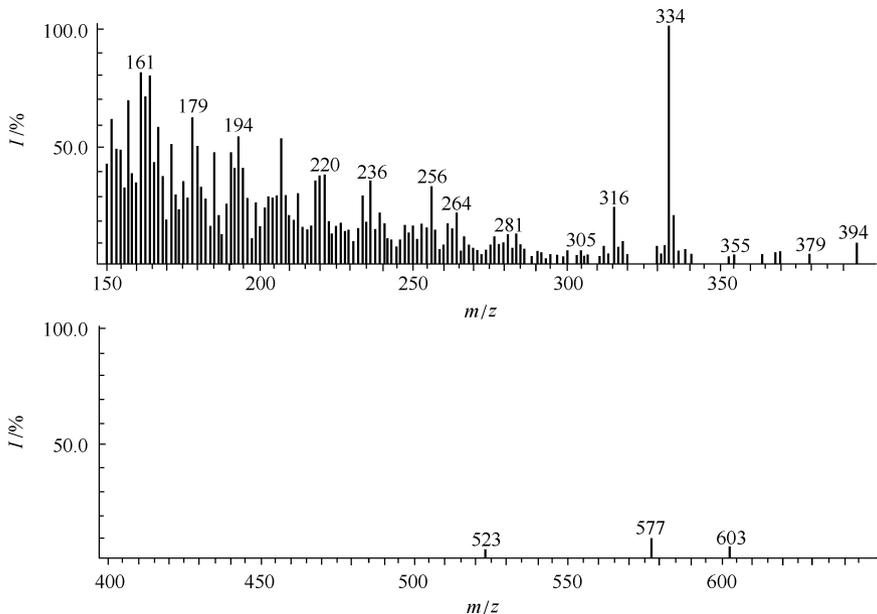


图 3-18 从肝、胃组织中检出土的年的 MS 谱图 (分析条件同图 3-17)

素、毒蛇神经毒素、河豚毒素等有有毒动植物分析。

2. 河豚鱼毒素的质谱分析

河豚鱼毒素 (Tetrodotoxin, $C_{11}H_{17}N_3O_6$, 简称 TTX) 是一种具有控制神经细胞膜离子透过性功能的剧毒神经毒素, LD_{50} 为 $2\sim 10\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其毒性仅次于由细菌产生的蛋白质毒素, 比氰化钾高 1000 倍, 对人的致死量为 0.5mg 。TTX 主要存在于河豚鱼卵巢或肝脏中; 也存在于螺类、蛙类和细菌 (溶菌属、单胞菌属等) 中。河豚鱼毒素的理化性质非常稳定, 在各种酸中, 仅溶于稀乙酸; 即使使用强碱加热, 也不被酶解和盐解。日晒、盐腌及一般烹调均不被破坏, 故食用盐腌河豚、河豚鱼干均可中毒。在自然界中, 河豚鱼毒素为细菌代谢产物。毒性多于食后 0.5h 至 2h 发作。因尚无有效的解救办法, 故死亡率高。自 1980 年到 1993 年 Tsunenari^[93]、宫石智^[94] 和增井美保^[95] 先后报道了日本河豚鱼中毒死亡的案例。临床上, TTX 可用作止痛、局部麻醉药。因此, 有关 TTX 的研究越来越被生物学家重视。

TTX SPE 提取过程是, 取检材 2g ; 加 0.5% HAc 液 20mL 加热浸提 40min ; 离心; 滤液挥至 5mL ; 加 2mL $1.5\text{mol}/\text{L}$ KOH 碱化 45min ; 冷却; $\text{pH}=4$ 过柱; 挥干; 加 5mL BSA 70°C 衍生化; 挥去残余 BSA; 定容; 供检。

河豚鱼毒素检测, 主要有碱解荧光、HPLC 和 IR 法。1992 年, 青木公子报道了血清及尿中河豚毒素的测定^[96]。伴随分析仪的发展, 各种质谱联机技术, 诸如 TLC/FAB 法、GC/MS (SIS) 法、ESI-MS 和 ESI-MS/MS 法, 几乎已取代了早期的依赖动物实验法, 并在河豚鱼毒素分析, 渔业资源开发和毒物学研究等方面发挥了重要作用。

用。1992年,守屋文夫^[97]报道了用质量碎片图解法测定中毒体液中的河豚毒素 2-氨基-6-羟甲基-8-羟喹啉的 GC/MS 法。Alcaraz 等^[98]根据 Molina^[99]制定的生物试样中河豚鱼毒素液-液提取过程进一步发展了液-液提取,他们用 BSTFA 衍生化 DIP-MS 特性筛分被测物,再用 GC/MS、ESI-MS/MS 确证分析。我国的汪国权等^[100]也用 ESI-MS/MS 技术检测 TTX,检测限可达 $0.136\mu\text{g/mL}$ 。

在 ESI-MS 法中,除检出河豚鱼毒素准分子离子峰 $[M+1]^+$ m/z 320,还检出脱水碎片离子峰 m/z 302 和碎片离子峰 m/z 214.9 与 m/z 165。TTX 分子稳定,其 CID 谱结构与 CID 能有关。在低能对河豚鱼毒素准分子离子峰 $[M+1]^+$ 进行 MS/MS 测定,仅获河豚鱼毒素的准分子离子峰 $[M+1]^+$ 及其脱水的碎片离子,即 m/z 320.30 和 m/z 302.30 离子;但 CID 碰撞能量增至 50eV 时,河豚鱼毒素的分子发生裂分,分别产生 m/z 162.05、134.11、145.99 等碎片离子峰。

公安部二所孙静等建立的 SPE 提取净化生物试样中 TTX 结合 GC/MS (SIS) 分析法,其样品杂质含量少,TTX 回收率是液-液提取法的 2 倍,在中毒致死的生物样品检测中已获得成功应用。如 1999 年两位游客在鼓浪屿吃了散装烤鱼片约 100g,甲吃了几口,感觉嘴麻、心慌、腿软、周身无力,没再吃。乙多吃了一些,没走多远,感到口唇、舌尖发麻,继而出现恶心、呕吐、腹痛、摔倒在地。医院初诊为河豚鱼毒素中毒,乙经抢救无效于次日死亡。该案经 SPE-衍生化-GC/MS 分析,从每克鱼片中检出 $1.4\mu\text{g}$ TTX,从死者的血液、胃内容物中也检出 TTX (图 3-19)。

3. 斑蝥素和巴豆酸的质谱分析

斑蝥属节肢动物昆虫。我国古代已作药用,治疗疥癣、风湿痛。民间有用于堕胎、防治狂犬病等。斑蝥的活性成分是斑蝥素和羟基斑蝥素,主要存在于斑蝥虫的卵巢中,对皮肤、黏膜有强烈刺激性,创伤处尤甚。口服毒性更大,可引起胃、肠黏膜坏死、肾小球变性,肾小管出血等。口服斑蝥素 10mg 可严重中毒,口服斑蝥虫 0.6g 以上可中毒,大于 1.5g 可致死。

巴豆植物全株都有毒,巴豆种子中活性成分是巴豆酸。它对胃、肠黏膜有强烈刺激性,对肾也有刺激;能溶解红细胞,使细胞坏死。巴豆油毒性最大。口服巴豆油 1/4 滴即出现剧烈腹痛,服 0.5~1 滴即有严重烧灼感,服用 20 滴即可致死。

生物样品中巴豆酸和斑蝥素提取净化可按 GA/T 121—1995 制定的程序操作。GC/MS 已用于巴豆酸、斑蝥素的分析^[101,102]。如山西省某牛皮癣患者,经医师涂药后,出现大水泡,次日死亡。该案经 GC/MS 鉴定,从死者 1.6g 皮肤和 0.5g 外敷药粉中,均检出巴豆的有效成分巴豆酸和斑蝥有效成分斑蝥酸酐 (图 3-20)。

六、质谱在麻醉毒品鉴定中的应用

毒品指由国际公约控制、防止滥用的一些天然或人工合成的当被人摄入后,能引起精神兴奋、欣快感或具有一定抑制、幻觉作用并能产生依赖性的麻醉品和精神药物。本节主要介绍 MS 在麻醉毒品鸦片、吗啡、海洛因、大麻、可卡因、甲基苯丙胺 (冰毒)、麦角酰二乙胺 (LSD)、苯环己哌啶 (PCP)、芬太尼鉴定中的应用。

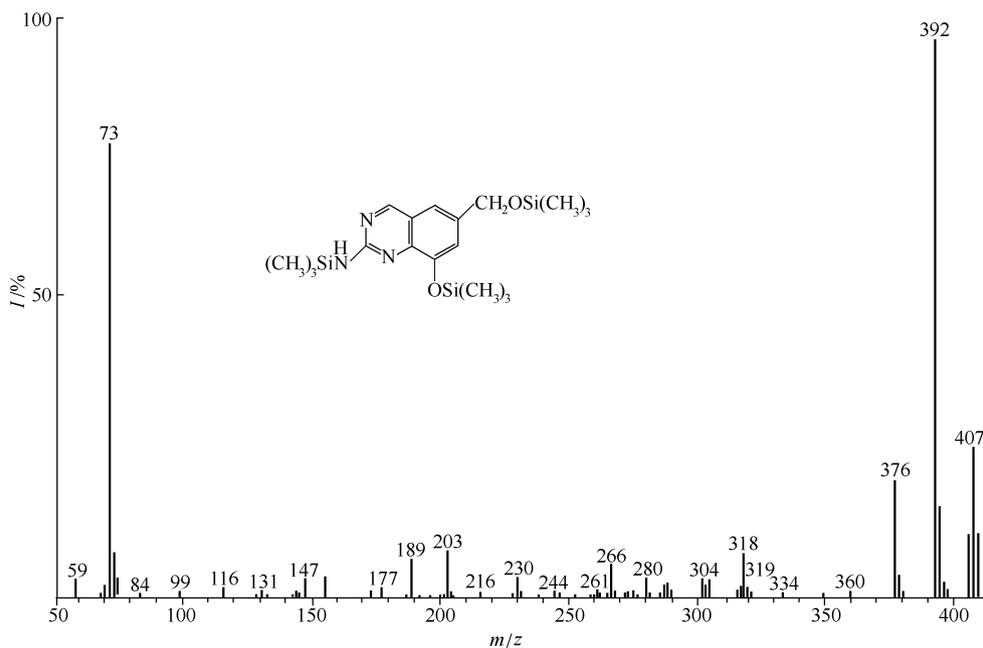
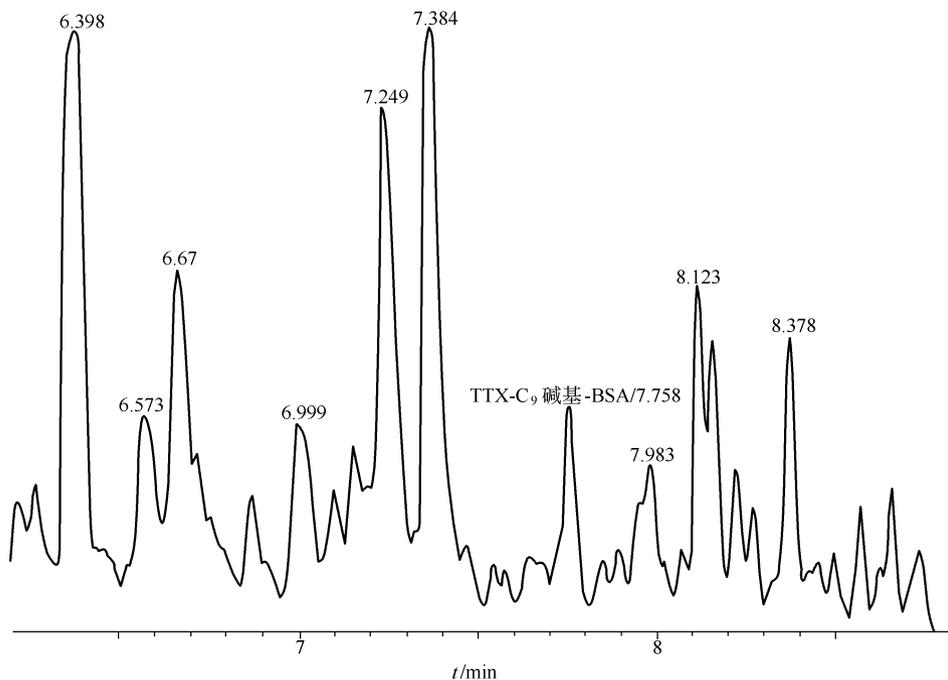
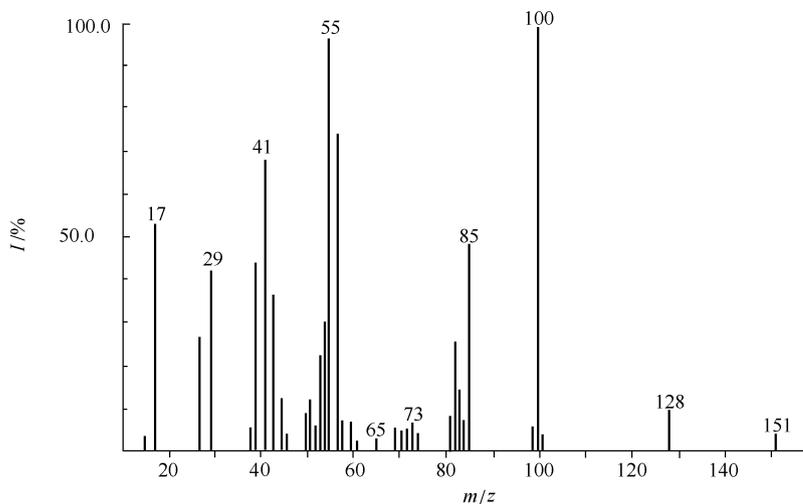
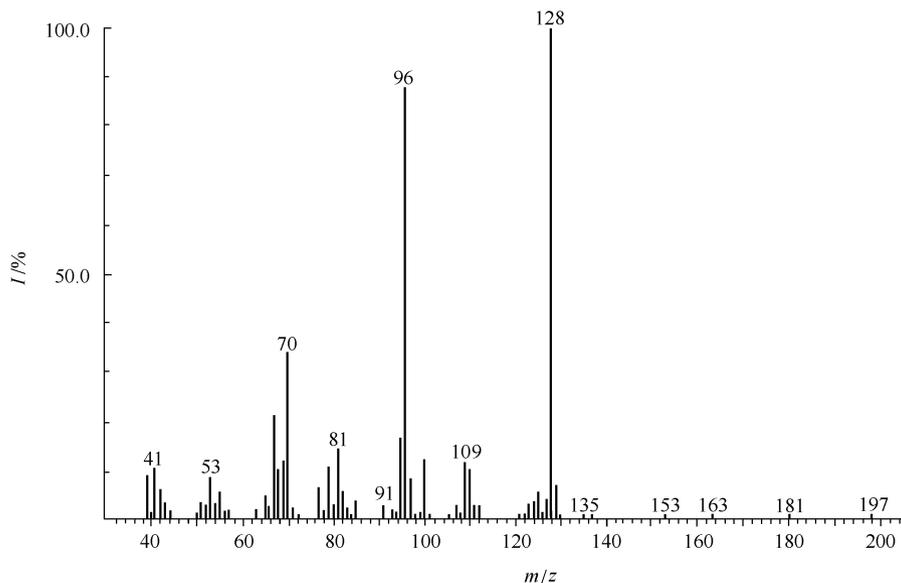


图 3-19 从死者吃剩烤鱼片中检出 TTX 的 GC/MS 分析图谱



(a) 巴豆酸的质谱图



(b) 斑蝥素的质谱图

图 3-20 从死者皮肤和外敷药粉中检出巴豆酸和斑蝥素的 MS 图谱

Finnigan MAT 1020GC/MS 仪, EI (70eV), 灯丝发射电流 0.25mA, 质谱连续扫描 15~350u;

SE-54 柱 (30m×0.25mm×0.25μm), 柱温: 50℃(3min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃; 进样 1μL, 分流比 50:1

由联合国麻醉药品司推荐的包括化学反应、TLC、UV、HPLC、IR、GC 在内的“麻醉药品及精神药品检验方法”是进行各实验室间数据交换的规范化、系统化分析法。20 世纪 70 年代以来, MS 分析法已用于上述各种毒品的检测, 在扼制毒祸蔓延、打击毒品犯罪和体内毒品代谢检测等方面已发挥了重大作用。

20 世纪 80 年代出现的 ITD 质谱仪所具有的高全扫描灵敏度和便利的 EI、

CI、MS/MS 切换功能以及提供的可靠分析结果,使它成为痕量毒物分析领域备受欢迎的仪器。表 3-14 是有关研究者报道的尿中 THC、鸦片、苯甲酰厄冈宁 (BE)、苯环己哌啶 (PCP)、苯丙胺类用 SPE 提取, ITD (EI) 全扫描的分析结果。20 年来, GC/MS (EI、PCI、NCI)、MS/MS、LC/MS, 具有技术领先、功能齐集、可靠性强、易于使用等优点, 在毒品来源、中毒或死亡案鉴定中也发挥了越来越大的作用。1992~2003 年初, 有关应用技术的报道有 21 篇。其中 Cone^[103] 等根据 SAMHSA (Substance Abuse and Mental Health Services Administration) 草案要点, 对 THC、可待因、阿片、PCP、甲基苯丙胺等滥用药物秘密加工点, 共 77218 例唾液和尿样本, 通过免疫竞争 GC/MS/MS 分析, 筛选验证、确定阳性检出率和截断浓度值。经 GC/MS/MS 10 个月的分析验证得出的 3908 个阳性报告证明, 唾液的阳性检出率明显优于尿样本; 用检测 6-单乙酰吗啡确认吗啡, 唾液更优于尿样检测。Niedbala 等^[104,105] 分别用免疫测定、酶联免疫 (EIA) 结合 GC/MS/MS 分析对唾液和尿样本中鸦片、海洛因、可待因、6-单乙酰吗啡检测限值分别是 10ng/mL 和 2000ng/mL; 单次给药口服吸食大麻后, 唾液和尿样本检测限值分别是 0.5ng/mL 和 1.0ng/mL。

表 3-14 各类毒品 GC/MS (ITD) 分析

毒品	检测限 (LOD) /(ng/mL)	定量限 (LOQ) /(ng/mL)	毒品	检测限 (LOD) /(ng/mL)	定量限 (LOQ) /(ng/mL)
THC	2.5	5.0	鸦片	50	100
BE	35	75	苯丙胺	50	100
PCP	0.25	0.50			

注: $S/N \geq 2.5$, 变异系数为 5%~10%, 回收率 90%~114%。

1. 吗啡类麻醉毒品的质谱分析

海洛因、吗啡、可待因是目前应用最多的镇痛药, 属硬性毒品。20 世纪, 我国毒物分析工作者建立的麻醉毒品检材收集与净化的行业标准 (鸦片中吗啡、可待因、蒂巴因、罂粟碱、那可汀 GA/T 104—1995; 海洛因, GA/T 196—1998; 可卡因, GA/T 197—1998; 大麻, GA/T 206—1999) 以及 SPE 法可用于麻醉品及其代谢物、杂质与掺假物、假毒品与戒毒药样品的净化。SPE 法程序简述如下: 各种液体样品 (或绞碎生物组织在 2mol/L 盐酸中 80℃ 水解半小时的上清液) 在 pH=6.0 缓冲液条件过预活化固相柱; 依次用去离子水、40% 甲醇-水和 0.01mol/L 乙酸洗涤; 再用 2% 充氨氯仿-异丙醇 (4:1) 洗脱; 弃除水相; 40℃ 空气吹至定容; MS 分析。

海洛因即二乙酰吗啡, 是吗啡与乙酸酐反应的生成物。上个世纪, 我国毒物分析工作者^[106~110] 建立的麻醉毒品鸦片、海洛因、大麻 MS 检测法, 特性数据见表 3-15。在 EI 谱中, 吗啡因 α 断裂产生 M^+ 离子; 那可汀的 EI、CI 谱的基峰均为 m/z 220。6 位碳酰基质子化和酯基开裂失去乙酸是海洛因 CI 谱的主要特征; 酯基断裂是乙酰可待因 CI 谱的主要特征, 酯基断裂产生的碎片离子也是鉴

表 3-15 鸦片、大麻、海洛因结构与 GC/MS 分析特性数据

项目	名称	可待因	吗啡	蒂巴因	海洛因	罂粟碱
扫描号		258	280	302	347	444
保留时间/min		4.3	4.7	5.0	5.8	7.4
分子式		$C_{18}H_{21}NO_3$	$C_{17}H_{19}NO_3$	$C_{19}H_{21}NO_3$	$C_{21}H_{28}NO_5$	$C_{20}H_{21}NO_4$
相对分子质量		299	285	311	369	339
基峰(m/z)		299	285	311	327	324
结构式						
项目	名称	那可汀	大麻二酚	四氢大麻酚	大麻酚	
扫描号		760	244	272	297	
保留时间/min		12.7	4.1	4.5	4.9	
分子式		$C_{22}H_{23}NO_7$	$C_{21}H_{30}NO_2$	$C_{21}H_{30}NO_2$	$C_{21}H_{26}NO_2$	
相对分子质量		413	314	314	310	
基峰(m/z)		220	231	314	295	
结构式						

注: Finnigan 1020 GC/MS EI (70eV), EMV 1500V, 扫描范围 100~750u/min; 进样口温度 280℃, 传输线温度 270℃, 离子源温度 180℃; 进样 1 μ L, 分流比 50:1; SE-54 毛细管柱 (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m), 柱温程序 250℃ (1min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290℃ (20min)。

别海洛因和乙酰可待因的特征离子。以异丁烷或水为反应剂,对鸦片中的 25 种生物碱进行 MS (CI) 分析,由准分子离子峰 $[M+1]^+$ 和加合离子峰,可准确判定吗啡、可待因、蒂巴因、罂粟和那可汀 5 种主要生物碱;以水作反应剂,鸦片 CI 谱是 6 位碳上羟基质子化和失水;由 $[M+1]^+$ 和 $[M-H_2O]^+$ 离子可鉴别吗啡和可待因。上海司法所建立的体内海洛因、THC-COOH、苯丙胺类 GC/MS 检测法在司法鉴定中获得良好应用^[107~109]。

用流动注射 API/LC/MS/MS 分析,样品经高速离心、固相萃取,直接进行血清中药物快速定性检验;尿样只需过滤;低温超速离心;上清液用 MS/MS 监测反应离子;吗啡检测灵敏度优于 10^{-9} 级。

非法交易中的海洛因,均混有杂质。各种组织庞大的贩毒集团,均有其独特配方。土的宁、马钱子、普鲁卡因、番木鳖碱,是国际贩毒集团非法交易海洛因中常用的掺假物(或添加剂)。我国常用的掺假物主要有去痛片、麦咖片(麦角胺咖啡因片)、安非他明类等。用鸦片合成海洛因,样品中除含单乙酰吗啡、乙酰可待因外,还含有乙酰蒂巴因、蒂巴因、罂粟碱、那可汀、蒂巴酚、罂粟内酯和袂康宁成分。因此,鉴定掺假物和杂质已成为缉毒人员和国际刑警组织判断、破获贩毒集团的重要依据。

海洛因经生物转换迅速降解成 6-单乙酰吗啡,进一步水解形成吗啡,这些代谢物从尿中排出。当以注射方式摄入海洛因,尿中不含 6-单乙酰吗啡。因此,尿中是否含 6-单乙酰吗啡是判断海洛因摄入方式的依据。图 3-21 描述了它们的代谢过程。

吗啡、单乙酰吗啡、可待因均含有羟基基团,Chen^[111]用五氟丙酐(PFPA)、六氟丁酐(HFBA)、双三氟乙酰胺(MBTFA)、双三甲基硅烷三氟乙酰胺/1%双三甲基甲硅烷乙酰胺(BSTFA/1%TMS)和乙酸酐(ACA)作衍生生化试剂,比较尿中吗啡和可待因的衍生生化行为。乙酐、BSTFA/1%TMS 衍生生化,适于尿中吗啡半定量分析。吗啡-TMS 衍生物放置 24h 后将出现测不准问题。乙酰化更适于阿片类药物。可待因乙酰化衍生物放置 24h 后,与内标物那洛芬衍生物的峰面积之比虽无明显差别,但测定的变异系数比 TMS 衍生物大;而且浓度大于 300ng/mL 时,检测再现性变差。

吗啡衍生生化法还有 BSTFA 法、TFPA 法、PFPA 法等。在实际应用中,这些方法可以相互印证。图 3-22 是在柱温 200℃ (1min) 以 25℃/min 速率升至 270℃,吗啡类 TMS 衍生物的总离子流色谱图。

胡须中的吗啡、可待因-氟丙酐衍生物 SIM [吗啡, m/z 414、119、577 离子;可待因, m/z 223、119、355、577 离子;丙烯吗啡(内标), m/z 440、603 离子] 检测限是 5ng ($S/N=10$)。海洛因瘾君子头发经水解-SPE 直接进样,对吗啡 M^+ m/z 285 离子进行 CID MIKE 联动扫描分析,检测范围为 50~500fg ($S/N\geq 5$)。

热喷雾(TS),粒子束(PBI),电喷雾(ESI),大气压化学电离(APCI)接

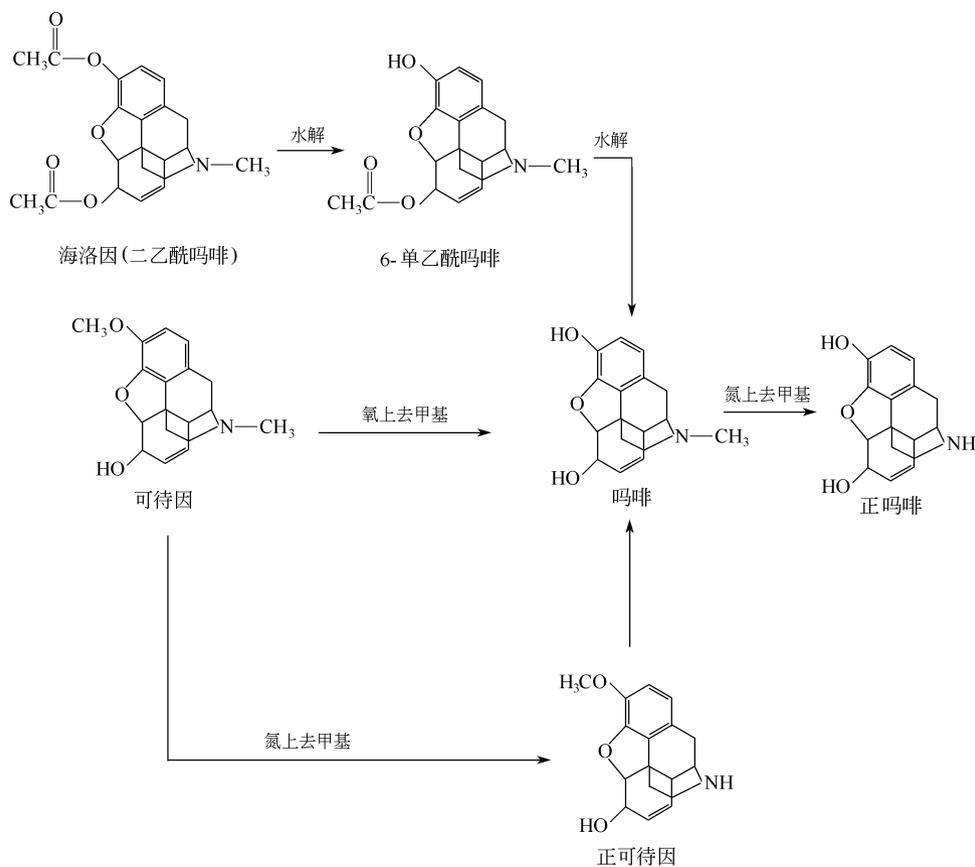


图 3-21 吗啡、可待因和海洛因的代谢历程

口技术的发展,使 LC/MC 在法庭科学实验室中的应用已从研究型转向例行分析。

串联质谱是毒品及其代谢物鉴别的有效分析法。海洛因分子离子峰为 m/z 369, 子离子为 m/z 327, 310, 204, 162。海洛因异构体的子离子为 m/z 327, 284, 228, m/z 327 的子离子为 m/z 215、204、162、146、91; 碎片 m/z 162, 204 的母离子为 m/z 369 或 m/z 341。由此可对海洛因、乙酰可待因混合样品进行 MS/MS 分析。一疑为毒品的检材直接进样进行 MS/MS 检测, m/z 369 和 327 的子离子与标准谱图一致; 但 m/z 162 和 204 的母离子除 m/z 369 外, 尚存在母离子 m/z 341; 进一步检测 m/z 341 的子离子, 获乙酰可待因谱。由此确定该检材为海洛因、乙酰可待因和单乙酰吗啡混合物。吴何坚等^[112]将乙醚提取后的尿样用丙酸酐微波衍生化, 进行 SCAN、uSIS (可待因衍生物 m/z 229、298、355; 单乙酰吗啡衍生物 m/z 268、327、383; 吗啡衍生物 m/z 268、341、397) 与 MS/MS 分析, GC/MS/MS 分析吗啡及单乙酰吗啡的背景干扰最小, 绝对检出限均为 0.2ng ($S/N > 5$), 尿样检出浓度为 25ng/mL。表 3-16 是可待因、单

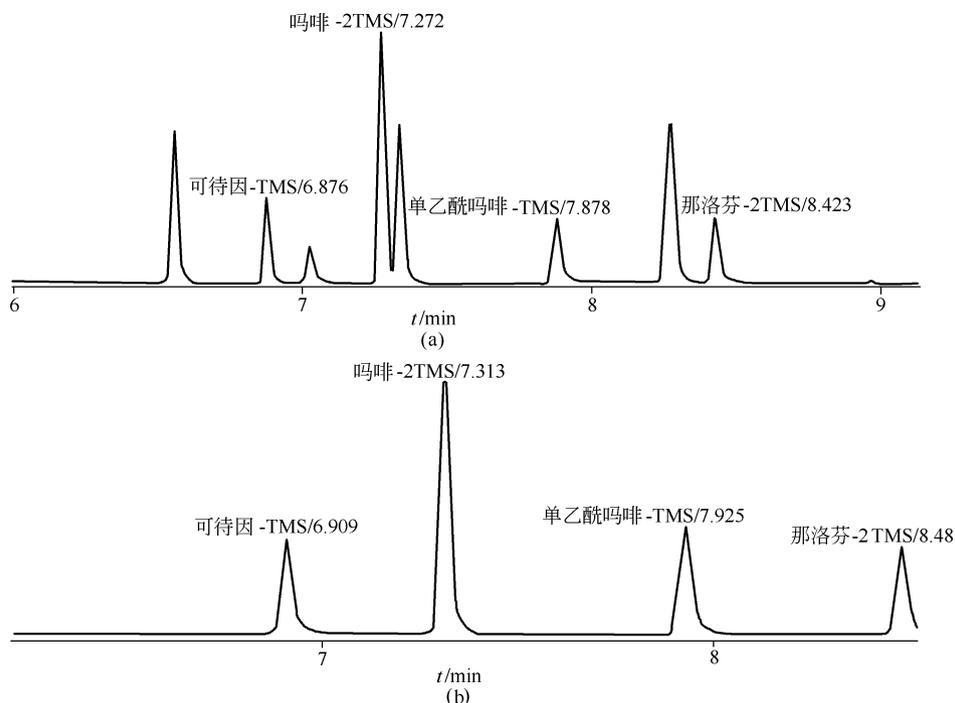


图 3-22 吗啡类 TMS 衍生物全扫描 (a) 与选择离子 (b) 总离子流色谱图

乙酰吗啡及吗啡丙酰化衍生物的 MS/MS 分析条件。

表 3-16 可待因、单乙酰吗啡及吗啡丙酰化衍生物 MS/MS 条件

序号	衍生物	分析时段/min	母离子(m/z)	CID 电压/V	子离子(m/z)
1	可待因	10~13.4	355	0.87	355,298,218
2	单乙酰吗啡	13.4~14	383	0.56	383,327,204
3	吗啡	14~15.5	397	0.86	397,341,218

2. 大麻类麻醉毒品的质谱分析

大麻主要活性成分是四氢大麻酚 (THC)。尿和血液是检测大麻及其代谢物 11-正- Δ^9 -羧基-四氢大麻酚 (THC-COOH) 的重要检材。检样可用 GA/T 206—1999 规定方法净化,也可用 SPE 法净化。

用 Toxi-Lab SPE-CIMS 分析尿中 THC-COOH 和内标物 (Δ^6 -THC-COOH 和 MSTFA 衍生物),定量检测限分别是 $1.1\mu\text{g/mL}$ 和 $2.5\mu\text{g/mL}$;检测时间由 3h 减到 1h。SPE 法吸附剂用量少 (1.5mg)、总离子流谱图清晰、干扰少。以 THC-TMS 衍生物 $[M+1]^+$ 为 m/z 488 的基峰 m/z 371 作定量指标,线性范围是 $250\mu\text{g/mL}$,精密度为 3%~5%。

通常,毛发中 THC 含量为 0.74ng/mg , THC-COOH 为 0.16ng/mg ;如此低的剂量,即使取 10mg 毛发,也无法用 GC/MS 实施有效检测。大麻类分子中

含有亲电子基团, 用 GC/MS (NCI) 对 THC 和 THC-COOH 七氟丁酸酐衍生物进行分析, 检测灵敏度至少提高 30 倍。THC 七氟丁酸酐衍生物的 EI、PCI 及 NCI 分析谱图见图 3-23。PCI 谱给出 $[M+1]^+$, 基峰 m/z 511 和加合离子

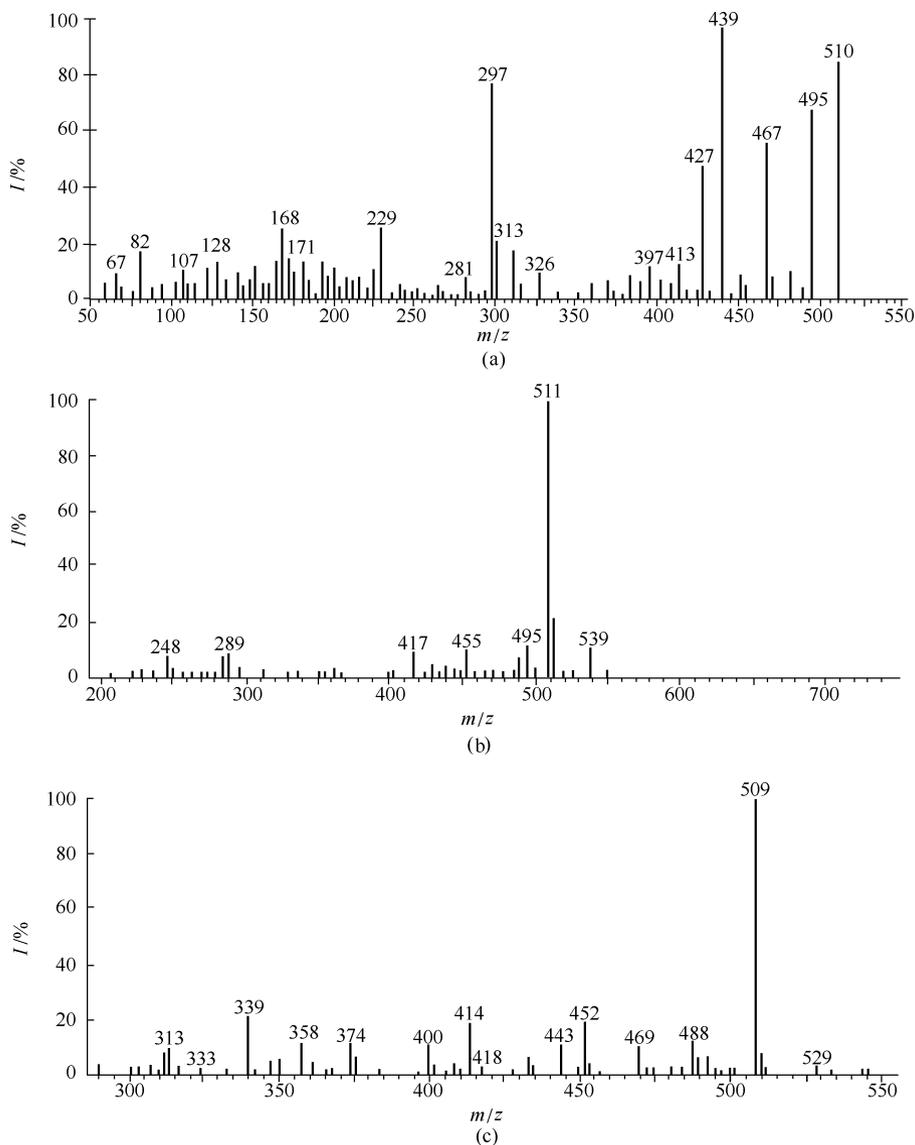


图 3-23 THC 衍生化的 EI (a)、PCI (b)、NCI (c) 质谱图

Finnigan MAT TSQ-70 GC/MS/MS, 岛津 5050A GC/MS, 不分流进样, 扫描范围 100~750amu;

电子倍增器电压 1500V; 离子化方式 负化学电离源 (NCI), 反应气甲烷; 离子源压力

5.8mtorr; 传输线温度 270℃, 离子源温度 180℃, 进样口温度 280℃;

DB-5MS 柱 (30m×0.25mm×0.25μm), 柱温程序 150℃ (3min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280 (10min)

$[M+C_2H_5]^+$ 离子。而 NCI 谱图给出 $[M-1]^-$ ，基峰 m/z 509 准分子离子。用 GC/MS(NCI)/SIM 检测 THC 和 THC-COOH，检测限可达 0.2ng/mL。吸毒者毛发中 THC 含量大约是代谢物的 5 倍；加大倍增器电压，可进一步提高检测灵敏度。在 CI 模式下，对 m/z 315 进行 CID 分析，可鉴别 THC。

3. 可卡因类麻醉毒品的质谱分析

可卡因是从生长在南美北部，亚洲东南部以及非洲等地的热带古柯植物中提取的天然生物碱。它是中枢神经兴奋剂，属硬性毒品。当使用剂量为 20mg 至 1.2g 时，会使人惊厥，昏厥，停止排汗，直至死亡。

可卡因在电子轰击下，产生分子离子峰 m/z 303，酯基断裂是可卡因质谱裂分的主要形式，即 $[M-OCOC_6H_5]^+$ 产生 m/z 182 的碎片离子（图 3-24）。可卡因主要代谢在肝中。血中主要代谢物是苯甲酰厄冈宁（BE）、厄冈宁（EME）和厄冈宁甲酯。

毛发中的可卡因及其主要代谢产物 BE 和 EME 的提取可按下面的方法进行：将剪至 1cm 长的毛发以 1% 十二烷基硫酸钠浸洗，用去离子水和甲醇漂洗，再置入含有十二烷基硫酸钠、蛋白酶 K 和二硫糖醇组成的三元缓冲液内消化，再经 Bond Elut Certify SPE 提取，MTB/STFA 衍生化，用各组分与内标物的准分子离子峰面积比作定量指标（可卡因 $[M+1]^+$ ， m/z 304；BE-TMS $[M+1]^+$ ， m/z 404；EME-TMS $[M+1]^+$ ， m/z 314；内标物二氟可卡因 $[M+1]^+$ ， m/z 304）；以 $i-C_4H_{10}$ 作反应气，经 GC/CI-MS 分析，可卡因、BE 和 EME 的准分子离子均以最大丰度存在。只需 5mg 样品，即可定量测定毛发中 0.1~100ng/mg 的可卡因、BE 和 EME，变异系数分别为 10.3%，16.3% 和 27.7%。吸毒者头发中未代谢可卡因量大约是代谢物的 5 倍，尿液中能检测的主要是可卡因代谢物。当毛发中可卡因含量为 1ng/mg 时，可测基质碎片的干扰离子。

TSQ 对真、假可卡因的 CID 分析证实，不能用 m/z 94 作为空间结构定性的特定离子，只能依 m/z 303→181→122→94 途径确定可卡因的立体结构。血和组织中可卡因及其活性代谢物可卡乙烯（基峰 m/z 82，碎片离子 m/z 94、196、212、272 和 M^+ m/z 317），定量范围是 0.05~10.0mg/L，LOD 为 0.02mg/L。从 44 例可卡因阳性病人的血、尿、毛发中检出代谢物苯甲酰厄冈宁（BE）和厄冈宁甲酯。API-LC/MS 可用于尿中可卡因及其 4 个代谢物的分析。

用色谱-红外-质谱联用系统分析可卡因，其检测灵敏度达 ng 级。浓度与红外检测器的响应线性相关系数是 0.9914。

4. 安非他明类麻醉毒品的质谱分析

1996 年联合国禁毒署在上海召开的国际兴奋剂专家会议上，综合分析了当前国际毒品犯罪趋势，认为安非他明类毒品将逐步取代 20 世纪的鸦片，海洛因、大麻、可卡因等是 21 世纪全球滥用最广的中枢神经兴奋剂。

安非他明、甲基安非他明因 α 键断裂，分别产生基峰为 m/z 44、58。它们

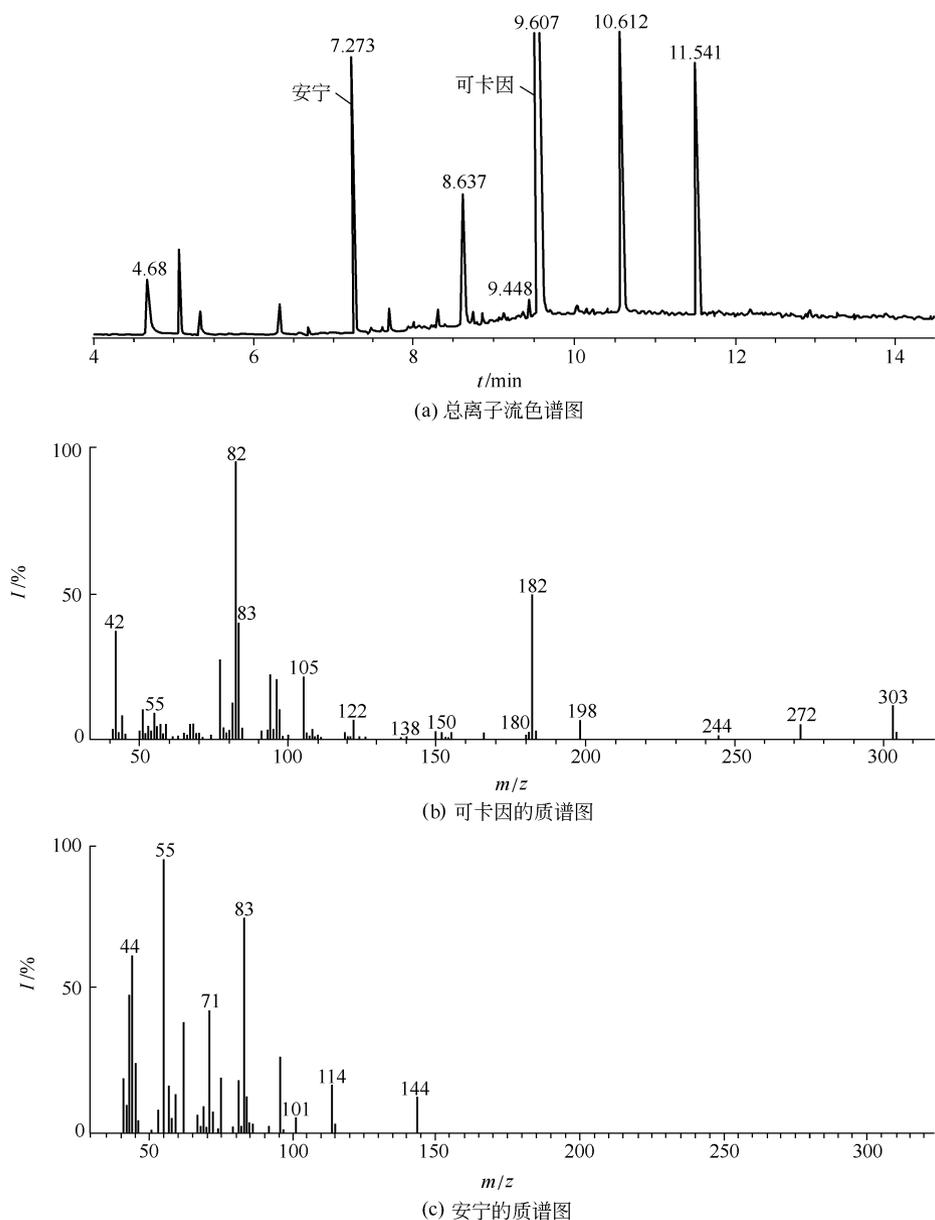


图 3-24 GC/MS 检出可卡因、安宁的总离子流图和 MS 图谱

岛津 5000 GC/MS, EI 源, 电子倍增器电压 1500V, 扫描范围 100~330u/0.5s;

HP-1 MS 柱 (30m×0.25mm×0.25μm), 150℃ (3min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 (10min);

进样 1μL, 分流比 50 : 1; 进样口温度 250℃, 传输线温度 270℃

易受样品中背景离子的干扰, 易导致误判, 更不能满足定性、定量分析要求。因此, 美国从 1990 年 12 月 19 日规定, 检验报告必须说明甲基安非他明浓度是否

$\geq 500\text{ng/mL}$ ，代谢物安非他明是否 $\geq 200\text{ng/mL}$ 。

安非他明类药物结构为 Lewis 碱，存在孤对电子。TFA 衍生化使基峰从 m/z 44、58 移至 m/z 140、154（表 3-17），其他低相对原子质量碎片峰强度也较高，可作定性、定量分析（图 3-25 和图 3-26）。GC/MS 分析的检测灵敏度随衍生化试剂含氟数增加而提高^[113~115]。衍生化还可用氯甲酸乙酯在碱性条件发生亲核取代形成挥发性低的氨基甲酸酯衍生物。该衍生化法不仅回收率高，而且能排除正麻黄素、麻黄素、伪麻黄素对安非他明测定的干扰^[113]。

表 3-17 甲基安非他明和安非他明衍生化前后的质谱碎片

化 合 物	特征离子(m/z)			化 合 物	特征离子(m/z)		
	44	91	136		140	118	91
安非他明	44	91	136	安非他明-TFAA	140	118	91
甲基安非他明	58	91	150	甲基安非他明-TFAA	154	118	110 91

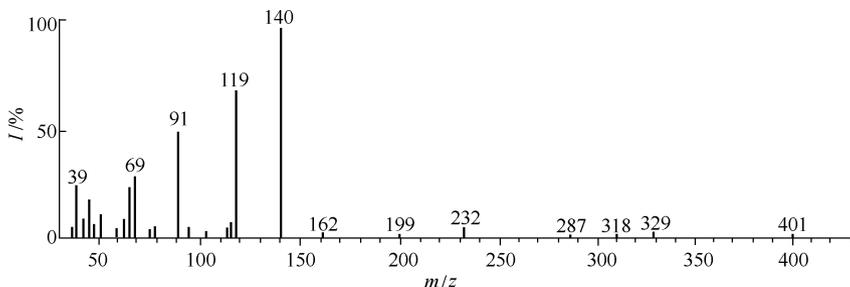


图 3-25 安非他明衍生化后的质谱图

Varian Saturn 3 GC/MS 仪，ITD，电压 70eV，倍增器电压 1850V，电流强度 $10\mu\text{A}$ ；

BP-X5 (25m \times 0.22mm \times 0.25 μm) 石英毛细管柱，60 $^{\circ}\text{C}$ (1min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (3min)；
传输线温度 260 $^{\circ}\text{C}$ ；高纯氮作载气，流速 1.0mL/min；分流比 20:1

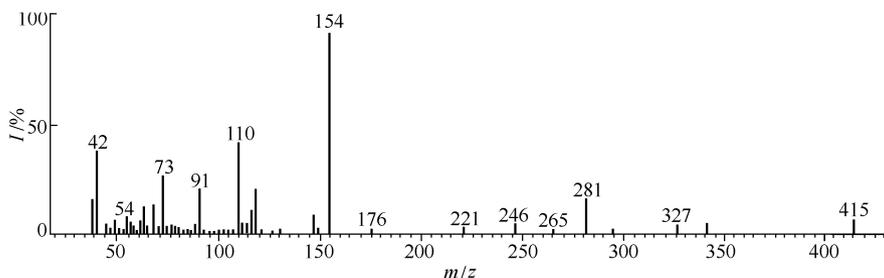


图 3-26 甲基安非他明衍生化后的质谱图（分析条件同图 3-25）

用免疫 MS 可分析毛发中的安非他明和甲基安非他明。也可用 GC/MS(CI)/SIM 检测毛发中的甲基安非他明和安非他明的 TFA 衍生物。内标物 *N*-甲基苄胺-TFA 衍生物特征离子是 m/z 218，检测限为 $10\text{pg}/2\mu\text{L}$ 。血中安非他明和甲基安非他明还可用 SPME/HS/GC/MS 法快速分析。

MDA（亚甲二氧基安非他明）、MDMA（亚甲二氧基甲基安非他明）俗称

“摇头丸”，通称“迷魂药”。它们的 EI 谱图仅有非常相似但特征性不强的低相对原子质量碎片峰，又缺少分子离子峰，在样品筛选时，需用保留时间加以鉴别。有人用制备 MDA 五氯化苯甲酰衍生物法，使 EI 和 CI 检出灵敏度分别达 50pg 和 1pg；2mL 尿提取物阳性检出灵敏度分别达 5ng/mL 和 1ng/mL。

安非他明类药物具有光学活性，其左旋 (L) 和右旋 (D) 有不同的药理和病理作用，许多国家的法庭已要求鉴定 10 余种光学活性体，其尿液检出灵敏度为几纳克/毫升。

用 Finnigan MAT GC/ITD/CI 全扫描分析，获得有明显差异、具结构特征的 5 种安非他明类药物的质子化分子离子：甲基安非他明 m/z 119、148、150；安非他明 m/z 91、119、136；麻黄碱/伪麻黄碱 m/z 148、166、176；苯叔丁胺 m/z 91、133、150。精密度为 7%~9%，安非他明和甲基安非他明的 CI 最低检测限分别是 2.4ng/mL 和 8.6ng/mL，灵敏度也和 EI 基本相同。未衍生化的 4 种药物的 Cl_{CH_3} 谱均有 m/z 58 离子，证明形成了离子 $CHCH_3NHCH_3$ 和 $(CH_3)_2NH_2$ 。甲基安非他明 m/z 119 离子是 $[M-NHCH_3]$ 离子，而 150 为 $[M+1]^+$ 。 m/z 119、150 是甲基安非他明的特征离子。苯丙丁胺具有 m/z 133 离子，是分子离子丢失伯氨基所致。麻黄碱/伪麻黄碱的 CI 谱特征离子是 m/z 166 的 $[M+1]^+$ 离子和分子离子丢失 H_2O 形成的 m/z 148。以全扫描谱或以 m/z 119、148 和 150 离子进行 SIM 分析，均可用于甲基安非他明的鉴定。用 GC/MS (EI) 分析以麻黄碱为原料非法生产的安非他明类毒品常含 1,2-二甲基-3-苯氮丙啶 (M^+ m/z 147、基峰 m/z 146；碎片离子 m/z 105、42、132) 杂质。

20 世纪 80 年代，GC/MS 已用于尸体安非他明和甲基安非他明和 *N*-单三氟乙酰衍生物的分析。GC/MS、API-LC/MS 的高灵敏度和选择性，已用于 Leukart 合成甲基安非他明中杂质和 *N*-单三氟乙酰衍生物的分析。Borth 等^[116]，用 GC/MS/MS 质谱分析了合成过程中 MDA、MBDB 及其演变的异构体。最近，Nordgren^[117] 用 API-LC/MS 直接筛选尿液中的 MDMA 和 MDA，经 1000 个样品与免疫化学比较分析证明，API/MS/MS，更适合于滥用药物的筛选。

应用 GC/IR/MS 可进行安非他明及其类似物的鉴定。该法的特点是一次进样即可获得 IR 和 MS 两套独立数据来鉴定药物。其模式是 GC 流出物先进入 IR 的流动吸收池，然后再进入 MS，IR/MS 接口则采用 1.1m×0.1mm 熔凝石英毛细柱，以限制流量由 IR 的 4 μ L/min 至 MS 的 1.0 μ L/min。由 IR 的流动池直接连于 MS 的离子流。很好地解决了安非他明类毒物 EI 谱图类似的问题。

5. 麦角酰二乙胺类药物的质谱分析

麦角酰二乙胺 (LSD) 是一种致幻剂。近年来大陆、香港也有滥用者。20 世纪 80 年代 Francom^[118] 制定了 LSD 的 GC/MS 测定法；1990 年，美国海军药物筛选中心的 Paul 博士^[119]，首先将添加 BSTFA 衍生化试剂的样品密封、70℃ 加热 20min (见图 3-27)，生成的衍生物直接用 GC/MS (EI) 检测，获

LSD 分子离子峰 M^+ m/z 395、基峰 m/z 253 和特征碎片离子 m/z 293 (见图 3-28); SIM 方式内标定量分析。LSD 和内标物麦角酸甲基丙胺 (LAMPA) 分别选 m/z 395、 m/z 293、 m/z 253 和 m/z 395、 m/z 293 作定量指标。SIM 方式对低含量样品定量分析的准确性和精确度比 SCAN 方式好, 灵敏度至少提高 10 倍。

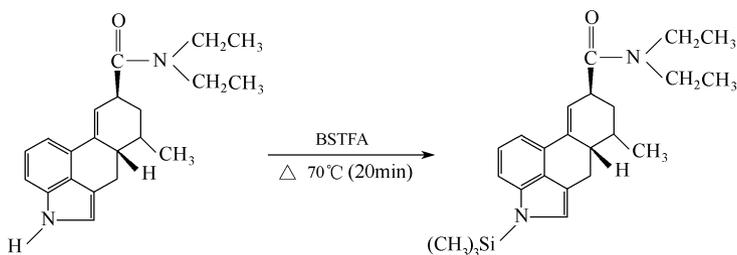


图 3-27 LSD 的 BSTFA 衍生化

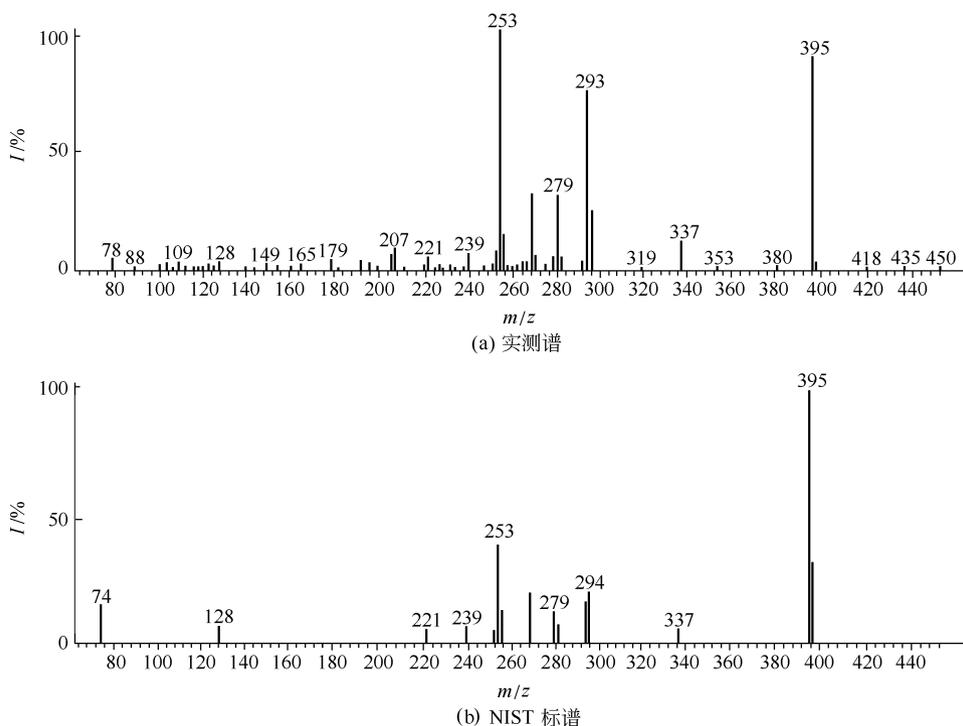
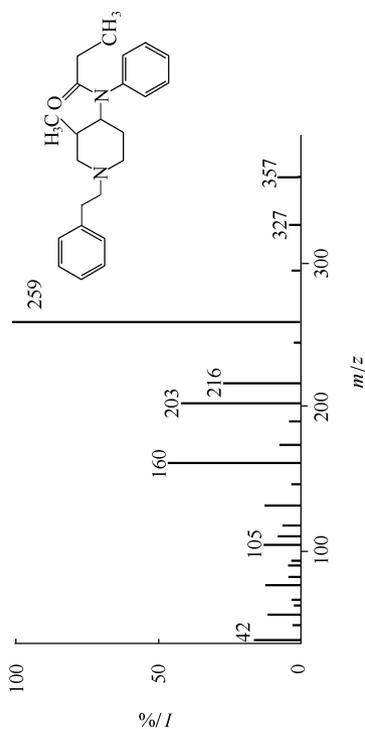


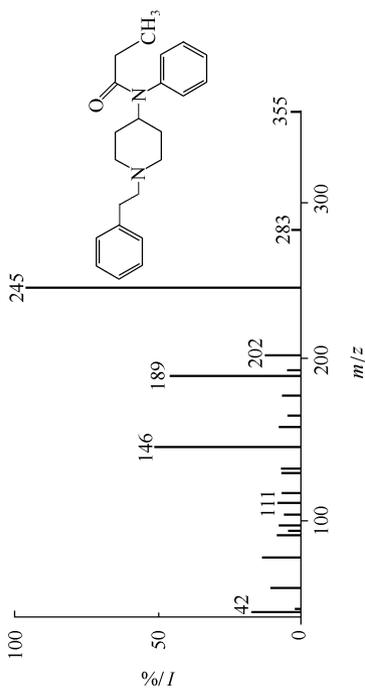
图 3-28 LSD 衍生物的 EI 谱图

HP5971A MSD, EI (70eV) SIM (LSD 395、293、253; LAMPA 395、293), 停留时间 100ms;
HP-2 或 U1tra-2 色谱柱 (12m×0.2mm×0.33 μ m), 柱前压 3psi; 无分流进样, 进样温度 250 $^{\circ}$ C;

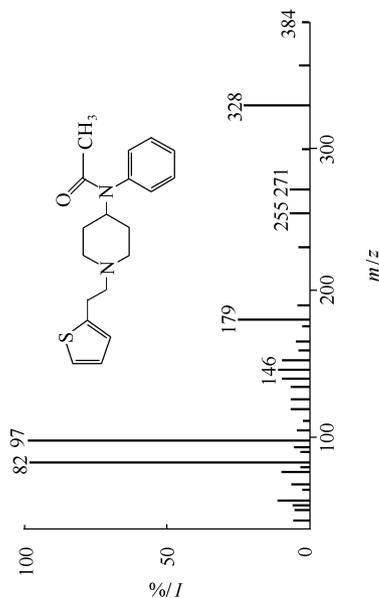
柱温程序 190 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 290 $^{\circ}$ C (7min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310 $^{\circ}$ C (2min)



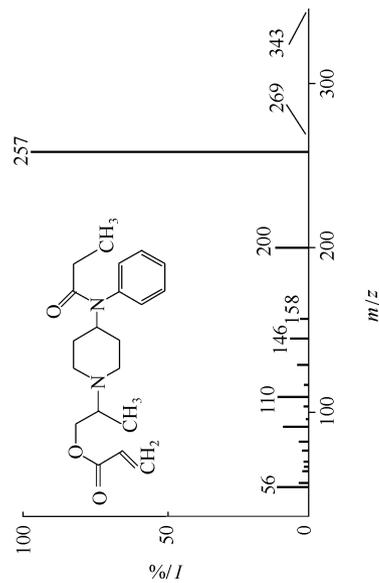
(b) 3-甲芬太尼的质谱图



(a) 芬太尼的质谱图



(d) 硫代去甲芬太尼的质谱图

(c) 丙烯酰替苯胺- α -甲芬太尼的质谱图

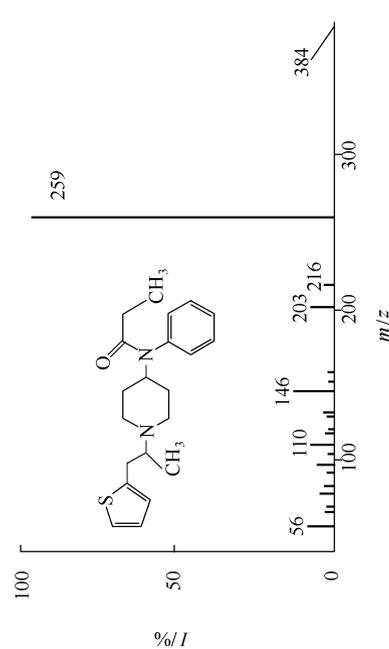
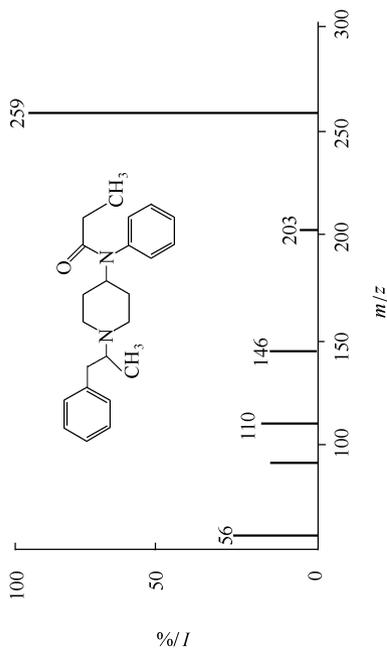
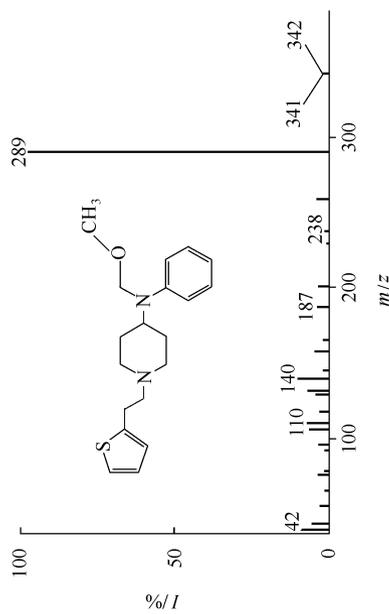
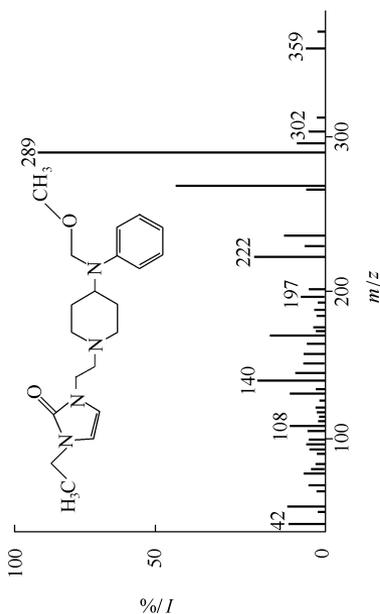


图 3-29 芬太尼类药物的质谱图

1990年, Papac等^[120]用GC/MS(NCI)测定血中LSD。1998年, Kanel等^[121]用Zymark Rapid Trace SPE自动提取血、尿、血清样本, 用ESI-MS/MS确证分析LSD和N-去甲LSD。1999年, Sklerov等^[122]又用GC/ITD/MS/MS检测了尿中LSD。2003年, Libong等^[123]制定了用气相色谱-离子阱串联质谱分析全血样本中LSD的灵敏的分析过程, 具体为取2mL血样、Bond Elu cartridges SPE净化、冷柱大体积进样8 μ L、乙腈作反应气, MS(CI)和MS/MS定性分析; 以LAMPAs作内标、GC/MS定量分析LSD。该方法的线性范围为0.02ng/mL到10.0ng/mL。GC/MS/MS已用于体液中LSD、异LSD和n-二甲基LSD的分析^[124]。

用API-LC/MS法分析LSD具有时间短、灵敏度高、总离子流图干净等优点。尿中LSD的LOD、LOQ分别为0.4 μ g/mL、0.5 μ g/mL。可同时检测出它的3个代谢物。

6. 芬太尼类药物的质谱分析

芬太尼是海洛因的合成衍生物, 其毒性约是海洛因的20倍。“中国白”(China White)即 α -甲基芬太尼, 其毒性约是芬太尼的2倍。芬太尼有近十种结构相似物, 质谱图见图3-29。这些结构相似物色谱分离困难、MS图谱又极相似, 难以用GC/MS鉴定。用MS(EI)/MS分析可确定结构, α -甲基芬太尼和痕量代谢物鉴定就是一个例子。Kronstrand^[125]对滥用芬太尼致死群体进行了分析。Sachs等^[126]用GC/MS/MS对毒物滥用者毛发中的芬太尼和S-芬太尼进行了分析。

7. 苯环己哌啶的质谱分析

苯环己哌啶(PCP)是一种致幻剂, 主要作用于大脑和中枢神经系统, 能引起神经分裂症。非法生产的PCP有白粉、药片和胶囊, 滥用者常以烟卷吸食, 或其他药物合用。滥用者因出现狂想症, 常引发一些不正常行动, 如使用暴力、甚至敢于和火车抗衡。它是一种强力且代谢快的药物, 尿中代谢物是氨基酸甲酯类。从尿中提取的代谢物经GC/MS分析, 得到的氨基酸甲酯代谢物的特征离子是M⁺ m/z 294和 m/z 251、164, 检测限是2ng/mL。

第三节 生物试样中农药及其代谢降解物的质谱分析

农药的合理使用是防治抗性害虫确保农业丰收的重要手段。它们的大量使用, 也带来许多社会问题。如因使用不当、管理不严引起的投毒、自杀、误服, 以致造成人畜中毒等刑事案件时有发生。我国使用的农药品种主要有杀虫剂、除草剂、杀菌剂和植物生长调节剂。本章主要论述我国广大农村使用最多的有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类广谱杀虫剂, 除草剂, 杀鼠剂和有机锡杀菌剂的MS分析法。

一、生物试样中有机磷农药及其代谢、降解物的质谱分析

我国自 1983 年停止生产有机氯农药, 有机磷农药便成为我国农药生产的主体, 也是我国广大农村使用较多的广谱性杀虫剂, 主要有磷酸酯类、磷酰胺类、磷酸酯、焦磷酸酯和亚磷酸酯及其相应的硫化化合物; 按硫原子与磷原子连接方式又有含 P—S 结构和含 P—S 结构两种类型。有机磷农药的毒性主要表现为对胆碱酯酶的抑制作用。因有机磷农药使用不当、管理不严带来的诸如投毒、自杀、误服以致造成人畜死亡等许多社会问题。有机磷农药毒性强, 有时是混合药物中毒, 加上药物在体内分布、吸收、代谢, 使中毒检验变得极为复杂。

生物试样中有机磷农药及其代谢降解物的样品提取净化可按 GA/T 101—1995 中毒检材中有机磷农药的定性定量分析方法, GA/T 187—1998 中毒检材中敌敌畏、敌百虫的定性定量分析方法, GA/T 195—1998 中毒检材中甲胺磷的定性定量分析方法和 GA/T 203—1999 中毒检材中磷胺、久效磷的定性定量分析方法等行业标准执行; 也可按 SPE 法净化。SPE 法净化过程是: 取剪碎内脏 5g; 加内标物 TBP (1.6 μ g/mL) 1.0mL; 在 pH=7.2 的 Tris-HCl 缓冲液条件下, 用 100mg 酶溶液, 40 $^{\circ}$ C 水解 45min; 滤液过 XAD-4 柱; 乙醚-甲醇 (30:1) 去除水分; 10mL 乙醚-正己烷 (8:1) 淋洗; 无水 Na₂SO₄ 脱水; N₂ 气流下挥至定容。也可把剪碎组织 2g (或体液 2~5mL) 在 pH=6.0 的磷酸缓冲液条件下, 超声振提 20min; 离心; 上清液过预活化 GDX-403 (或 GDX-103) 固相柱; 蒸馏水洗涤除去弱保留的亲水杂质和色素; 抽干水分; 氯仿或氯仿-甲醇 (9:1) 混合溶剂洗脱; 80 $^{\circ}$ C 空气流将洗脱液挥至近干; 甲醇定容; GC/MS 分析。该法的回收率 >80%, 精密度是 ± 0.1 。

有机磷农药检验研究, 国际上始于 20 世纪 60 年代初, 其主要目的是为了 解决农药残留问题。20 世纪 80 年代, Nordgren^[127] 用 GC/MS 分析了血、尿中敌百虫及其降解产物 DDVP、水合氯醛。Stan 等^[128] 和 Hattori 等^[129] 根据有机磷类农药含有亲电子基团和大多内源性杂质不形成负离子的基理, 确立的有机磷类负离子质谱分析法, 检出限可达 pg 级。Meyer 等^[130] 发展的自动线上 SPE-LC/MS 分析, 成功地用于河水中有有机磷杀虫剂检测。20 世纪 90 年代, Psathak 等^[131] 把 GC/MS 用于环境、饮水中有有机磷杀虫剂的监测。Lacorte 等^[132] 采用 SPE 净化-重氮甲烷衍生化、HPLC-DAD 与 GC/MS 联合测定, 对死后尸体脏器和血中倍硫磷及其降解物倍硫磷亚砷和 3-甲基-4-(硫甲基) 酚的重氮甲烷衍生物进行定性、定量分析, 并以杀螟松为内标, 选择 m/z 278、245、153、79 作定量指标, 测定血中倍硫磷重氮甲烷衍生物浓度为 3.18 μ g/mL。

我国毒物分析工作者自 20 世纪 80 年代中期建立的 GC/MS 法已为有机磷农药中毒案件鉴定和法庭审定提供了令人信服的科学证据^[133]。90 年代, 李玉兰^[134,135] 详细论述了综合利用有机磷农药结构特点、物化特性、作用机制、生

物活性与代谢降解规律等多种信息对各类有机磷农药及其代谢降解产物进行 GC/MS/MS 分析法。建立的 4 种有机磷农药的总离子流图、内标物和各组分的质谱特性数据分别见图 3-30 和表 3-18。

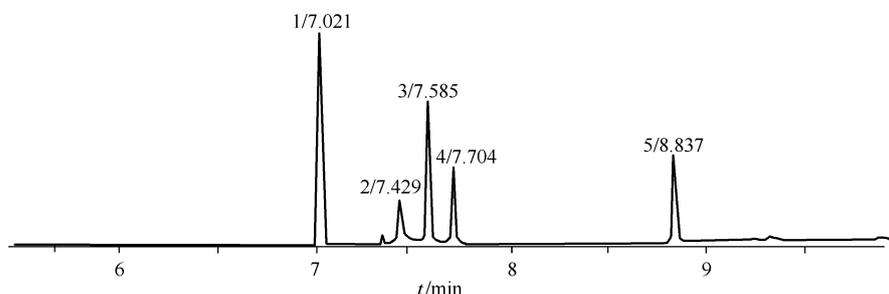


图 3-30 4 种农药和内标物 (TBP) 的总离子流图

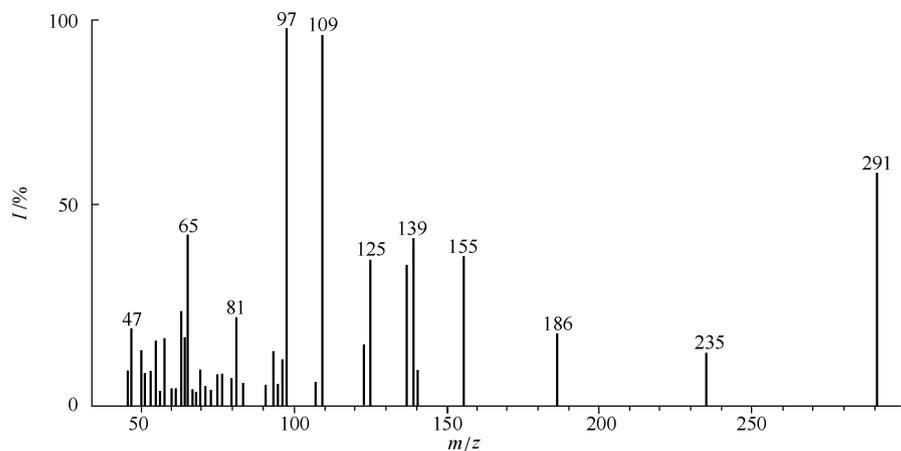
岛津 QP-5000 型 GC/MS 仪, EI 源 (70eV), 质谱连续扫描速度 350u/0.5s; OV-1 (25m×0.25mm) 柱, 温度程序 110℃ (1min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃ (10min); 载气 He, 柱前压 97kPa; 进样 1 μL , 分流比 40:1

表 3-18 4 种农药和内标物 TBP 的质谱特性

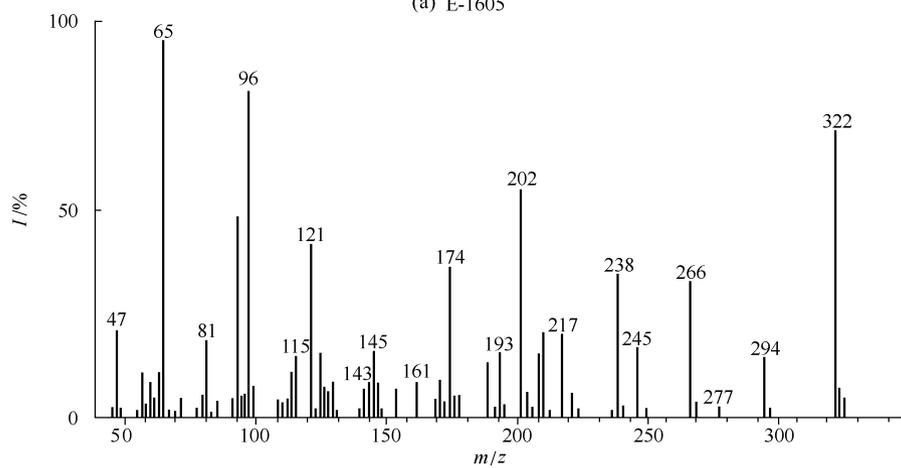
名称	t_R/min	CAS 号	分子式	M^+	基峰 (m/z)	碎片离子 (m/z)
TBP	7.02		$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	266	99	155
甲拌磷(3911)	7.429	298-02-2	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PS}_3$	260	75	121, 93
内吸磷(1059)	7.592	8065-48-3	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PS}_2$	258	88	60, 100, 170
乐果	7.708	60-51-5	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$	229	93	125
对硫磷(E-1605)	8.842	56-38-2	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{PS}$	291	97	109, 125

有机磷农药在生物体内的转化包括氧化作用 (即羟基化、脱烷基和脱氨基)、水解作用 (脱酯化) 和缀合作用 (即氧化、水解产物进一步与体内葡萄糖酸、多肽、氨基酸、硫酸盐、乙酸盐形成结合物), 生成与化学结构息息相关的各种代谢物, 在生物组织中含量通常在 10^{-6} 和 10^{-9} 级。

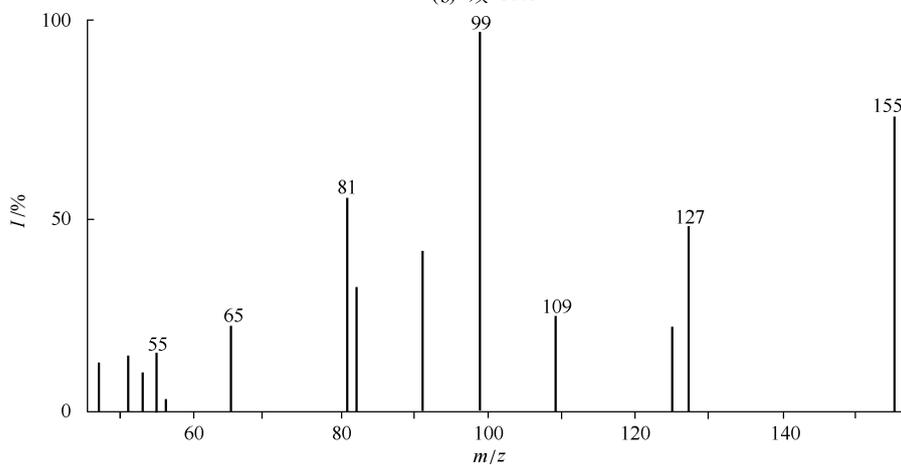
E-1605 (对硫磷) 农药是我国引进最早的含 $\text{P}=\text{S}$ 结构的磷酸酯广谱杀虫剂。直到 20 世纪 80 年代中期, 一直是防治虫害的主要品种。由它引起的中毒事件发生频率也最高。硫逐型磷酸酯因生物酶作用易被氧化为磷酸酯, 氧化多发生在磷原子上, 还原多发生在 “ $-\text{R}-\text{NO}_2$ ” 基团中。“ $\text{S}=\text{P}-$ ” 基团中的 “S” 原子被 “O” 原子取代, 转化成 “ $\text{O}=\text{P}-$ ” 型, 生成各种氧化降解产物, 如 E-1605 可被氧化为对氧磷 (O-1605); 含有 “ $-\text{R}-\text{NO}_2$ ” 基团的有机磷农药经生物转换, 可生成含 “ $-\text{R}-\text{NH}_2$ ” 基团的还原代谢产物, 如 E-1605 和杀螟松易被还原为 N-1605 和 N-杀螟松。E-1605 在生物体内的代谢产物还有三乙基磷酸酯和硫代磷酸三乙基酯。E-1605 及其各个代谢物的质谱图如图 3-31 所示。另外, E-1605 在生物体内与乙酰胆碱酶结合, 可释放出对硝基苯酚, 它可作为 E-



(a) E-1605

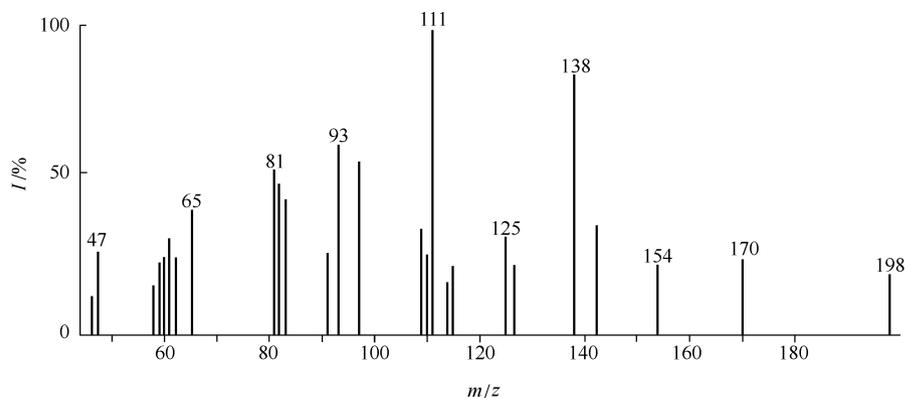


(b) 双-1605

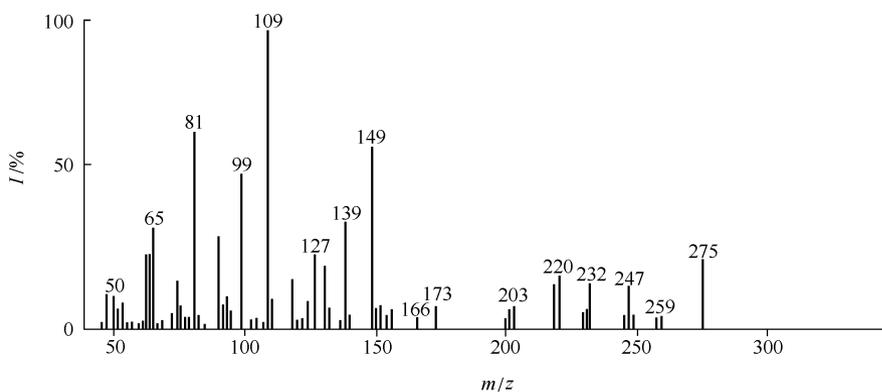


(c) 磷酸三乙基酯

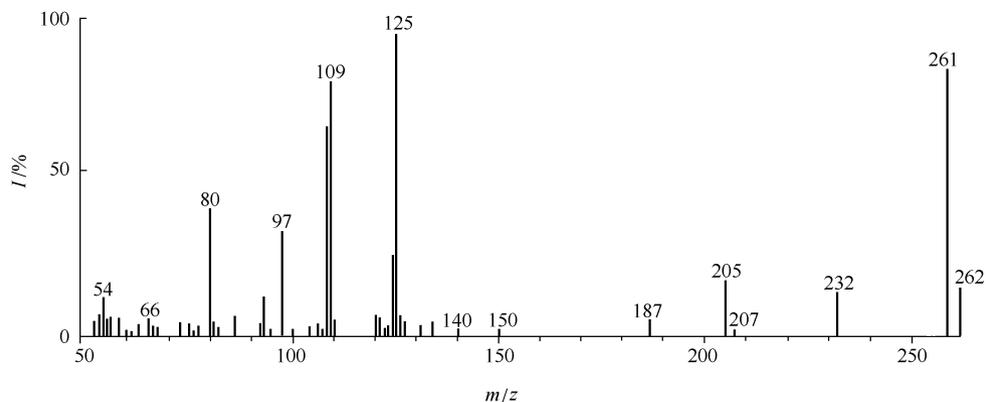
图 3-31



(d) 硫代磷酸三乙基酯



(e) O-1605



(f) N-1605

图 3-31 从生物试样提取物中检出双-1605, E-1605 及其代谢物磷酸三乙基酯、硫代磷酸三乙基酯、O-1605、N-1605 的质谱图谱

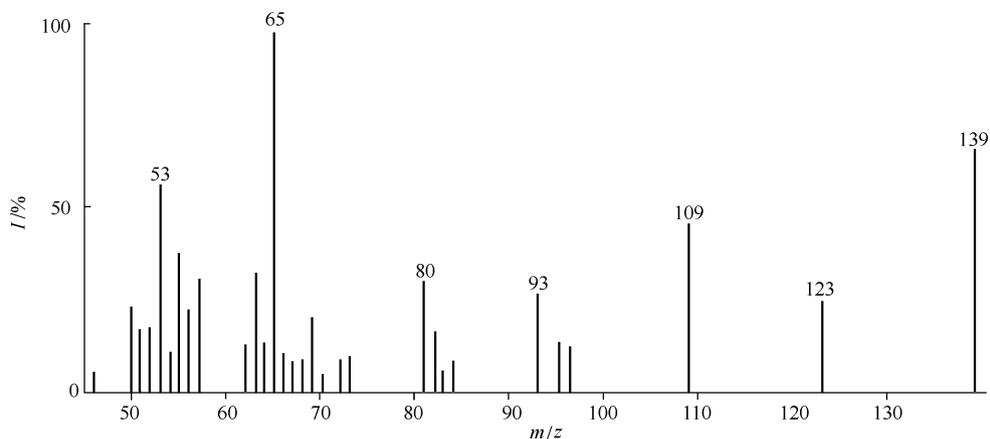
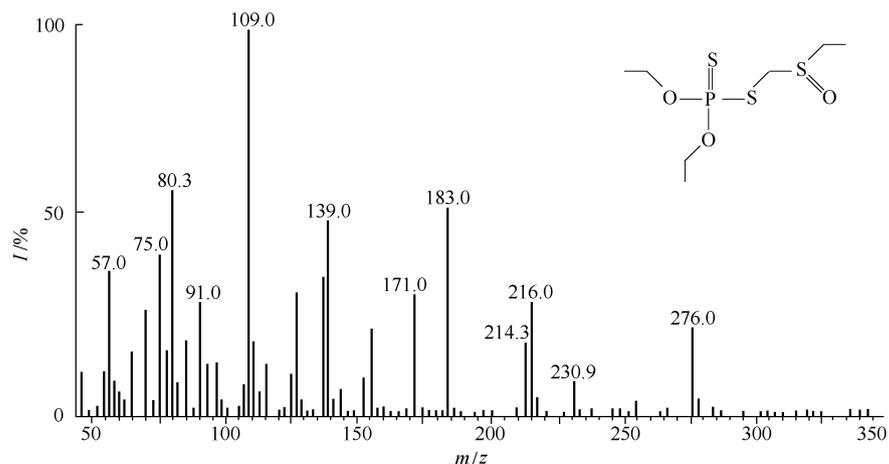
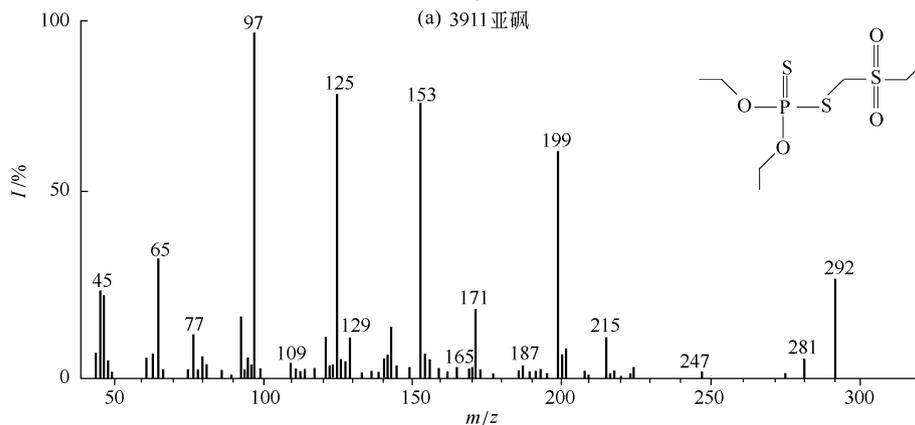


图 3-32 从胃内容提取净化物中检出 E-1605 代谢物对硝基苯酚的质谱图



(a) 3911 亚砷



(b) 3911 砷

图 3-33 从生物组织提取净化物中检出 3911 代谢物 3911 亚砷和 3911 砷的质谱图

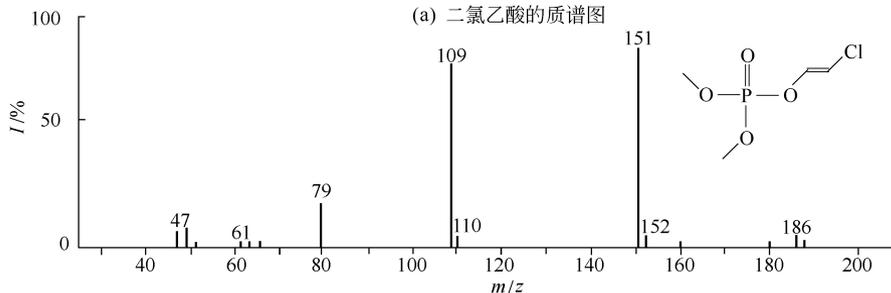
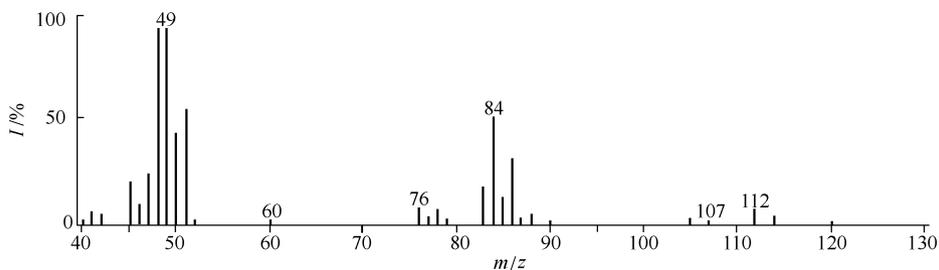


图 3-34 从肝脏提取物中检出 DDVP 水解代谢产物二氯乙酸、去氯 DDVP 的质谱图谱

岛津 QP-5000 型 GC/MS 仪 (EI 源, 70eV); HP-1 柱, 温度 110°C $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C

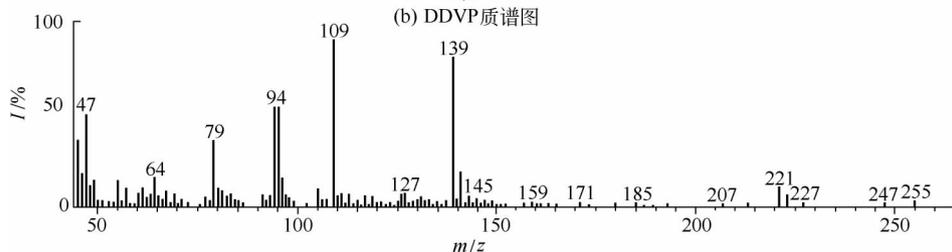
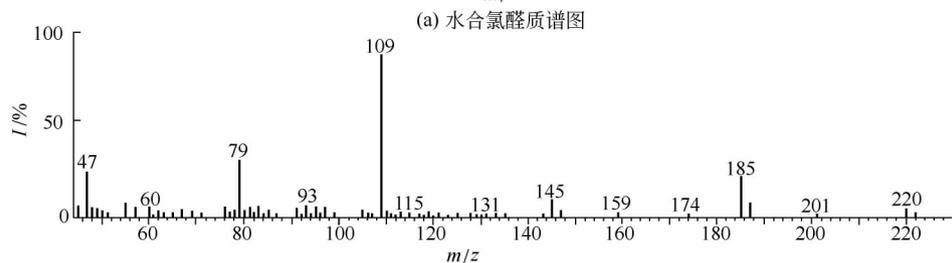
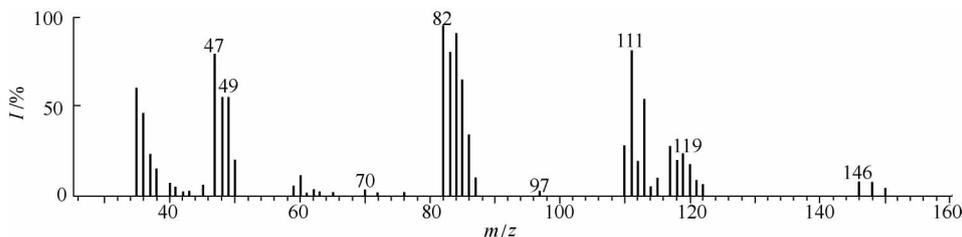


图 3-35 敌百虫及其在生物体内的主要代谢物的 MS 图谱

检出 *O,O,S*-三甲基硫代磷酸酯和三甲磷这两种组分。但它们也有差别。甲胺磷农药中毒，还可检出有别于其他农药的分子离子峰 m/z 141 和 m/z 78、111、93 的特征离子（图 3-36）。化学上，氧化乐果、乐果、杀螟松农药，易于用二氯甲烷、氯仿、乙醚、苯、乙酸乙酯等有机溶剂提取，较甲胺磷易于检出。图 3-37 展示了氧化乐果的 GC/MS 分析结果。表 3-19 列示了杀螟松农药中重要杂质。

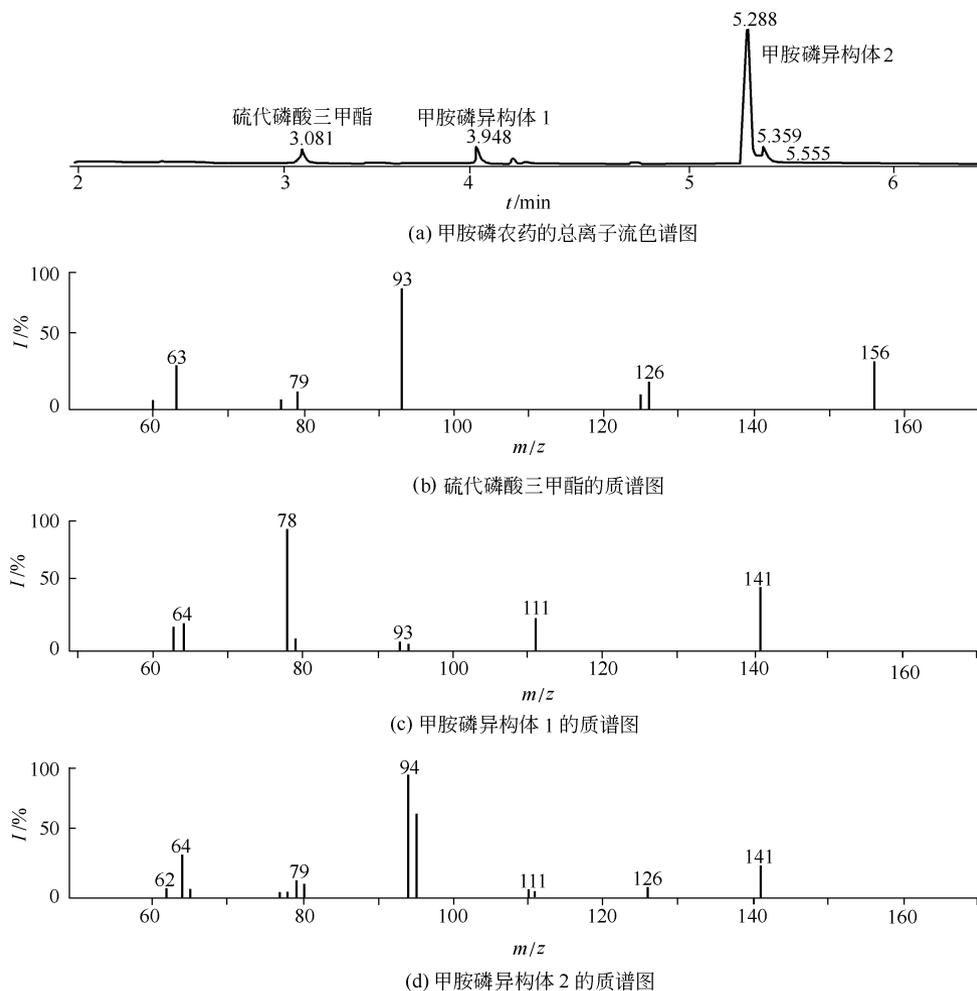
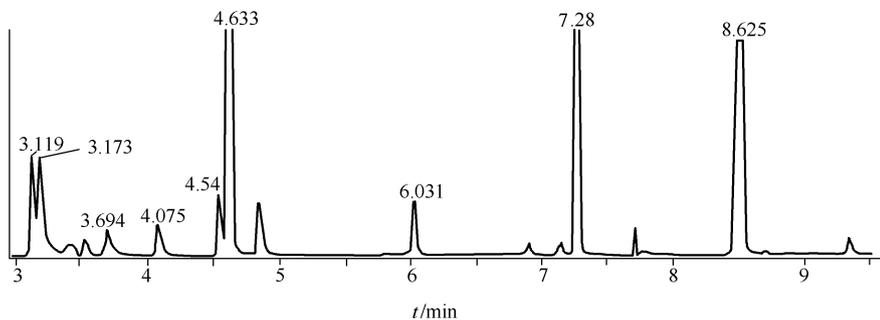


图 3-36 甲胺磷（两种异构体）及其杂质硫代磷酸三甲酯的 GC/MS 分析谱图

Bravo 等^[136] 同位素内标 GC/MS/MS 定量分析人尿样中 6 种二烷基磷酸酯农药的 29 种代谢物，其过程如下：试样中添加同位素内标；蒸汽蒸馏制样；代谢物衍生为氯丙基磷酸酯；浓缩；GC/MS/MS 分析的检测限为 10^{-6} 级。



(a) 氧化乐果农药的总离子流色谱图

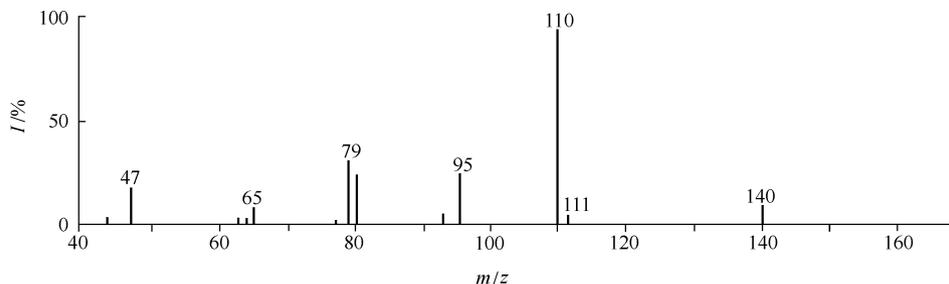
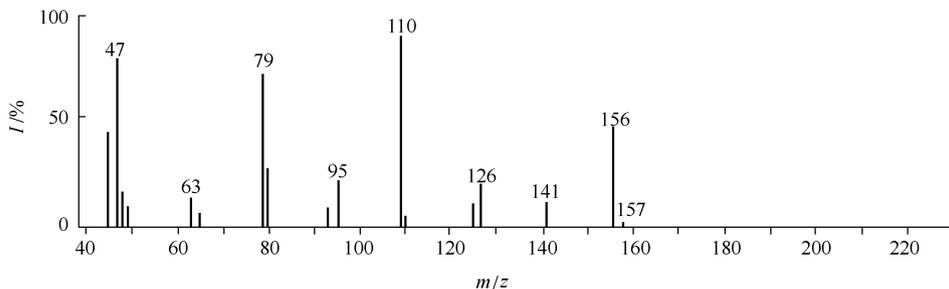
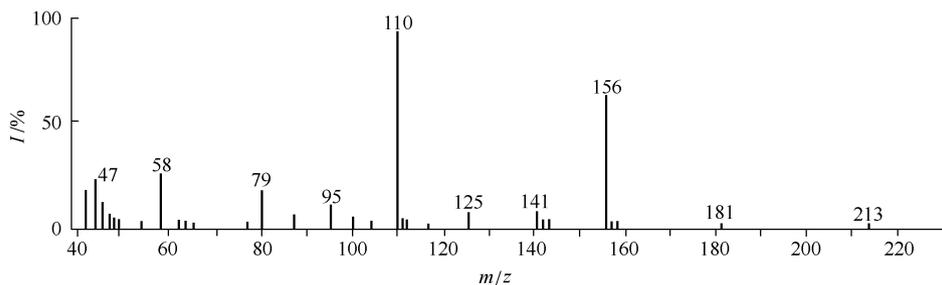
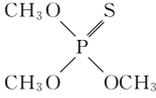
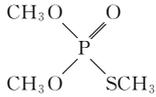
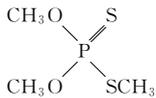
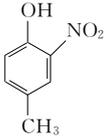
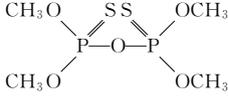
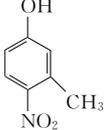
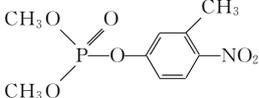
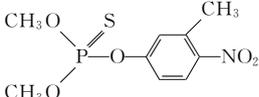
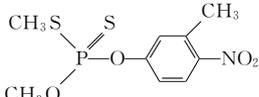
(b) 磷酸三甲酯的质谱图 ($t_R=3.117\text{min}$)(c) *O,O,S*-三甲基磷酸酯的质谱图 ($t_R=4.633\text{min}$)(d) 氧化乐果的质谱图 ($t_R=8.525\text{min}$)

图 3-37 氧化乐果农药及其有关组成的 GC/MS 分析的总离子流色谱图与质谱图

表 3-19 杀螟松农药及其杂质

序号	化合物名称	相对分子质量	结构式	备注
1	<i>O,O,O</i> -三甲基硫代磷酸酯	156		
2	<i>O,O,S</i> -三甲基硫代磷酸酯	156		标样定性
3	<i>O,O,S</i> -三甲基二硫代磷酸酯	172		
4	2-硝基-4-甲基苯酚	153		
5	<i>O,O,O,O</i> -四甲基二硫代磷酸酯	266		
6	3-甲基-4-硝基苯酚	153		标样定性
7	氧代杀螟松	261		标样定性
8	杀螟松	277		
9	<i>S</i> -甲基杀螟松	277		标样定性

本书第二章提到的有机磷农药的 MSⁿ 灵敏、快速的检测法，很适用于复杂样品中痕量农药及其代谢物和衍生物的检验。

二、氨基甲酸酯类农药的质谱分析

我国自六六六、DDT 被禁用后，氨基甲酸酯类农药获得较大发展。它是一种由氨基甲酸衍生合成的高效、广谱性有机氮类农药；因结构中含有氮元素，因此，还具有肥效。常用的氨基甲酸酯类农药主要有吡喃丹、叶蝉散、西维因、涕灭威、速灭威、仲丁威、灭杀威、残杀威、灭多威和敌草隆等。杀螟丹属杀蚕毒

素类农药，结构上又属氨基甲酸酯类。因此，本节将同时介绍杀蚕毒类农药与氨基甲酸酯类农药的 MS 分析方法。

1. 氨基甲酸酯类的质谱分析

氨基甲酸酯类是一种可逆性胆碱酯酶抑制剂，毒性比有机磷农药低，中毒症状表现为头昏、呕吐、心悸、气促、面色苍白、大汗淋漓、瞳孔缩小、反射减弱等。对害虫的毒力选择性强，除一般胃毒、触杀作用外，还有很强的内吸性；对害虫有很强的忌避作用，一般对植物无害。

这类农药的化学结构差别较大，因此，采用的分析方法也不同。国内外选用的 LC 分析，虽获得较好应用效果；但高度腐败生物检材中存在的吡啶类、组织胺等生物基质严重干扰鉴定结果的准确性，以致无法进行有效检测。

生物试样中氨基甲酸酯及其代谢物进行液-液提取时，取剪碎的生物组织（肝、胃、肾等）10g；酸解； CH_2Cl_2 提取；柱色谱净化； 50°C ，K-D 浓缩至 3~5mL；强酸下加 10mL 无水乙醇回流；再用 CH_2Cl_2 50mL 提取两次；定体积浓缩。固相提取过程同有机磷类农药。

我国法医毒物分析工作者对氨基甲酸酯及其代谢物的 MS 检测方法已进行了大量研究。呋喃丹是毒性较大的氨基甲酸酯类农药，常由呋喃吩与甲基异氰酸酯缩合制得。因呋喃吩的合成路线较多，因此，呋喃丹制剂中杂质也较多，呋喃吩、3-酮基呋喃丹、3-羟基呋喃丹是主要杂质组分，也是呋喃丹的代谢降解物。3-酮基呋喃丹、3-羟基呋喃丹是主要代谢物，其毒性均低于呋喃丹。它们的 GC/MS 分析特性数据分别见图 3-38 和表 3-20。

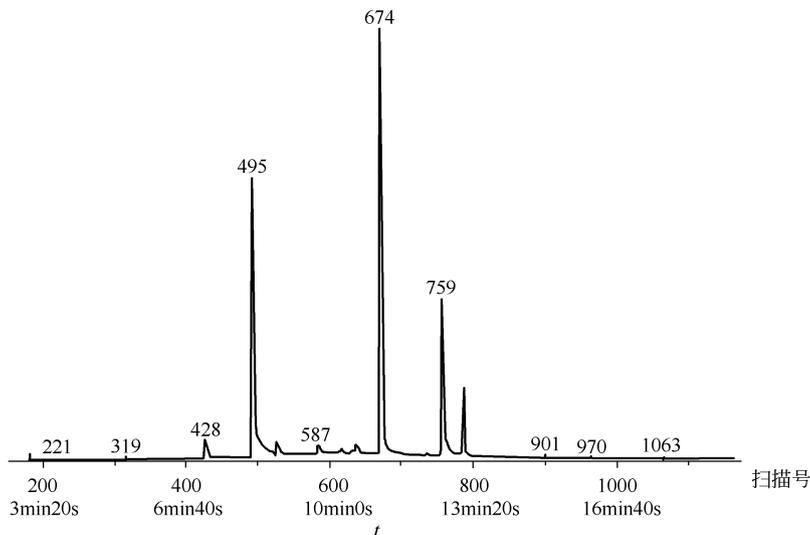


图 3-38 呋喃丹及其降解物呋喃吩、3-酮基呋喃丹、3-羟基呋喃丹的 GC/MS 分析谱图

Finnigan MAT 1020 GC/MS 仪 (EI, 70eV), 源室温度 80°C , 质谱扫描范围 35~400u/s;

SE-54 柱 (25m×25mm×0.25 μm), 柱温 80°C (1min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C/s}}$ 230°C (10min);

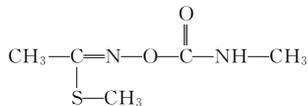
进样器温度, 230°C ; 接口温度, 240°C ; 分流进样, 1 μL

表 3-20 呋喃丹及其降解物呋喃酚、3-酮基呋喃酚、3-羟基呋喃酚、3-羟基呋喃丹的 MS 特性数据

名称	扫描号	相对分子质量	基峰(m/z)	碎片离子(m/z)
呋喃酚	427	164	164	149,131,91,39
3-酮基呋喃酚	495	178	178	137,110,92,39
3-羟基呋喃酚	531	180	137	147,110,91,39
呋喃丹	674	221	164	149,122,91,58
3-羟基呋喃丹	759	237	137	180,162,91,58
3-酮基呋喃丹	—	235		

呋喃丹及其代谢降解物的分析受众多组织胺类严重干扰。应用 GC/MS 分析乙氧基化的 3-羟基呋喃丹，既可消除干扰，又可提高检测灵敏度。如 1996 年黑龙江嫩北农场播种的数百亩黄豆绝产。有关检材经净化、GC/MS 分析，结果从送检拌药的黄豆种子中检出呋喃丹、呋喃酚和 2,4-D-异丁酯农药（见图 3-39）。从掺药和未掺药的种衣剂中均检出呋喃丹及呋喃酚农药。1996 年，Tsatsakis 等^[137]将 GC/MS 用于死后生物体中氨基甲酸酯类农药中毒检验。

氨基甲酸酯类属热不稳定性农药。如涕灭威是内吸剧毒氨基甲酸酯类杀虫剂，化学名为 1-(甲硫基)亚乙基氨基甲基氨基甲酸酯，分子式为 $C_5H_{10}N_2O_2S$ 结构式为：



用 GC/MS 分析，易产生降解。图 3-40 即是不明死因的死者的肝、胃组织经乙酸乙酯-丙酮（1:1）混合溶剂提取净化，GC/MS 分析检出涕灭威降解物的谱图。

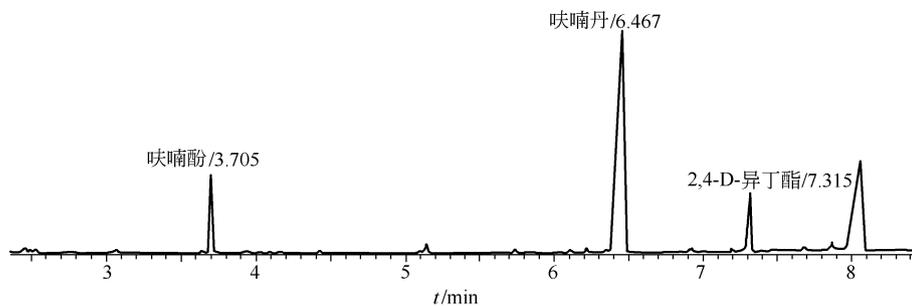
API-LC/MS 分析，避免了 GC 分析中的热分解，具有精确度高、线性范围宽、操作简单的优点，适用于氨基甲酸酯类农药中毒检验。此方法分析亲水性、强极性氨基甲酸酯类农药西维因的灵敏度可以达到 $\text{fg}/\mu\text{L} \sim \text{pg}/\mu\text{L}$ 的量级。

王至远等^[138]用乙酸乙酯提取，结合 GC/MS/MS 分析，选择 m/z 164 作呋喃丹特征母离子，在 0.5eV 进行诱导碰撞（CID），获得 m/z 149 碎片离子，并以此离子作定量指标，在 0.15~4.6 μg 范围，其线性相关系数 $r=0.9998$ 。

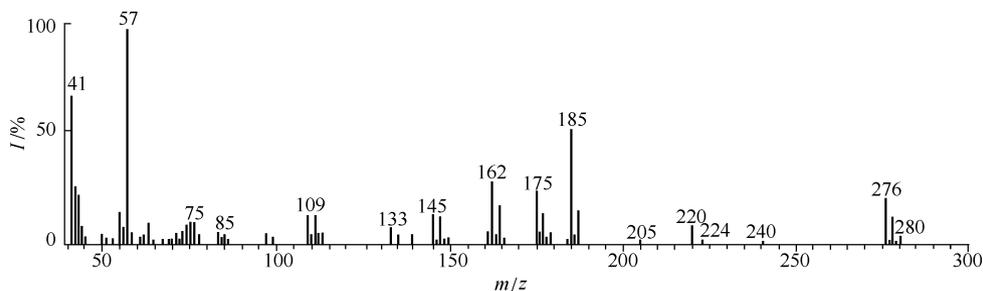
2. 杀蚕毒素农药的质谱分析

杀蚕毒素是存在于海生环节动物异足索杀蚕体内的一种有杀虫性的神经毒物。

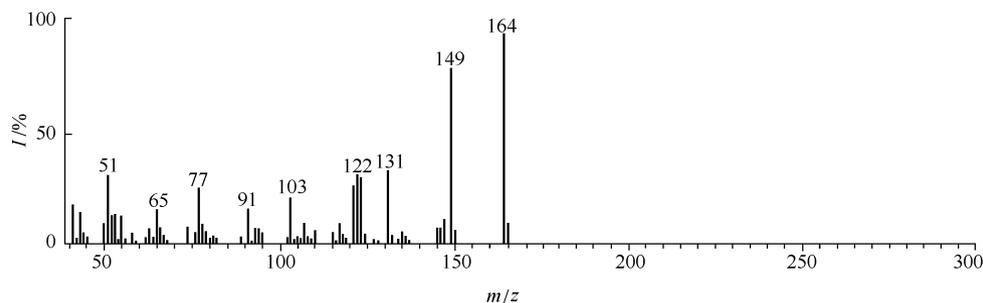
1965 年，杀虫毒素首先由 Hagiwara 合成，不久又合成了杀虫双、杀虫环、杀螟丹等十几种衍生物，开辟了人工合成动物性仿生农药的新途径。它们的特性见表 3-21。



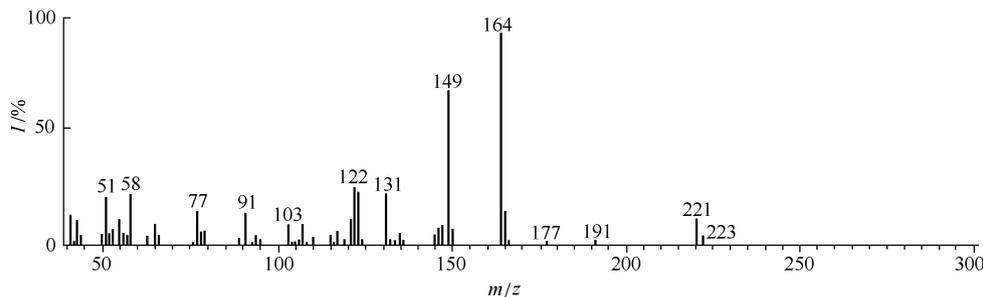
(a) 总离子流色谱图



(b) 2,4-D-异丁酯的质谱图



(c) 呋喃磷的质谱图



(d) 呋喃丹的质谱图

图 3-39 从送检黄豆种子中检出 2,4-D-异丁酯、呋喃磷和呋喃丹农药的 GC/MS 分析谱图

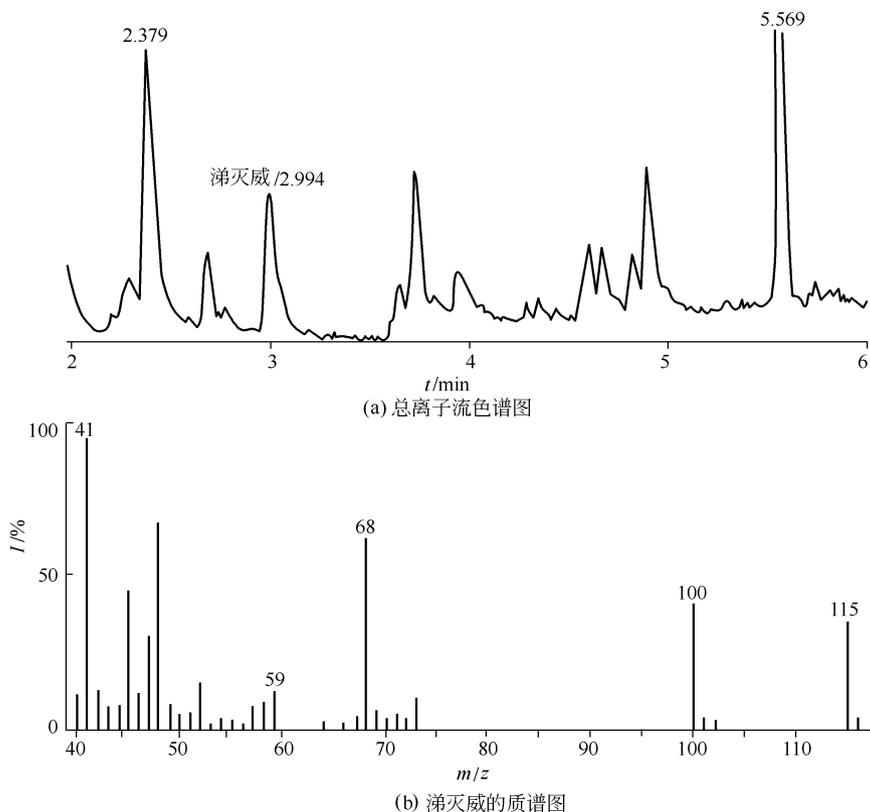


图 3-40 从送检死者胃检出涕灭威降解物的 GC/MS 分析图

表 3-21 主要杀蚕毒素类农药的特性

名称	杀蚕毒素	杀虫双	杀螟丹	杀虫环
项目				
化学名	<i>N,N</i> -二甲氨基-1,3-双硫代丙烷	2- <i>N,N</i> -二甲氨基-1,3-双(硫代磺酸钠基)丙烷	<i>S,S'</i> -(2-二甲氨基-3-双(硫代磺基)丙基)双(硫代氨基甲酸酯)	5- <i>N,N</i> -二甲氨基-1,2,3-三硫环己烷
分子式	$C_5H_{11}NS_2$	$C_5H_{11}O_6NS_4Na_2$	$C_7H_{15}N_3O_2S_2$	$C_7H_{13}NO_4S_3$
相对分子质量	149	355.09	237.3	271.4
可溶性	—	可溶于 95%乙醇	微溶于甲、乙醇	在二甲亚砜中溶解度为 9.2g
体内分布	—	肾>肝>脾>肺>心>脑	肾>肝>十二指肠>肺>脑和肌肉	肾>肺>脾>肝>肌肉>心和脑
主要代谢降解物	—	碱性条件下分解为杀蚕毒素	杀蚕毒素及其硫化物	脱硫生成硫醚、砷和亚砷

杀蚕毒素类衍生物杀虫双、杀螟丹、杀虫环等是一种含氮、硫的中低毒杀虫剂，进入机体内转化为杀蚕毒素，发挥其毒性作用。

杀蚕毒素类衍生物，对螟虫具有强烈的触杀、胃毒和内吸传导作用，对螟虫

的蛾、卵和幼虫的触杀效用都很强。杀螟丹又名巴丹，它有一定的内吸作用，可防止螟蛾产卵。巴丹对蚕毒性强，不宜在桑树上使用。杀虫双也是一种广谱杀虫剂。杀虫双口服中毒，胃肠吸收迅速，潜伏期一般在 10min 到 2h。如一 69 岁女性，误服 25% 的杀虫双水剂 500mL，2h 后送达急诊室，已死亡。杀虫双的仲裁分析方法为非水滴定法和薄层溴化法。其手续复杂、费时，不易进行例行控制分析。

我国已有 40 多个厂家生产杀蚕毒素类农药。因此，非生产性急性中毒较常见。MS 法已用于杀虫双和巴丹中毒检验。然而，在 GC/MS 分析中，未检出二者的分子离子峰，它们的基峰、碎片离子峰质量数低，特征性差，难以鉴别，需用标样进行比对。CI 分析是准确鉴别杀虫双和巴丹的重要途径（表 3-22）。

表 3-22 杀蚕毒素类 EI, CI 特征离子

名称 \ 项目	EI(m/z)			PCI (m/z)	NCI (m/z)
	M ⁺	基峰	碎片离子		
杀虫双	—	70	103, 149	150	181
巴丹	—	71	104, 149	—	—
杀虫环	181(3.5)	71	135(52), 45(31), 56(21)	—	—
杀蚕毒	149(40)	70	45(50), 103(22), 56(26)	—	—

注：括号内数值为相对丰度值；基峰 m/z 70、71 分别为 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CH}^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CH}_2^+$ 特定离子。

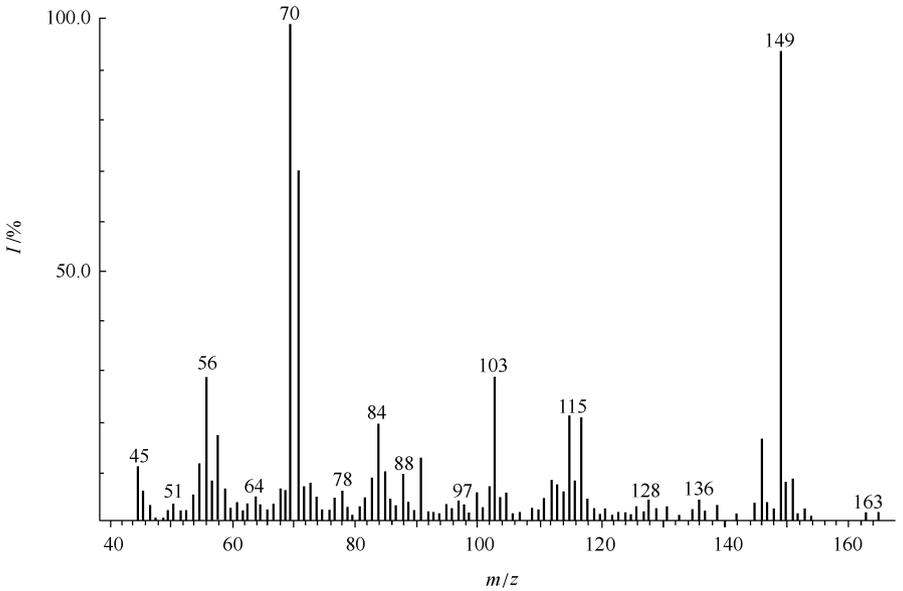
在杀虫双（丹）产品 MS 分析中，常检出 $\text{M}^+ m/z$ 137 组分。该组分经红外分析，在 3300cm^{-1} 有最大吸收。它是我国合成杀虫双的主体工艺过程中，因水中氯化副反应，导致生成 *N, N*-二甲基-2-羟基-3-氯丙胺特定组分，即 $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$ 。因此，检出该组分峰，也可作为杀虫双（丹）中毒的依据。

在杀虫双中毒 GC/MS 分析中，也会检出杀虫环成分，它的 IR 谱与杀蚕毒草酸盐相同。然而，其 MS (EI) 谱却有差别。它也是合成杀虫双主体工艺产生的副产物。据此，检出该组分，也可作为杀虫双中毒的依据。图 3-41 和图 3-42 即是误服杀虫双中毒死者血、胃组织用氯仿-异丙醇（3:1）混合溶剂提取、净化物的 GC/MS 分析谱图。

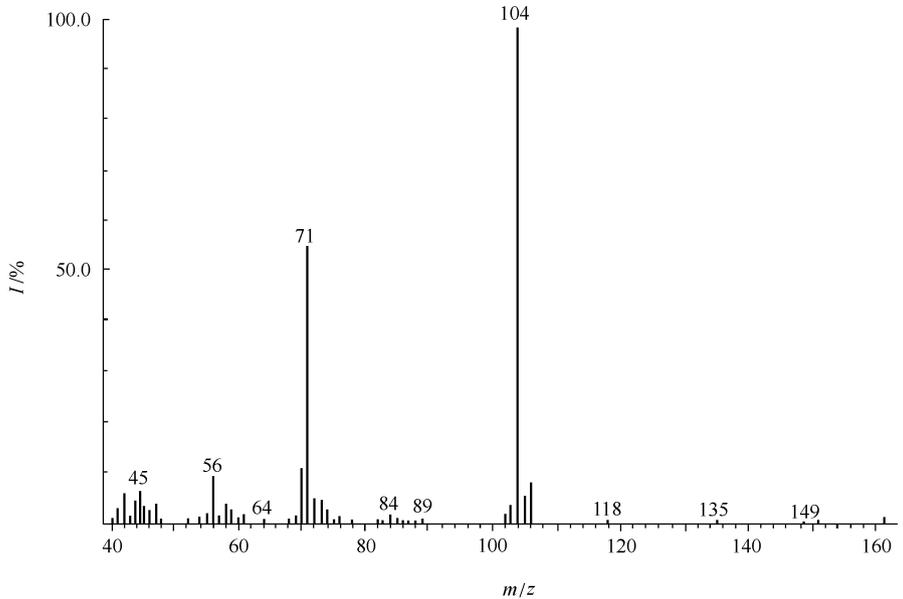
杀虫脒是一种新型有机氮杀虫剂。其水溶液稳定性差，在碱性介质中易分解失效。水剂直接施于稻田，根吸收传导，能有效阻止三化螟幼虫侵入。杀虫脒对蚕毒性强，不宜在桑树上使用。

杀虫脒急性中毒的主要途径为皮肤吸收或误服。在哺乳动物体内很快吸收、代谢转化，无明显蓄积作用。体内分布为：肝 > 肾 > 淋巴结 > 肺 > 脾 > 心 > 胰。主要代谢过程发生在肝，主要代谢物为 4-氯邻甲苯胺、脱甲基杀虫脒和其他苯胺类衍生物，如 *N*-甲基-4-氯邻甲苯胺等。杀虫脒及其代谢物主要从尿中快速排出，4h 后即可检出 4-氯邻甲苯胺，8~12h 为排出高峰，108h 即可全部排出。

1986 年，广东省东莞市某医院连续发生数起饮服信宁可和枇杷糖浆不明中



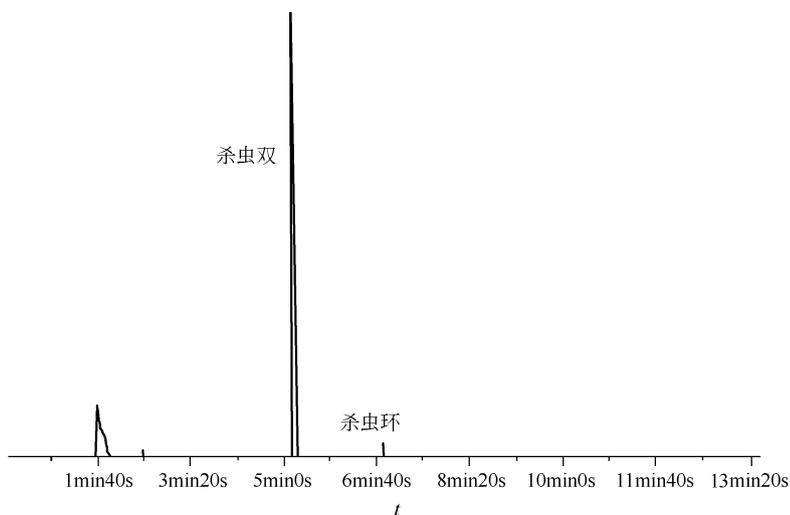
(a) 杀虫双的质谱图



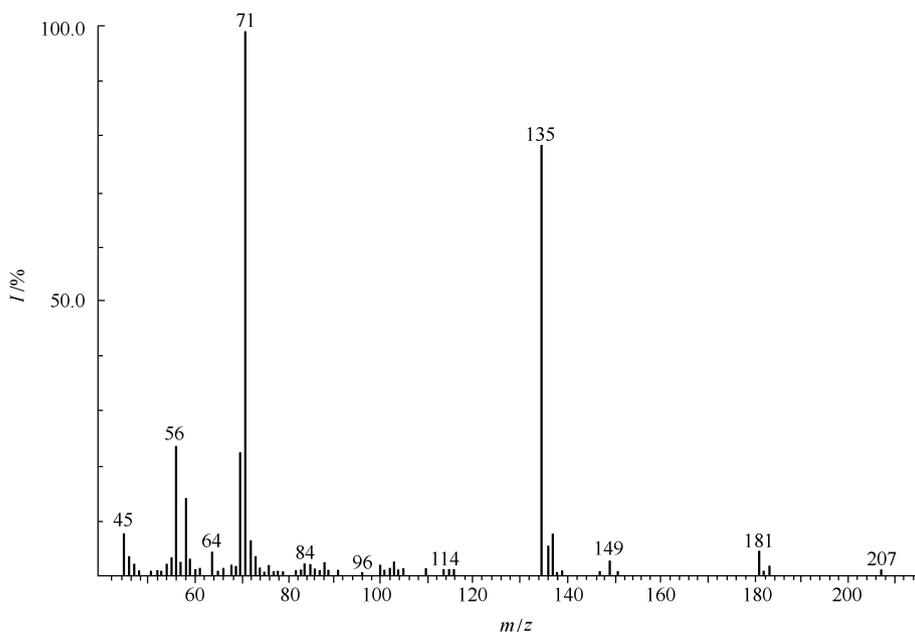
(b) 巴丹的质谱图

图 3-41 从血中检出杀虫双、巴丹的 GC/MS 分析谱图

毒事件。送检的检材分别在 pH1、pH12 用二氯甲烷提取；GC/MS 分析；结果检出氨基甲酸酯类农药杀虫脞（见图 3-43）。



(a) 从送检死者胃中检出有机氮农药的总离子流图



(b) 杀虫环的质谱图

图 3-42 从杀虫双中毒者胃中检出杀虫环成分的 GC/MS 谱图

三、拟除虫菊酯农药的质谱分析

20 世纪 80 年代初, 由于化学防害受到环保和耐药性的挑战, 要求将小量高效农药施于目标, 促使大家努力发展新一代农药及施药技术。

拟除虫菊酯类杀虫剂是由一个酸与一个醇进行酯化反应合成的施用量低、对

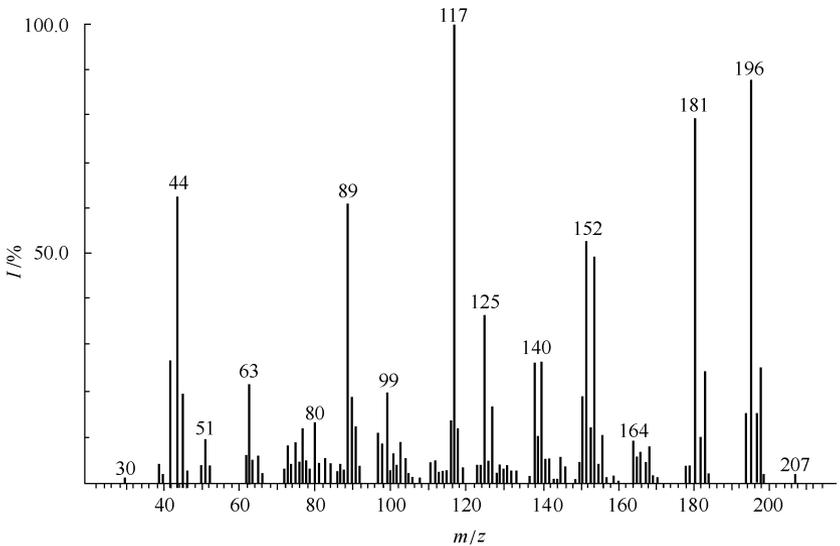


图 3-43 从送检信宁可和枇杷糖浆检出杀虫脒农药的 MS 分析谱图

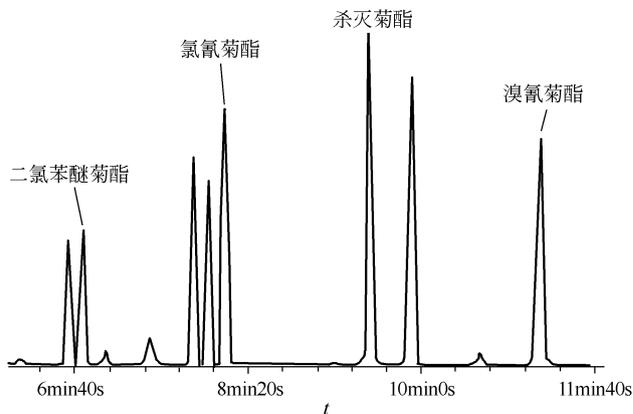
人畜毒性小的杀虫剂。先后推出的二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、五氯氰醚酯等优秀品种，单位面积施药量仅为几克/亩，有的已在卫生上应用。近年来，不少地方又出现对拟除虫菊酯杀虫剂的抗性害虫。因拟除虫菊酯类杀虫剂管理不严，使用不当引发的各种刑事案件也时有发生。

生物试样中拟除虫菊酯农药及其代谢物提取净化可按 GA/T 103—1995 行业标准执行，也可按有机磷农药 SPE 提取法净化。

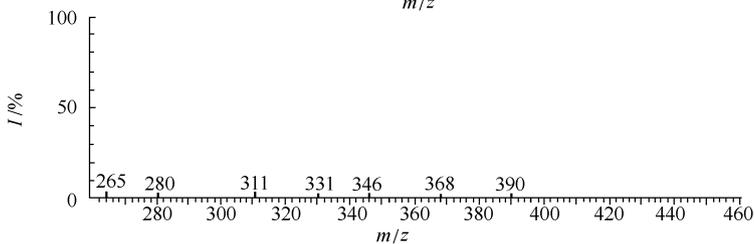
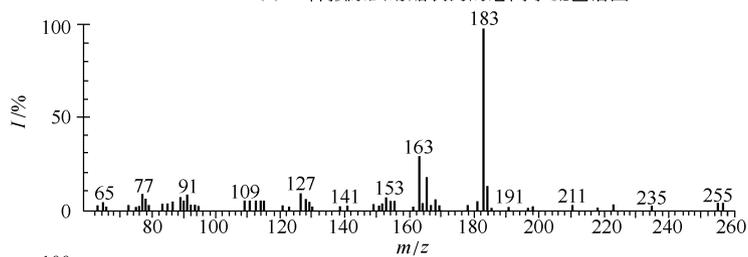
国内外早已用 MS 检测拟除虫菊酯类杀虫剂。20 世纪 80 年代中期，公安部二所首先在 Finnigan MAT 1020 GC/MS 仪上建立了 4 种拟除虫菊酯类杀虫剂的检测法，其总离子流色谱图和质谱图见图 3-44。本类农药分子结构中均含有不对称碳原子，具有各种光学异构体；利用 GC/MS 数据系统，对测试数据经扫描区间和质量范围压缩、曲线平滑、扣除本底处理，有效地降低杂质干扰、使峰形特征化，在复杂样品分析中能及时获取、存储有用信息，使结果更加精确可靠。图 3-45 即是采集的杀灭菊酯农药的分析谱图。

本类农药分子结构中均含有亲电性很强的 N、Cl、Br 等元素。用 MS (NCI) 分析，谱图简单，常常只有 1 或 2 个强丰度的分子离子峰和准分子离子峰，所产生的 $[M-1]$ 的特征谱，基峰均为菊酸负离子，而内源性杂质大多不会形成负离子，因此干扰少，很易解释、识别、确定这类农药的种属。仅取 0.5~1g 检材（肝、肾、心、血等），检出限为 0.1ng/g (mL)。

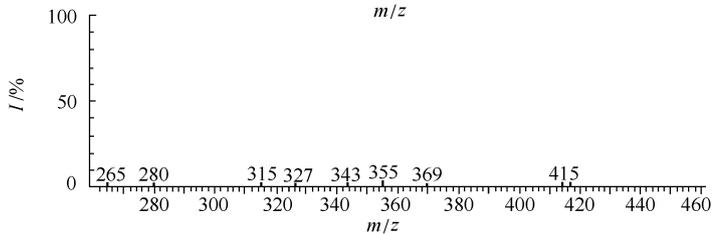
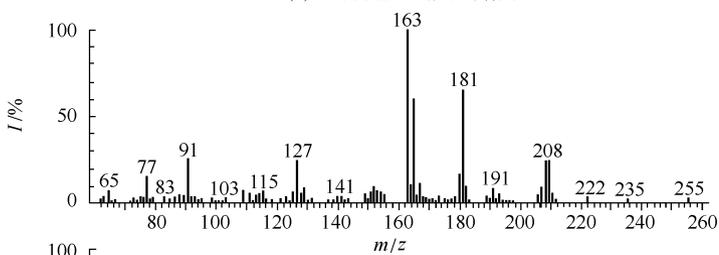
公安部二所建立的分析方法已获成功应用。如 1991 年 1 月，河北某县冀某，租用方某汽车，趁机在方某喝的茶水中投放约 25g 毒物，后又用棍子砸、绳子勒将方某害死。物证鉴定时取本案剪碎检材各 5g、药液 0.1mL；中性条件下用苯



(a) 4种拟除虫菊酯农药的总离子流色谱图

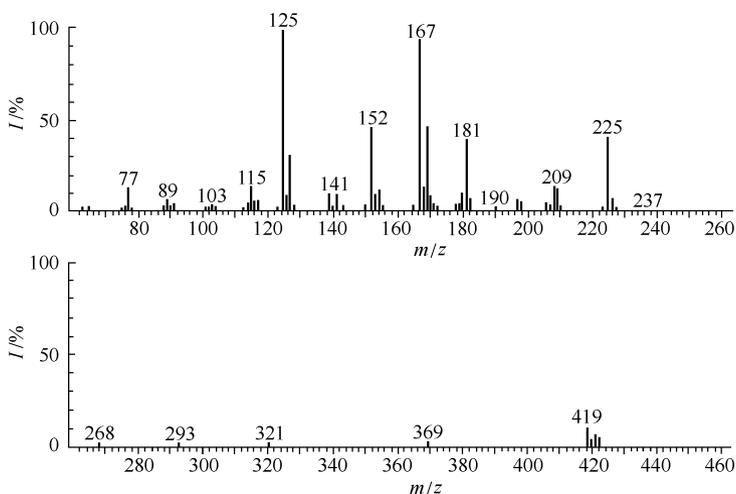


(b) 二氯苯醚菊酯的质谱图

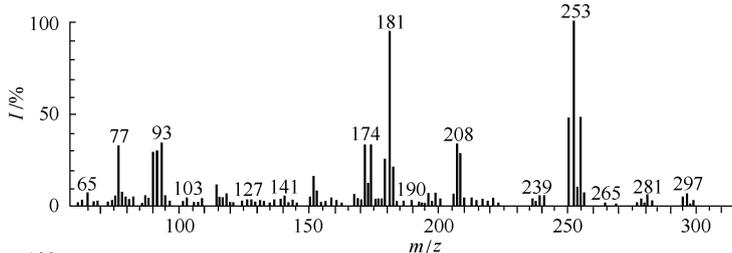


(c) 氯氰菊酯的质谱图

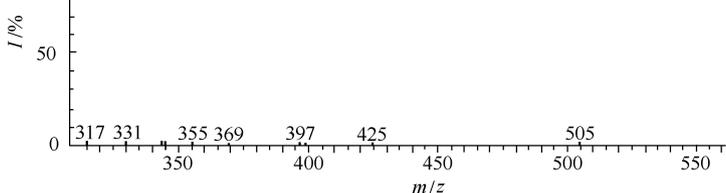
图 3-44



(d) 杀灭菊酯的质谱图



(e) 溴氰菊酯的质谱图



(e) 溴氰菊酯的质谱图

图 3-44 4 种拟除虫菊酯杀虫剂的 GC/MS 分析谱图

提取两次 (20mL×2); 提取液过柱 (5g Na₂SO₄+5g Al₂O₃+0.2g 活性炭) 净化; K-D 浓缩到 0.4mL; 经 GC/MS 检测, 从送检死者胃、肝、肾和药液中均检出甲氰菊酯农药。

甲氰菊酯属拟除虫菊酯类农药。有触杀、胃毒和一定驱避作用, 属中等毒性广谱性杀虫剂。GC/MS 的特性离子是基峰 m/z 97; 分子离子峰 m/z 293; 碎片峰 m/z 125、181、228、265。

又如, 河北省某村民将混合农药投入王某、张某两家的酱油中, 致使 5 人中毒。经 GC/MS 对有关物证分别进行分析, 结果从所送棕色瓶、被害人家的酱油瓶、死者的胃内容中均检出 E-1605 农药及其代谢物 N-1605; 案犯家“新光一

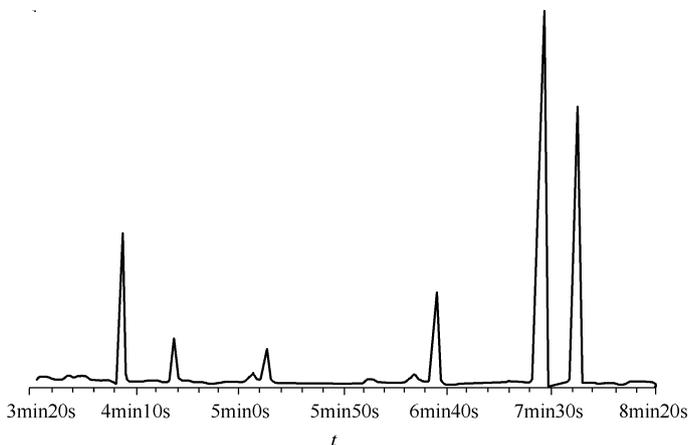


图 3-45 压缩后获得的杀灭菊酯农药的 GC/MS 谱图

号”农药瓶中检出辛硫磷、马拉硫磷和拟除虫菊酯类农药速灭杀丁；死者家的酱油瓶中检出辛硫磷、速灭杀丁农药成分。

四、除草剂的质谱分析

20 世纪 80 年代以来，化学除草剂是我国农药发展最快的品种。在我国农村，因推广使用不当或使用不符合标准和未经批准登记的高活性除草剂，导致后茬作物减产、甚至绝产的严重药害事件和蓄意的毁苗等刑事案件有逐年上升趋势。为加强农药管理与合理使用，1982 年到 1990 年，农业部农药检定所组织全国农业、环保、化工、卫生商检、中科院和高等院校等 50 多个单位进行了农药残留试验研究；1990 年主编的包括 42 种除草剂在内的 150 多种农药的 GC 和 HPLC 检验的《农药残留量实用检测方法手册》，是毒物鉴定的重要参考书。本节主要介绍除草剂的 MS (含 PCI、NCI、MS/MS) 分析法。

生物试样中除草剂及其降解物提取净化主要有液-液提取和 SPE 净化法。液-液提取过程是：取剪碎的生物组织 2~3g (或体液 2~3mL)；匀浆；在 pH=6~7 用苯-乙酸乙酯 (1:1) 或乙酸乙酯 2mL 提取 2 次；过中性氧化铝柱；80℃ 空气流挥至近干；乙醇定容残余物。SPE 净化过程同有机磷农药。推荐的方法对非水溶性除草剂的回收率 >80%，精密度是 ±0.1。

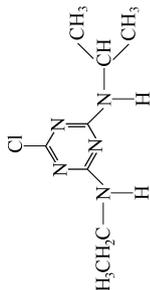
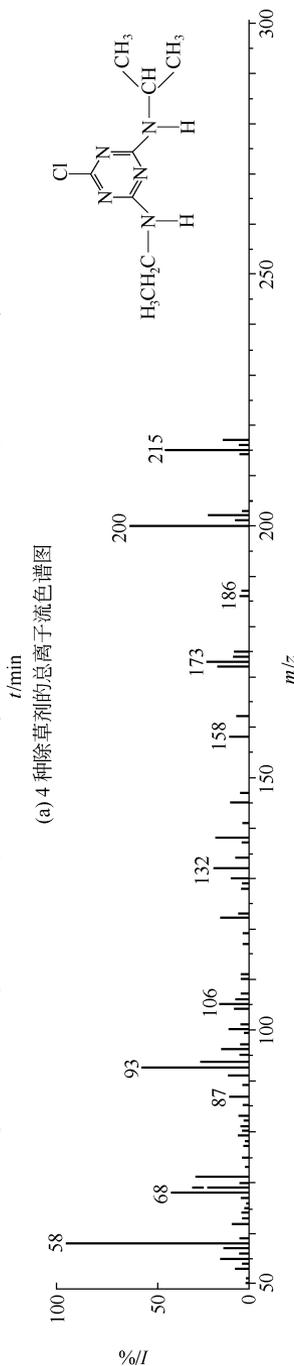
除草剂的 GC/MS (含 PCI、NCI)、MS/MS 分析法已有报道。杨英华等^[139]应用 EI、CI、亚稳技术确定了均-三氮苯类除草剂的 EI 裂分过程，并用高分辨技术确证了主要碎片的元素组成。Treble 等^[140]分析了尿中农残五氯苯酚。柳如宗等^[141]将 GC/MS 用于百草枯的分析，他们首先将液样用活性炭脱色；100mg NaBH₄ 常温搅拌反应半小时；NaOH 调 pH=12；10mL 乙醚提取三次；合并有机相；水浴挥至近干；MS 分析。按此程序，即可获得百草枯的完整图谱。Miki 等^[142]用催化转化三相萃取五氟苯基衍生物，结合 GC、GC/MS 分析检测氟乙酸、苯氧羧酸除草剂。

乙草胺/5.172

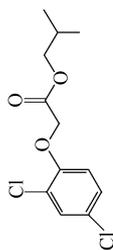
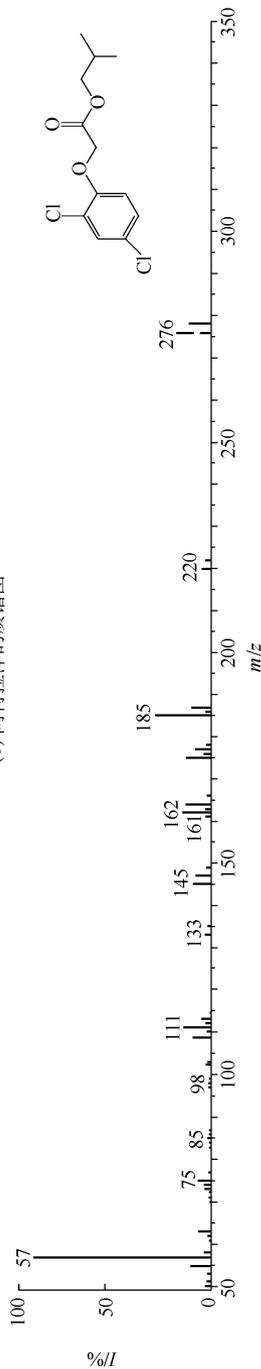
阿特拉津/3.883

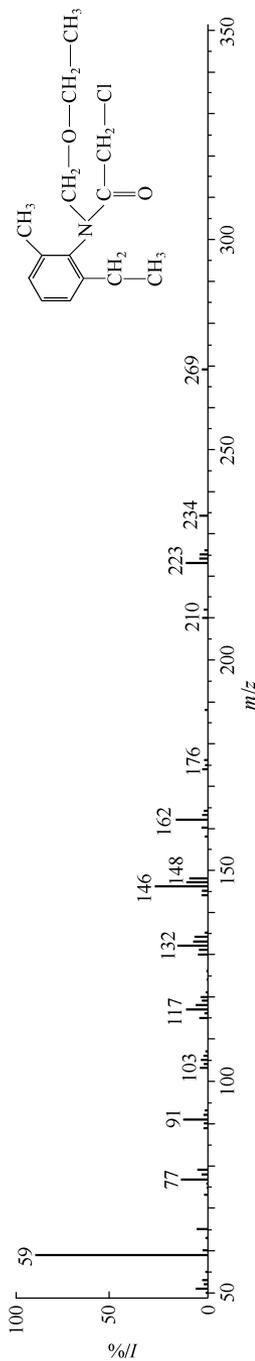
2,4-D-丁酯/5.088

丁草胺/8.101

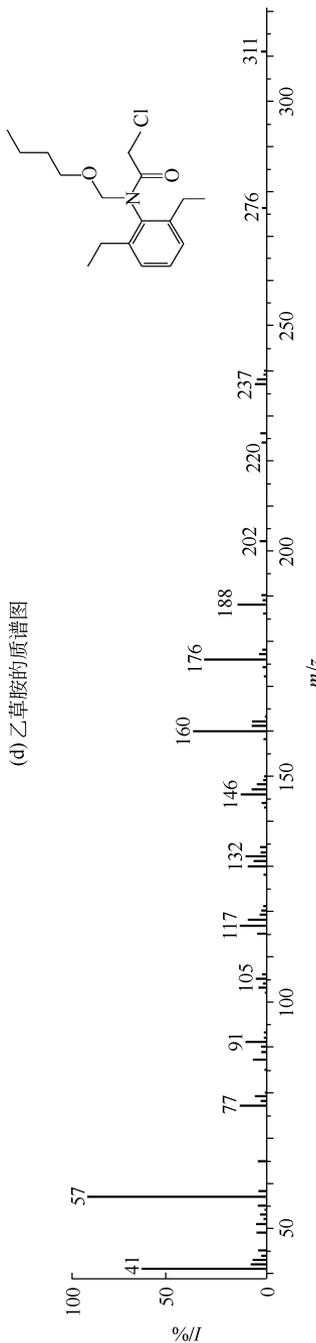


(b) 阿特拉津的质谱图





(d) 乙草胺的质谱图



(e) 丁草胺的质谱图

图 3-46 4 种除草剂的 GC/MS 分析谱图

岛津 QP-5000 型 GC/MS 仪, EI 源 (70eV), 双灯丝, 质谱连续扫描速度 40~400u/s; HP-5 MS 柱 (25m×0.25mm×0.25 μ m), 柱温程序 110 $^{\circ}$ C (1min) $\xrightarrow{20^{\circ}$ C/min} $\xrightarrow{280^{\circ}$ C}280 $^{\circ}$ C/230 $^{\circ}$ C; 进样器/检测器温度 260 $^{\circ}$ C/230 $^{\circ}$ C; 进样 1 μ L, 分流比 30:1; 电子倍增器电压 1.3kV

李玉兰等^[143]制定了生物组织中均-三氮苯类、酰胺类、苯氧羧酸类混合除草剂的 GC/MS 检测法, 其 GC/MS 分析谱图和质谱特性数据已示于图 3-46 和表 3-23; 检测灵敏度优于 5ng。阿特拉津属均-三氮苯类内吸传导型除草剂, 也是最重要的广谱除草剂; 为提高药效、扩大杀草谱、减轻对小麦的药害, 它常与 2,4-D-丁酯、绿麦隆等除草剂混用。2,4-D-丁酯属苯氧羧酸除草剂, 有良好的内吸作用, 对菊科类杂草防效很好, 常与阿特拉津、氯磺隆等混用。乙草胺、丁草胺属酰胺类除草剂, 主要用于防除水稻田一年生莎草和部分一年生阔叶杂草, 已在辽宁、湖北、广东三大水稻产区广泛使用。这类药害的样品可用石油醚或石油醚-丙酮溶剂提取、GC/MS 检验。这些方法已用于毁苗、草药害、投毒等刑事案件的鉴定。如 1998 年河南省的三位村民, 吃早饭后出现中毒症状, 有关物证经 GC/MS 分析, 检出除草剂乙草胺。又如, 1999 年 2 月, 内蒙古自治区某不明死因村民的胃内容 5mL、物证“止芽素”药液 1.0mL 的苯提取净化物经 GC/MS 分析, 检出地乐胺除草剂 ($M^+ m/z$ 295; 基峰 m/z 266; 碎片离子 m/z 224、57、132)。

表 3-23 几种除草剂的质谱特数据和检测限

药 物	类 别	分子式	相对分子质量	基峰 (m/z)	碎片峰 (m/z)	CAS 号
阿特拉津 Atrazine	均-三氮类	$C_8H_{14}Cl_5$	215	58	200, 173, 93	1912-24-9
2,4-D-丁酯 2,4-D-butyle	苯氧羧酸类	$C_{12}H_{14}CO_3$	276	57	185, 162, 111 1	1713-15-1
乙草胺 Acetochlor	酰胺类	$C_{14}H_{20}ClN_2$	269	59	77, 146, 223	24256-82-1
丁草胺 Batachlor	酰胺类	$C_{17}H_{26}ClN_2$	311	57	160, 176, 23 7	23184-66-9

王志元等^[144]建立了杀草丹和丁草胺的 GC/MS/MS 检测法。样品经 GC 分离进入离子源, 分别以 m/z 257 和 m/z 188 作杀草丹和丁草胺的特征母离子, 进行 MS/MS (EI) 分析; 再以它们的二级碎片离子, 杀草丹 m/z 257, 224, 100, 丁草胺 m/z 188 作定量指标。当浓度范围分别为。杀草丹 0.01~1.5 μ g/mL 和丁草胺 0.08~1.2 μ g/mL, 进样 1 μ L, 线性相关系数 r 分别是 0.998 和 0.999。

磺隆类除草剂已有二十余种, 它们的相对分子质量各不相同, 均是高效麦田杂草清除剂, 每公顷施药量在零点几到十几克。它们的水溶性大, 几乎不溶于常用有机溶剂。它们的 EI 谱中没有分子离子峰。这类除草剂具有高亲电性。徐建中等^[145]用甲烷、异丁烷 (或氨) 作为反应气、离子源压范围在 0.1~2mtorr; 直接进样 MS (PCI、NCI) 分析 μ g/g 级高效除草剂苯磺隆、氯磺隆混合物, 检测灵敏度可与热离子检测器媲美。图 3-47 是氯磺隆的 PCI、NCI 质谱图, 它的 PCI 准分子离子峰 $[M+1]^+$ 为 m/z 358, NCI 准分子离子峰 $[M-1]^-$ 为 m/z 356。图 3-48 为苯磺隆的 PCI、NCI 质谱图, PCI 准分子离子 m/z 396, NCI 准分子离子 m/z 394。由此, 确定氯磺隆、苯磺隆相对分子质量分别为 357、395。

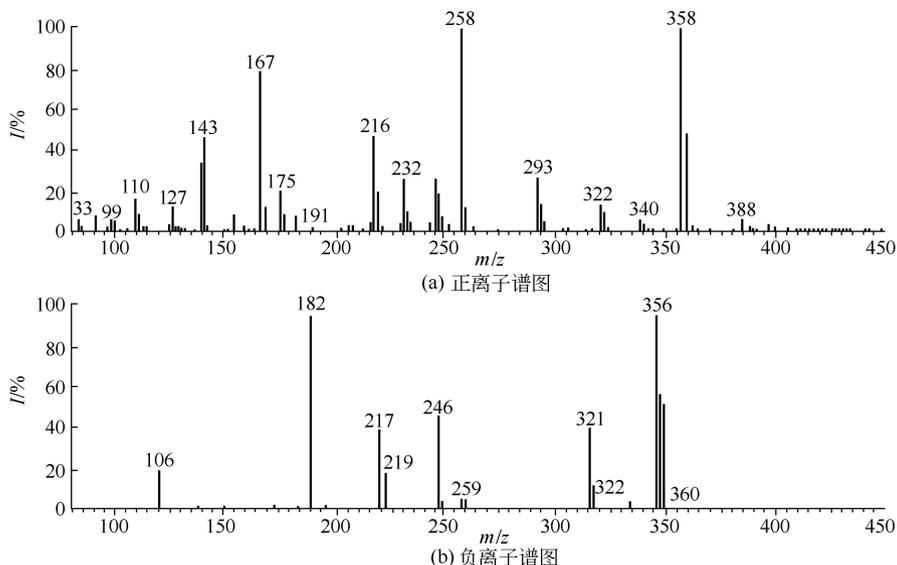


图 3-47 氯苯化学源质谱图

Finnigan MAT TSQ-70 三级四级质谱仪，离子源真空 7×10^{-6} torr，离子源温度 150°C ，EI、PCI、NCI 源，电子倍增器电压 1500V；灯丝电流 200mA；反应气 甲烷，压力 6000mtorr；碰撞气（氩气）压力 2.2mtorr；电子碰撞能量 13eV；直接进样杆升温程序 50°C (0.5min) $\xrightarrow{300^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290°C (1min)

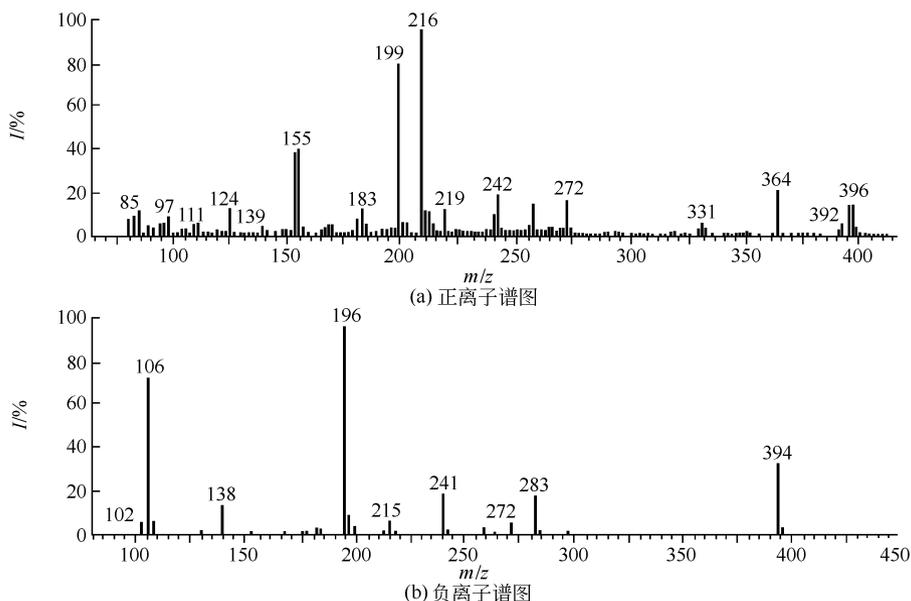


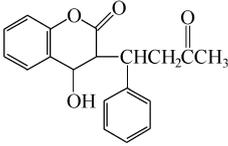
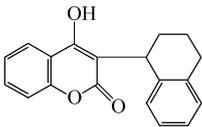
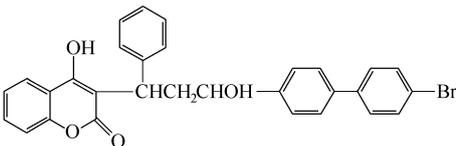
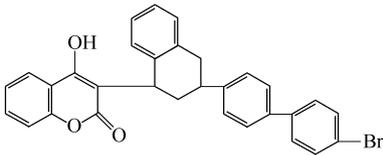
图 3-48 苯氯化学源质谱图

五、生物试样中杀鼠剂的 GC/MS 检验

杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆、大隆等是我国广为应用的香豆素类杀鼠剂，其结

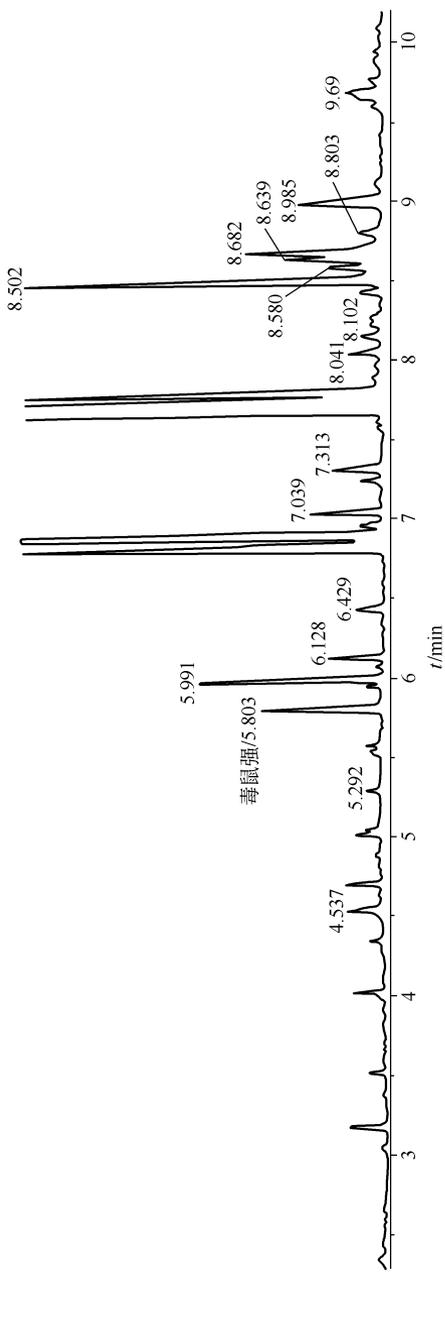
构及毒性见表 3-24。它们是慢性高毒抗凝血杀鼠剂，中毒潜伏期 3~5 天，死亡高峰为 4~6 天，一般无二次中毒危险。这类药物主要是拮抗维生素 K_1 的活性阻碍凝血酶原合成，损害微血管，降低血液凝固能力，导致内出血而死亡。毒鼠强是丘式杀鼠剂的重要组成部分，应用最多，因管理不严、使用不当引起的投毒、自杀或误服的刑事案件发生率也最高。

表 3-24 杀鼠剂结构及毒性

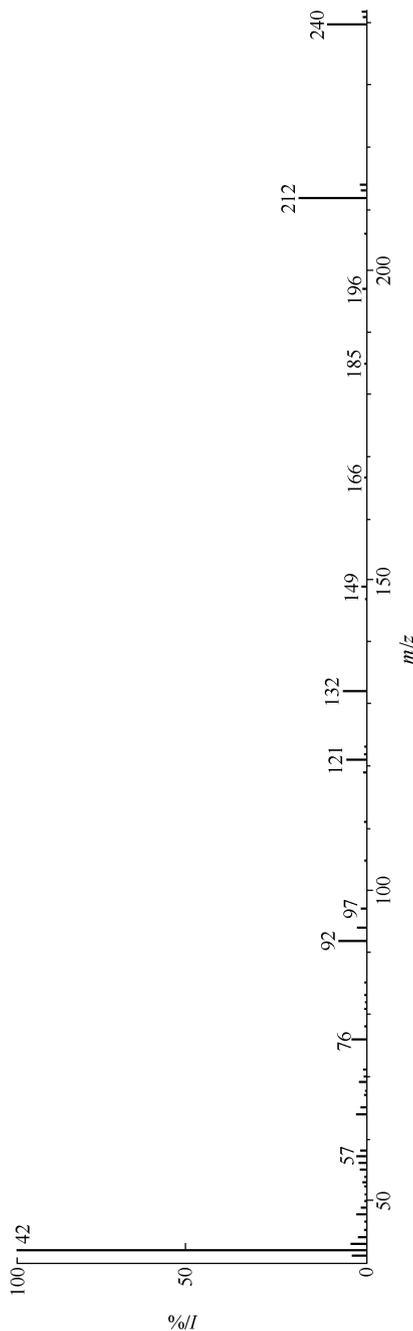
药名	结构式及分子式	毒性
杀鼠灵	 <p>warfarin $C_{19}H_{16}O_4=308.32$</p>	大鼠急性口服 LD_{50} 为 3mg/kg
杀鼠醚	 <p>coumatetralyl $C_{19}H_{16}O_3=292.33$</p>	大鼠急性口服 LD_{50} 为 5~25mg/kg
溴敌隆	 <p>bromadiolone $C_{30}H_{23}O_4Br=527.43$</p>	大鼠急性口服 LD_{50} 为 1.75mg/kg
大隆	 <p>brodifacoum $C_{31}H_{23}O_3Br=523.4$</p>	大鼠急性口服 LD_{50} 为 0.72mg/kg

国内外有关杀鼠剂 GC/MS 检验的报道较少。为满足司法鉴定及临床抢救需要，本节重点介绍的同时，以案例形式论述了生物体液及脏器中香豆素类广谱性杀鼠剂和毒鼠强中毒的 MS 分析法。

生物试样中毒鼠强的液-液提取可按 GA/T 205—1999 行业标准操作，SPE 提取同有机磷农药。血中 4 种杀鼠剂用 $pH=5\sim6$ 的盐酸溶液稀释（绞碎的肝或其他组织需浸泡 2h，强振 5min）；过活化的 GDX-403 固相柱；水洗；抽滤；乙酸乙酯洗脱液，在 60°C 空气流吹至定容。固体样品用 2mol/L 盐酸， 90°C 水解 1h；



(a) 送检死者胃内容的总离子流色谱图

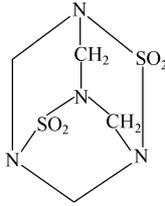


(b) 毒鼠强的质谱图

图 3-49 从送检死者胃内容中检出毒鼠强的 GC/MS 谱图

pH6.0 缓冲液条件下过 GDX-403 小柱；蒸馏水洗涤、丙酮洗脱吸附物，60℃ 空气流挥至定容。

毒鼠强 (tetramine, TEM) 又叫 424、特效灭鼠灵。1949 年由前联邦德国拜耳公司合成。它是速效剧毒杀鼠剂。结构式为：



分子式为 C₄H₈N₄O₄S₂，分子量 240.2。20 世纪 90 年代初期，国内发表了毒鼠强中毒检测的 GC/MS 法^[146,147]。

GC/MS 分析中，取得数据的优劣，很大程度取决于 GC 部分的操作。比如十四烷基乙酸酯会干扰毒鼠强谱，以致不能作为法庭审定的依据。为获得理想谱图，可充分运用数据系统的“前台优先”功能，在数据采集过程中，随机输入修改参量，变升温速率 20℃/min 为 10℃/min，既很好地避免了生物基质干扰，又兼顾了其他各类型毒物的检验。某 6 岁男孩，吃了别人给的糖果 2h 后死亡。将送检死者检材经液-液提取、GC/MS 分析，结果从送检死者的胃内容和高度腐败肝中均检出毒鼠强（图 3-49），其含量是：胃内容 42.9mg/100mL，肝 1.1mg/100mL。

GC/MS 分析法已成功应用于杀鼠灵、杀鼠醚和敌鼠中毒检验。杀鼠醚分子中含有羟基，直接用 GC/MS 分析易产生热分解，以致不能对生物试样中微量毒物进行有效检测。TMS 衍生化是避免热分解、提高检测灵敏度的重要途径（图 3-50）。某法院送来投毒案的物证少许，经 GC/MS 分析，从送检黄色液体中检出杀鼠醚。

又如，用水解-SPE 净化法提取制样。经 GC/MS 分析，从检材中检出毒鼠强含量分别是：肝 2.51mg/100g、胃 3.81mg/100g、胃内容 5.74mg/100g。各脏器 RSD 小于 5%。

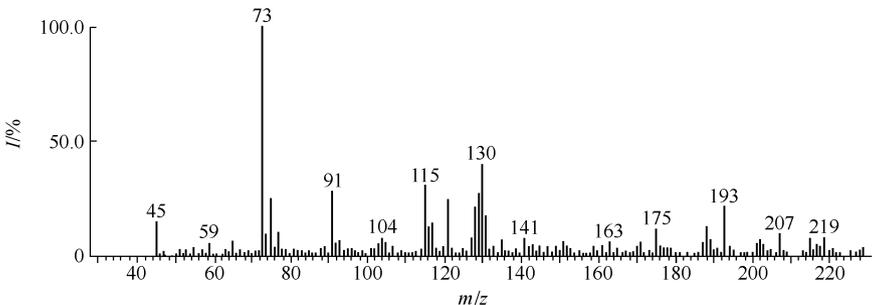


图 3-50

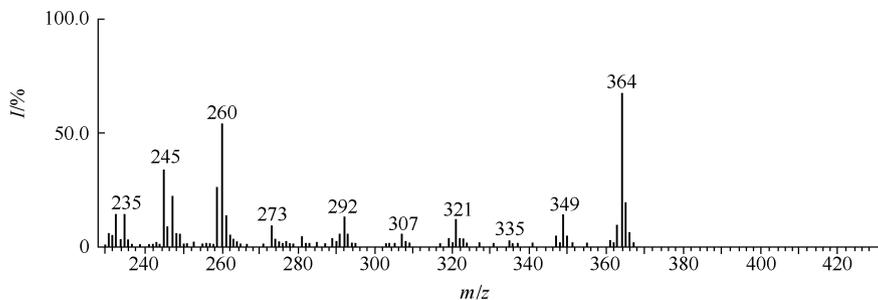
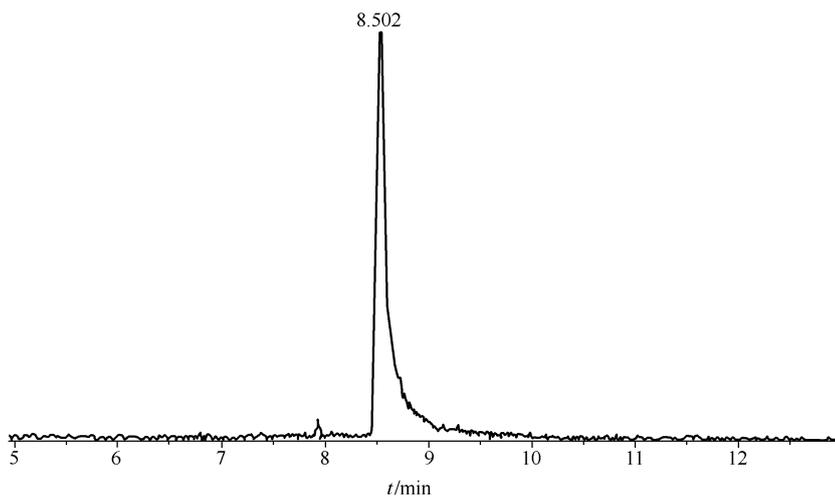
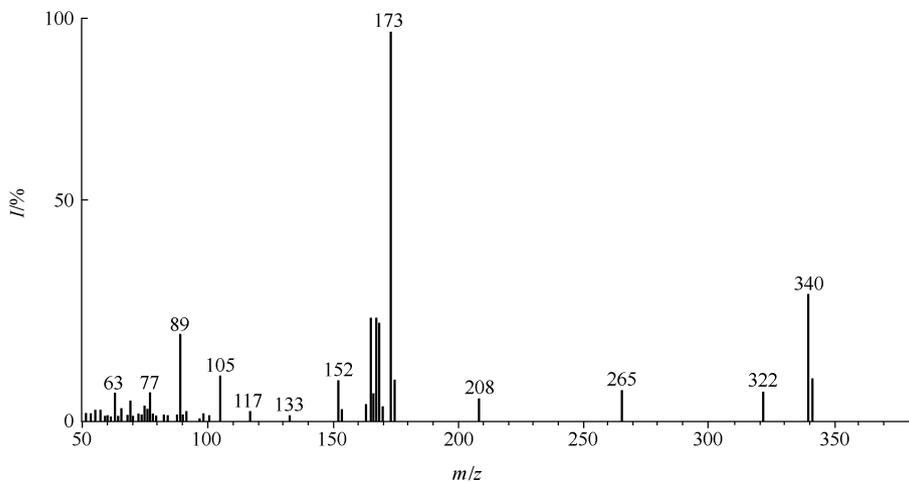


图 3-50 从送检生物试样中检出杀鼠醚-TMS 衍生物的质谱图



(a) 送检死者肝的总离子流图



(b) 敌鼠钠盐的质谱图

图 3-51 从送检死者肝中检出敌鼠钠盐的 GC/MS 分析谱图

敌鼠钠是高毒性杀鼠药，有抗凝血和损伤毛细血管作用。长期接触，有出血现象。中毒多为误服，蓄意伤害导致死亡的刑事案件也时有发生。20世纪80年代，Davies^[148]利用MS/MS分析血中华法灵，样品无需纯化和衍生化，整个分析仅2min。1994年，某村民死因不明，经GC/MS分析，从送检死者肝中检出杀鼠剂敌鼠钠盐（见图3-51）。

毒鼠磷是高毒性杀鼠药。因误服，蓄意伤害导致死亡的刑事案件时有发生。图3-52即是用GC/MS检出毒鼠磷的分析谱图。

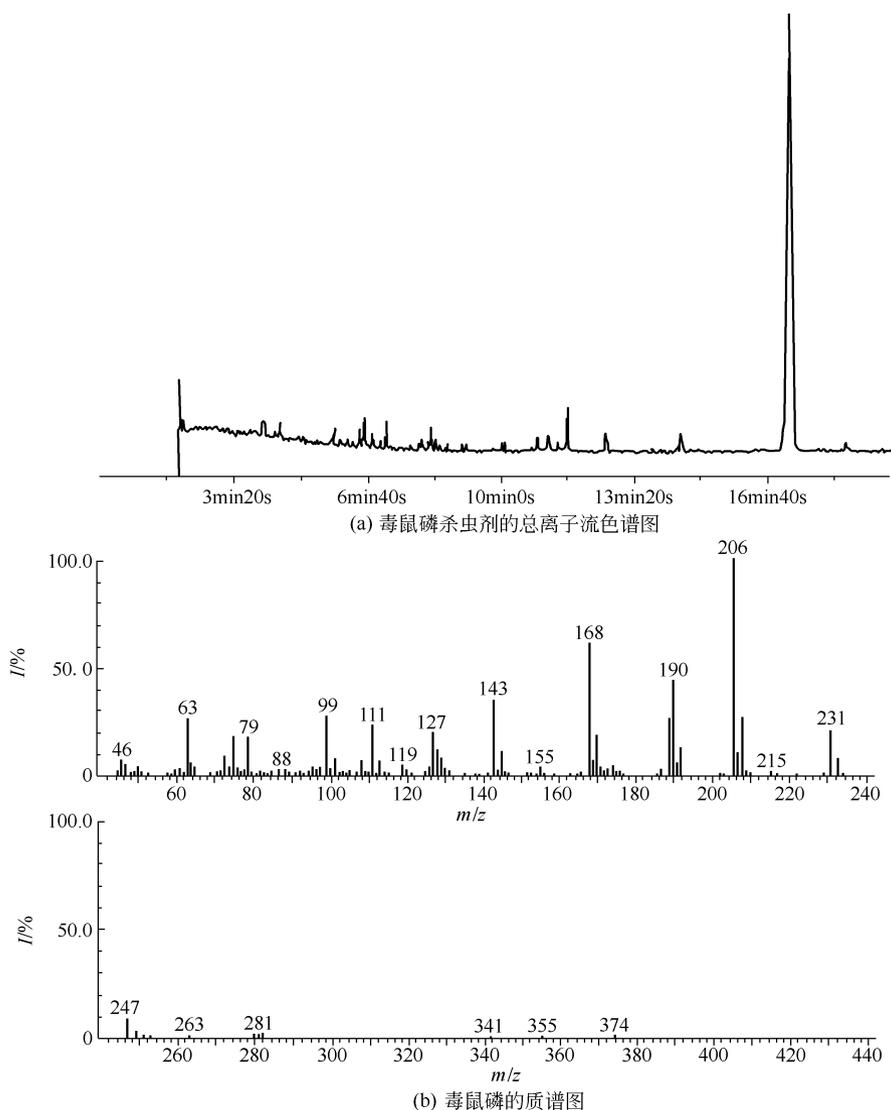


图 3-52 毒鼠磷杀鼠剂的 MS 分析谱图

Finnigan MAT 1020 GC/MS 仪，EI (70eV)；SE-54 柱 (25m×0.25mm×0.25μm)；

柱温程序 160℃ (1min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃ (20min)；进样 1μL，分流比 50:1

第四节 质谱法在爆炸残留物检测中的应用

采用质谱技术对炸药进行分析在国内外已经被广泛地应用^[149~152]，对于法庭科学领域主要是对爆炸前炸药的探测以及爆炸后的残留物鉴定，而在实际爆炸案中对爆炸残留物中分离出的微量物质进行炸药类型的鉴定通常是很复杂的。采用质谱分析方法，不仅大大改善了分析的灵敏度、准确性。而且可在很短的时间内从复杂的物质基质中鉴别出极微量的化合物。但是绝大多数炸药含有亲电的硝基部分，其热稳定性差，给质谱鉴定带来一定的困难。可用不同的进样方式和采取不同的电离方法，有效地提高了鉴定水平并提高了鉴定准确率。

一、炸药的分类

1. 炸药的定义

炸药是一种具有巨大做功能力的物质，它在受到一定激发能量（冲击、摩擦、加热、起爆等）作用下，发生极快的化学变化，产生大量的气体，放出大量的热，并伴有声、光等效应。同时气体受热体积急速膨胀，形成很高的压力并释放出大量的能量，人们利用这些能量达到各自需要的目的。

2. 炸药的分类

炸药按其特性和用途，一般可分为四类：起爆药、猛炸药、火药、烟火剂。

起爆药：其主要特点是受较小的外能作用后，即可燃烧或爆炸，因而可作火帽及雷管的装药。常用的起爆药有：雷汞、氮化铅、史蒂酚酸铅、特屈拉辛和二硝基重氮酚。

猛炸药：它的主要特点是在较大的外能作用下引起爆炸。爆炸后能立即产生巨大的杀伤与破坏作用。因此，主要用于弹体装药和爆破用药。猛炸药按其用途分类，可分为军用炸药和民用炸药。军用炸药分为单体炸药（梯恩梯、黑索金、太安、特屈儿、奥克托金等）和混合炸药（B炸药、C炸药、DBX炸药）。民用炸药主要为硝铵类混合炸药（岩石硝铵炸药、露天硝铵炸药、煤矿硝铵炸药等），硝化甘油类炸药（易冻胶质炸药、难冻胶质炸药）和高能混合炸药等。

火药：其主要特点是在火焰作用下能很快燃烧，燃烧时产生高温、高压气体和火焰。可将弹头、火箭、导弹发射出去，或点燃其他药剂。火药又分为胶质火药和机械混合火药两类。胶质火药常用的有硝化棉火药和硝化甘油火药。机械混合火药常用的有黑火药和高分子复合火药。胶质火药、高分子复合火药常用作发射药，黑火药常用作点火药和延期药等。

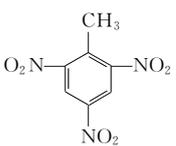
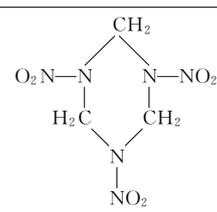
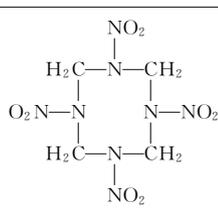
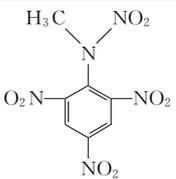
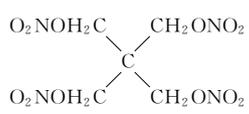
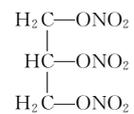
烟火剂：烟火剂的主要特点是用火点燃后能燃烧，在燃烧时产生烟、光、有色火焰等特殊效应。常用的烟火剂有发烟剂、燃烧剂、照明剂、信号剂、曳光剂等，分别用于装填各种相应的特殊弹种中。

起爆药和猛炸药的主要反应形式是爆炸。故通常所说的炸药，是指起爆药和猛炸药。火药和烟火剂的主要反应形式则是燃烧，其中火药利用在燃烧过程中产

生的喷射功能，而烟火剂利用其烟火效应。但一般说来，四者都不仅能燃烧，而且也都能爆炸，在使用中究竟以哪种形式为主，主要取决于外界条件及外能作用的方式。从这个意义上说，广义上又把四者统称为炸药。

在法庭科学领域对炸药的分析主要分为两个方面，一是爆炸前对炸药的探测，二是爆炸后对爆炸残留物中分离出的微量炸药进行分析。炸药与一般物质相比，在分子组成和结构上有显著特点，大多数炸药都含有亲电的硝基部分，其热稳定性差，易分解。现将 7 种常见的有机单质炸药和其特性列在表 3-25 中。

表 3-25 常见单质炸药的组成与特性

炸药种类	梯恩梯	黑索金	奥克托金
英文缩写	TNT	RDX	HMX
化学名称	2,4,6-三硝基甲苯	环三亚甲基三硝胺	环四亚甲基四硝胺
分子式	$C_7H_5N_3O_6$	$C_3H_6N_6O_6$	$C_4H_8N_8O_8$
相对分子质量	227	222	296
结构式			
不稳定基	$-NO_2$	$-NO_2$	$-NO_2$
熔(凝固)点/°C	80.9	203	278
炸药种类	特屈儿	太安	硝化甘油
英文缩写	CE	PETN	NG
化学名称	2,4,6-三硝基苯甲硝胺	季戊四醇四硝酸酯	丙三醇三硝酸酯
分子式	$C_7H_5N_5O_8$	$C_5H_8N_4O_{12}$	$C_3H_5N_3O_9$
相对分子质量	287	316	227
结构式			
不稳定基	$-NO_2$	$-ONO_2$	$-ONO_2$
熔(凝固)点/°C	129.5	141~142	2.2(不稳定态) 13.2(稳定态)

二、炸药残留物的提取

1. 爆炸现场提取残留物

爆炸残留物是指爆炸后残留于现场中的物质。它包括残留的爆炸装置，如炸药包装物、导火索、导线残段等可直观看到的与爆炸有关的物质；还包括爆炸后残留于现场的肉眼观察不到的微量炸药原物和分解产物。炸药爆炸虽然是一种高速猛烈的化学变化，但由于受到炸药本身化学的、物理的及其他不可避免的客观

条件的影响,总有一小部分炸药不参加化学反应,而以原物的形式留存下来。但是,爆炸后残留的炸药原形物极少,在爆炸现场正确地收集炸药残留物是非常重要的。在爆炸后对现场分析过程中最重要的一个步骤是确定相关检材的位置,这些检材当中是否含有残余炸药,或者含有能够反映炸药特征的爆炸残留物。一旦在现场提取到这些检材,就必须要将其包装起来,以免失去其证据价值及污染其他检材。

首先是爆炸碎片的收集,包括炸药的包装物、捆绑物、支撑物、填充物等。现场上各种金属碎片、导线、破碎的织物、纤维、玻璃、人造革等碎片都应仔细收集,而这些碎片是爆炸现场最主要的物证,也是提取爆炸残留物,确定炸药成分很好的检材。其次是爆炸尘土样品的收集。爆炸发生后,爆炸残留物呈极小的微粒与尘土混合在一起,以一定规律分布在现场上,在以炸点为中心呈少、多、逐渐减少、直至消失的分布规律。因此,要收集距炸点不同范围的地面上和附近其他物体表面上的尘土,同时要在距炸点较远的距离提取空白土。

2. 溶剂提取

随着爆炸案中的炸药样品所占比重的降低以及检材的复杂性、受污染程度的增加,提纯检材的程序就变得越发重要。爆炸现场提取的检材经过微观检验未发现可疑炸药颗粒或爆炸尘土等检材没有可观察的碎片时,作为最后手段,采用溶剂提取检材。选择的提取溶剂应能最大量的提取出炸药成分,最少地提取杂质。也就是说溶剂应对炸药有较好的溶解度,对杂质的溶解度越小越好。但这对有机炸药来说很难做到。由于爆炸现场很复杂,千变万化没有固定的规律。所以使用提取溶剂取决于所要提取的炸药种类,而对大多数刑事爆炸案中,炸药的种类是未知的。因此必须选择用一种通用的溶剂,它对大多数炸药都应该有较高的溶解度。表 3-26 是常见单质炸药在有机溶剂中的溶解表^[153]。

表 3-26 单质炸药在溶剂中的溶解表

炸药名称	溶 剂	炸药名称	溶 剂
TNT	吡啶、丙酮、苯、二甲亚砷	CE	丙酮、乙酸乙酯
RDX	二甲亚砷、丁内酯、丙酮、乙腈	PETN	丙酮、乙酸乙酯、苯
HMX	丙酮、硝基甲烷、乙腈、二甲亚砷	NG	乙醚、甲醇、丙酮、氯仿

注:排在前面的对炸药溶解好。

目前应用最广泛的提取炸药的有机溶剂是丙酮。它对硝仿系炸药、芳香系炸药、硝胺系炸药和硝酸酯系炸药都有很好的溶解度。

由于爆炸现场提取的检材用丙酮提取后,常受到大量油脂、色素和其他杂质的干扰,对污染严重的检材提取液必须净化。通过浓缩后一般采用薄层色谱净化,它具有操作简单,净化效果好,回收率高等优点。薄层色谱净化时可用石油醚作展开剂除去油类杂质,再用选定的展开剂将点在薄层板上的提取液展开。

3. 固相微萃取法提取

(1) 固相微萃取针 (SPME) 提取 首先将现场提取的检材放入密封容器

内, 利用安装在注射器针头上的涂层纤维作为吸附剂。将针头直接插入检材容器中通过加热使检材中的炸药残留物蒸发, 用纤维头来收集样品, 一旦收集完毕, 就可以通过 GC/MS 检测。采用 SPME 法的优点是, 不使用有机溶剂提取炸药残留物繁琐部分, 既节省时间又减少所产生的复杂污染。SPME 法是集富集、浓缩、进样于一体的较理想的前处理方法^[154]。采用 SPME 法提取炸药残留物时, 要对不同的炸药采用与之相对应的萃取头, 对加热温度和吸附的时间也有不同的选择^[155]。这些对 SPME 所吸附的浓度有很重要的影响。表 3-27 为用 SPME 法及 GC/MS/SIM 对炸药检测的极限。

表 3-27 用 SPME 对炸药检测的极限^[155]

炸药名称	检测极限/ng	信噪比	吸附温度/℃	吸附时间/min
EGDN	0.5	10 : 1	25	20
NG	10	15 : 1	25	30
PETN	0.5	8 : 1	105	30
TNT	10	2 : 1	70	20
RDX	10	20 : 1	100	30

(2) 固相微萃取膜提取^[156] 将现场提取的爆炸残留物用一定比例的水混合, 加入 0.5cm² 的固相微萃取膜, 用超声仪超声 3min 后静置 3min。取出固相微萃取膜加入一定的丙酮, 再超声 3min, 将丙酮液浓缩后进行 GC/MS 分析。该方法主要是利用炸药易升华的性质, 而其自身又具有极强的吸附性, 所以先采用物理方法使炸药样品释放到水溶液中, 然后用萃取膜进行吸附。该方法可以减少大量的杂质污染和溶剂的用量, 简化了操作。

迄今为止, 所报道的使用固相微萃取技术应用于炸药吸附的文章还不是很多, 但是固相微萃取在分析挥发性炸药方面还是具有相应大的潜力。SPME 法具有速度快、操作简单、减少污染等优点。这表明应用 SPME 技术分析炸药有着广阔的前景。

4. 超临界流体提取法

超临界流体提取法之所以能引起人们的兴趣, 是因为它使用液态二氧化碳 (CO₂) 或其他超临界流体作为溶剂, 从复杂基质样品中分离炸药^[157]。超临界流体提取法虽然会有流体渗透现象, 但是在分析物浓缩和溶剂处理方面还是具有优越性的。向流体中加入添加剂可以增加检测范围, 在提取样本时也能够减少潜在污染的数量。在分析土壤中的炸药残留物时, 使用超临界流体提取法, 可提高分析速度并可提取到近乎纯净的样品, 这样可减少杂质带来的污染, 提高检测灵敏度。

三、GC/MS 检测炸药残留物

由于许多炸药的热不稳定性和极性的影响, GC/MS 技术在分析炸药方面的色谱条件非常苛刻。例如硝化甘油 (NG) 的强挥发性和热不稳定性, 在采用 30m 长的色谱柱进行 GC/MS 分析时根本就无法获得质谱图。根据炸药的特性,

在 GC/MS 分析炸药时进样口温度、色谱柱的长短、传输线温度、离子源温度都对检测结果有很重要的影响。

图 3-53 是 6 种炸药的 GC/MS 总离子流色谱图^[158]，它的色谱条件为：色谱柱 J&W DB-5、15m×0.25mm×0.25 μ m；色谱程序升温条件为 70 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 $^{\circ}$ C(5min)；进样口温度 180 $^{\circ}$ C。质谱条件：离子源方式 EI；电子能量 70eV；灯丝电流 200 μ A；离子源温度 140 $^{\circ}$ C；扫描范围 40~50u；扫描时间 1s。

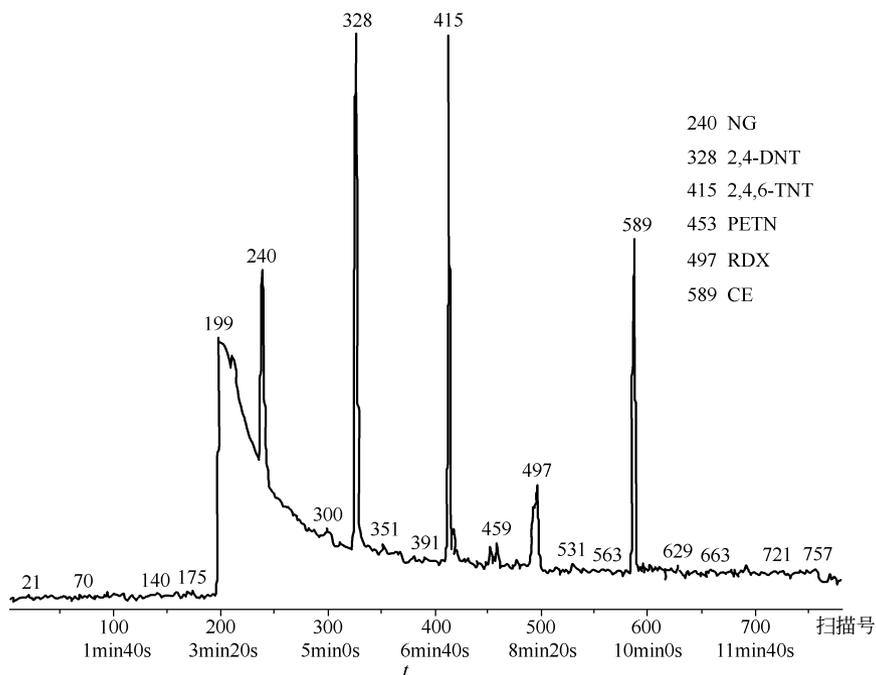


图 3-53 6 种炸药的总离子流色谱图

采用 30m 长的色谱柱对炸药进行 GC/MS 分析，硝酸类炸药和硝酸酯类炸药由于热分解作用，GC/MS 检测无法获得炸药成分的质谱图。使用较短的色谱柱使出峰时间加快，可使炸药的热分解和热不稳定性降低并能达到令人满意的分离效果。例如，使用 HP5970 GC/MS 联用仪，GC 条件：色谱柱 5m×0.2mm×0.33 μ m；程序升温条件 70 $^{\circ}$ C(1min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 225 $^{\circ}$ C(2min)；进样口温度 220 $^{\circ}$ C。在此条件下可获得较好的 PETN、RDX 的总离子流色谱图。在大多数的炸药分析中，GC 的进样口温度也很重要，进样口温度很高也会引起热分解，一般进样口温度控制在 200 $^{\circ}$ C 左右，还有文献报道用“冷柱头”进样方式进行炸药分析效果也很好。

图 3-54 是爆炸后现场距炸点 3m 处提取的土样，用丙酮提取后经 GC/MS 检测后获得的质谱图。GC/MS 联用仪：岛津-5050A；质谱条件：EI 离子源；电子能量 70eV；发射电流 300 μ A；质量范围 35~400u；扫描时间 1s；GC 条件：色

谱柱 J&W DB-5 MS 15m×0.25mm×0.25 μ m；进样口温度 200 $^{\circ}$ C；程序升温 80 $^{\circ}$ C(1min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C(5min)；传输杆温度 230 $^{\circ}$ C；不分流进样。

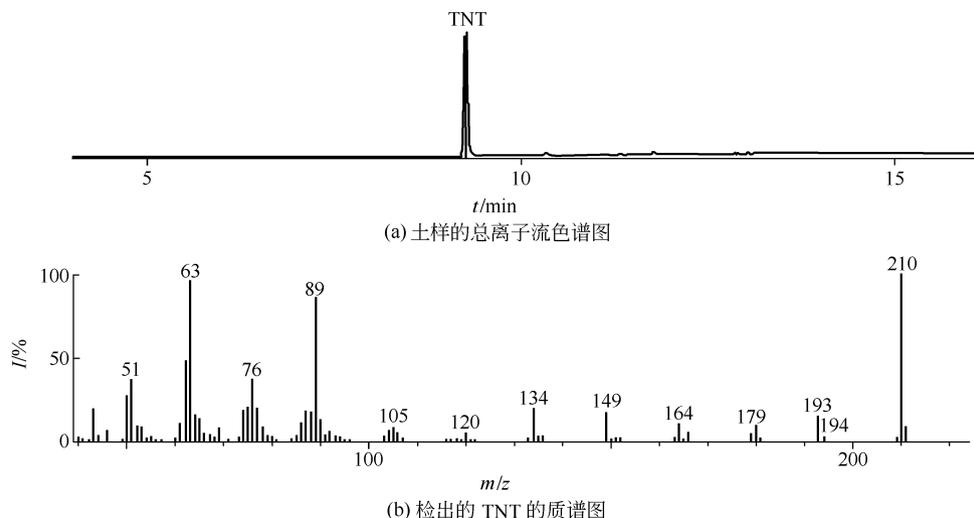


图 3-54 土中提取的 TNT 的 GC/MS (EI) 谱图

由于 TNT 的热不稳定性, EI 电离方式不出现分子离子峰, 基峰为 m/z 210 $[M-OH]$ 是由分子离子的邻位效应失去羟基后生成的。其他常见的几种炸药的 EI 谱图都得不到分子离子峰, 它们的主要碎片都在低质量范围内, 见表 3-28。

表 3-28 常见炸药的 EI 质谱图的主要碎片

TNT		RDX		HMX	
m/z	相对丰度/%	m/z	相对丰度/%	m/z	相对丰度/%
63	57	42	27	42	25
76	27	56	22	44	27
89	67	46	100	46	100
134	20	75	25	75	10
180	15	102	5	103	7.2
193	15	120	27	120	7
164	11	128	23	128	9.2
210	100	148	5	222	2
CE		PETN		NG	
m/z	相对丰度/%	m/z	相对丰度/%	m/z	相对丰度/%
30	100	30	37	30	16
46	40	46	88	46	100
75	46	55	14	76	55
91	35	57	14	89	2
181	34	76	100	103	1.6
193	22	97	4.4	117	3.2
224	14	194	0.8	133	1.2
241	56	240	0.8	151	1.6

如果检材量比较少，而且又没有办法再重新得到检材。可以采用 GC/MS/SIM 方法提高检测灵敏度，并可采用 GC/NCI(PCI)/MS/SIM 结合方法获得炸药样品的分子离子峰，通过 EI 和 CI 谱图最后可准确地确定炸药的结构。图 3-55 是 GC/NCI/MS/SIM 方式检测 TNT 得到的质谱图。通过 NCI 方式检测可获得 TNT 炸药的分子离子峰 m/z 227，而且灵敏度比 EI 谱要高大约一个数量级。

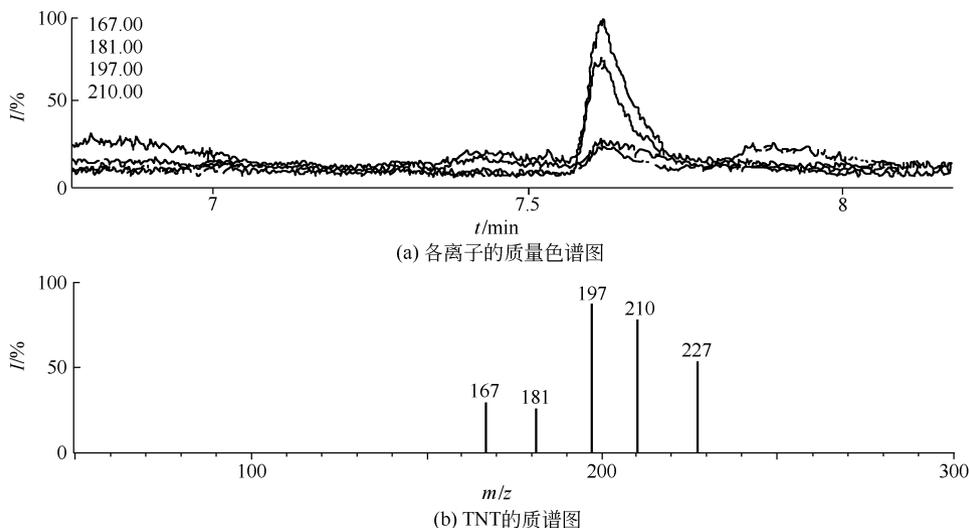


图 3-55 GC/NCI/MS/SIM 检测 TNT 得到的分析谱图

四、直接进样方式检测炸药

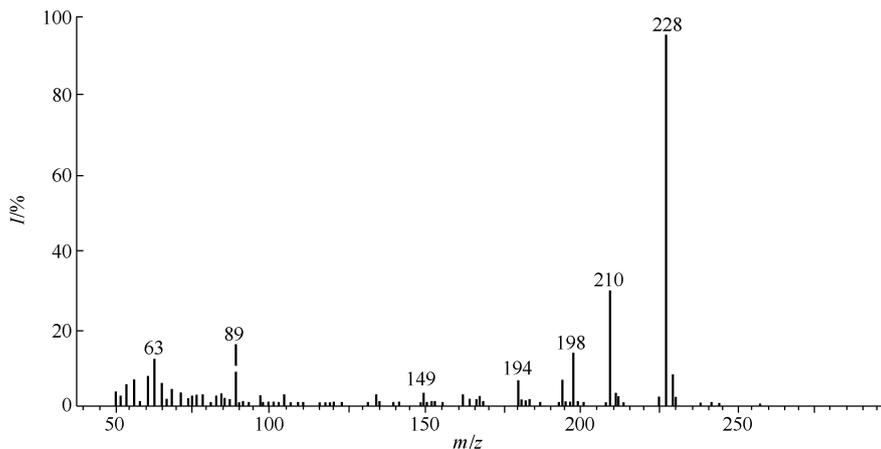
因炸药的热不稳定性及易分解性，GC/MS 联用仪分析炸药的范围是很有限的，分析条件也很苛刻。采用直接进样方式可克服以上缺点。但是，直接进样方式的 EI 谱也只能获得低质量范围的碎片峰，无法获得分子离子峰，再加上没有色谱分离，低质量范围内的杂质干扰也很大，因此无法确定炸药的成分。采用质谱正负化学电离结合方式对炸药分析可给出分子离子峰信息，已成功地应用于炸药成分鉴定^[159,160]。

1. 采用化学电离方式检测炸药

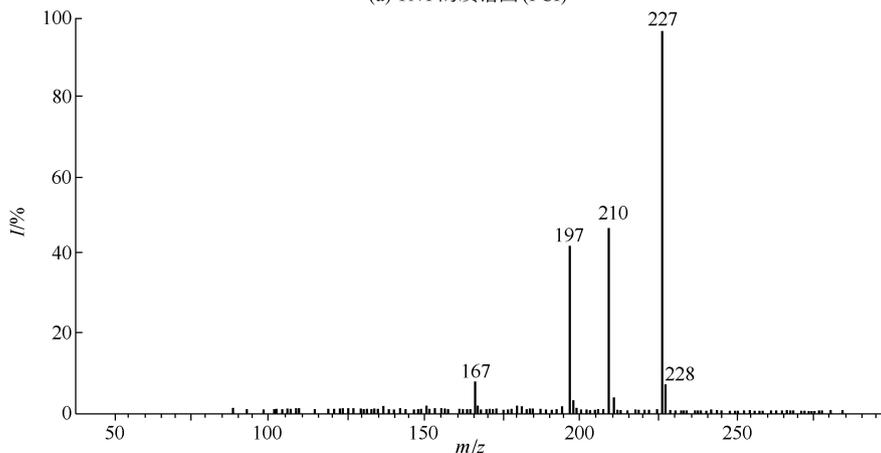
有关化学电离原理部分可看本套丛书的仪器部分。由于化学电离是一种“软电离”方式，它可获得分子离子峰及高质量端的信息。一般对炸药 PCI 可给出 $[M+1]$ 峰，而 NCI 可给出 M 峰或 $[M-1]$ 峰。

下面是直接进样方式 PCI/NCI 检测炸药样品的质谱图。所使用质谱仪：Finnang TSQ-70 GC/MS/MS 联用仪；质谱条件：PCI/NCI；电子能量 70eV；发射电流 200 μ A；倍增器电压 1400V；反应气甲烷；扫描范围 40~400u；直接进样杆升温程序 50 $^{\circ}$ C (0.5min) $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (1min)；PCI/NCI 同时采集。图 3-56 是 TNT 炸药的 PCI 和 NCI 质谱图，PCI 谱图显示的基峰为 m/z 228 $[M+1]^+$ ，主

要碎片峰为 m/z 210 $[M-OH]^+$ 和 m/z 194 $[MH-2OH]^+$ ；NCI 谱图的基峰为 m/z 227 M^- ，碎片峰为 m/z 210 $[M-OH]^-$ 和 m/z 197 $[M-NO]^-$ 。图 3-57 是 PETN 的 PCI 和 NCI 质谱图，PCI 的谱图显示出的加合离子为 m/z 317 $[M+H]^+$ 、 m/z 346 $[M+NO]^+$ 和 m/z 362 $[M+NO_2]^+$ ，而碎片 m/z 254 $[MH-HO_3N]^-$ 峰具有较强的相对丰度。NCI 谱图的基峰为 m/z 378 $[M+ONO_2]^-$ 的加合离子， m/z 362 $[M+NO_2]^-$ 、 m/z 333 $[M+OH]^-$ 也是加合离子，碎片峰为 m/z 240 $[M-NONO_2]^-$ 和 m/z 125 $[(ONO_2)_2H]^-$ 离子。



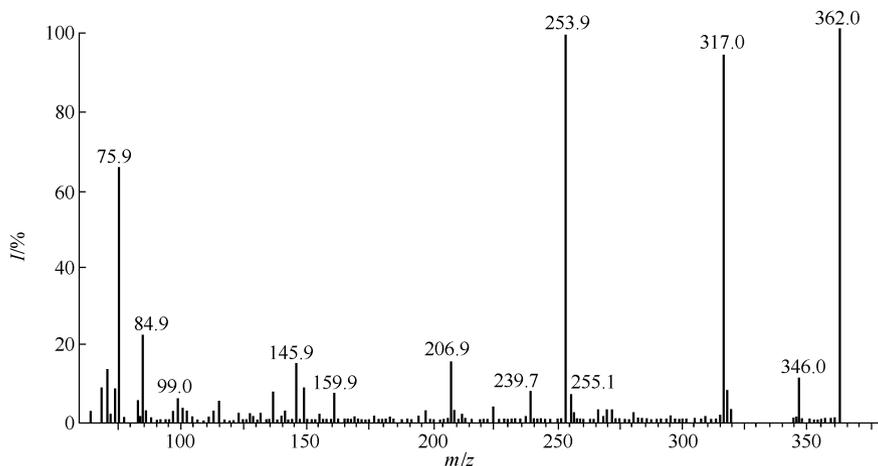
(a) TNT 的质谱图 (PCI)



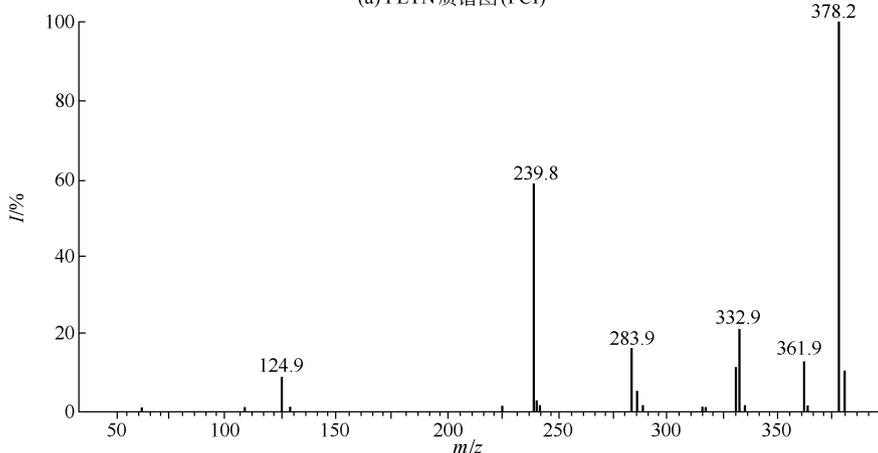
(b) TNT 的质谱图 (NCI)

图 3-56 TNT (PCI、NCI) 质谱图

图 3-58 是 CE 的 PCI 和 NCI 质谱图，CE 的 PCI 质谱图显示 m/z 288 $[M+H]^+$ 峰，及碎片峰 m/z 241 $[M-NO_2]^+$ 、 m/z 224 $[M-HONO_2]^+$ 和 m/z 181 $[M-CH_2(NO_2)_2]^+$ 。NCI 质谱图显示 m/z 286 $[M-H]^-$ 峰，碎片峰 m/z 257 $[M-NO]^-$ 、 m/z 241 $[M-NO_2]^-$ 、 m/z 213 $[M-CH_2NNO_2]^-$ 及 m/z 181 $[M-CH_2N_2O_4]^-$ 。

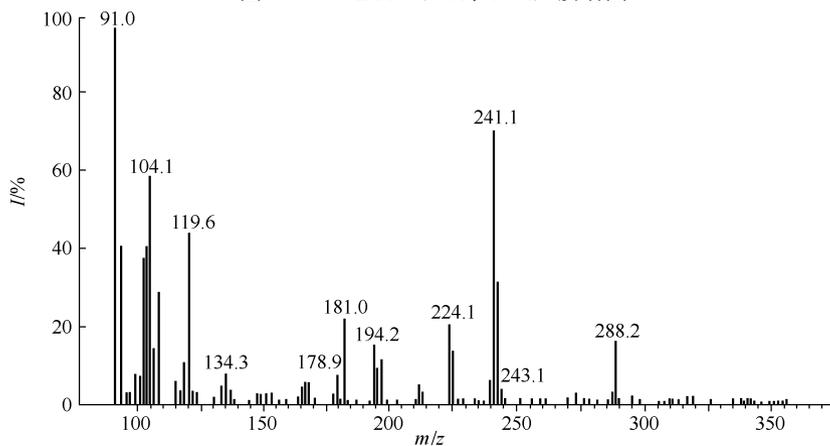


(a) PETN 质谱图(PCI)



(b) PETN 质谱图(NCI)

图 3-57 PETN (PCI、NCI) 质谱图



(a) CE 质谱图(PCI)

图 3-58

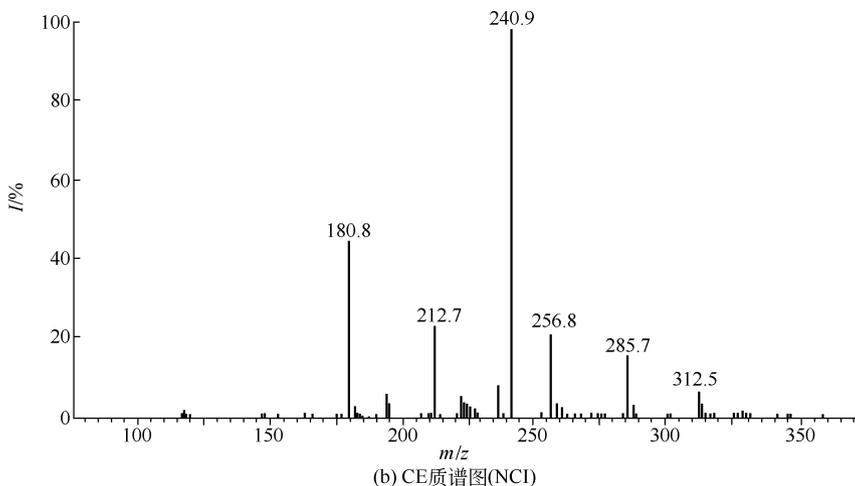


图 3-58 CE (PCI, NCI) 质谱图

通过以上 PCI 和 NCI 谱图可以看出它们的碎片可相互补充, 为最后解析炸药的裂解规律提供了信息, 并可根据 PCI 的 $[M+H]$ 峰和 NCI $[M-H]$ 峰确定化合物的分子离子峰。而且 NCI 的灵敏度要比 PCI 至少要高一个数量级。这主要是炸药的结构中都含有亲电的硝基部分。表 3-29 为常见炸药的 PCI 和 NCI 灵敏度的比较。

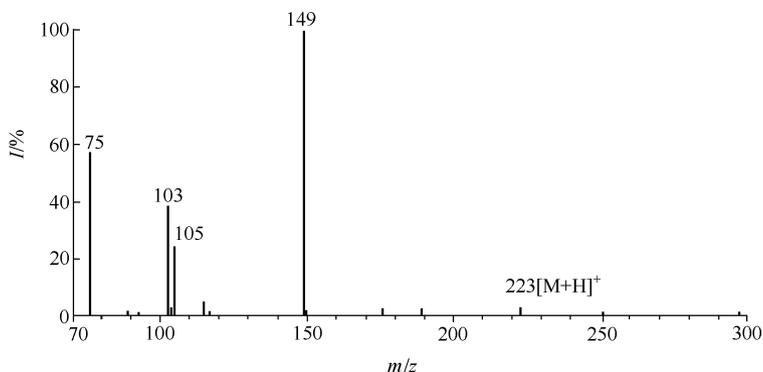
表 3-29 常见炸药正负化学源灵敏度比较

炸药名称	PCI(基峰)的强度	NCI(基峰)的强度	炸药名称	PCI(基峰)的强度	NCI(基峰)的强度
TNT	3.9×10^5	5.5×10^6	HMX	4.1×10^4	1.6×10^7
RDX	6.7×10^5	9.9×10^6	CE	1.1×10^5	1.1×10^7
PETN	6.7×10^5	1.7×10^7			

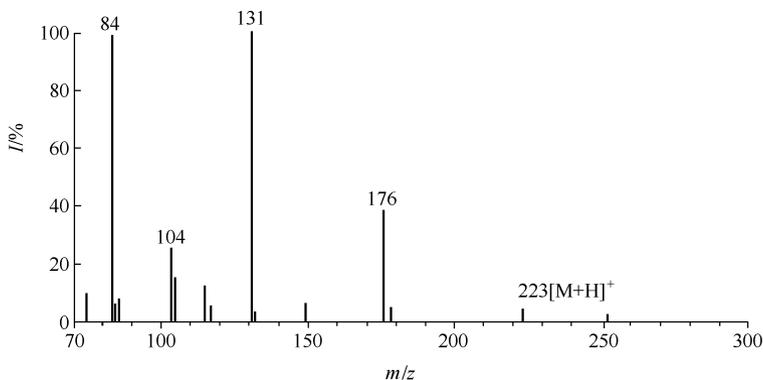
化学电离方式检测炸药能够获得所分析炸药样品的相对分子质量和结构信息, 但是炸药分析对反应气的种类、反应气在离子源的压力和离子源温度变化都非常敏感, 因此在分析炸药时保持这些参数的恒定非常重要。下面就这几个问题加以讨论。

(1) 反应气的种类对炸药分析的影响

目前 CI 源所使用的反应气较多的是甲烷、异丁烷, 也有使用氨气、氢气和 水作反应气进行炸药分析。现以 RDX 为样品在 CI 源中用不同的反应气进行质谱分析, 所获得的质谱图的比较见图 3-59。可以看到碎片峰几乎完全不一样。甲烷作反应气得到碎片峰 m/z 149、 m/z 105、 m/z 103、 m/z 75 和分子离子峰 m/z 223 $[M+H]^+$ 。而 m/z 105 $[CH_3N_3O_3]^+$ 是从 m/z 223 $[M+H]^+$ 得到的, m/z 103 $[C_2H_5N_3O_2]^+$ 是从 m/z 177 $[MH-NO_2]^+$ 获得的。异丁烷作反应气得到的碎片离子为 m/z 176 $[MH-HNO_2]^+$ 、 m/z 131 $[MH-2NO_2]^+$ 、 m/z 84 $[MH-2NO_2-HNO_2]^+$ 和 m/z 223 $[M+H]^+$ 。



(a) RDX 在 PCI 源 (甲烷作反应气) 中获得的质谱图



(b) RDX 在 PCI 源 (异丁烷作反应气) 中获得的质谱图

图 3-59 RDX 在 PCI 中用甲烷和异丁烷做反应气时获得的质谱图^[161]

在应用不同的反应气对炸药进行质谱检测时,可获得不同的加合离子峰,例如甲烷气有 $[M + C_2H_5]^+$ 及 $[M + C_3H_7]^+$ 加合离子,异丁烷的加合离子为 $[M + C_4H_9]^+$,水的加合离子为 $[M + H_3O]^+$,氮气的加合离子为 $[M + NH_4]^+$ 。表 3-30 给出 RDX 在不同反应气的 PCI 中测定所得的质谱数据。

因此 RDX 在 PCI 源中用氨作反应气,所获得的谱图显示 m/z 240 $[M + NH_4]^+$;水作反应气获得基峰 m/z 241 $[M + H_3O]^+$;甲烷作反应气得到 m/z 251 $[M + C_2H_5]^+$ 离子;而异丁烷作反应气看不到 m/z 279 $[M + C_4H_9]^+$ 的峰。

(2) 反应气在离子源内压力的大小对炸药分析的影响

一般来说,反应气的压力大小主要取决于在调整 CI 源时的灵敏度,当调整气压时观看 FC43 (校正气)的灵敏度。在所调整的峰值最高时,反应气的压力最为合适。但是,如果这时增加或减少离子源压力,灵敏度会降低,碎片峰会增加。实验的仪器条件:离子源 NCI;离子源温度 150°C ;采用直接进样方式;反应气 异丁烷。图 3-60 是 TNT 炸药在不同离子源压力下获得的 2 张质谱图^[162]。

表 3-30 RDX 在不同反应气中获得的 PCI 质谱数据^[161]

反应气	甲 烷					水	异丁烷 ^①			异丁烷 ^②			氨	
质谱碎片 (<i>m/z</i>)	相对丰度/%													
75	100	61	43	81	57	12		10				23		
84								13	100			2		9
89		3	14	1	2	51								
93					1									
103		56	50	53	38									
104		2			3	3	35	23	25					
105	8	39	21	44	24		17	2	15	85	100	47		
115		4		4	5			4	12	20	24			
117		1			1			8	5	22		18		
130								3				5		14
131						3	100	100	100	10	8	5	10	25
149	30	100	100	100	100	16	22	6	100	78	100			
176		8	7		3	3	13	85	38	6	12		58	100
177				5	1							15		
178					1	1	30	22	5	30	7		5	
189		1		4	3					20	9	6		
191										12	11	3		
223	4	13	20	3	5	14	32		4	55	68	11	7	
240													100	25
241						100								
251		3			1									
252	2	1				9		5	2					
297		13			1	2						5	1	
参考文献 ^③	19	20	21	22	23	24	25	26	23	25	27	23	28 ^④	28 ^⑤

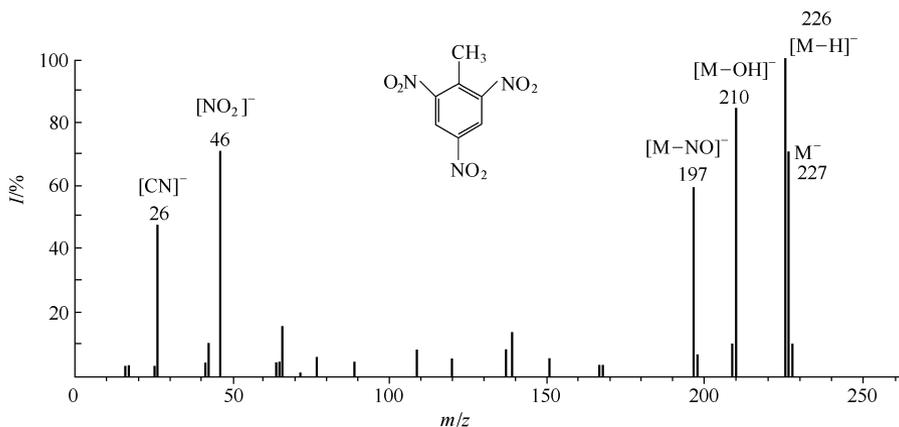
① 异丁烷在 CI 源中的压力为 0.2~0.4 torr。

② 异丁烷在 CI 源中的压力为 0.4~0.6 torr。

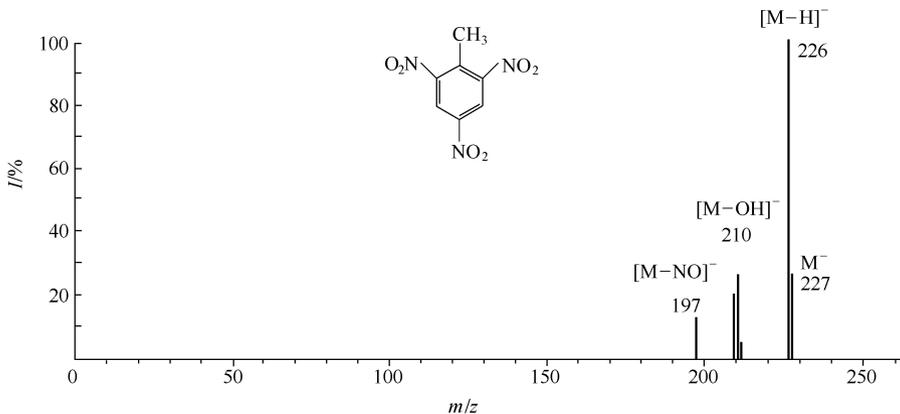
③ 本表的参考文献是本章参考文献 [161] 中的参考文献。

④ 离子源温度为 100℃。

⑤ 离子源温度为 200℃。



(a) TNT 在 NCI 源压力为 10.7~13.3 Pa 时的质谱图



(b) TNT在NCI源压力为26.7~53.3Pa时的质谱图

图 3-60 TNT 在不同压力下 NCI 源中获得的质谱图

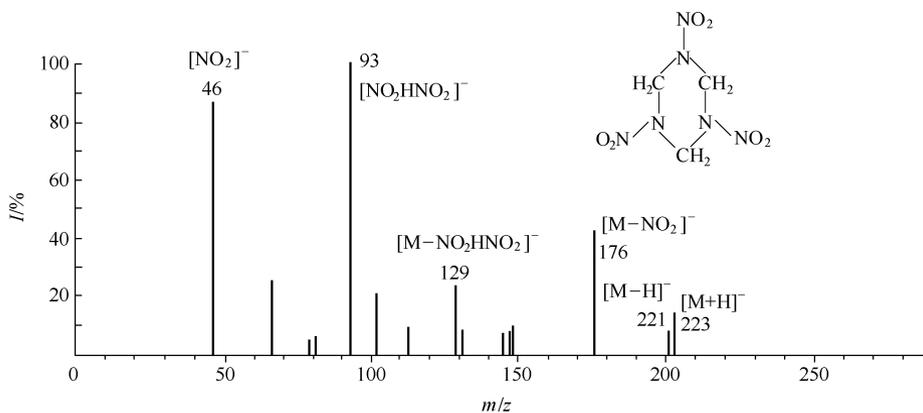
PCI 源中在 2 种不同的压力下 TNT 都显示出 m/z 226 $[M-H]^-$ 峰、 m/z 210 $[M-OH]^-$ 和 m/z 197 $[M-NO]^-$ ，而它们的相对丰度比有所不同。离子源压力低时获得的碎片峰要比离子源压力高的相对丰度强。图 (a) 中还显示出 m/z 26 $[CN]^-$ 峰和 m/z 46 $[NO_2]^-$ 峰。

图 3-61 是 RDX 在 NCI 源中两种不同的压力下得到的 2 张质谱图，采用直接进样杆进样；进样杆温度 100°C ；反应气 异丁烷。RDX 在不同的离子源压力下得到的 2 张谱图都含有 m/z 46 $[NO_2]^-$ 、 m/z 93 $[NO_2HNO_2]^-$ 、 m/z 129 $[M-NO_2HNO_2]^-$ 和 m/z 221 $[M-H]^-$ 峰，而图 (b) 还显示 m/z 252 $[M+NO]^-$ 和 m/z 268 $[M+NO_2]^-$ 峰。

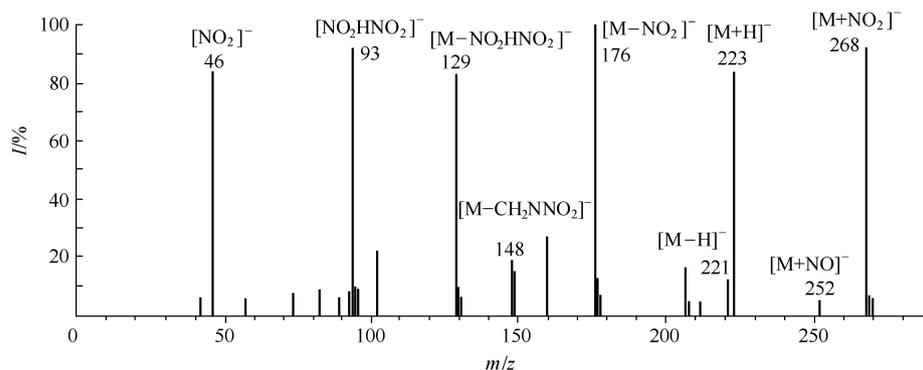
从图 3-60，图 3-61 中可以看到在 NCI 离子源中压力大的所获得的质谱信息多，有利于谱图解析。但是，通过实验在获得碎片峰信息多的谱图时灵敏度会降低。

(3) 离子源温度对炸药分析的影响

由于炸药的热不稳定性，所以在不同的离子源温度下所获得的质谱图也有所不同，图 3-62 给出 RDX 在离子源温度为 75°C 和 90°C 时，异丁烷反应气压力为 20Pa 时，在 CI 源中获得的质谱图。在离子源为 75°C 时显示的 m/z 223 $[M+H]^+$ 是基峰，并还显示 m/z 252 $[M+NO]^+$ 、 m/z 297 $[MH+CH_2NNO_2]^+$ 的加合离子，碎片峰有 m/z 105 $[CH_3N_3O_3]^+$ 、 m/z 149 $[MH-CH_2NNO_2]^+$ ；而离子源温度为 90°C 时，它的谱图所显示的基峰为 m/z 105 $[CH_3N_3O_3]^+$ ，碎片峰为 m/z 149 $[MH-CH_2NNO_2]^+$ 和 m/z 176 $[MH-HNO_2]^+$ ，而几个加合离子都没有出现。图 3-59 (b) 也是 CI 源中用异丁烷作反应气，但它的离子源温度为 150°C ，所获得的 CI 谱图 m/z 223 $[M+H]^+$ 只有 5% 的相对丰度，基峰为 m/z 131 $[MH-2(NO_2)]^+$ 。从以上 3 种不同离子源温度下获得的质谱图中可以看出，离子源温度低所获得的碎片峰多、加合离子峰也多。反之，离子源



(a) RDX在NCI源压力为10.7~13.3Pa时获得的质谱图



(b) RDX在NCI源压力为26.7~53.3Pa时获得的质谱图

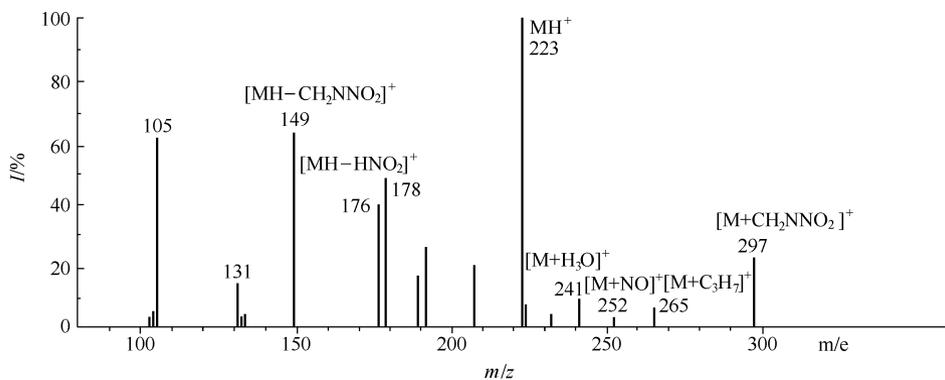
图 3-61 RDX 在不同压力下用 NCI 源获得的质谱图^[162]

温度高所获得的碎片峰少、加合离子也只有 $[M+H]$ 峰。

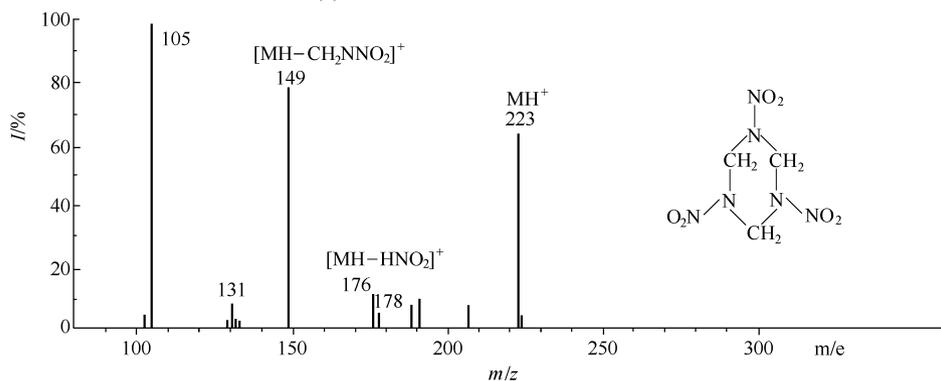
图 3-63 也同样可得到这样的结论。样品为 RDX；采用 PCI 源；反应气为氦气；图 3-63 (a) 显示的质谱峰为 m/z 223 $[M+H]^+$ 、 m/z 240 $[M+NH_4]^+$ 和 m/z 297 $[M+CH_2NNO_2]^+$ ，而图 (b) 显示的质谱图的加合离子只有 m/z 240 $[M+NH_4]^+$ ，基峰为 m/z 176 $[M-NO_2]^+$ 。

采用 CI 质谱法分析炸药，对反应气、离子源压力、离子源温度进行选择时，一般要先把离子源温度恒定，再选择对炸药类化合物的质谱检测 (CI) 灵敏度最高的反应气，在确定反应气后可根据检测的需要选择离子源的压力和温度。如果检测常见炸药样品，可选择检测灵敏度较高的离子源压力和温度；如果是检测未知炸药样品，可选择碎片峰较多的离子源压力和离子源温度，这样可获得较多的质谱信息，有利于质谱解析。并可通过 MS/MS 检测方式确定它们之间的裂解规律，最终确定化合物结构。

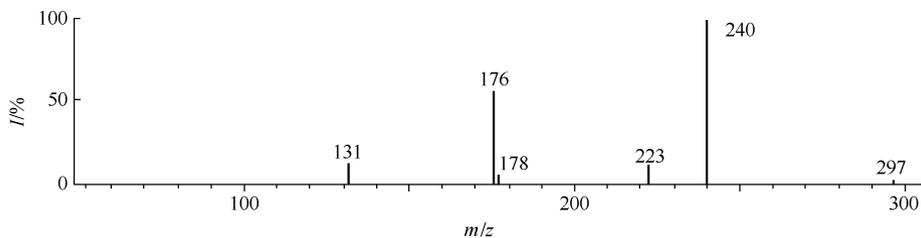
2. 采用串联质谱 (MS/MS) 检测炸药



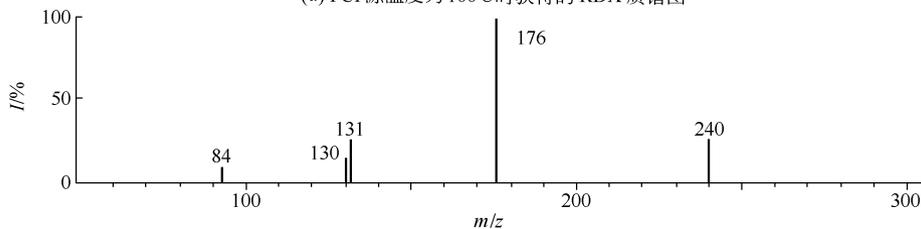
(a) RDX在CI源温度为75°C时获得的质谱图



(b) RDX在CI源温度为90°C时获得的质谱图

图 3-62 RDX 在不同离子源温度下获得的 CI 质谱图^[163]

(a) PCI源温度为100°C时获得的RDX质谱图



(b) PCI源温度为200°C时获得的RDX质谱图

图 3-63 PCI源在氨气中不同离子源温度下获得的RDX质谱图^[164]

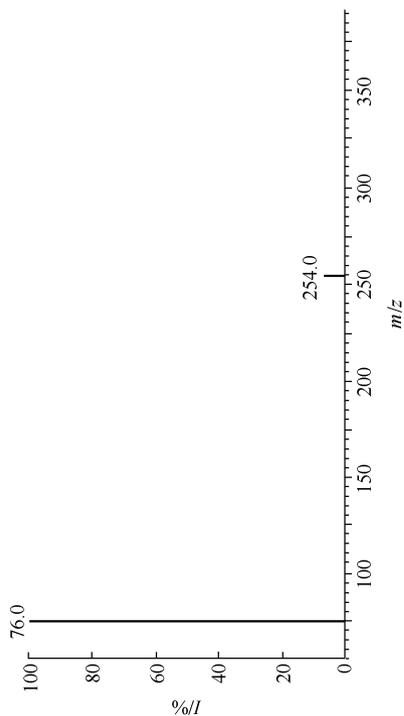
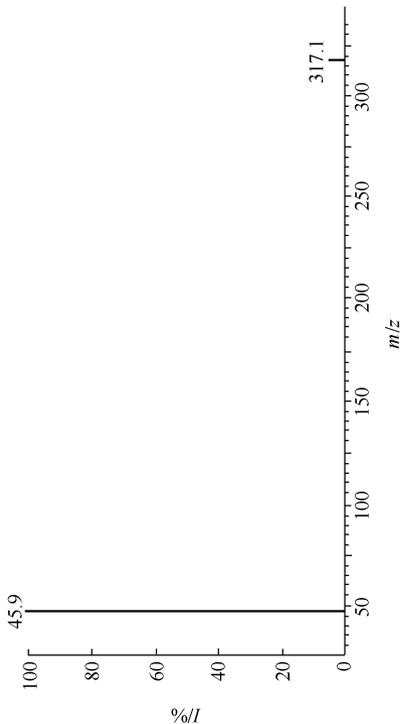
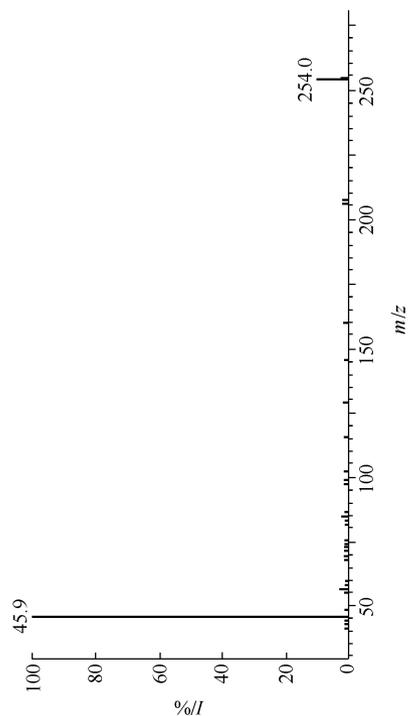
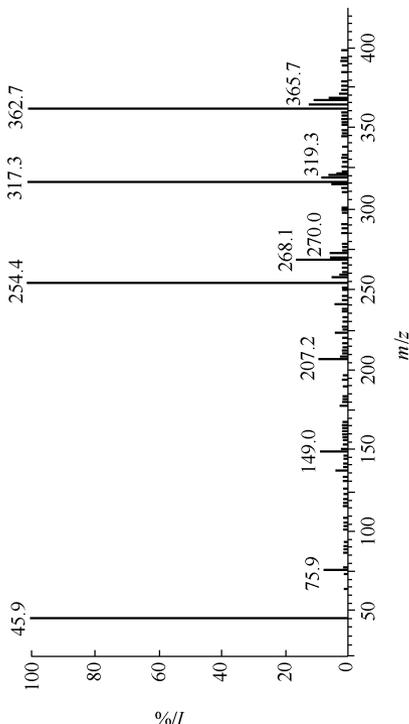
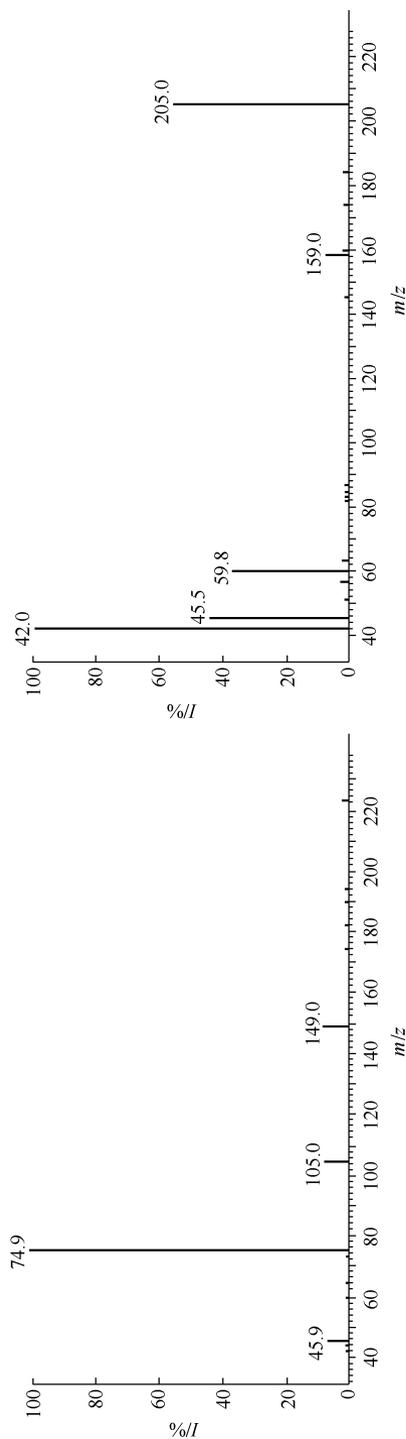
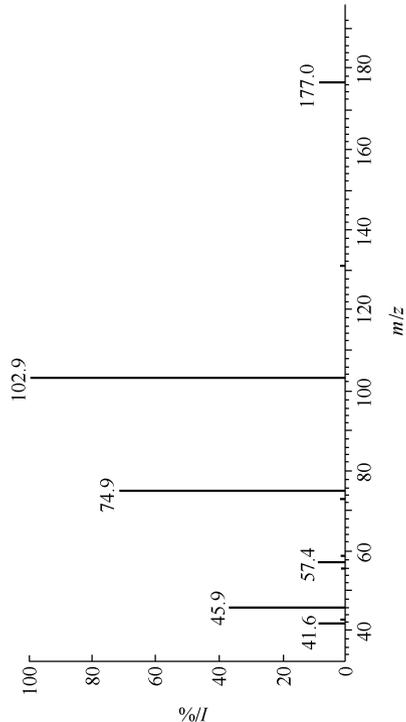
(b) m/z 76[CH_2ONO_2]⁺ 的母离子质谱图(a) m/z 317[$M+H$]⁺ 的子离子质谱图(b) m/z 254[$MH-HONO_2$]⁺ 的子离子质谱图(c) m/z 46[NO_2]⁺ 的母离子质谱图

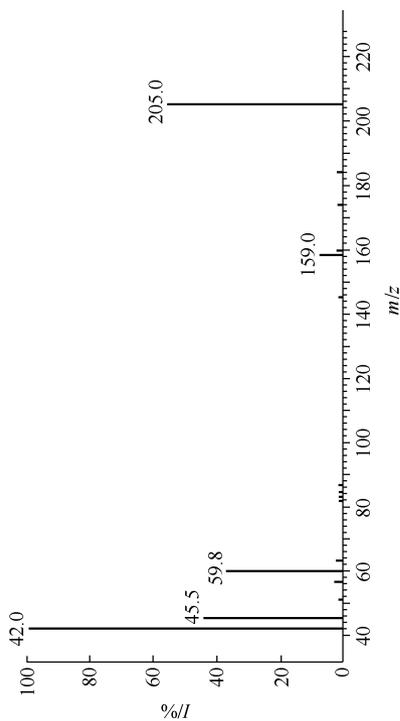
图 3-64 PETN 的 MS (PCD)/MS 谱图



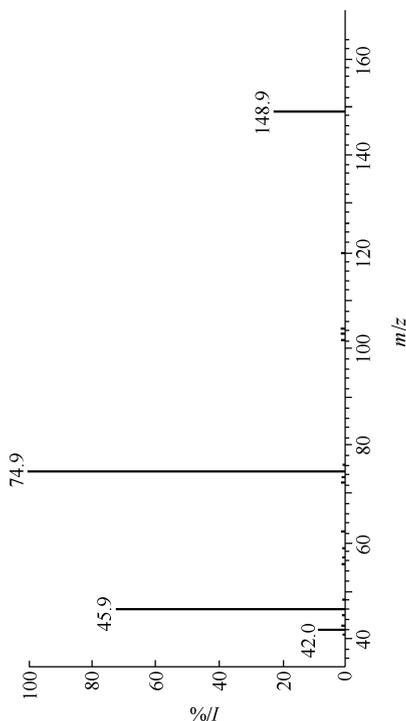
(a) m/z 223[M+H]⁺ 的子离子质谱图



(c) m/z 177[MH-NO₂]⁺ 的子离子质谱图



(b) m/z 205[M-OH]⁺ 的子离子质谱图



(d) m/z 149[MH-CH₂NNO₂]⁺ 的子离子质谱图

图 3-65 RDX 在 CI 源串联质谱的子离子质谱图

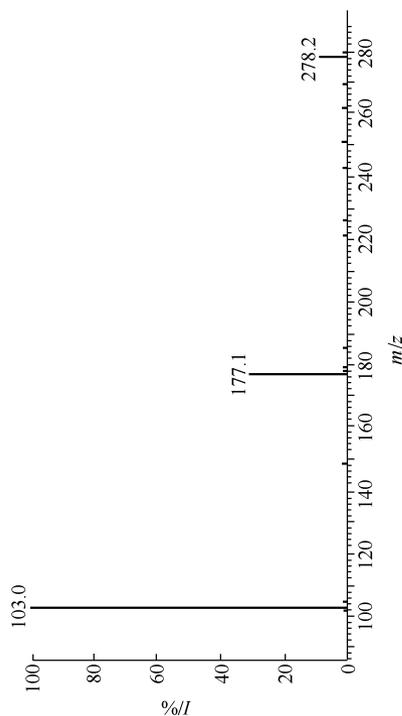
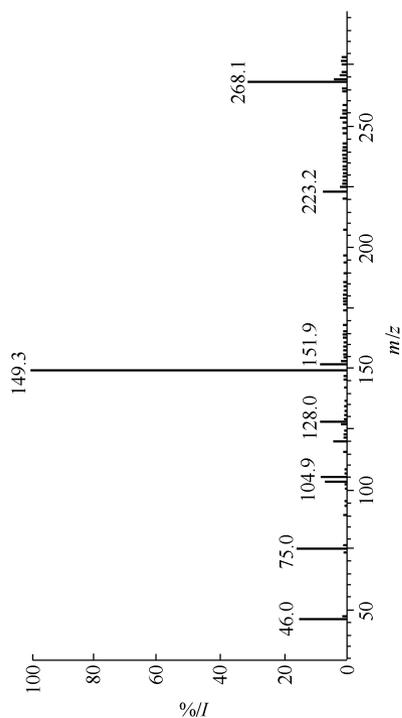
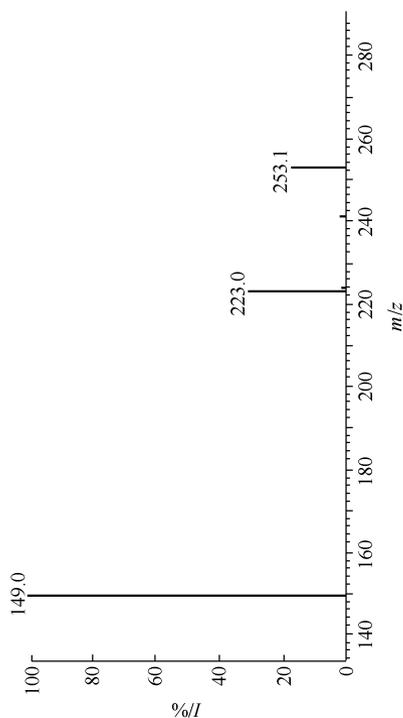
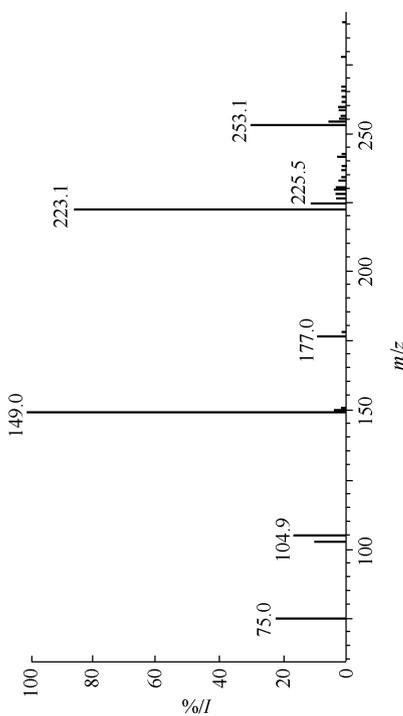
(b) m/z 103 的母离子质谱图(a) m/z 46[NO₂]⁺ 的母离子质谱图(c) m/z 149 的母离子质谱图(d) m/z 75 的母离子质谱图

图 3-66 RDX 在 CI 源串联质谱的母离子质谱图

MS/MS 质谱仪已经被应用于炸药残留物的检测，关于 MS/MS 质谱的原理可参阅本套丛书有关串联质谱部分。

混合物直接进样方式进行质谱分析，一般无法获得定性结果。由于炸药的热不稳定性，采用 EI 电离方式很难确定炸药的结构，CI 电离已经成功地用于混合物的分析。但是一些杂质峰还是无法解释，因此采用 MS (CI)/MS 能够很好地解决这个问题。MS/MS 分析技术可以减少样品基质中无关物质的干扰。该分析技术要求样品的纯度不高，而且用化学电离等“软电离”方式形成相对丰度很高的分子离子峰，并确定为目标化合物，经活化碰撞 (CID) 后给出二级质谱图。MS/MS 谱图特征性强并提供了子离子和母离子之间的裂解关系，更重要的是该法可以从混合物中直接检测爆炸残留物中的炸药成分，减少了样品的分离，提高检测灵敏度。MS/MS 检测结果及碎片之间的裂解规律为确定化合物提供了可靠的数据，提高了质谱检测的准确性。

MS (CI)/MS 质谱条件：PCI/NCI 电离方式；电子能量 70eV；发射电流 200 μ A；倍增器电压 1400~1800V；反应气 甲烷气；扫描范围 40~450u；直接进样杆程序升温 50 $^{\circ}$ C (0.5min) $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (1min)；碰撞气 氩气；离子源温度 120 $^{\circ}$ C；离子源压力 26.7~33.3Pa。图 3-64 是 PETN 的 MS/MS 质谱在 PCI 源条件下获得的 CID 谱图。样品可以通过 CID 数据确定化合物结构，也可通过 CID 数据与标准样品进行比对检验以确定化合物的结构。

图 3-65 是 RDX 在 CI 源串联质谱的子离子质谱图。

图 3-66 是 RDX 在 CI 源中串联质谱的母离子质谱图。(a) 是 m/z 46 $[\text{NO}_2]^+$ 的母离子谱图，它的母离子 m/z 75 $[\text{CH}_3\text{NNO}_2]^+$ 、 m/z 103 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2]^+$ 、 m/z 105 $[\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}_3]^+$ 、 m/z 128 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3]^+$ 、 m/z 149 $[2(\text{CH}_2\text{NNO}_2)+\text{H}]^+$ 、 m/z 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 m/z 268 $[\text{M}+\text{NO}_2]^+$ ；(b) 是 m/z 103 的母离子谱图，它的母离子 m/z 177 $[\text{MH}-\text{NO}_2]^+$ 、 m/z 278；(c) 是 m/z 149 的母离子谱图，它的母离子为 m/z 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 和 m/z 253 $[\text{MH}+\text{NO}]^+$ 。(d) 是 m/z 75 的母离子谱图，可参照图 (a) 的母离子，另外还有 m/z 177 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$ ； m/z 253 $[\text{MH}+\text{NO}]^+$ 。

图 3-67 是 HMX 在 CI 源中应用串联质谱和高分辨质谱检测所获得数据^[165]来解析它们之间的裂解规律。

图 3-68 是某地爆炸案现场提取的渣土经丙酮提取后采用 MS/MS 检测方式获得的 CID 谱图并与 TNT 标样对照的 CID 谱图。在进行 MS/MS 实验前，我们先做了 PCI/NCI 的质谱检测。由于杂质干扰很大，目标化合物 m/z 227 的峰相对丰度只有 40%，因此我们采用 MS (CI)/MS 方式检测。质谱条件：采用直接进样方式；CI 源；反应气为甲烷；碰撞气为氩气；离子源温度为 150 $^{\circ}$ C；离子源压力为 26.7~33.3Pa。由图 3-68 (a)，(b) 两图可看出现场提取渣土和 TNT 标样 m/z 228 的子离子谱图相同。

3. 采用 LC/MS 检测炸药

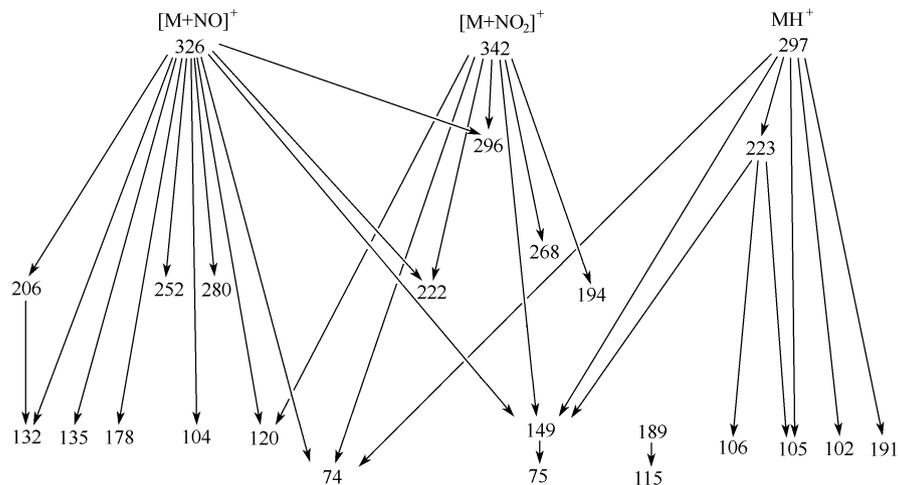


图 3-67 HMX 的裂解规律

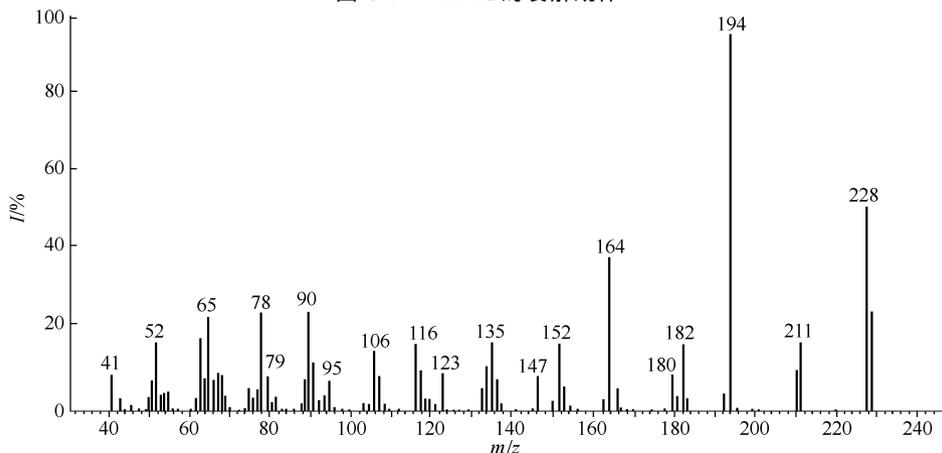
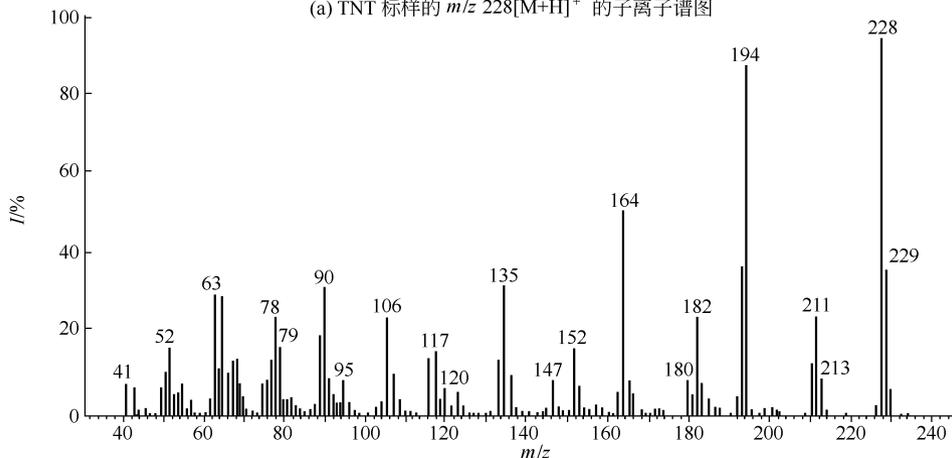
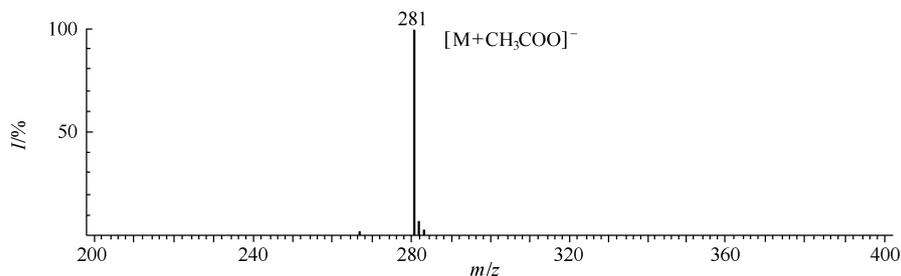
(a) TNT 标样的 m/z 228[M+H]⁺ 的子离子谱图(b) 现场提取渣土中的 m/z 228 子离子谱图

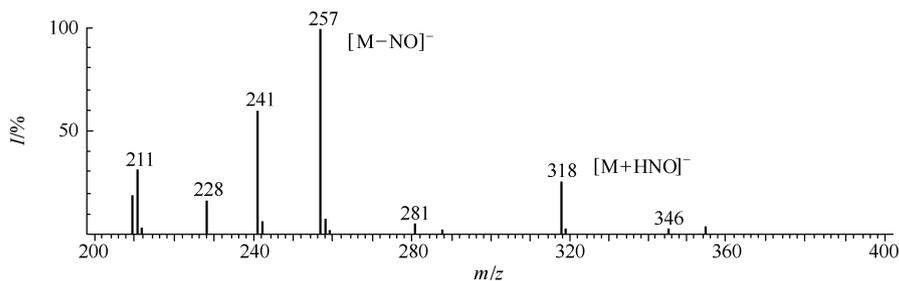
图 3-68 TNT 标样与现场土样的子离子谱图

由于炸药是属于难挥发和热不稳定性化合物，而高效液相色谱与质谱联用仪（HRLC/MS）技术的发展，使得常规分析炸药类化合物成为可能。应用 LC/MS 检测技术对炸药的分析已经有了一些报道^[166,167]。有关 HRLC/MS 联用仪的工作原理和各种接口技术请参阅本套质谱丛书有关 LC/MS 部分。

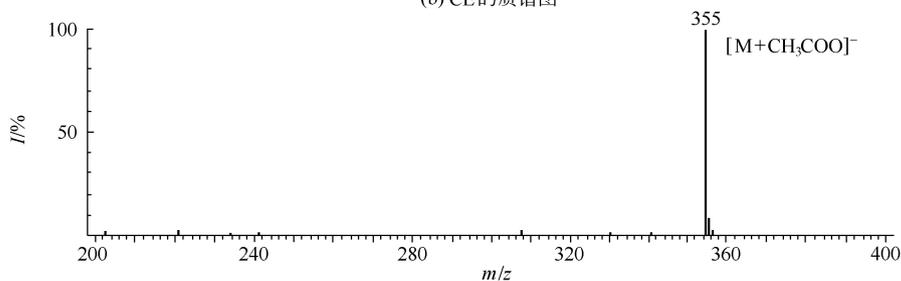
图 3-69 是 RDX、CE、HMX 和 PETN 的 LC/TSP (filament-on)/MS 的负离子质



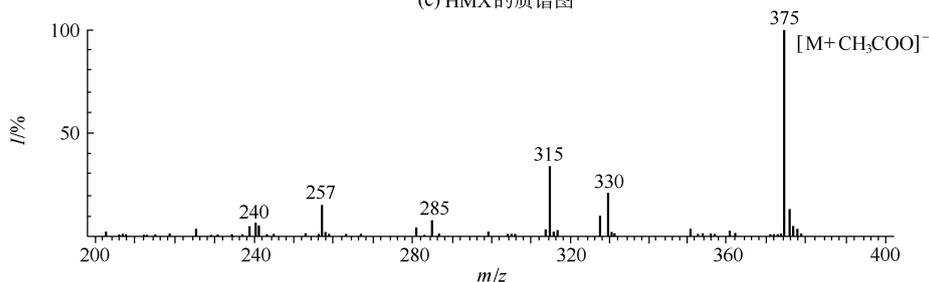
(a) RDX 的质谱图



(b) CE 的质谱图



(c) HMX 的质谱图



(d) PETN 的质谱图

图 3-69 用 LC/MS 分析 RDX、CE、HMX 和 PETN 的负离子质谱图

谱图^[168]，仪器条件：TSQ45 LC/MS 质谱仪，采用热喷雾接口（TSP）；负离子采集；离化区温度为 100℃；扫描范围 150~400u。液相色谱条件：C₁₈ 柱(150mm×2.1mm)；流速为 1.5mL/min；流动相为甲醇-0.1mol/L 乙酸铵（60：40）。

由于热喷雾电离是一种“软”电离技术，它只出现分子离子峰，碎片峰很少，从图 3-69 可看到 RDX 只有 $[M+CH_3COO]^-$ 峰；CE 的基峰是 m/z 257 $[M-NO]^-$ ，它的加合离子为 m/z 318 $[M+HNO]^-$ 峰和 m/z 241 $[M-NO_2]^-$ 峰；HMX 的基峰是 m/z 355 $[M+CH_3COO]^-$ ；而 PETN 的基峰是 m/z 375 $[M+CH_3COO]^-$ ， m/z 330 是 $[M+CH_3COO-COOH]^-$ 峰， m/z 315 是 $[M-H]^-$ 峰。

图 3-70 是 RDX，NG 和 CE 的 LC/MS 采用 ESI 接口、负离子采集样品的质谱图^[169]。由于待分析的样品从液体泵进入到带有高压的雾化室并最后被送入质

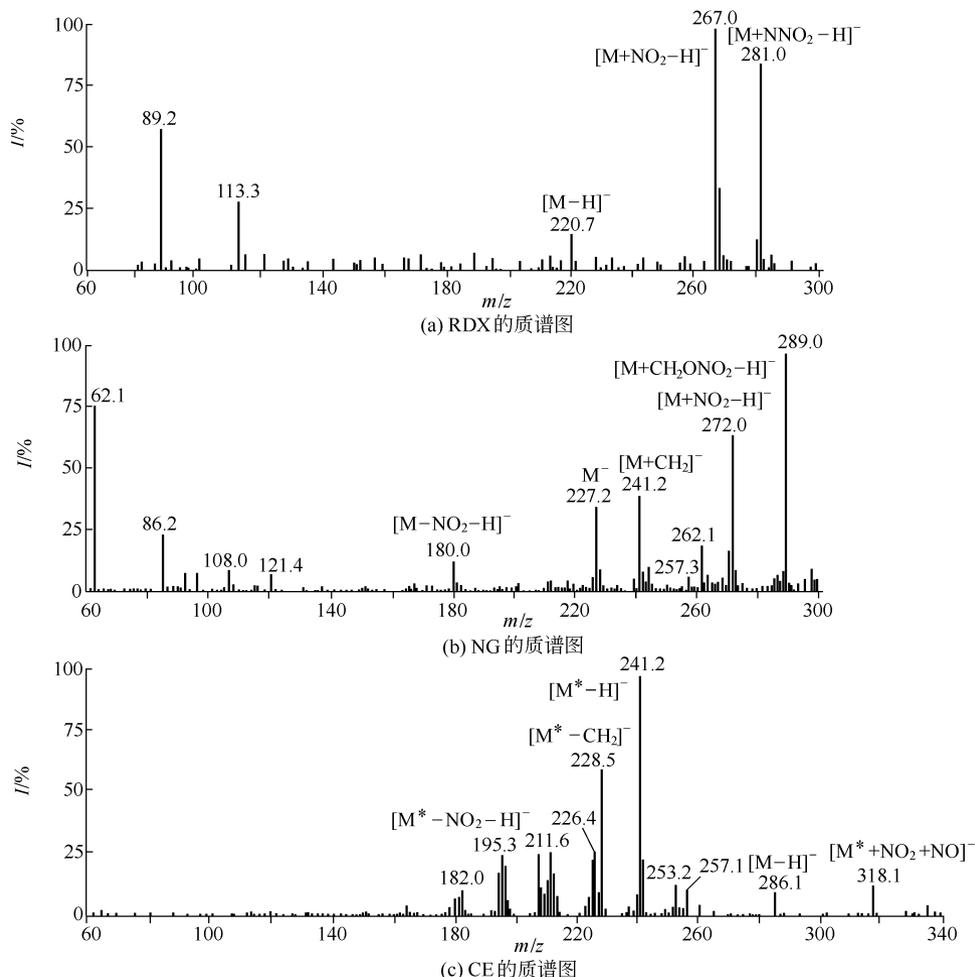


图 3-70 LC/ESI/MS 分析 RDX、NG、CE 的负离子质谱图

谱离子源进行质谱分析。整个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。对硝基芳香类、硝铵类和硝酸酯类炸药采用 LC/ESI/MS 及负离子采集方式检测炸药是一种很好的方法。图 3-70 的色谱条件：色谱柱 ODS Hypersyl 150mm × 2mm × 3 μ m；流动相为乙腈-水（70 : 30），等度流速为 150 μ L/min。图 3-70 中 RDX 基峰为 m/z 267 $[M+NO_2-H]^-$ ；NG 基峰 m/z 289 $[M+CH_2ONO_2-H]^-$ ；由于 CE 在水解作用下有两种化合物的离子，一个是 CE 的，另一个是甲基苦酰胺（由一个 H 取代 CE 的 NO_2 基）， m/z 286 是 CE 的 $[M-1]^-$ 峰， m/z 241 是甲基苦酰胺 $[M^*-1]^-$ 峰。采用 LC/ESI/MS 及负离子采集方式对以上炸药的检测极限约为 5~10pg。而加入缓冲液三氟乙酸（TFA）可提高检测的灵敏度^[170]，图 3-71 是加入 TFA 缓冲液后的 CE 谱图，它的基峰是 m/z 400 $[M+TFA]^-$ 峰，还有 m/z 288 $[M+1]^-$ 峰。

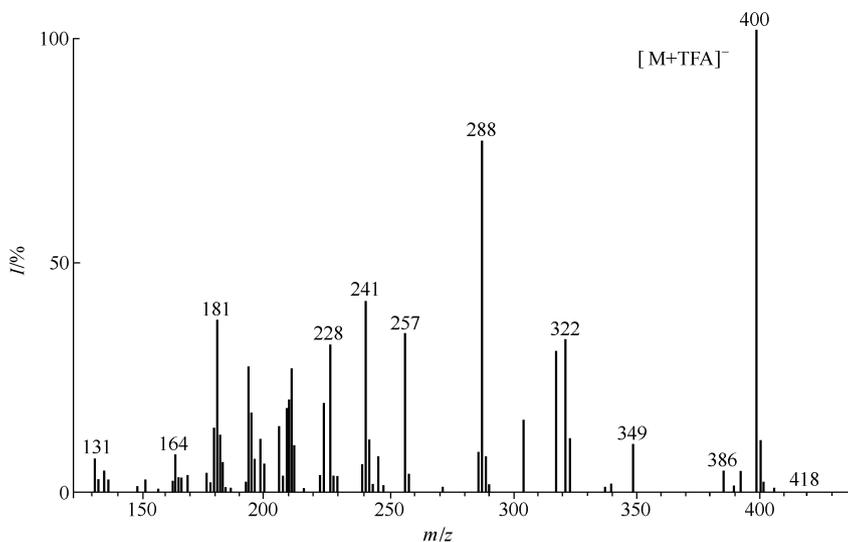


图 3-71 用 LC/MS 分析 CE 时加 TFA 缓冲液的质谱图

另外，还可以加入硝酸铵，乙酸铵或甲酸铵的缓冲液。在 LC/ESI/MS 中可形成的离子为：加 TFA 形成 $[M+TFA-H]^-$ 离子；加甲酸铵可形成 $[M+CH_3COO]^-$ 离子；加硝酸铵形成 $[M+NO_3]^-$ 离子。在不加缓冲液时，硝铵炸药的加合离子的主要峰是 $[M+NNO_2-H]^-$ 和 $[M+NO_2-H]^-$ 。

LC/MS 所用的 ESI、TS 和 API 接口都是属于软电离技术，获得的谱图基本上都是分子离子峰或者是加合离子峰，碎片峰很少，而且碎片峰相对丰度也很低，因此 MS/MS 通过对质子化的分子离子碰撞活化（CID），可以增加碎片峰，并加大化合物检测的信息，使其结构特征性提高，并提高了鉴定的准确性。图 3-72 是 PETN 的 LC/MS/MS (PCI) CID 质谱图^[171]，以 m/z 317 为目标离子检测它的子离子， m/z 317 $[M+H]^-$ 的主要子离子为 m/z 46 $[NO_2]^-$ 、 m/z 62

$[\text{ONO}_2]^-$ 、 m/z 109 $[\text{2}(\text{NO}_2)\text{OH}]^-$ ，它和直接进样的 MS/MS 得到的子离子谱图有所不同。

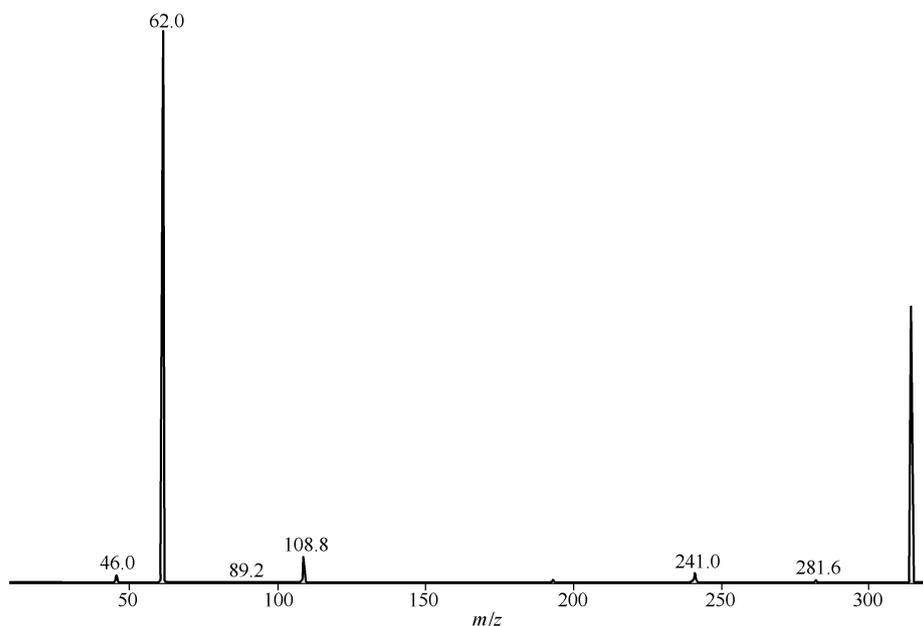


图 3-72 PETN 的 LC/MS/MS (PCI) CID 谱图

4. 采用 GC/MS 鉴定无机炸药^[172]

一般来说，爆炸残留物中的无机阴离子，可用化学反应法，离子色谱 (IC) 和毛细管电泳仪 (CE) 分析，GC/MS 作为一种高效而灵敏的鉴定有机化合物的仪器。

对无机阴离子进行检测。因为无机阴离子不像大多数有机化合物那样容易挥发，它的稳定性很好。在进行 GC/MS 分析之前，首先要将无机阴离子转化成有机化合物，这样就需要对无机阴离子进行衍生化，五氟苜基溴 (PFB-Br) 因其可与不同的阴离子进行反应而被选做衍生化试剂。爆炸残留物中的无机阴离子通常可用去离子水提取，在过滤后加入二氯甲烷震荡几下，再加入 4-辛基溴化铵及五氟苜基溴，把混合溶液放在 40℃ 时的磁力搅拌器上搅拌 40min 后，分离无机相与有机相，有机相供 GC/MS 分析。衍生化的结构图如图 3-73 所示。

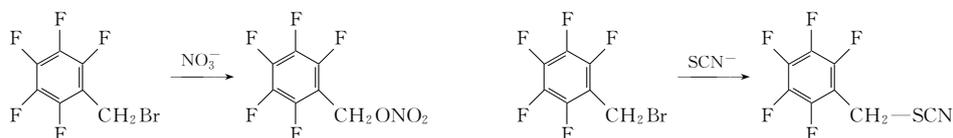


图 3-73 无机阴离子的衍生化过程

硝酸根和硫氰根的 PFB 衍生物的 GC/MS 谱图见图 3-74 和图 3-75。

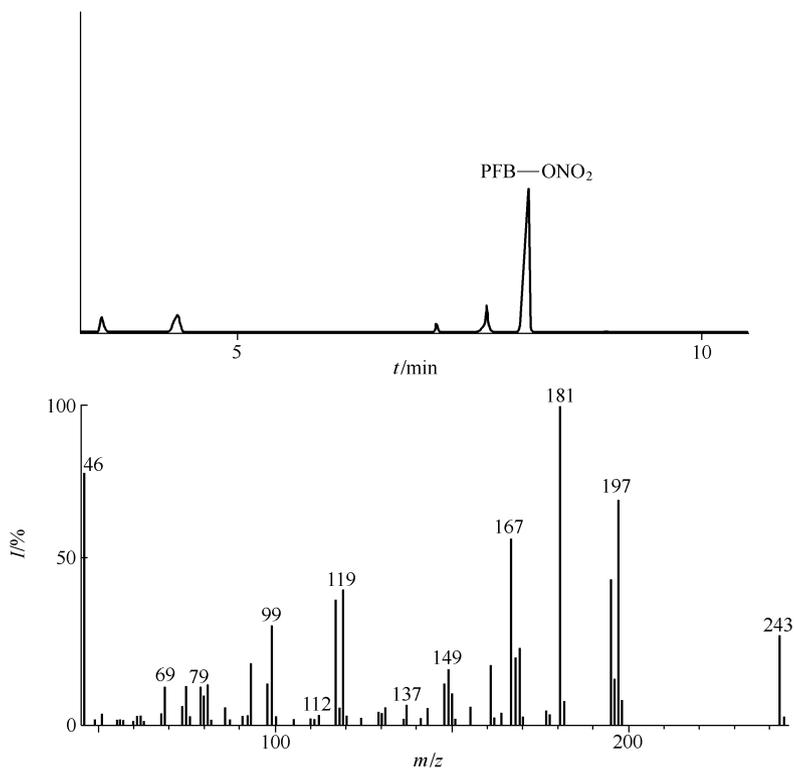


图 3-74 硝酸根的 PFB 衍生物的 GC/MS 谱图

这种方法主要是利用无机阴离子具有亲核能力，酸性介质存在的条件下；通过 4-辛基溴化铵把它们转移成 NO_2^- 离子，而五氟苄基溴具有很强的供电子能力， NO_2^- 离子就取代溴接在苄基上，生成 PFB 衍生物 (PFB—NO₂)。

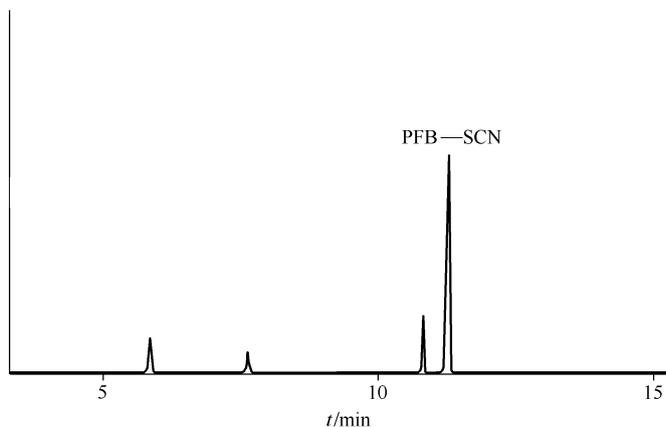


图 3-75

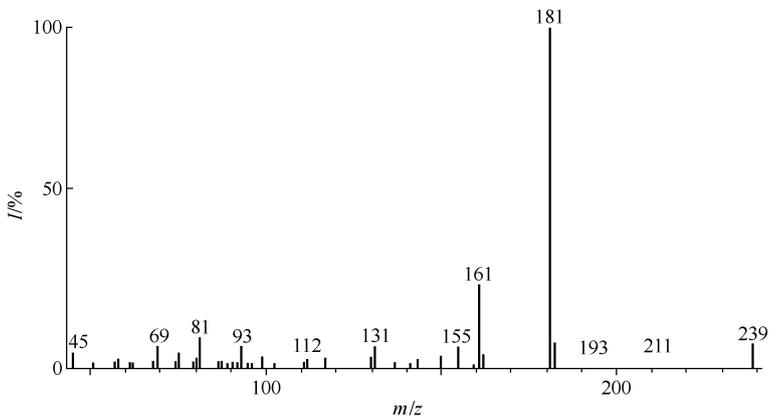


图 3-75 硫氰根的 PFB 衍生物的 GC/MS 谱图

第五节 GC/MS 在矿物油检测中的应用

在法庭科学中，采用 GC/MS 技术对火灾现场提取的燃烧残留物中是否含有可燃液体残留物的检验具有十分重要的意义。它的目的是分析火灾的起火原因，为案件的侦察破案提供方向和证据。

在纵火、交通事故以及凶杀、盗窃等刑事案件中，经常遇到微量矿物油的检验与认定。在这些案件中，一般检材量都非常少，特别是在纵火案中所提的检材更为复杂，由于氧化、风蚀、水溶、燃烧及其他变化，与纯品矿物油成分相差很大。而且在纵火案中，由于火场经过燃烧，建筑物及室内装潢材料等物质经高温燃烧裂解出无数产物，这给我们鉴定这些可燃液体带来很大困难。

目前，对于矿物油种类的鉴别方法很多，有红外光谱法^[173]、荧光光谱法^[174]、气相色谱法^[175]、液相色谱法^[176]等。而气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 技术是重要的分析手段之一^[177]，它具有高效分离、分析速度快、灵敏度高和定性准确等优点。

一、矿物油的性质

矿物油是石油炼制的产品，我国的石油产品按用途分类有以下 5 种：

① 溶剂油：是石油中低沸点馏分，按用途又分为石油醚、提取溶剂油和工业溶剂油三组。

② 燃料油：主要是各种发动机燃料。按馏分组成又分为液化石油气、汽油、喷气燃料、航空煤油、煤油、柴油、重油和特种燃料。

③ 润滑油：是石油中高沸点馏分经加工的产品。按所润滑的机器种类和结构部件的特点分为航空润滑油、汽油机润滑油、柴油机润滑油、机械油、仪表油、特种润滑油等。

④ 润滑脂：按其所含稠化剂的组成为皂基脂、烃基脂、无机脂和有机脂。

⑤ 电气用油类：按用途分为变压器油、电容器油、电缆油和特种电气油。

此外，还有液压油类、防锈油脂类、真空油类、沥青类、蜡及制品类等。

矿物油的成分非常复杂，从元素组成看，主要是由碳、氢等元素所组成，其中碳和氢的含量高达 95% 以上，此外还有少量的硫、氮、氧及微量的钒、镍、铁、铜、铅和氯、硅、磷、砷等。从分子组成看，石油中的烃类主要是烷烃、环烷烃、芳香烃，非烃类即含硫、氮、氧的杂原子化合物，如噻吩、吡啶和酚类。

石油可进一步加工成不同的产品，如航空煤油（150~250℃）、灯用煤油（200~310℃）以及轻柴油（200~350℃）都包含有一段 200~250℃ 的共同馏分。石化工业中通常称沸点低于 200℃ 的馏分为汽油馏分或低沸点馏分，200~350℃ 的馏分为煤、柴油馏分或中间馏分，350~500℃ 的馏分为润滑油馏分或高沸点馏分，高于 500℃ 的馏分为渣油馏分。

二、矿物油检材的提取

1. 轻质矿物油的提取

确定火灾是人为纵火还是其他原因引起的，需要经现场勘查和对可燃液体的分析来确定起火原因。而起火原因的确定是一件比较困难的事情，关键是能否在火灾现场找到与纵火相关的证据。由于火场经高温燃烧，再加上消防人员灭火和人员的抢救，现场破坏很严重。一般情况下很难找到与罪犯直接相关的物证。在纵火案中，犯罪嫌疑人常使用某些可燃液体（纵火剂）进行纵火，因此可通过分析火场残渣中的残留纵火剂的成分确定起火原因，为侦破提供方向和证据。

在火灾现场提取残留物时，首先要确定起火点。并在起火点这个区域内寻找与纵火相关的物证，收集检材时应尽可能选择有可能附着纵火剂的部位做检材。并选择火场中心地势较低有可能渗入纵火剂的地方，在地面提取比较潮湿有气味的下层土、水泥地面或木地板等。室内的被褥、衣服等可疑部位剪下，收集检材还要尽量避开污染较严重的部位。

检材提取后必须把检材装在密封容器中保存，最好是用密封的玻璃瓶或塑料袋保存。汽油、煤油等低沸点油保存不好就会挥发，失去检验价值。

鉴定纵火剂的可能性首先取决于能否将纵火剂残留物有效地提取出来。目前，对纵火剂的提取主要有 6 种方法：蒸馏提取法、溶剂提取法、顶空提取法、吸附解吸提取法、固相微萃取法和自动热脱附提取法。

(1) 蒸馏提取法 通过蒸馏提取纵火剂残留物的方法已被应用近一个世纪了，这种提取方法在一些实验室中现在还在使用。该法的优点是不需要使用特殊的设备，只需要一套蒸馏装置就能完成提取任务，所提取的纵火剂残留物十分适合进行化学成分和物理性质方面的检验。缺点是一些来自木头、土壤或来自地板、地毯、化纤衣物、油漆等化工产品的裂解和降解产物的组分也同时被提取出来，干扰后期的纵火剂鉴定。此外，这种提取方法所需时间较长，提取效率较低，只适用于纵火剂残留物较多的纵火现场。

(2) 溶剂提取法 纵火剂大多数来源于石油产品, 而它们都易溶于石油醚、乙醚、正己烷、二硫化碳和苯等有机溶剂, 溶剂提取是一种使用最广泛的方法。优点是快速, 不需要特殊设备, 提取效率较高; 缺点是选择性不好, 一些非来源于纵火剂残留物的有机化合物也被同时提取出来, 干扰后期的鉴定。另外, 该方法需要大量的溶剂并被浓缩, 要特别注意来自溶剂本身的杂质干扰对纵火剂的鉴定。因此需做溶剂的空白实验。在用溶剂提取纵火剂残留物时, 溶剂的用量应尽量少, 以减少溶剂本身杂质的干扰, 而且不要长时间浸泡检材, 以免将检材载体本身的组分溶解下来, 如果提取液中含水, 可在分离柱内装无水硫酸钠脱水。用溶剂提取完检材后, 最好在通风柜内自然挥发、浓缩, 但要注意溶剂不能挥干。对易挥发纵火剂提取液的浓缩也可在 K-D 浓缩器中进行浓缩。

(3) 顶空提取法^[178] 静态顶空法是将部分原始检材置于有一定上部空间的密闭小玻璃瓶中, 在一定温度、压力下容器中气液两相达到动态平衡后, 可自动进行 GC/MS 鉴定。顶空提取法主要是对加热温度及压力进行优化选择, 利用其压力将气相部分(顶空相)导出玻璃瓶的方法称为平均压力进样法。样品的浓度和加热温度及时间有很大的关系, 由于纵火剂沸点低易挥发, 使用全自动顶空进行 GC/MS 鉴定可排除杂质干扰, 也没有溶剂杂质峰对汽油中低沸点组分的影响。不足的是对一些高沸点组分(柴油中的重组分)提取不好。

(4) 吸附解吸提取法^[179] 吸附解吸提取法是把现场提取的检材放入容器中, 在通过加热的同时, 用干净的空气或惰性气体将易挥发的纵火剂残留物吹到吸附管中, 吸附管内装有吸附剂——活性炭。通过不断的进气和抽气, 易挥发的纵火剂不断地富集在吸附管中。在富集过程中要考虑时间、温度、活性炭的多少、检材浓度对吸附纵火剂的影响, 并根据这些参数制定出一个最优化的吸附方法。纵火剂残留物富集在吸附管中可用二硫化碳解吸活性炭中的纵火剂并进行 GC/MS 分析。另外还可进行热解吸, 吸附剂采用 Tenax GC 或 Tenax AT。不同吸附剂对不同矿物油的吸附效率有很大的差别^[180], 因此吸附剂的选择是非常关键的。通过实验证明 GDX-103 对汽油, TDX-01B 对煤油和柴油的吸附效率是最高的。

(5) 固相微萃取法 (SPME)^[181] 固相微萃取法是一种快速、简单, 具有吸附、浓缩样品而不用溶剂的取样技术。首先将火灾现场提取的检材放入一个密封的容器中加热, 并把固相微萃取针插入容器中, 它将有机化合物从液态或气态样品中吸附到针状的硅纤维上, 可将针直接插入 GC 进样口解吸供 GC/MS 分析。在分析火灾残留物中的纵火剂时, 使用固相微萃取技术可以准确鉴定出纵火剂的种类。只是根据不同的纵火剂要选择不同的加热温度以及不同的吸附时间^[182], 如在提取汽油时, 加热温度低(在 40~50℃), 吸附时间短(5~10min); 反之柴油加热温度高(100~120℃), 吸附时间长(2~4h)。因此, 使用固相微萃取技术鉴定纵火剂灵敏度还很高, 只需采集少量残留物就可以直接将微量的纵火剂吸附出来并用 GC/MS 准确地鉴定出纵火剂的种类。另外用固相微

萃取针还可直接插入水中吸附纵火剂进行分析。不同的检材选用不同的吸附针(吸附剂不同)也是很重要的。作者在检验纵火剂时,通常使用吸附头是聚二甲基硅氧烷 $100\mu\text{m}$ 。

(6) 自动热脱附提取法^[183] 自动热脱附技术是近几年来发展起来的一个新的纵火剂残留物提取方法。它能够准确定性、定量,操作简便、快速,具有高度浓缩、非溶剂提取方法。热脱附技术能够对气体、液体和固体样品吸附解吸并进行 GC/MS 分析。从火灾现场提取的检材放入密封的容器中并加热,用泰纳克斯吸附管吸附容器中的顶空气体样品,然后将泰纳克斯管放入自动热脱附仪上加热,在吸附管内的样品随着载气转移到一个冷阱内富集,然后通过把冷阱瞬间加热 ($2000^\circ\text{C}/\text{min}$),样品最后进入 GC/MS 分析。自动热脱附技术以其高的提取和浓缩技术,其灵敏度比其他几种提取方法要高 1~2 个数量级。

2. 重质矿物油的提取

在凶杀、交通事故以及盗窃等各类刑事案件中,经常会遇到附着在各种工具、器皿、衣物和人身等各类载体上的油渍斑痕作为提交检验,为侦察提供方向和范围。现场发现的油痕检材在重质矿物油范围内,主要是机油、变压器油、润滑油等沸点在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 之间的矿物油。由于重质矿物油有沸点高、稳定性好、不易挥发等特性,因此检材比较好保存,送检时不需要特殊包装,但要注意防止其他外来物质的污染。

现场提取的油痕可先进行初检,以初步确定油痕的种类。首先可用荧光进行初检,将油痕检材置于紫外灯下观察有无荧光,一般情况下,矿物油的荧光较强,动、植物油的荧光较弱。含有重质矿物油的检材一般用有机溶剂提取,通常采用低沸点的乙醚、正己烷、二硫化碳、苯等有机溶剂提取油痕。但不要长时间浸泡检材,以免将检材本身的物质溶解下来,干扰鉴定结果。可将溶剂在适当的温度下挥发、浓缩,最后供 GC/MS 检测。

三、GC/MS 检测轻质矿物油

轻质矿物油一般是指汽油、煤油和柴油。它们含有多种易挥发、低沸点的组分,由于燃烧、光照、蒸发、分解和风化等影响,其性质和化合物组分会发生很大变化。反映在 GC/MS 的总离子流色谱图上和商品汽油有很大差别,尤其在刑事案件中,现场提取的检材往往只含有微量的纵火残留物成分,而且大都经过燃烧、放置等变化,它们之间的差别就更大了。但是通过对汽油、煤油和柴油的组分及变化特征进行研究,采用 GC/MS 技术鉴定轻质矿物油的组分是很有效的方法之一。

1. GC/MS 检测汽油

由于汽油挥发性很强,是含有烷烃、烯烃、环烷烃和芳香烃等烃类的复杂混合物,色谱分离效果是很重要的。色谱升温速率的选择应兼顾分离度和分析速度,当升温速度较慢时,分离效果好,但高沸点物质保留时间过长,且峰形变

宽；当升温速率较快时，虽然分析时间缩短，但分离效果大大地降低，以致样品中部分组分无法分开。鉴于汽油中低沸点组分较多，又多为同系物和同分异构体，所以在色谱升温程序起始阶段采用较慢的升温速率，而到高沸点组分段时，升温速率可加快以获得较好的分离效果和峰形。

实验条件：岛津公司 GC/MS-QP5050A 色质联用仪；色谱柱 J&W DB-5MS 30m×0.25mm×0.25 μ m；升温程序 40 $^{\circ}$ C (3min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (5min)；进样口温度 250 $^{\circ}$ C；采用分流进样，分流比 20:1；传输线温度 230 $^{\circ}$ C。质谱为 EI 源；电子能量 70eV；灯丝电流 200 μ A；倍增器电压 1300V；扫描范围 40~400u；扫描时间 1s。

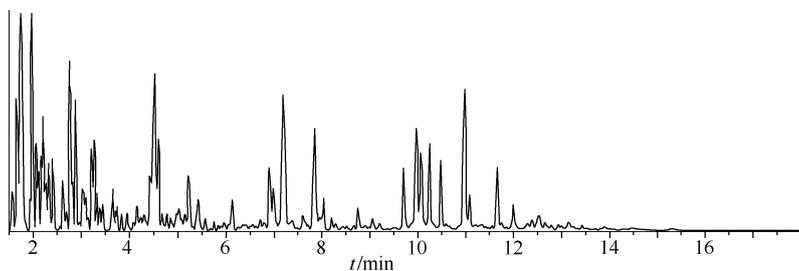
表 3-31 是汽油主要组分和质谱的特征离子，虽然汽油有几十种化合物，表中的四大类化合物占汽油总成分的 95% 以上。采用 GC/MS 对汽油的鉴定定性准确、灵敏度高。以下 4 张谱图是汽油及汽油残留物的 GC/MS 总离子流色谱图及质量色谱图。图 3-76 是 93# 汽油的总离子色谱图及质量色谱图。图 3-77、图 3-78、图 3-79 是刑事案中从现场提取检材的 GC/MS 总离子流色谱图及质量色谱图。

表 3-31 汽油的主要组分和质谱的碎片离子

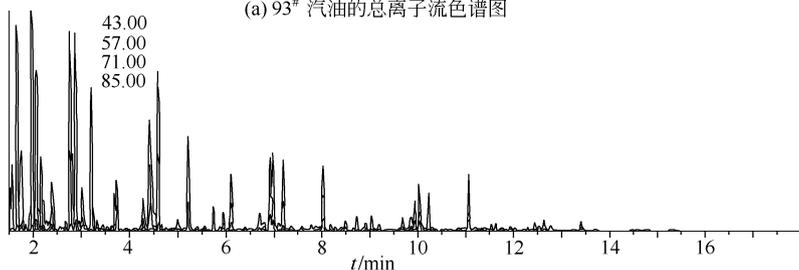
汽油组分	主要化合物	质谱碎片离子 (m/z)	汽油组分	主要化合物	质谱碎片离子 (m/z)
烷烃	正构烷烃 ($C_5 \sim C_{11}$) 支链烷烃	43, 57, 71, 85	环烷烃	环戊烷 环己烷	41, 55, 69, 83
烯烃	直链烯烃 支链烯烃	55, 69, 84, 97	芳香烃	烷基苯 ($C_1 \sim C_4$) 茚满 ($C_1 \sim C_3$) 萘、甲基萘	91, 105, 119, 133 117, 132, 146 128, 142

从图 3-77、图 3-78、图 3-79 中可以看到，从纵火现场采集的检材，不论用什么方法提取，它们用 GC/MS 检测后获得的总离子流色谱图中所显示，汽油通过燃烧及风蚀后，甲苯以前易挥发的有机化合物基本无法检测到，而且三甲苯的峰明显高于二甲苯，这也是由于二甲苯沸点低、易挥发造成的。三甲苯和四甲苯的相对含量要高于未燃烧的汽油。这些现象主要是汽油易挥发的特性造成。但是在三甲苯和四甲苯这段区域内同时还可以检出相对应的烷烃、环烷烃、茚满类等化合物，就可以认定为是汽油残留物。

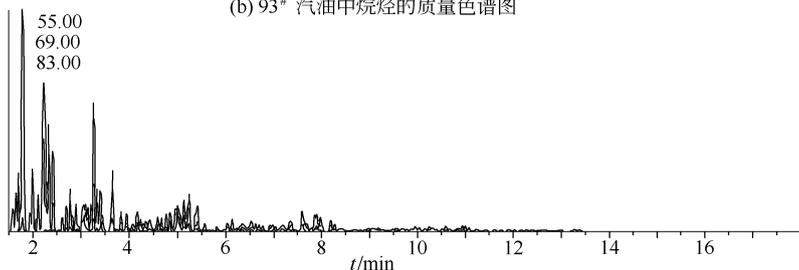
另外，图中有的甲苯强度明显高于二甲苯或与二甲苯相同，这可能是火灾现场高分子材料经高温燃烧的裂解产物中含有甲苯，与汽油残留物中甲苯叠加造成的。另外在火灾中，由于装潢材料、塑料、地毯等高分子材料经高温燃烧裂解以及其他分解物在高温缺氧中发生连续的化学反应，最后形成覆盖整个纵火剂沸点范围内的干扰物质。在浓度极低的纵火剂残留物中，怎样最大限度地提取纵火剂成分，而尽可能少地提取杂质，以及在鉴定纵火剂时怎样排除干扰物质，是鉴定纵火剂成分的关键。



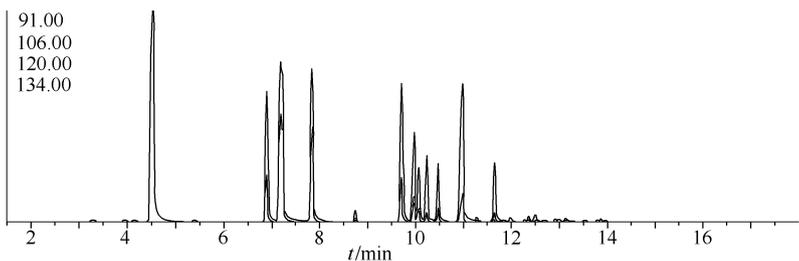
(a) 93# 汽油的总离子流色谱图



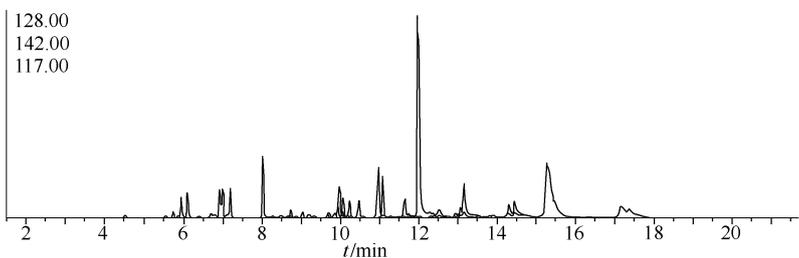
(b) 93# 汽油中烷烃的质量色谱图



(c) 93# 汽油中环烷烃/烯类的质量色谱图

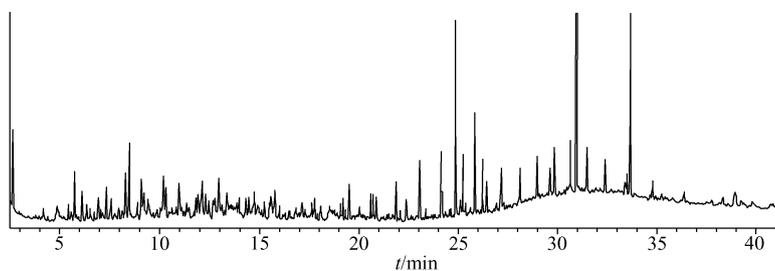


(d) 93# 汽油中烷基苯的质量色谱图

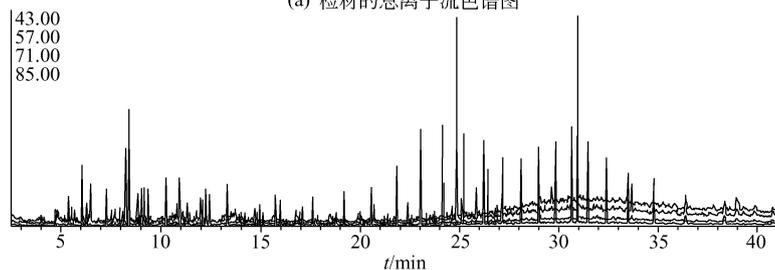


(e) 93# 汽油中萘类/茈满类的质量色谱图

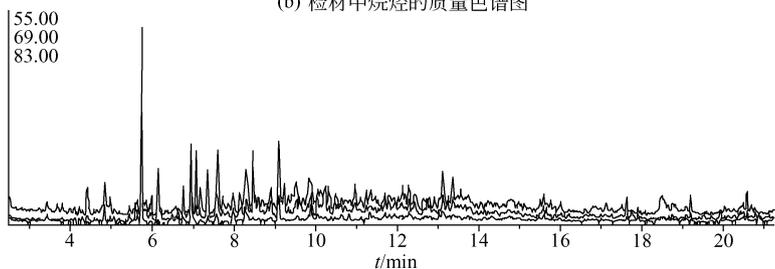
图 3-76 93# 汽油的总离子流色谱图及质量色谱图



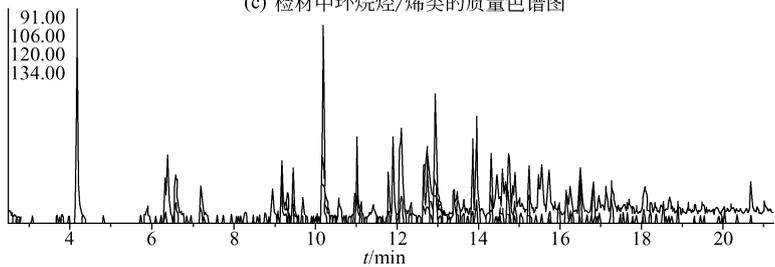
(a) 检材的总离子流色谱图



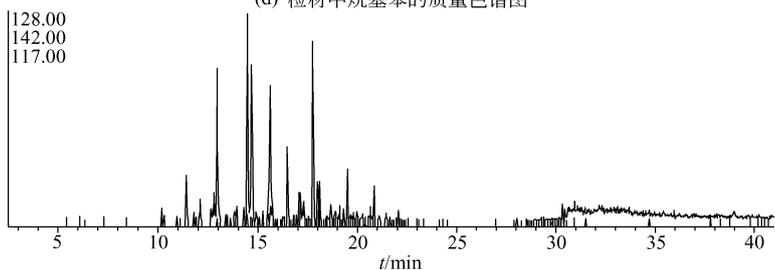
(b) 检材中烷烃的质量色谱图



(c) 检材中环烷烃/烯类的质量色谱图



(d) 检材中烷基苯的质量色谱图



(e) 检材中茶类/萜满类的质量色谱图

图 3-77 现场采集的检材用溶剂提取后的 GC/MS 总离子流色谱图和质量色谱图

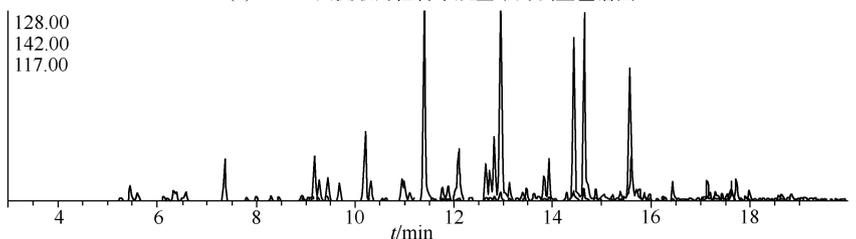
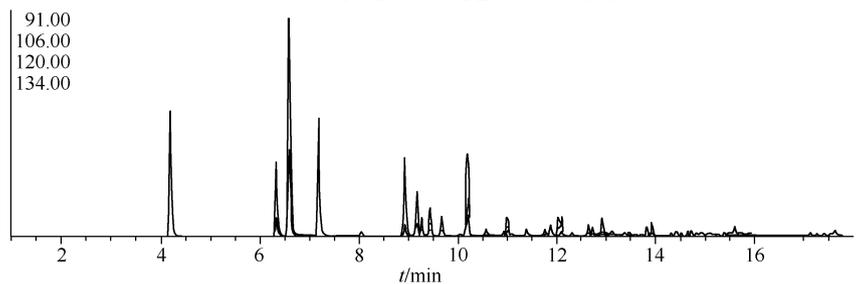
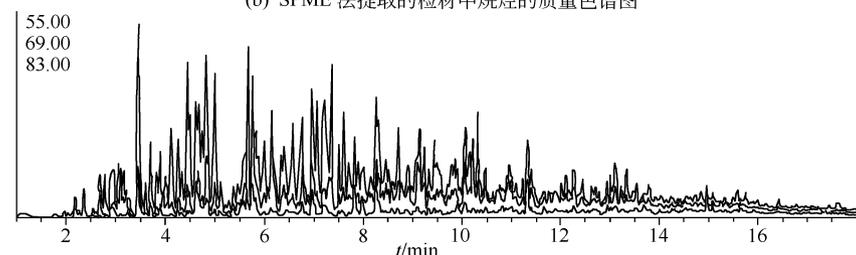
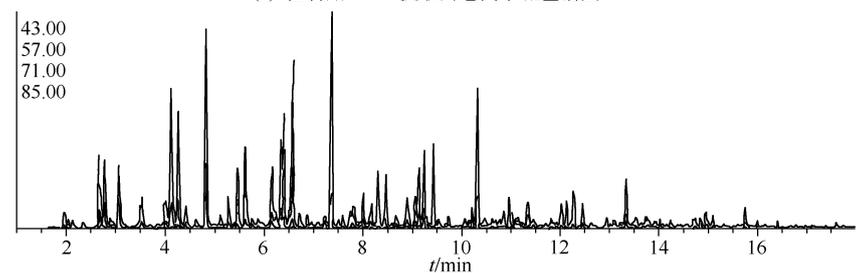
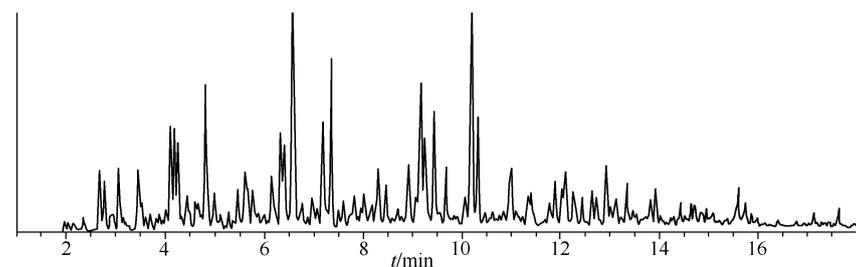


图 3-78 现场采集检材用 SPME 提取的 GC/MS 质量色谱图

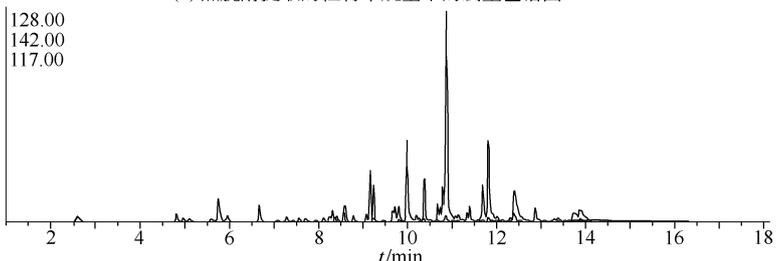
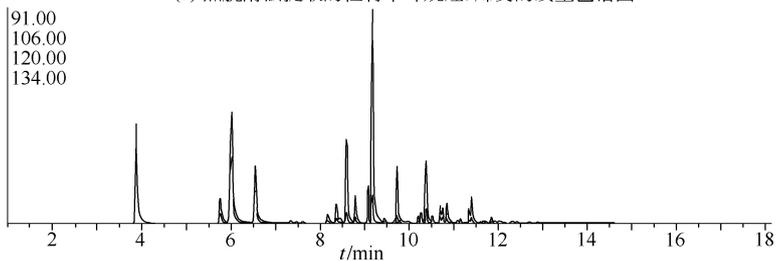
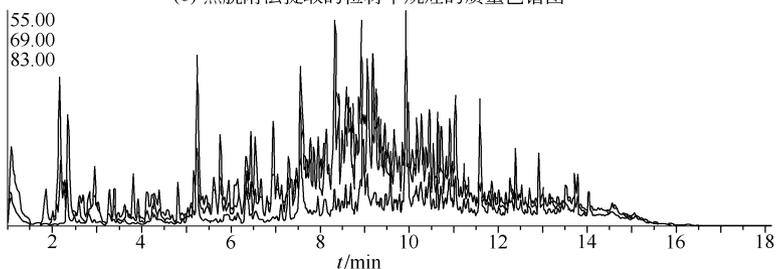
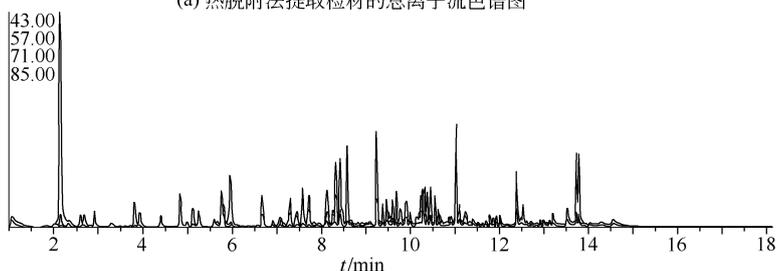
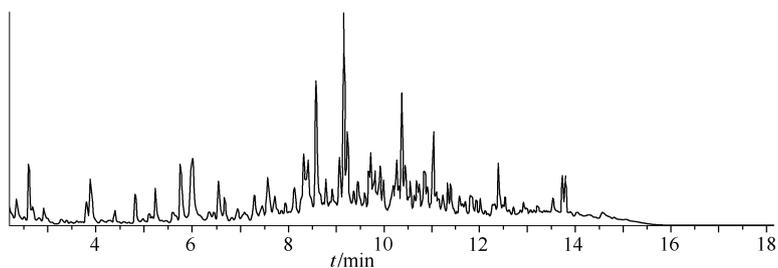
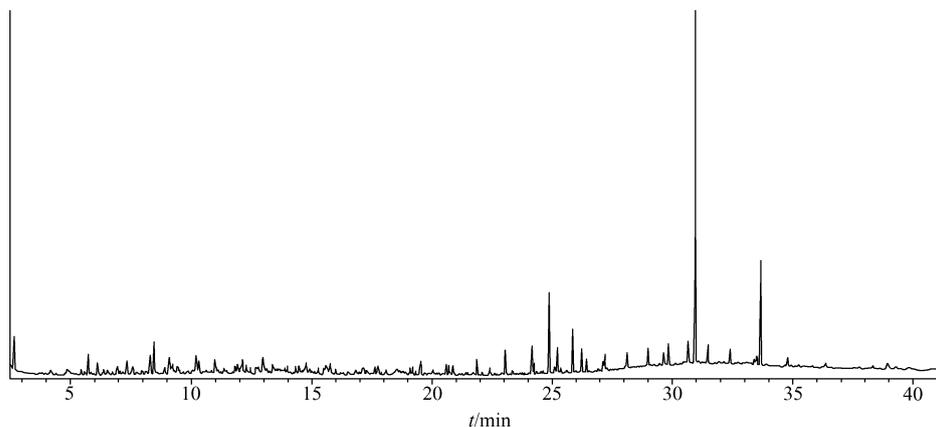
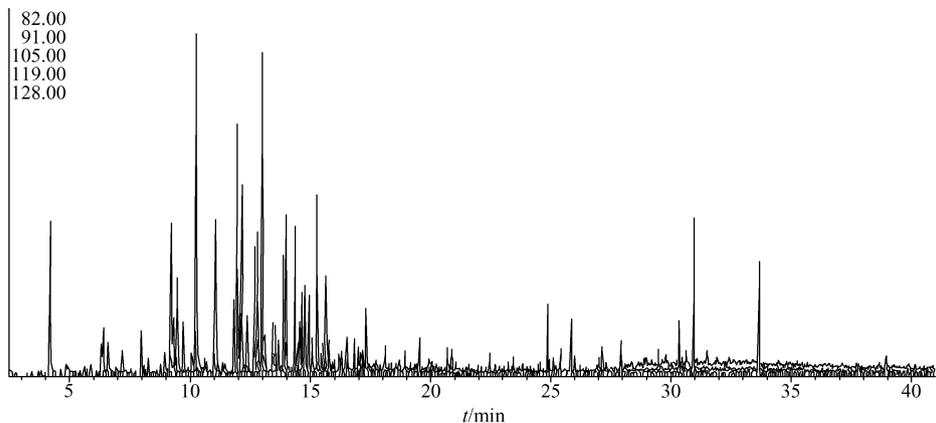


图 3-79 现场采集检材用热脱附提取的 GC/MS 质量色谱图

图 3-77 中可以看出用溶剂提取的检材除了含有汽油残留物外, 还有很多杂质峰, 其中一些高碳数的烷烃有可能是非法炼制的汽油由于炼制设备简陋而含有的少量柴油成分。这主要是汽油易燃烧, 大量的汽油燃烧完后, 剩下了一些高沸点的柴油成分, 以及检材基质中的有机化合物和一些裂解产物。采用 SPME 和自动热脱附提取技术, 可减少部分杂质的干扰; 而用 GC/MS 进行鉴定后, 可根据不同的纵火剂选择不同的质量色谱图, 并依据质量色谱图的保留时间和它们之间的峰度比, 重新建立一张质量色谱图。这样就可以排除杂质的干扰, 使微量的纵火剂重新显示它的谱图 (图 3-80)。



(a) 检材的总离子流色谱图



(b) 重组的多离子色谱图

图 3-80 由多离子色谱图组成的谱图

在与纯品的轻质矿物油进行比对分析, 决定纵火剂的种类时, 除了要注意峰的叠加问题外, 还要注意如果只出现苯、甲苯、二甲苯等芳香烃类化合物的峰, 而在这些峰的区域没有出现烷烃、烯烃和环烷烃的色谱峰, 也不能认定为是汽油残留物。它们可能来源于高分子的裂解产物。

2. GC/MS 检测煤油

煤油有航空煤油和灯用煤油两种，煤油的沸点比汽油要高，挥发性相对要低。烷烃和环烷烃占总含量的 75% 以上。煤油的主要组分与质谱的主要碎片离子见表 3-32。航空煤油的直链烷烃为 $C_7 \sim C_{15}$ ，灯油的直链烷烃为 $C_8 \sim C_{19}$ 。但不同的炼油厂生产的煤油还有一些差别。煤油可用吸附解吸、固相微萃取、自动热脱附和溶剂提取，但吸附温度要高、时间也要长一些。图 3-81 是航空煤油的总离子流色谱图及质量色谱图，GC/MS 条件与汽油的条件相同。煤油主要是 C_{10} 前低沸点组分易挥发，但低沸点组分所占煤油的总量又很少。煤油通过燃烧以及风蚀后，它的 GC/MS 总离子流色谱图还是有一定的变化，直链烷烃最高峰的位置向后移动 1~2 个碳数。图 3-82 是航空煤油自然挥发后 GC/MS 的总离子流色谱图及质量色谱图。通过与航空煤油标准谱图比对，甲苯、二甲苯根本就检测不到，四甲苯的峰明显高于三甲苯，甲基萘的峰与萘的峰相比明显增强，而前者的直链烷烃最高峰是 C_{10} ，后者的直链烷烃最高峰是 C_{12} 。

表 3-32 煤油的主要组分与质谱的碎片离子

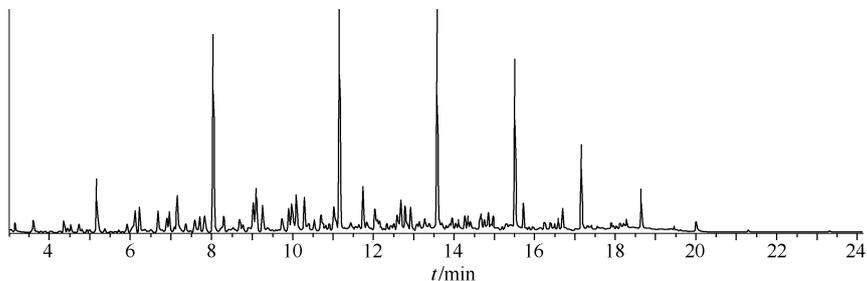
煤油组分	化合物类型	主要碎片离子 (m/z)	煤油组分	化合物类型	主要碎片离子 (m/z)
烷烃	正构烷烃	43, 57, 85	芳香烃	烷基苯类	91, 105, 119, 133
	支链烷烃			茛满类	
环烷烃	环戊烷	55, 69, 83		萘类	
	环己烷				

3. GC/MS 检测柴油

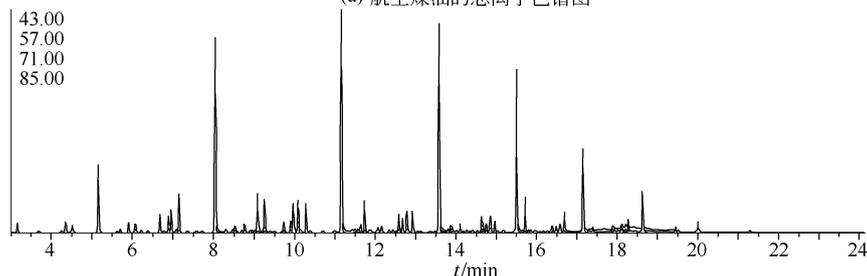
在轻质矿物油中，柴油的沸点是最高的，也是稳定性最好的。它主要是由烷烃、环烷烃、芳香烃组成，烷烃占柴油总组分的 60% 以上，直链烷烃一般为 $C_9 \sim C_{25}$ ，柴油有轻、重之分，轻质柴油的直链烷烃为 $C_9 \sim C_{21}$ 。由于柴油沸点高，用一些吸附解吸的方法只能吸附柴油的一部分组分， C_{20} 以后的组分几乎吸附不到。用 SPME 方法可以吸附到 C_{25} 的组分，但吸附温度为 120°C 、吸附时间约 6h^[184]，表 3-33 是柴油的组分及质谱的碎片离子。在环烷烃中单环主要为环己烷类化合物，双环的主要含有二环倍半萜类化合物，三环的主要是三环萜烷类化合物，另外在 C_{17} 后有姥鲛烷， C_{18} 后有植烷。芳香烃除了单环烷基苯类化合物、茛满类化合物；还有萘、甲基萘、乙基萘以及菲、甲基菲、乙基菲等化合物。

表 3-33 柴油的主要组分及质谱的碎片离子

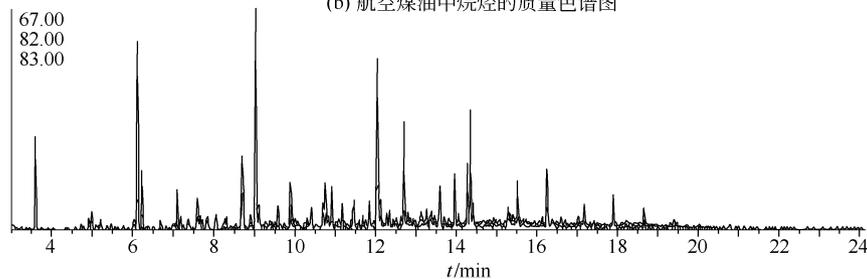
柴油组分	化合物	特征离子 (m/z)	柴油组分	化合物	特征离子 (m/z)	
烷烃	直链烷烃 $C_9 \sim C_{25}$	57, 71, 85, 99	芳香烃	烷基苯	105, 119, 133	
	单环烷烃			茛满类		
环烷烃	双环烷烃	95, 109, 123, 137		萘类		
	三环烷烃	93, 107, 121, 135		菲类		178, 192, 206



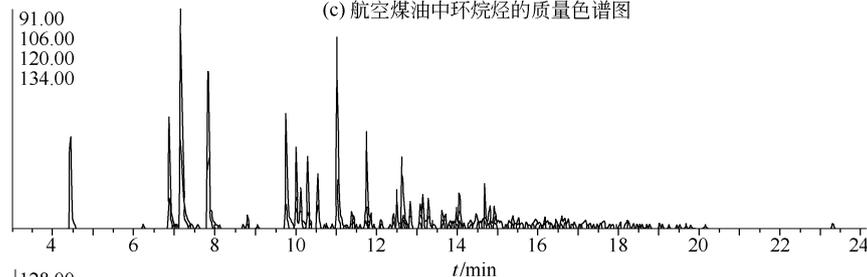
(a) 航空煤油的总离子色谱图



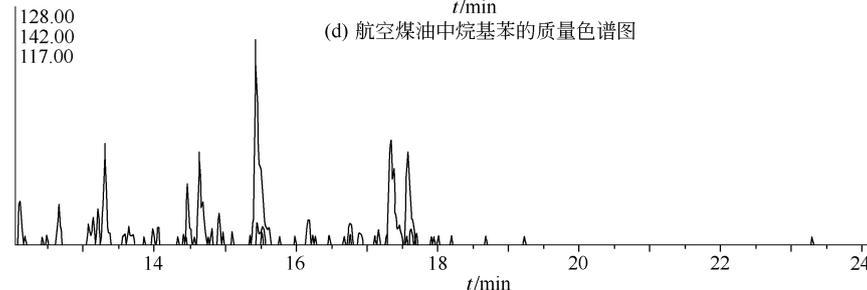
(b) 航空煤油中烷烃的质量色谱图



(c) 航空煤油中环烷烃的质量色谱图

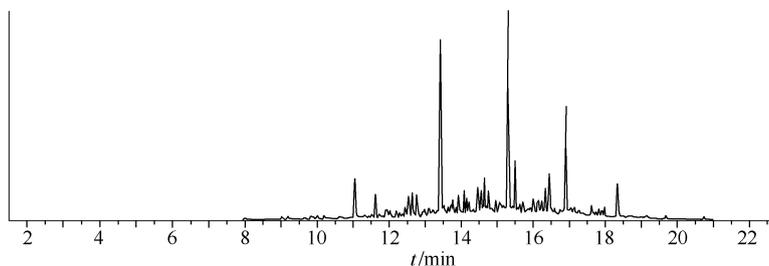


(d) 航空煤油中烷基苯的质量色谱图

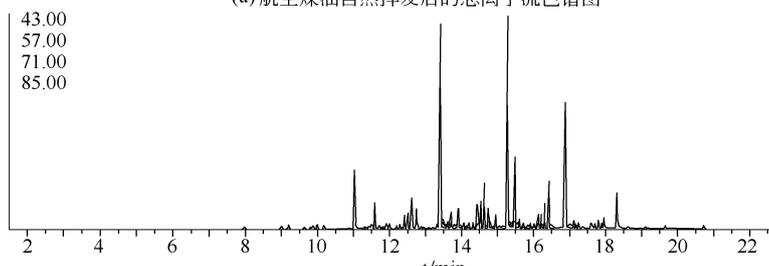


(e) 航空煤油中萜类/蒎烯类的质量色谱图

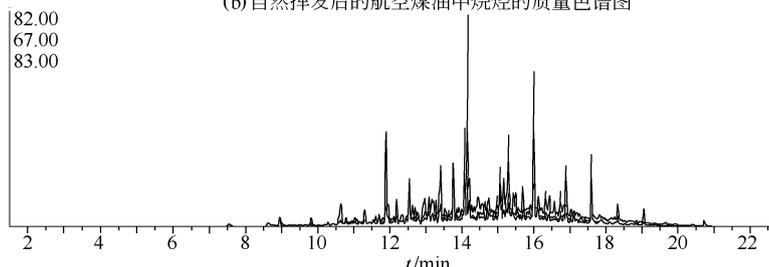
图 3-81 航空煤油的 GC/MS 总离子流色谱图及质量色谱图



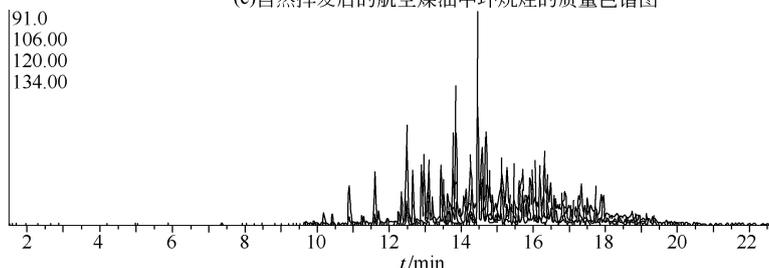
(a) 航空煤油自然挥发后的总离子流色谱图



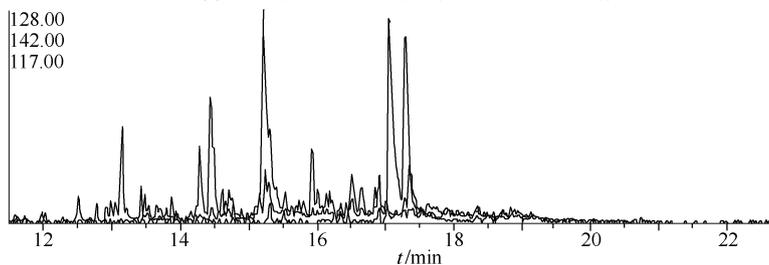
(b) 自然挥发后的航空煤油中烷烃的质量色谱图



(c) 自然挥发后的航空煤油中环烷烃的质量色谱图

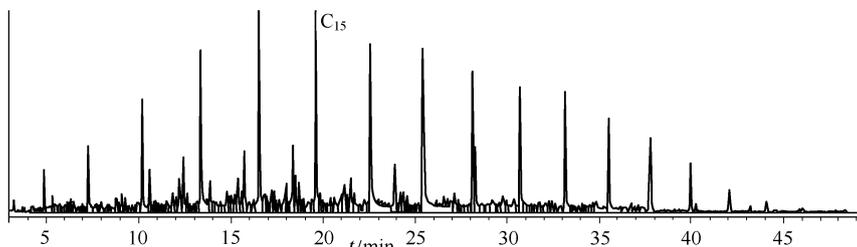


(d) 自然挥发后的航空煤油中烷基苯的质量色谱图

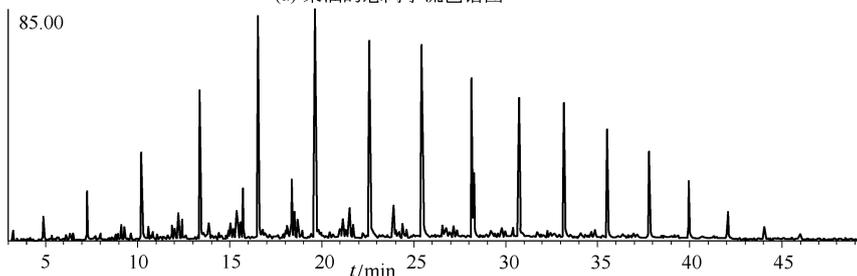


(e) 自然挥发后的航空煤油中萘类/蒽满类的质量色谱图

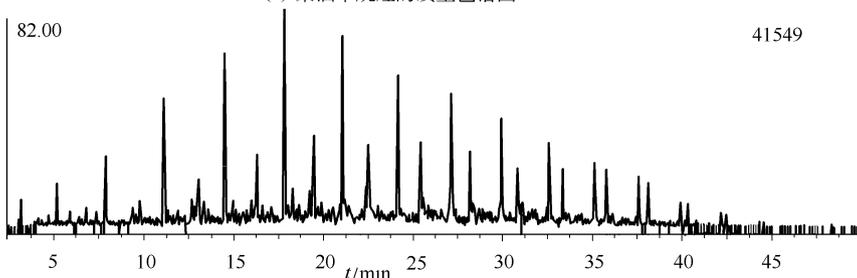
图 3-82 航空煤油自然挥发后 GC/MS 总离子流色谱图及质量色谱图



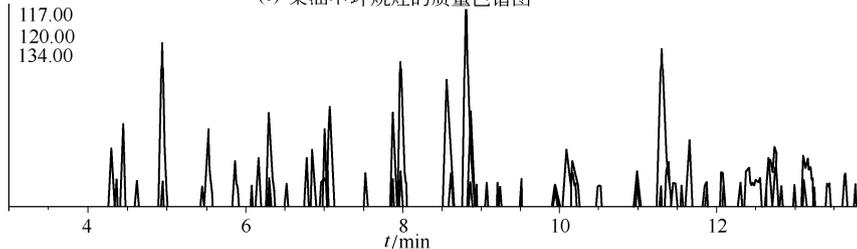
(a) 柴油的总离子流色谱图



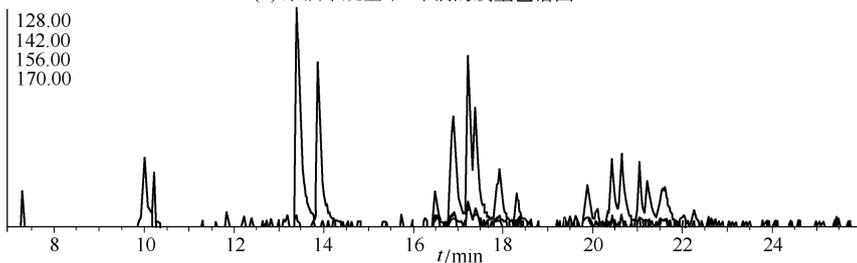
(b) 柴油中烷烃的质量色谱图



(c) 柴油中环烷烃的质量色谱图



(d) 柴油中烷基苯/萜烯的质量色谱图



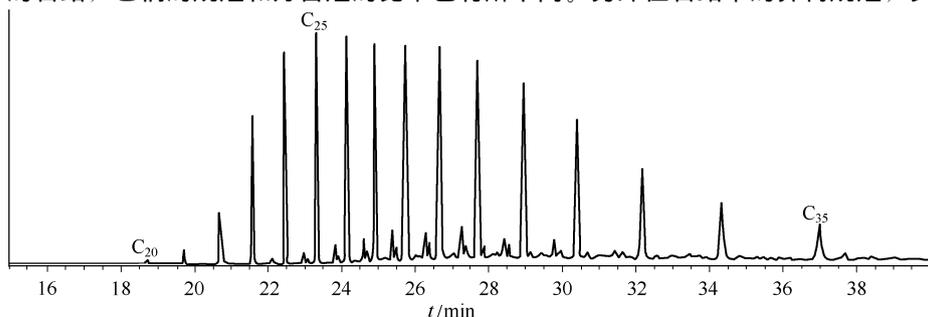
(e) 柴油中烷基苯的质量色谱图

图 3-83 柴油的总离子流色谱图及质量色谱图

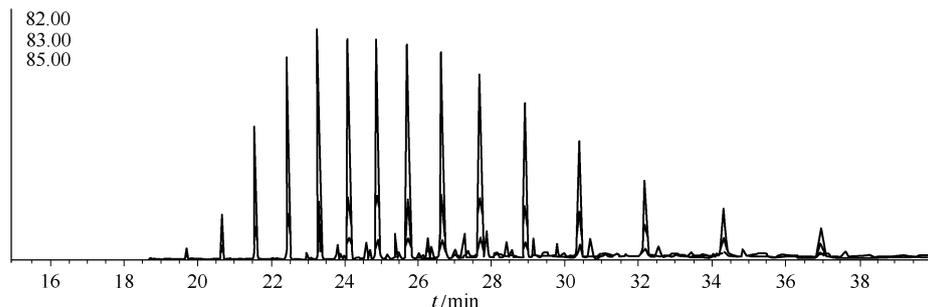
用 GC/MS 检测柴油的色谱条件为：升温程序 80°C (3min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280°C (10min)；进样口温度 270°C ；传输线温度 240°C 。质谱条件与汽油条件相同。图 3-83 是柴油的总离子流色谱图及质量色谱图。从图中可看到直链烷烃、支链烷烃、烷基苯类化合物、茚满类化合物及萘类化合物。但芳烃类化合物占有的比率相对来说少些，柴油主要是饱和烃类化合物。一般来说，柴油的稳定性很好，用 GC/MS 检测效果比较好。柴油经燃烧、风蚀后，一般 C_{13} 前的化合物挥发比较多一些，总的峰形也后移 1~2 个碳数。

四、GC/MS 检测重质矿物油

一般沸点在 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间的石油产品称之为重质矿物油。它们的稳定性很好，不易挥发。要提取重质矿物油，多采用溶剂提取法。检测重质矿物油的色谱条件为：升温程序 150°C (3min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300°C (10min)；进样口温度 300°C ；传输线温度 260°C 。质谱条件：扫描范围 $40\sim 550\text{u}$ ，其他条件与汽油相同。在石油产品中有一些高沸点组分，在常温下为固态，工业上称之为蜡。石蜡的相对分子质量最高的为 500 左右，正构烷烃的范围在 $\text{C}_{20}\sim\text{C}_{35}$ 之间，石蜡的主要成分是正构烷烃和少量的异构烷烃，正构烷烃相对含量在 80% 以上，环烷烃和芳香烃的含量非常少。图 3-84 是石蜡总离子流色谱图及质量色谱图。如图中所示，质量色谱图 m/z 82、83 和 85 主要是环烷烃及烷烃的碎片离子，它们占石蜡的 95% 以上的组分。但是不同地区的石油所生产的石蜡，它们的烷烃和芳香烃的比率也有所不同。另外在石蜡中的异构烷烃，其分



(a) 石蜡的总离子流色谱图

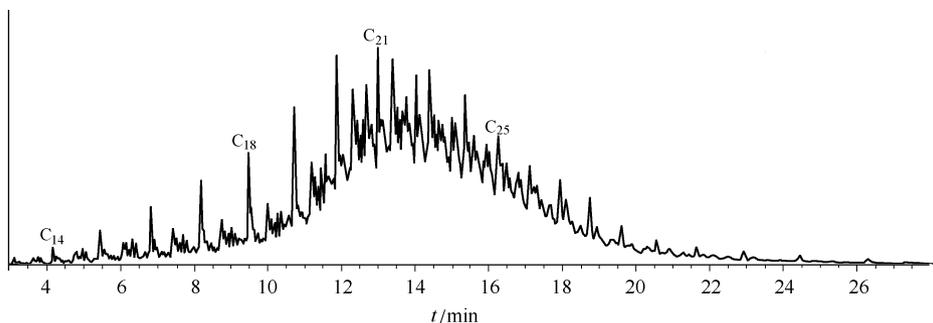


(b) 石蜡中烷烃/环烷烃的质量色谱图

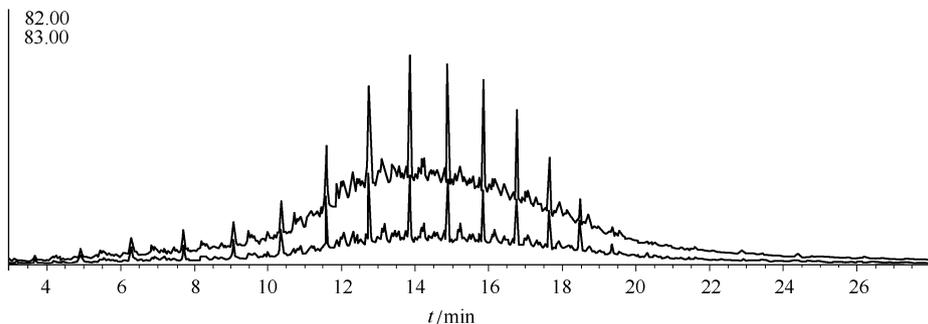
图 3-84 石蜡的总离子流色谱图和质量色谱图

子结构多数是正构烷长链的一端带有一个 2-甲基, 例如 2-甲基正三十二烷等。其环烷烃的分子结构多是环戊烷或环己烷上带一个长的正构烷取代基并以环戊烷占多数。芳香烃含量极少, 所含芳香烃多以长链烷基苯的形式存在。

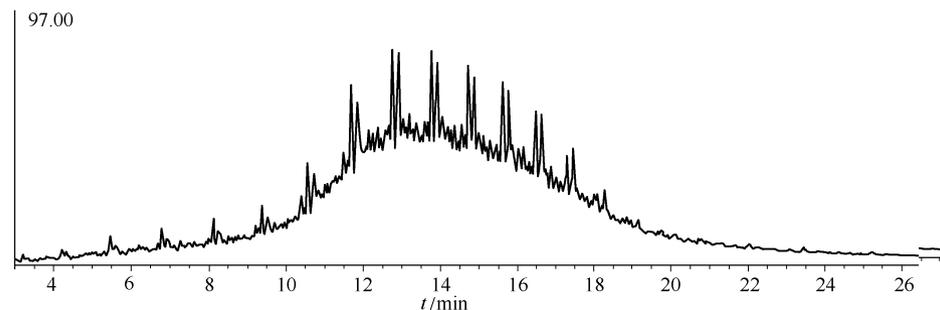
润滑油的 GC/MS 检测条件与石蜡相同, 它的主要成分有烷烃、环烷烃和芳香烃。其中环烷烃的结构主要是以稠环类为主, 芳香烃以三环(菲类)、四环(芘类)类化合物为主, 一般正构烷烃在 $C_{14} \sim C_{37}$ 之间, 而且烃类化合物种类繁多, 结构复杂, 因此润滑油中对所有烃类的分析存在一定困难, 通常采用 GC/MS 分析不能完全分离, 只能采用质量色谱法得到烃类、环烷烃及重芳烃类的相关谱图。图 3-85 是润滑油的总离子流色谱图和质量色谱图。



(a) 润滑油的总离子流色谱图

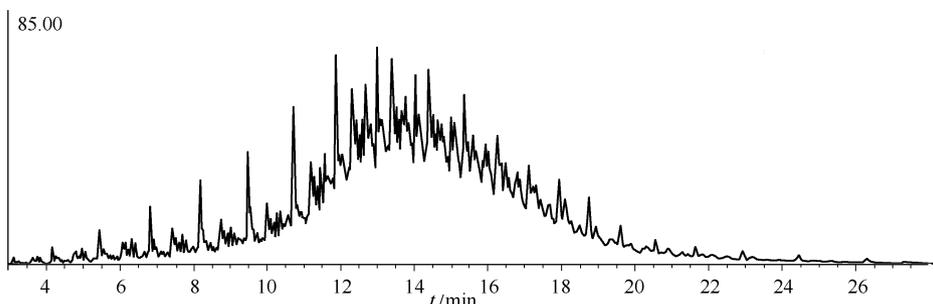


(b) 润滑油中环烷烃的质量色谱图

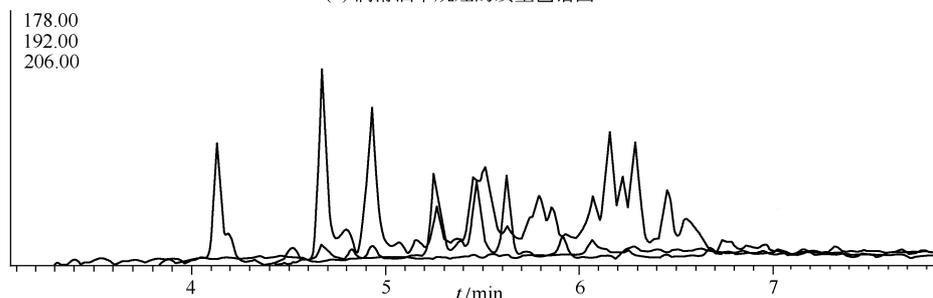


(c) 润滑油中甲基-烷基环己烷的质量色谱图

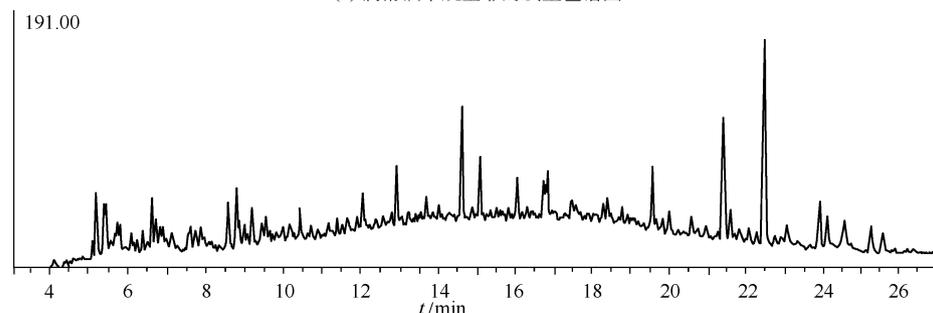
图 3-85



(d) 润滑油中烷烃的质量色谱图



(e) 润滑油中烷基苯的质量色谱图



(f) 润滑油中三环倍半萜类化合物的质量色谱图

图 3-85 润滑油的总离子流色谱图和质量色谱图

如图所示，正构烷烃在 $C_{14} \sim C_{28}$ 之间，相对应的支链烷烃化合物也很多，烷基环己烷是在正庚基环己烷~十七烷基环己烷之间，1-甲基-烷基环己烷的质量色谱图也很明显。另外，还有菲、甲基菲、乙基菲等重芳烃系列化合物以及三环倍半萜类化合物。由于刑事技术检验，需要将现场提取的检材与犯罪嫌疑人处提取的物证进行比对检验。这样 GC/MS 所检测的具有特征碎片离子的质量色谱图的比对具有十分重要的意义，为鉴定重质矿物油提供了可靠的质谱信息。

五、利用生物标记化合物鉴定矿物油

在刑事技术鉴定中对矿物油的鉴定一般是鉴定矿物油的种类，但是也经常会遇到矿物油来源的鉴定，即现场提取的矿物油与犯罪嫌疑人处提取的矿物油进行比对检验，确定是否为同一来源。这样可为直接确定犯罪嫌疑人提供有力的证

据。从侦察、确定犯罪嫌疑人的方面来看,是否为同一来源意义更为重要。但是矿物油的主要化学成分(95%以上)的组成基本一致,很难确定来源。

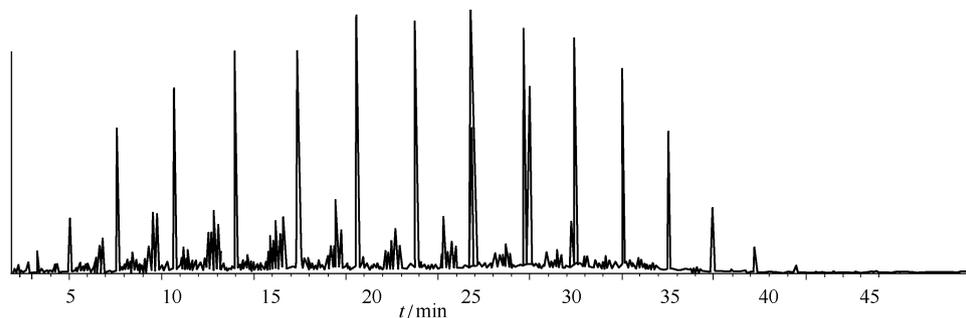
生物标记化合物也称为分子化石,这些化合物最初来自生物体,不同国家、不同地区、同一地区不同油井,或同一油井不同油层中的石油,其生物标记化合物的种类或相对含量都不同。因此生物标记化合物的分布可称为“指纹”,这样为我们利用生物标记化合物鉴别同种矿物油提供了可靠的依据^[185]。

在石油中的生物标记化合物一般为:二环倍半萜、三环倍半萜、四环萜烷、藿烷、胆甾烷、奥利烷、姥鲛烷和植烷等化合物。

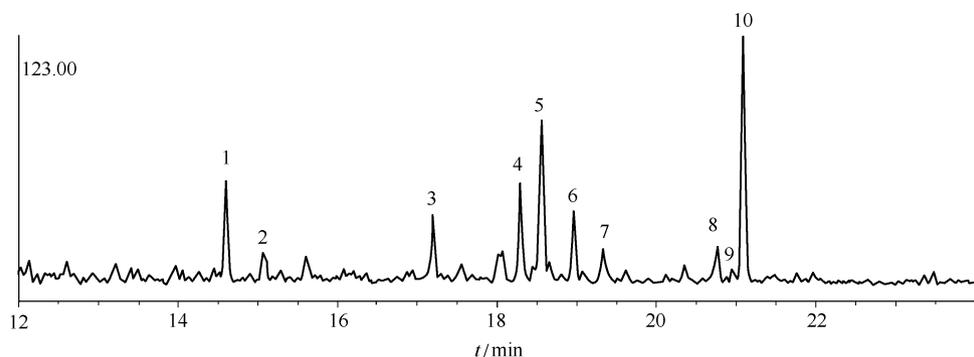
由于生物标记化合物在石油中含量是很微少的,单一生物标记化合物的浓度为百万分之十至几百^[186]。而在柴油、机油等商品油中含量就更加少了。因此采用GC/MS联用仪鉴定矿物油中的生物标记化合物是非常有效的手段之一^[187]。

色谱条件:色谱柱J&W DB-5MS(30m×0.25μm×0.25mm),程序升温条件80℃(3min) $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃(10min),进样口温度290℃,传输线温度240℃。质谱条件:离子源EI,电子能量70eV,采用多离子检测方式,扫描范围40~500u,扫描时间1s,倍增器电压1400V。

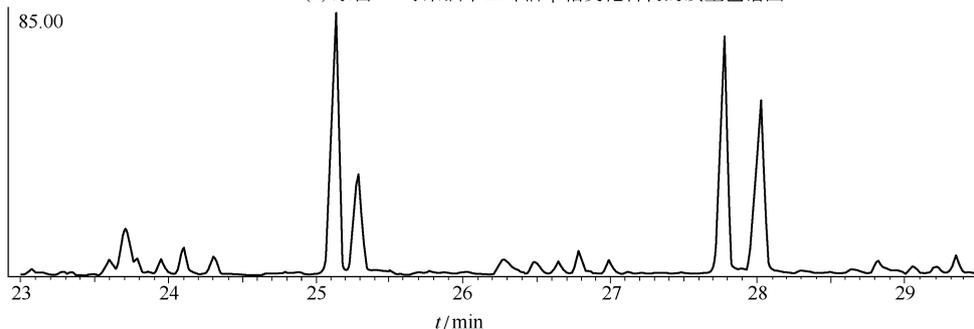
通过GC/MS对柴油的分析,在柴油中含有二环倍半萜类化合物及姥鲛烷、植烷。图3-86是东营-10号柴油的总离子流色谱图及二环倍半萜的质量色谱图。表3-34是它们的化合物名称及结构。在柴油中C₁₃~C₁₆之间有10个二环倍半萜类化合物;姥鲛烷在C₁₇后;植烷在C₁₈后。在10个二环倍半萜的质谱图中都含有m/z 123的碎片峰,而姥鲛烷和植烷都含有m/z 183的碎片峰。图3-87为齐鲁-10军用柴油的m/z 123的质量色谱图,它与东营-10号柴油质量色谱图的相对丰度比有明显的不同,这主要是不同产地的原油中所含生物标记化合物含量不同所导致的结果。图3-88是某地盗窃案中现场提取检材和嫌疑人家中提取样本的GC/MS谱图。两张总离子流色谱图和生物标记化合物(三环倍半萜)的质量色谱图基本一致,这就说明两张谱图所检出的都是变压器油,而且它们是同一来源的变压器油。



(a) 东营-10号柴油的总离子流色谱图



(b) 东营-10号柴油中二环倍半萜类化合物的质量色谱图



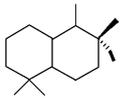
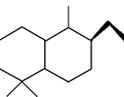
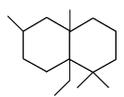
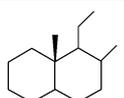
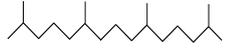
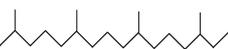
(c) 东营-10号柴油中二环倍半萜类化合物的质量色谱图

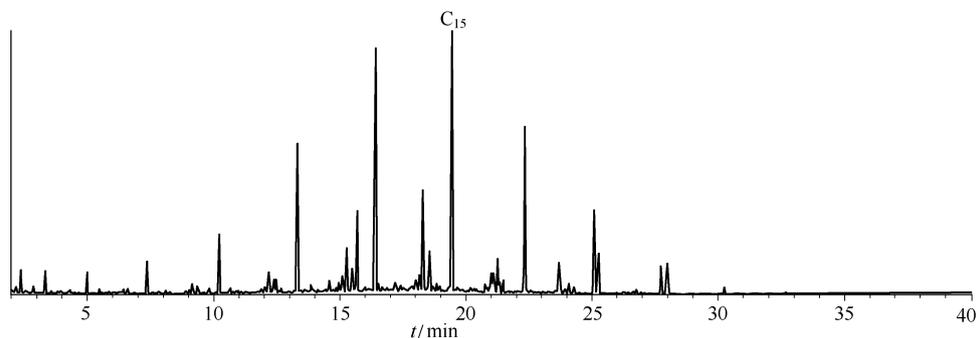
图 3-86 东营-10 号柴油的总离子流色谱图及质量色谱图

表 3-34 二环倍半萜化合物名称及结构

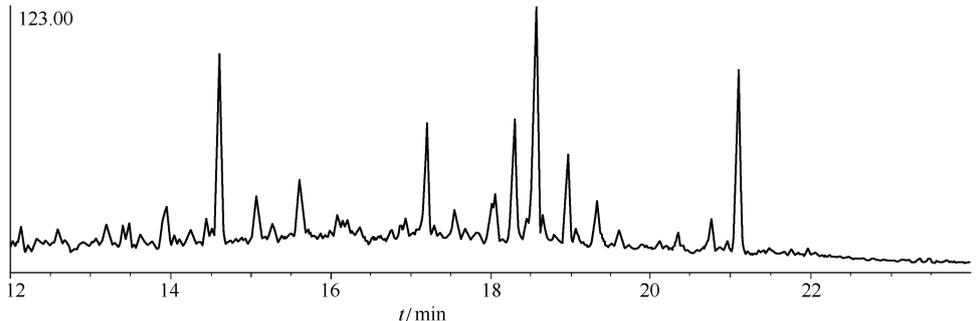
序号	化合物名称	分子式	相对分子质量	结构式
1	C ₁₄ -二环倍半萜	C ₁₄ H ₂₆	194	
2	C ₁₄ -二环倍半萜	C ₁₄ H ₂₆	194	
3	C ₁₅ -二环倍半萜	C ₁₅ H ₂₈	208	
4	C ₁₅ -二环倍半萜	C ₁₅ H ₂₈	208	
5	8β(H)-锥满烷	C ₁₅ H ₂₈	208	
6	C ₁₅ -二环倍半萜	C ₁₅ H ₂₈	208	

续表

序号	化合物名称	分子式	相对分子质量	结构式
7	C ₁₆ -二环倍半萜	C ₁₆ H ₃₀	222	
8	C ₁₆ -二环倍半萜	C ₁₆ H ₃₀	222	
9	C ₁₆ -二环倍半萜	C ₁₆ H ₃₀	222	
10	8β(H)-升锥满烷	C ₁₆ H ₃₀	222	
11	姥蛟烷	C ₁₉ H ₄₀	268	
12	植烷	C ₂₀ H ₄₂	282	

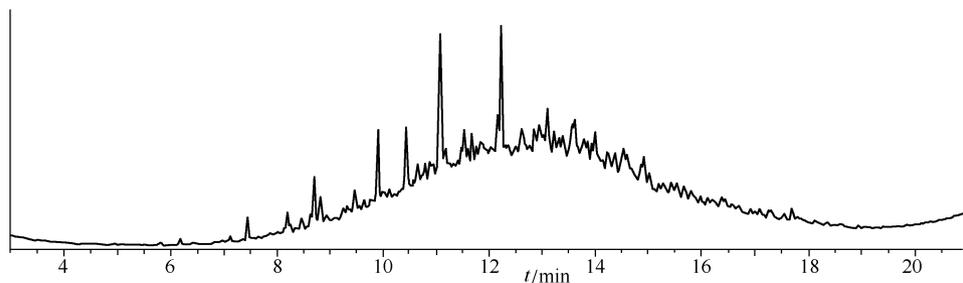


(a) 二环倍半萜的总离子流色谱图

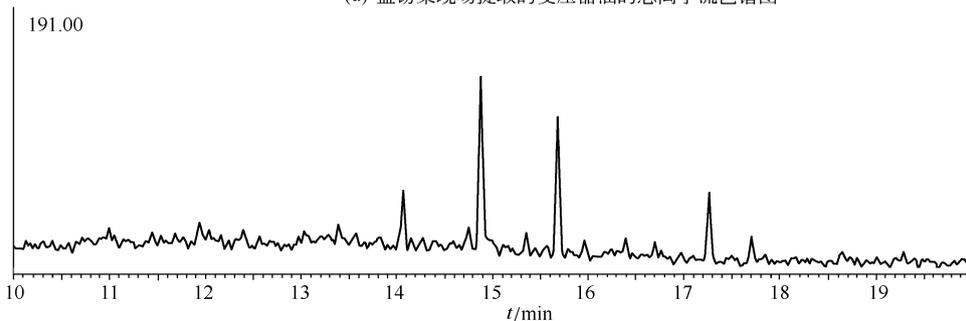
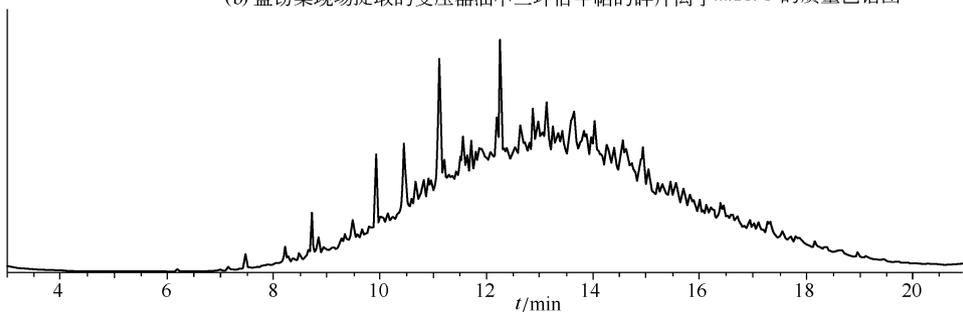


(b) 二环倍半萜的质量色谱图

图 3-87 齐鲁-10 军用柴油中二环倍半萜的总离子流色谱图及质量色谱图



(a) 盗窃案现场提取的变压器油的总离子流色谱图

(b) 盗窃案现场提取的变压器油中三环倍半萜的碎片离子 m/z 191 的质量色谱图

(c) 犯罪嫌疑人家的梯子上提取的油渍的总离子流色谱图

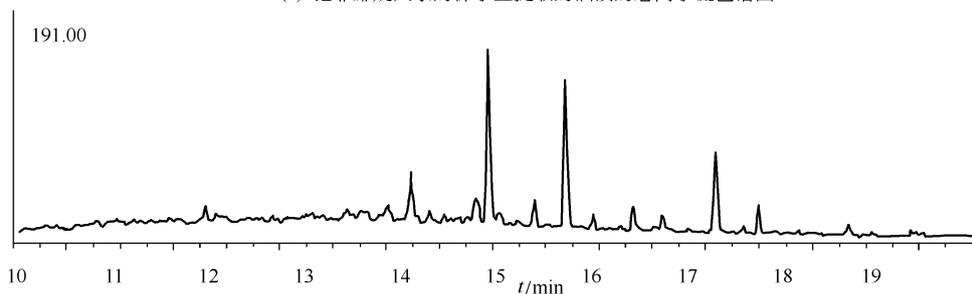
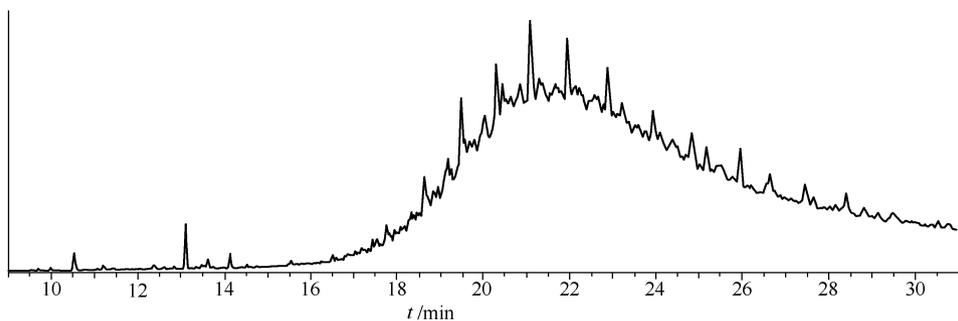
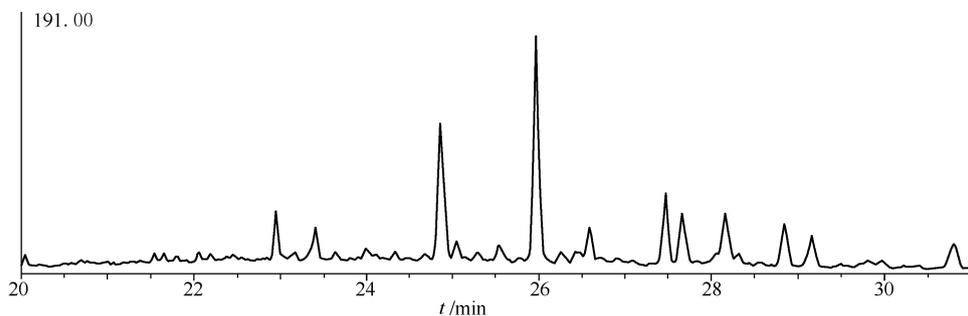
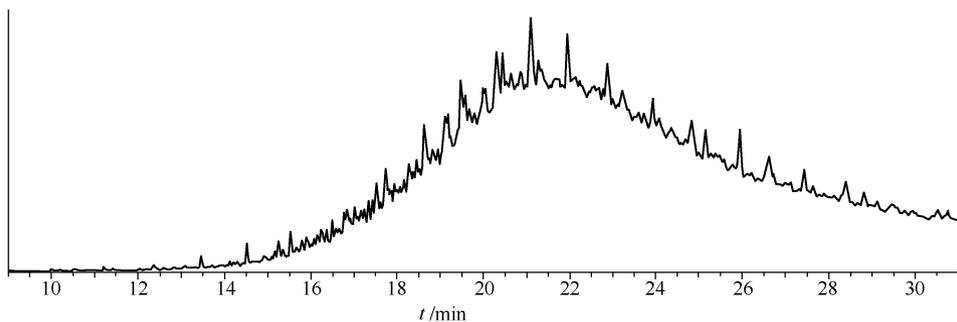
(d) 犯罪嫌疑人家的梯子上提取的油渍中三环倍半萜的碎片离子 m/z 191 的质量色谱图

图 3-88 现场提取检材和嫌疑人家中提取样本的 GC/MS 谱图

图 3-89 是某地交通案中伤者上衣上和嫌疑车上提取的油污的 GC/MS 总离子流谱图及质量色谱图。通过谱图可以看出它们的总离子流谱图完全相同，生物标记化合物（三环倍半萜）的质量色谱图（ m/z 191）也完全相同。这就说明伤者上衣处的油污与嫌疑车上的油污中所含矿物油成分相同。



(a) 伤者上衣上提取的油污的GC/MS总离子流色谱图

(b) 伤者上衣上提取的油污中三环倍半萜的碎片离子的 m/z 191的质量色谱图

(c) 嫌疑车上提取的油污的GC/MS总离子流色谱图

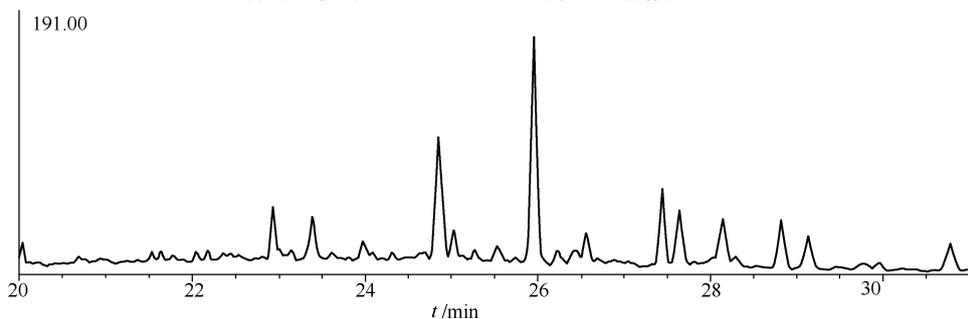
(d) 嫌疑车上提取的油污中三环倍半萜的碎片离子的 m/z 191的质量色谱图

图 3-89 伤者上衣和嫌疑车上提取的油污的 GC/MS 谱图

六、GC/MS/MS 检测汽油残留物

由于火灾现场千变万化，从火灾现场提取的检材，一般都含大量的杂质。而杂质主要来源于建筑物和室内装潢材料（如化纤地毯、毛毯、尼龙织物、塑料等高分子物质），经高温燃烧裂解出无数小分子产物干扰检测，造成在纵火剂检测上的主要难题。地毯和塑料是纵火鉴定中最常见的干扰来源，其分解产物在高温中发生连续的重组合并反应，最后形成覆盖整个纵火剂沸点范围内的干扰物。在浓度极低的纵火剂检测中干扰物给 GC/MS 检测带来了很大的困难。如图 3-90 (a) 是 GC/MS 获得汽油标样的总离子流色谱图，而 (b) 是以汽油为助燃剂燃烧地毯后用溶剂提取到样品进行 GC/MS 检测得到的总离子流色谱图。由于 (b) 图存在大量的地毯燃烧后所产生的热裂解产物，而汽油的残留物很少，故两张谱图的对应性很差，根本无法得出汽油作为助燃剂的结论。因此，在提取检材时用 SPME 及吸附解吸法可减少一些杂质的干扰，但一些低沸点的杂质是无法除去。最后采用 GC/MS/MS 检测可排除检材中杂质的干扰，并可提高检测灵敏度^[188]。

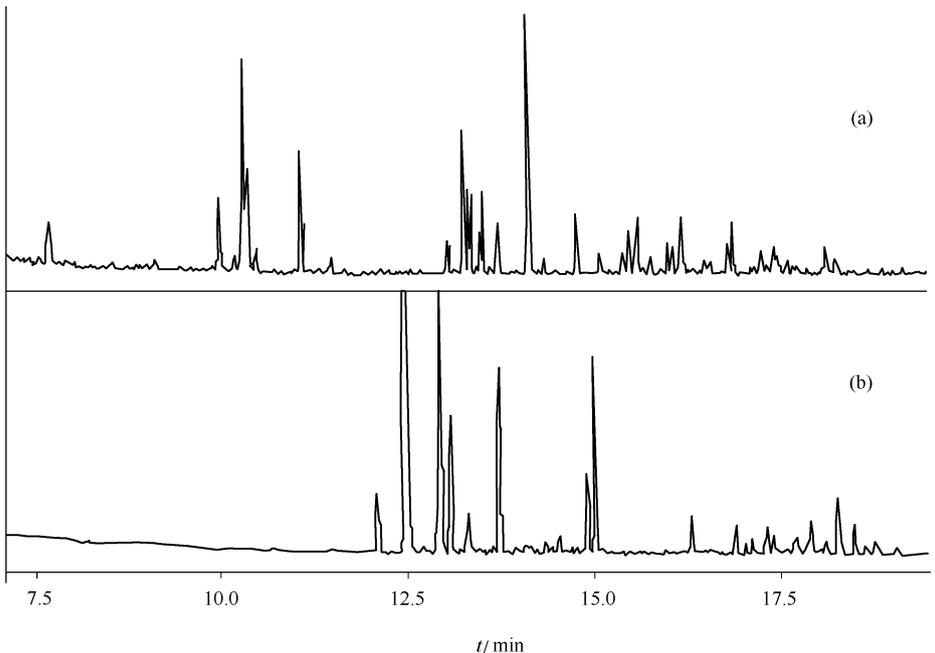


图 3-90 汽油标样及汽油燃烧残留物的 GC/MS 总离子流色谱图^[188]

(a) 汽油标样的总离子流色谱图；

(b) 汽油作助燃剂燃烧地毯后提取样品的总离子流色谱图

虽然汽油的组分繁多，但它们还是有一定的规律。在 GC/MS 获得的汽油质谱图中，烷烃类、环烷烃/烯烃类、烷基苯类、萘类和蒽蒾类化合物的碎片离子都有其各自的特点。如烷基苯类化合物从甲苯到四甲苯都含有 m/z 91 的碎片离子，通过 GC/MS/MS 可选择几种不同扫描方式瞬间切换进行子离子扫描或母离

子扫描。这种方式是 MS/MS 仪器的突出优点，做一次色谱分析的时间段内，可用此方法获得最大量互相补充的质谱信息。这些可通过 MS/MS 的汇编程序设计获得。如汽油可确定 m/z 91 为子离子对母离子进行扫描，可检测烷基苯的分子离子峰，见图 3-91。通过 MS/MS 对母离子检测可消除杂质干扰，排除其他母离子，只对烷基苯进行分析。但是一些高分子化合物通过高温裂解也可得到烷基苯类化合物。因此，在检测汽油中烷基苯类化合物的同时还要检测烷烃类化合物，如 m/z 57 或 m/z 85 为子离子可获得烷烃类化合物分子离子峰。也可检测环烷烃类化合物，可确定 m/z 82 或 m/z 83 为子离子对母离子进行扫描。

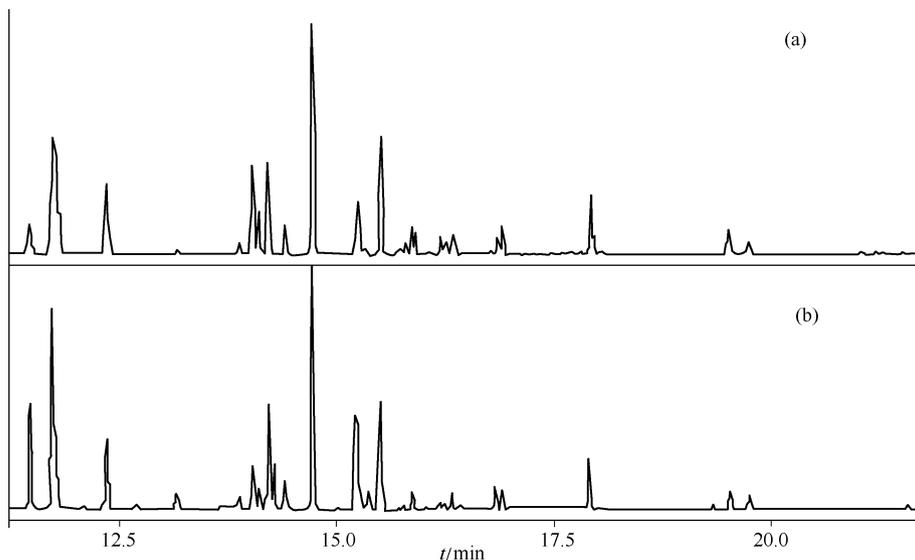


图 3-91 汽油标样及汽油残留物的 GC/MS/MS 总离子色谱图^[188]

(a) 汽油标样 m/z 91 为子离子的谱图；

(b) 汽油燃烧后溶剂提取液的 m/z 91 为子离子的谱图

通过 GC/MS/MS 对汽油残留物的分析，可加强分析的特征性或选择性，这是因为串联质谱可减少或消除检材基质中无关物质的干扰，提高检测灵敏度。这种分析技术可使色谱问题简化，或者减少分析前对样品的提纯次数。总之，MS/MS 技术能够准确地提供未知化合物的结构信息和有效地鉴别混合物。

第六节 GC/MS 在动植物油检测中的应用

在各类刑事案件中，经常会遇到附着在各种工具、器皿、衣物等各种载体上的油渍斑痕作为物证提交检验。一般要求检验检材上的油痕是何种油脂，或者是检材上的油痕与比对样本的油脂是否相同。因此对油脂的分析是物证分析的重要内容之一。

油脂是一个广泛使用的名词，是一类物质的统称。一般是指动植物油脂。动植物的种类很多，习惯上以来源命名，如牛油、羊油、鱼油、菜籽油、花生油

等。在油脂化学中，根据在常温下油脂的不同聚集状态，将它们分为两类：在常温下是液体的称为油，是固体或半固体的叫做脂。但在习惯上也有把应该称为脂的叫做油，如棕榈油、鸡油等。常见的油脂按常温下的状态和干化性能分类如下：

动植物油脂分为油和脂。油分为动物油和植物油。脂分为动物脂和植物脂。

动物油：不干性——骨油。

半干性——鲸鱼油、鲫鱼油、鲱鱼油。

干性——海豹、海象、海驴、金枪鱼油。

植物油：不干性——蓖麻油、橄榄油、花生油、茶籽油、木棉油。

半干性——棉籽油、豆油、玉米油、芝麻油、花生油。

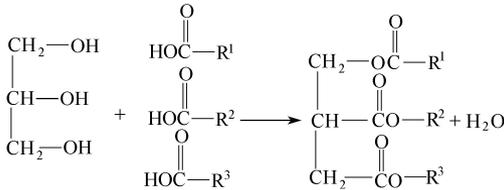
干性——亚麻油、桐油、核桃油、松籽油、苏籽油。

动物脂：猪、马、牛、羊脂；奶油脂。

植物脂：椰子、棕榈、漆籽、可可脂。

一、动植物油脂的成分

动植物油脂的主要成分各种高级脂肪酸甘油酯，约占总质量的 95% 以上，而各种脂肪酸甘油酯都可以看成是甘油（丙三醇）和脂肪酸脱水而生成的。反应通式为：



脂肪酸甘油酯分子中的脂肪酸根如果是相同的，即 $R^1 = R^2 = R^3$ ，这样的酯叫单纯脂肪酸甘油酯，如果 R 是不相同的，则叫混合脂肪酸甘油酯。动植物油脂中简单脂肪酸甘油酯极为有限，混合脂肪酸甘油酯是其主要的存在形式，而且每种混合脂肪酸甘油酯又有很多的异构体。组成油脂的高级脂肪酸种类很多，目前已经发现的就有 50 多种，其中绝大多数是含偶数碳原子的直链高级脂肪酸，有饱和的也有不饱和的。同一种脂肪酸在不同油脂中的相对含量也是不同的。因此，不同油脂中脂肪酸组成和含量的差别为鉴定油脂和比对检验提供了可靠的依据。

二、动植物油的提取与衍生化

1. 动植物油的提取

从现场上提取的油痕检材，大多附着在衣物、木材、纸张、泥土等不同载体上，经风吹、日晒、雨淋和擦蹭等作用而发生挥发、变化，使得提取下来的样品量很少，而且不同程度地被污染。提取检材首先要用荧光法确定是矿物油，还是动植物油。

对于衣服和织物上比较明显的油迹及油污斑痕，可用剪刀沿着油痕的边缘剪下并可用溶剂提取。对在泥土地面上的油脂检材，用干净的铁铲或不锈钢小勺将浸有油迹的泥土采集提取。对于水泥地面、瓷砖地面及其他比较坚硬的载体表面所附着的油污（如刀子、扳手等金属工具表面），可用手术刀直接将油污刮取保存，如油污较少，可用镊子夹住脱脂棉球或纱布擦取送检。而对于较软的载体表面吸附的油污（如木质、橡胶等表面），由于油脂的渗透性，会将部分油脂渗透到这些载体的内部，因此应用手术刀将沾有油污部位的载体一同取下用溶剂提取。

如果检材确定为动、植物油后，可采用溶剂提取法。根据各种油脂都易溶于有机溶剂的特点，可采用低沸点的乙醚、二硫化碳、苯和正己烷等有机溶剂提取油痕。提取时要按少量多次的原则，不要长时间浸泡检材，以免将检材载体本身的成分溶解下来。

2. 动植物的衍生化

由于动植物油主要成分是脂肪酸，而脂肪酸为强极性物质，挥发性差，气相色谱的效果不好，有些成分基本上无法分离开。所以，需要先将脂肪酸衍生化为脂肪酸甲酯，再进行 GC/MS 分析。

脂肪酸的衍生化方法一般采用甲酯化方法。脂肪酸甲酯化方法有：硫酸甲醇法、三氟化硼甲醇法和重氮甲烷法等，其方法各有特点。由于重氮甲烷有剧毒，而三氟化硼也有较大毒性，衍生化时一定要特别注意。现主要介绍硫酸甲醇法的衍生化方法。取一滴油或已制备好的检材提取液于 10mL 带塞的试管内，加入 1mL 0.5mol/L 的氢氧化钾甲醇溶液，在 70℃ 水浴中，加热 15min，并不断振摇使反应液达到完全均匀的皂化。然后从水浴中取出并使之冷却，再加入 1.5mL 3% 硫酸甲醇液（体积分数），充分振摇后放入 70℃ 水浴中加热 20min，使之甲酯化。然后从水浴中取出，冷却到室温。加入 1~2mL 乙醚，使脂肪酸甲酯转入醚层，再加入一定量的饱和氯化钠水溶液，充分振摇后以除去微量水分，静置分层后，取上层乙醚液进行 GC/MS 分析。

三、采用 GC/MS 检测动植物油

气相色谱条件：色谱柱 HP-FFAP 30m × 0.35μm × 0.25mm 或 J&WDB-5MS 30m × 0.25μm × 0.25mm；程序升温条件 150℃（3min） $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250℃（10min）；采用分流进样，分流比为 20 : 1；传输线温度 230℃。

质谱条件：离子源 EI；电子能量 70eV；灯丝电流 200μA；倍增器电压 1200V；扫描范围 40~400u；扫描时间 1s。

图 3-92 是猪油甲酯化后 GC/MS 的总离子流色谱图。图 3-93 是花生油甲酯化后 GC/MS 的总离子流色谱图。以上两张谱图是采用 J&W DB-5 中性柱获得的谱图，它的特点是先出不饱和脂肪酸的峰，如 C₁₈ 的脂肪酸出峰顺序是 C_{18:3}、C_{18:2}、C_{18:1}、C_{18:0}。而采用极性柱 FFAP 时的出峰顺序恰好相反，C_{18:0}、C_{18:1}、C_{18:2}、C_{18:3} 等。图 3-94 是采用 FFAP 柱获得的花生油 GC 色谱图。

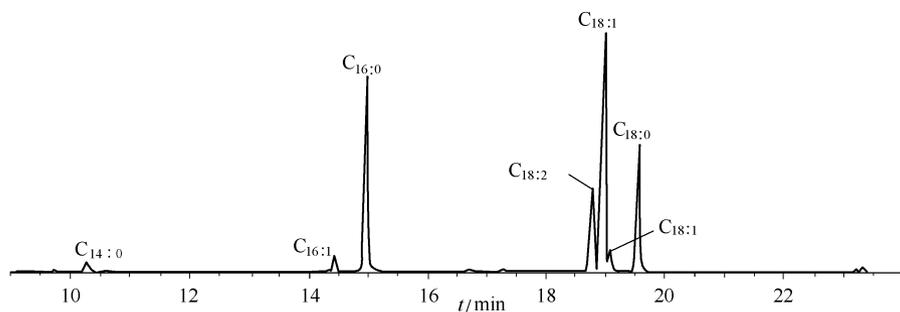


图 3-92 猪油甲酯化后 GC/MS 总离子流色谱图 ①

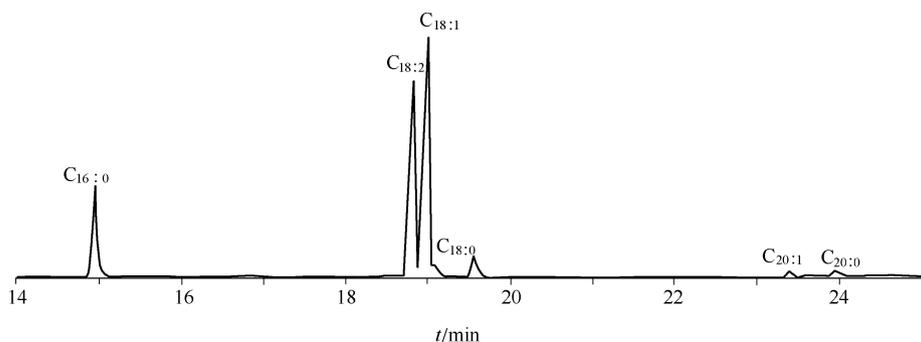


图 3-93 花生油甲酯化后 GC/MS 总离子流色谱图

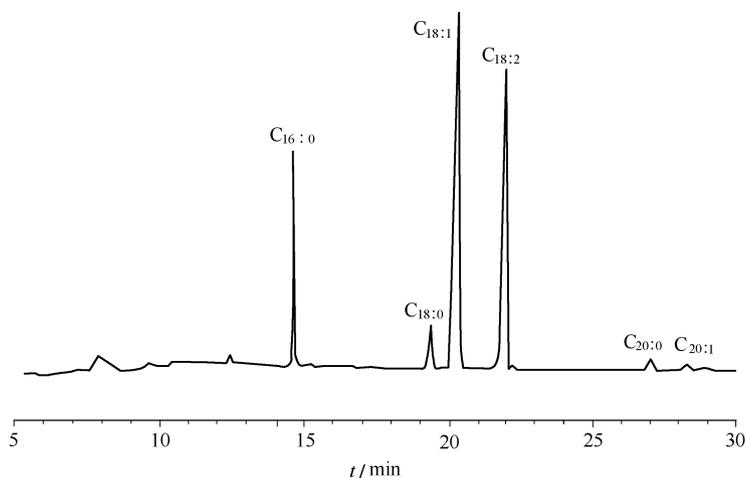


图 3-94 花生油甲酯化后 GC 色谱图 (使用 FFAP 柱)

① 图内色谱峰的标号中字母“C”表示碳原子，比号前的数字表示碳数，比号后的数字表示碳链中所含双键的数目。后同。

从以上 3 图中可看到猪油中棕榈酸 ($C_{16:0}$) 和硬脂酸 ($C_{18:0}$) 的含量比花生油的含量大, 亚油酸 ($C_{18:2}$) 的含量比花生油小, 猪油含有肉豆蔻酸 ($C_{14:0}$) 和棕榈油酸 ($C_{16:1}$), 而花生油中不含肉豆蔻酸和棕榈油酸。表 3-35 是常见动植物油脂^[189,190]和人体脂肪^[191,192]中脂肪酸的相对百分比含量。从表 3-35 中也可看出, 动物油脂中的棕榈酸和硬脂酸比植物油中的含量要大, 而动物油脂中的亚油酸比植物油中的亚油酸含量要小, 在动物油中不含花生酸和花生烯酸, 而植物油中含有微量的花生酸和花生烯酸。这样可以把动、植物油区分开来。

表 3-35 动植物油及人体脂肪中油脂的相对百分含量

	人脂	猪脂	牛脂	葵花油	花生油	芝麻油	菜籽油	豆油	玉米油
肉豆蔻酸($C_{14:0}$)	4.60	1~2	2~8						
棕榈酸($C_{16:0}$)	23.9	24~33	24~35	3~8	6~13	7~12	1~4	5~12	7~13
棕榈油酸($C_{16:1}$)	7.20	2~3	1~3				0~1		
硬脂酸($C_{18:0}$)	7.50	8~15	14~30	2~5	2~7	3~6	0~2	2~7	2~5
油酸($C_{18:1}$)	46.2	40~60	30~50	15~35	35~70	35~46	10~35	20~35	25~45
亚油酸($C_{18:2}$)	6.30	7~12	1~5	50~75	20~40	35~48	10~20	50~57	40~60
亚麻酸($C_{18:3}$)	1.00			0~1	0~1	0~2	1~10	3~8	0~3
花生酸($C_{20:0}$)					1~5	0~1		0~1	0~1
花生烯酸($C_{20:1}$)	1.10				0~2		5~15	0~1	
山萘酸($C_{22:0}$)					1~3				
芥酸($C_{22:1}$)					0~3		35~60		
木焦酸($C_{24:0}$)					1~3		0~2		

对于未变质植物油的鉴定, 可根据各种脂肪酸成分及含量进行比对检验。但要注意, 即使是同一种油脂, 由于原料的产地不同, 加工工艺不同也会使脂肪酸含量发生变化。同时, 一些不同的油脂也会出现很相似的色谱图。

人的油脂鉴别比较复杂, 它的特征介乎于动植物油之间。特别是在杀人焚尸后, 由于动植物油所含的脂肪酸成分大部分是相同的, 只是在含量上有所区别, 加上燃烧变化, 因此从原则上讲混合的动物油及植物油无法确定油的种类。图 3-95 是杀人焚尸案中人脂与植物燃烧后提取的油污, 经甲酯化后的 GC/MS 总离子流色谱图。

油脂中的不饱和脂肪酸很容易受空气氧化, 氧化后的过氧化物易分解成较短碳链的醛、酮或酸, 这就是油脂的酸败。油脂酸败过程中, 由于不饱和脂肪酸的迅速降解, 致使油中脂肪酸含量的比例关系发生很大变化, 这时就要按照变化后脂肪酸含量的新比例关系来鉴别油脂的种类。但是对油脂进行比对检验是比较困难的, 这主要是因为油脂在空气中的氧化、日光、微生物和酶的作用而千变万化。温度的影响也是很大的, 温度越高, 腐败越快。因而在进行比对检验时所得到的结果, 一定要注意它们是否有相同的外界条件。

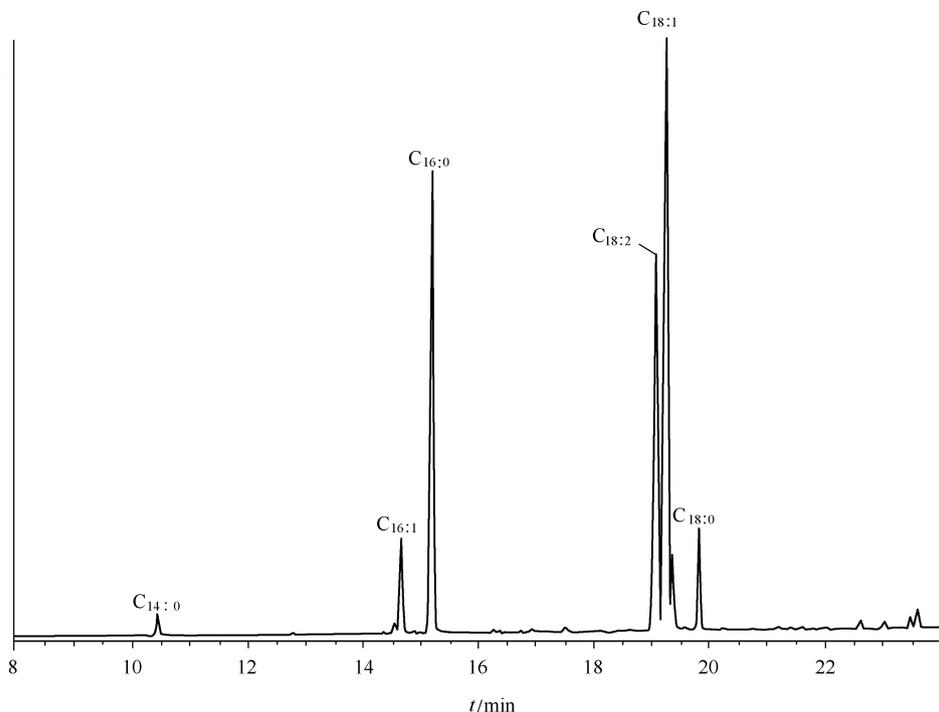


图 3-95 案件中现场提取检材的 GC/MS 总离子流色谱图

第七节 PY-GC/MS 在 高分子化合物检测中的应用

在刑事案件中经常会遇到橡胶、油漆、塑料、胶黏剂及纤维等高分子物质作为重要物证提供检验。目前，高分子化合物有红外光谱法^[193]、核磁共振法^[194]和热裂解^[195]等分析方法。而热裂解色谱-质谱 (PY-GC/MS) 是分析高分子化合物非常有效的手段之一。

PY-GC/MS 是近年来迅速发展起来的一种分析高分子化合物的有效方法。它的基本原理是：在气相色谱仪进样口部位安装一个裂解器，将高分子（高聚物）样品放置在裂解器内，在无氧惰性气体（通常为高纯氦气）保护下，在一定高温（350~1000℃）作用下，会使高分子的聚合链断裂，生成原来的单体分子或有规律性、有特征性的小分子碎片，使其进入色谱分析系统，经色谱柱分离，最后经质谱进行定性分析。而 PY-GC/MS 方法检测灵敏度高，定性准确。

目前，常用的热裂解装置有热丝型、感应加热型（居里点型）及管炉型。它们各有优缺点，但是作为刑事技术方面，对检材进行比对检验来说，最重要的是要选择重复性好的热裂解装置，这样所获得的数据才能可靠。

对于 PY-GC/MS 主要是为了得到反映高分子样品化学组成和结构的裂解色谱图。它可以从下述三个方面分别考虑：高分子样品用量、样品的裂解温度、样品裂解产物的气相色谱分离。

用 PY-GC 进行高分子样品裂解时，为了使所生成的裂解碎片能够准确地反映原始高分子物质的化学组成和结构，在 GC/MS 检测极限许可的范围内应该用尽可能小的样品量（1~100 μg ），最好用细粉状和薄膜状样品，这样可以把样品均匀地瞬间裂解，特别是在刑事案件中做比对检验更需如此。样品用量最好要一样重（可用微量天秤称重），可减少不必要的误差。

高分子样品的 PY-GC 最佳裂解温度，对不同高分子样品来说最终要通过实验，从裂解谱图上观察特征化合物峰的强度与分离效果来决定。另外，对同一高分子样品，根据表征目的之差别应有不同的裂解温度。对于大多数高分子样品，获得特征性裂解谱图的最佳温度为 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 。对特性不完全了解的高分子样品，为了避免选择不适当的裂解温度，最好从较低一点的温度测起（450~500 $^{\circ}\text{C}$ ）。迄今为止已报道的有关 PY-GC 表征高分子样品所用的裂解温度，大多在 400~900 $^{\circ}\text{C}$ 之间。但在这些报道中，理论上的裂解温度与高分子样品实际的裂解温度会有差别。因此在实际测定时所用裂解装置如与文献不同时，最终必须通过实验来确定最合适的裂解温度。

同一高分子样品用不同的裂解温度所获得的谱图信息是不同的。以多组分甲基丙烯酸烷基酯共聚物的表征为例。样品在 450 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 及 700 $^{\circ}\text{C}$ 3 种温度下裂解，图 3-96 是样品在 3 种温度下的高分裂解谱图。在 450 $^{\circ}\text{C}$ 的裂解谱图（a）上，主要峰为组成共聚物的单体甲基丙烯酸甲酯（MMA）与 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{16}$ 以及 C_{18} 的甲基丙烯酸酯类；主峰之间观察到的小峰群是支链的甲基丙烯酸烷基酯。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 裂解时，除了解聚成组成共聚物的单体，还可观察到单体的酯键断裂而生成的烯炔类峰。700 $^{\circ}\text{C}$ 裂解时，几乎观察不到单体峰。高温裂解所观察到的烯类峰提供了相应单体上烷基组成的信息。从上述单体和烯炔类峰群所得信息进行综合解析，可以对这个多组分共聚物作全组分分析。

由于高分子样品裂解后产生很多裂解产物，气相色谱怎样把它们完全分离也是很重要的。选择色谱柱时必须考虑能分离样品裂解产物中各种需要分析的成分。色谱升温程序的设定一般应使这些组成迅速并尽可能完全分离。一般来说，高分子的裂解产物是由沸点范围宽的复杂混合物组成。因此升温程序也应从较低温度开始，升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 的高温。这样可使较宽沸点范围的组分得到高效分离，并用质谱做定性检测。对于未知的高分子化合物采用 PY-GC/MS 分析是非常有效的手段之一。它可以确定每个色谱峰的化合物结构，从而可推断该高分子物质的结构。如聚酰胺酰亚胺的裂解方式图（图 3-97）所示可看出它的裂解规律，图 3-98 是其主要裂解产物的总离子流色谱图和 *N*-(4-羟基苯)邻苯二酰胺（OI）的质谱图。

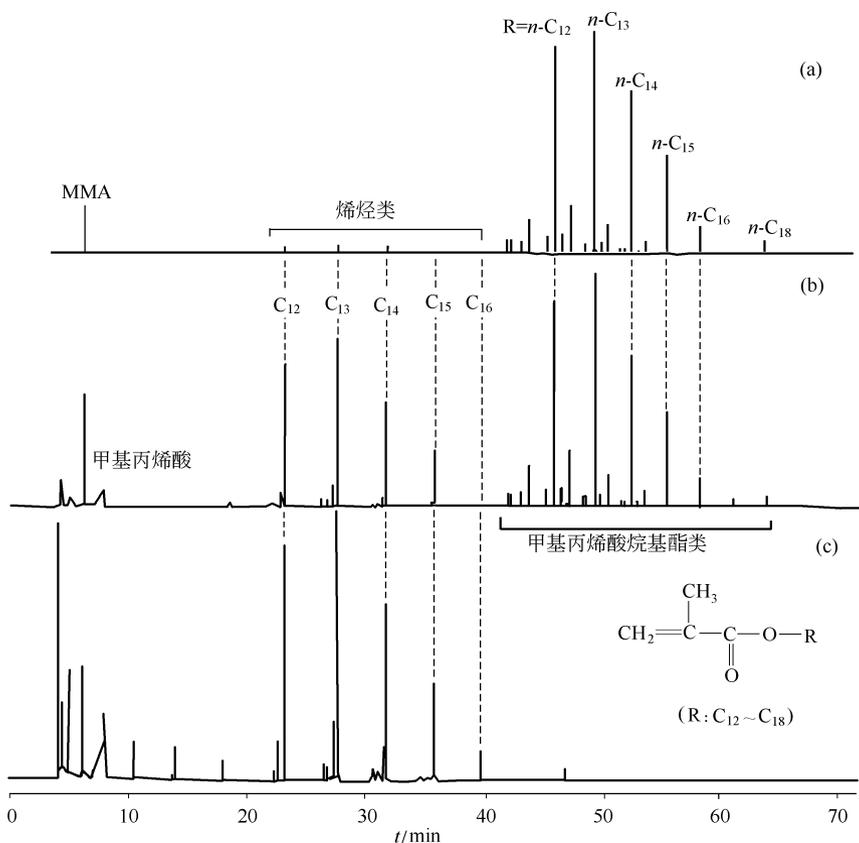


图 3-96 多组分甲基丙烯酸烷基酯共聚物的高分裂解谱图^[196]

(a) 450°C时的裂解谱图；(b) 600°C时的裂解谱图；(c) 700°C时的裂解谱图

一、PY-GC/MS 在检测油漆方面的应用

在交通事故逃逸案中，在事故现场上会有多种物证遗留下来，油漆物证是指黏附在车辆、人体、物体表面或散落在现场地面能证明事故遗留的油漆。检验遗留在交通事故现场的油漆碎片或遗留在其他客体上的漆状附着物是否与嫌疑肇事车辆刮擦等接触部位的油漆成分相同，对于确定或排除嫌疑肇事车辆的事故责任具有非常重要的意义。油漆主要是通过对其品种进行认定，并通过比对检验来排除或认定嫌疑车辆。PY-GC/MS 技术主要是采用热裂解把高分子的油漆裂解成小分子化合物，并用气相色谱把小分子化合物分离开，采用质谱鉴定出每个小分子化合物的结构。这样可以准确地鉴定油漆的种类。

现场提取的油漆检材首先要观察油漆的颜色与嫌疑肇事车辆的油漆颜色是否基本相同，如果现场提取的油漆片是多层的，那么就必须要用手术刀刮下嫌疑车的相应部位的完整涂层，以观察涂层中各层油漆的颜色，看它们是否与现场提取向

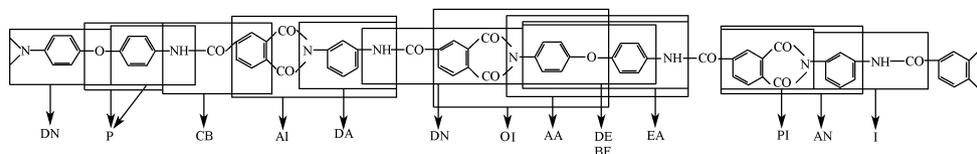
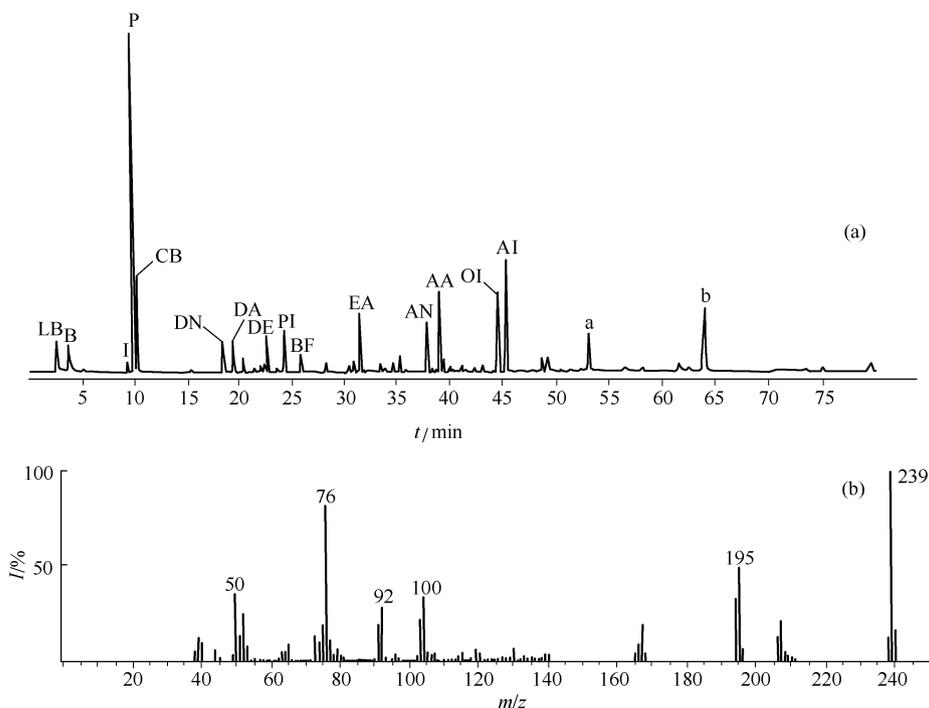


图 3-97 聚酰胺酰亚胺的裂解方式

图 3-98 聚酰胺酰亚胺主要裂解产物的总离子流色谱图 (a) 和 OI 的质谱图 (b)^[196]

油漆中各层的颜色相同、层数相同。如果这两方面都相同，再对各层油漆的化学成分进行 PY-GC/MS 检测。

实验采用居里点热裂解器 (JHP-3 日本工业公司) 和 HP-5890/5971-MSD 色质联用仪。热裂解室温度 200℃、色谱柱 RTX-5MS 非极性柱 (30m × 0.25mm × 0.25μm)、进样口温度 250℃、传输线温度 280℃、升温程序条件 40℃ (2min) $\xrightarrow{6^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280℃ (3min)、分流比 75 : 1、质谱扫描范围 35~550u。

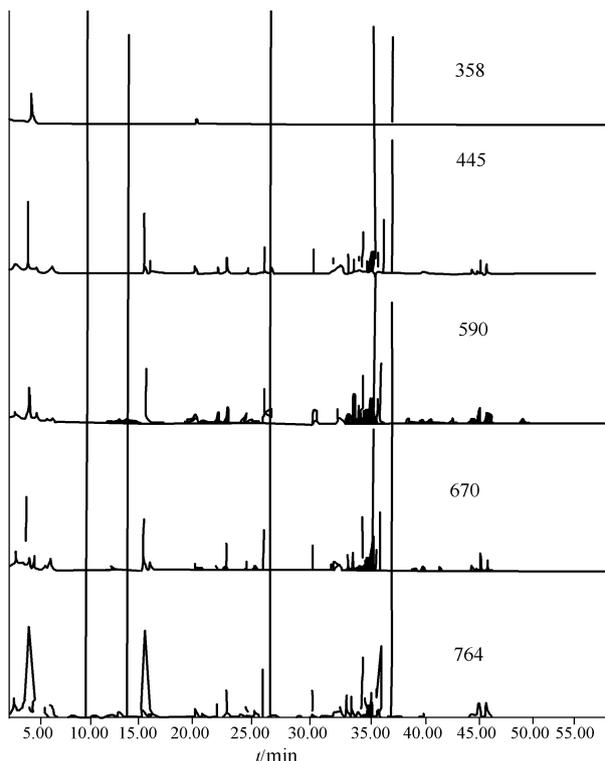
将现场与嫌疑车提取的油漆放在显微镜下用手术刀片刮取油漆，如果油漆是多层的可将油漆分层提取一定量油漆粉末样品 (1~100μg)，在分析某一类高分子样品前，应找一个相近的标准高分子样品，将检测条件进行优化。如热裂解温度、热裂解时间、热裂解室温度，样品用量等参数进行检测比较，选择最佳条件作为以后实验的参数。

1. 热裂解温度的选择

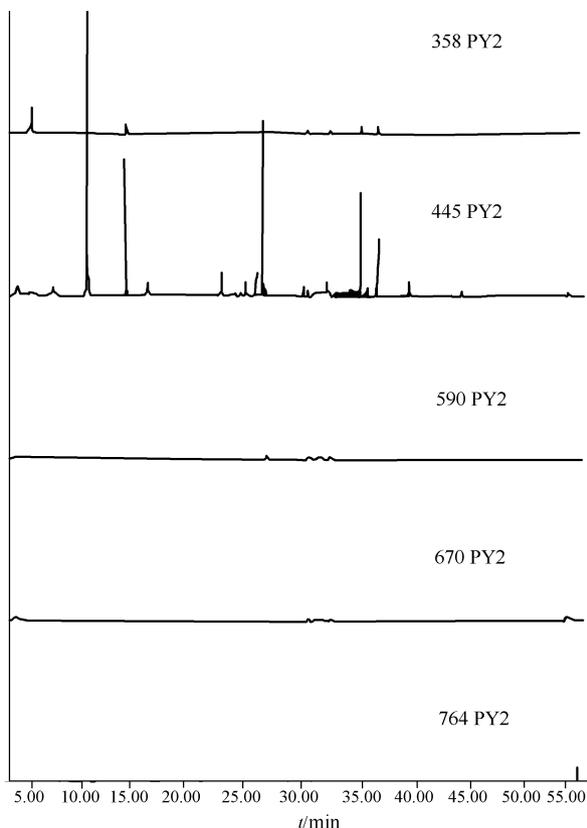
热裂解的基本功能是将高分子样品在惰性气体下，瞬间加热而生成许多裂解产物，样品由原来不挥发的高分子物质裂解为可供气相色谱分析的挥发性小分子物质。再由质谱鉴定这些小分子化合物的结构，并由此分析高分子化合物的结构组成。因此裂解温度必须高于油漆的分解温度。居里点裂解器是选择不同合金作为感应材料箔片来确定温度，该实验选择 358℃、445℃、590℃、670℃、764℃ 的箔片，将油漆样品 (TC-71) 100 μ g 放入各种温度的箔片中进行 PY-GC/MS 实验。5 次实验都选用裂解时间为 5s，并在 5 次实验分析完后，将原样品再进行第二次热裂解分析。图 3-99 是两次裂解实验的总离子流色谱图。从图中可以观察到 358℃ 的热裂解所产生裂解产物较少，而且热裂解也不完全，第二次热裂解时还有残留物。这是热裂解温度不足所致。在 445℃ 以上所获得的热裂解产物基本一致，此热解温度均高于油漆的分解温度。但在第二次热裂解实验时，445℃ 会发生较多的残留物，而 590℃ 以上样品几乎无残留物，考虑到价格因素，因而选择 590℃ 的箔片比较合适。

2. 热裂解时间的选择

在选择裂解时间时，首先要确定热裂解温度。以标准油漆样品 (TC-71) 为



(a) 第一次裂解的总离子流色谱图



(b) 第二次裂解的总离子流色谱图

图 3-99 油漆 (TC-71) 在 5 种温度下的总离子流色谱图^[197]

例, 热裂解温度为 590℃, 取同等量的样品, 选择裂解时间分别为 1s、3s、5s 进行 PY-GC/MS 实验。并用上述箔片的样品进行第二次热裂解实验, 结果发现裂解时间 3s 和 5s 几乎未出现残留的样品, 而 1s 在第二次实验中出现残留的样品。这就说明裂解时间短, 样品没有完全裂解完。为了适合其他高分子样品, 选择 5s 的裂解时间比较合适。

3. 样品用量的选择

样品的大小、厚度及用量都会直接影响分析结果, 如果样品较大或较厚, 会由于传热慢使样品升温时间增加, 同时裂解产物在热裂解室产生污染, 易造成二次反应生成新的产物。而且色谱峰也因样品太浓, 分离效果较差, 以致质谱无法进行鉴定。因此样品用量要尽可能地少, 以减少样品对仪器的污染, 样品最好是粉末或薄片, 这样传导效果好, 可使样品热裂解完全。一般样品用量在 100 μg 以下最佳。当使用热裂解箔片包装样品时, 必须适当压平箔片, 将箔片中的空气降到最低, 使箔片经高磁场感应后, 能瞬间均匀导热致使整个样品完全裂解。

油漆 (TC-71) 通过 PY-GC/MS 检测的主要成分: 丁醇、甲基丙烯酸甲酯、甲苯、丁基丙烯酸甲酯、甲基苯乙烯、2-羟基乙基丙烯酸甲酯、辛基丙烯酸甲酯、癸基丙烯酸甲酯。

二、PY-GC/MS 在检测橡胶方面的应用

橡胶的检测目前主要是在交通事故逃逸案件中, 对肇事车辆在事故现场遗留下的轮胎痕迹及轮胎橡胶的微小颗粒, 通过 PY-GC/MS 方法确定橡胶组成及相对百分比含量, 并与嫌疑肇事车辆的轮胎橡胶的相应部位的胎面胶进行比对检验。

1. 橡胶物证的提取

(1) 交通事故现场橡胶物证的提取方法 在交通逃逸案中的事故现场提取橡胶物证是一件相当困难的工作。首先要确定事故现场遗留的轮胎橡胶微粒是否为此次事故所留, 其次确定现场遗留在撞击部位的轮胎擦痕或轮胎橡胶微粒是由哪个部位的轮胎所遗留的 (是前轮轮胎还是后轮轮胎? 是左轮还是右轮? 如果车辆是带拖车的, 是主车还是挂车的轮胎)。从而决定提取检材的准确性, 以及确定提取嫌疑肇事车辆比对检验所用轮胎的位置。根据交通肇事现场橡胶的存在形式和分布, 可采用如下方法提取:

① 在交通事故现场发现较大块 (1mg 以上) 的轮胎胎面胶碎末, 可以用不锈钢制镊子直接夹取。分别放入检材收集瓶或专用塑料袋及硫酸纸袋中。

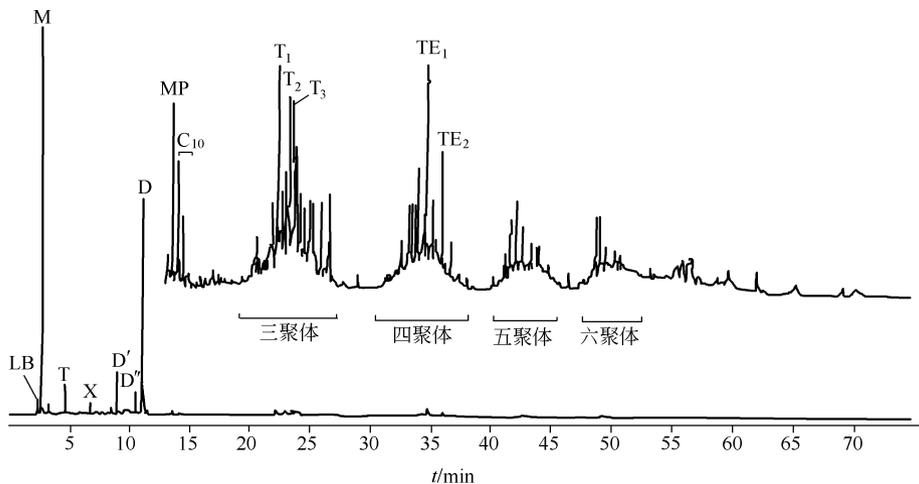
② 地面上橡胶量比较少或只有一些微量擦痕时, 可使用纱布或湿棉球擦拭并同微量附着物一起放入检材提取袋中, 对于橡胶可疑灰渣且分布面积仍较大时, 可用毛刷刷取或用铲子采取, 放入塑料袋中并封口。

③ 提取汽车刹车痕迹的轮胎胶粒时要特别注意: 轮胎的胎面胶粒并不是全部都黏附在地面上的黑色痕迹上, 由于汽车在紧急刹车时产生强大的惯性力, 形成一股强劲的轮下风, 会将轮胎胎面胶粒往前方吹移 20cm 左右, 甚至吹离黑色压痕, 呈扇面水状分布, 此时可在放大镜下用镊子直接提取轮胎检材或用毛刷刷取粉末放入检材袋中。

(2) 嫌疑肇事车辆轮胎物证的提取方法 通过侦察确定肇事嫌疑车后, 要根据现场撞击部位确定车的哪个轮子形成的撞击痕迹。从相应的轮胎提取比对检材的方法非常简单, 只需用手术刀片直接从相应的嫌疑肇事车辆轮胎与地面接触的轮胎外胎薄薄地割取一小片, 要注意记录车的牌号, 提取部位。

2. PY-GC/MS 在检测轮胎橡胶方面的应用

橡胶是高分子化合物, 相对分子质量分布在 10 万~80 万之间, 采用 PY-GC/MS 检测橡胶是非常有效的手段之一。图 3-100 是天然橡胶裂解产物的总离子流色谱图; 表 3-36 是天然橡胶裂解后的化合物组成。在汽车轮胎检验中主要是对汽车轮胎的胎面胶检测。而轮胎的胎面胶主要是天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶等组成。

图 3-100 天然橡胶裂解产物的总离子流色谱图^[196]表 3-36 天然橡胶裂解后的化合物组成^[196]

峰符号	归 属	相对强度
LB	丙烯等	3.4
M	异戊二烯	100
T	甲苯	2.1
X	<i>m</i> -二甲苯	1.7
D'	2,4-二甲基-4-乙基环己烯	} (二聚体)
D''	C ₁₀ H ₁₆	
D	二戊烯	71.6
MP	甲基异丁基苯	1.0
C ₁₀	C ₁₀ H ₁₆	} (三聚体)
T ₁	C ₁₅ H ₂₄	
T ₂	C ₁₅ H ₂₄	} (四聚体)
T ₃	C ₁₅ H ₂₄	
TE ₁	C ₂₀ H ₃₂	} (五聚体)
TE ₂	C ₂₀ H ₃₂	
		} (六聚体)

检测橡胶所使用的仪器：热裂解器为日本工业公司 JHP-3 感应加热型（居里点型）热裂解器；色谱联用仪为美国 FINNAN 公司 TSQ-70 GC/MS/MS 质谱仪。检测条件：热裂解室温度 250℃；裂解时间 5s；色谱进样口温度 250℃；色谱柱 J&W DB-5MS (30m×0.25mm×0.25μm)；传输线温度 260℃；色谱升温程序 50℃ (5min) $\xrightarrow{5^\circ/\text{min}}$ 280℃ (5min)；分流比 30 : 1；离子流温度 150℃；扫描范围 35~500u。通过不同温度的感应箔片对轮胎橡胶的实验，采用 590℃ 感应箔片对橡胶反应较完全。图 3-101 (a) 是交通事故现场提取的橡胶检材的总离子

流谱图，(b) 是嫌疑肇事车车轮胎橡胶的总离子流谱图。从图中可以看到 (a) 图 4 号的峰 (2,4-二甲基-4-乙基环己烯) 明显比 (b) 要高很多，这就说明两个轮胎橡胶是不相同的，因此也就排除了该辆车是事故肇事车。但是有一点是要注意的，那就是如果现场提取的橡胶与嫌疑车上提取的橡胶，经 PY-GC/MS 检测完全一致，也不能就完全确定该辆车就是肇事车。因为车轮胎相同品牌、相同的批号的轮胎有很多。还要根据车大小、行状、颜色、新旧程度、行车路线、行车时间等多种因素综合考虑。检测橡胶是否相同只是其中一项。

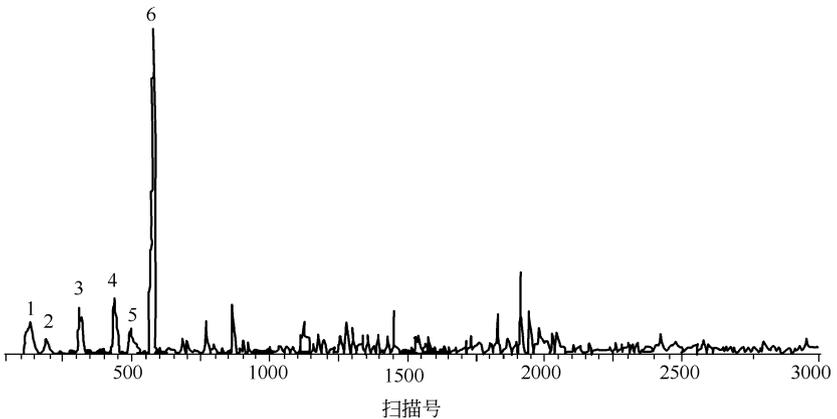
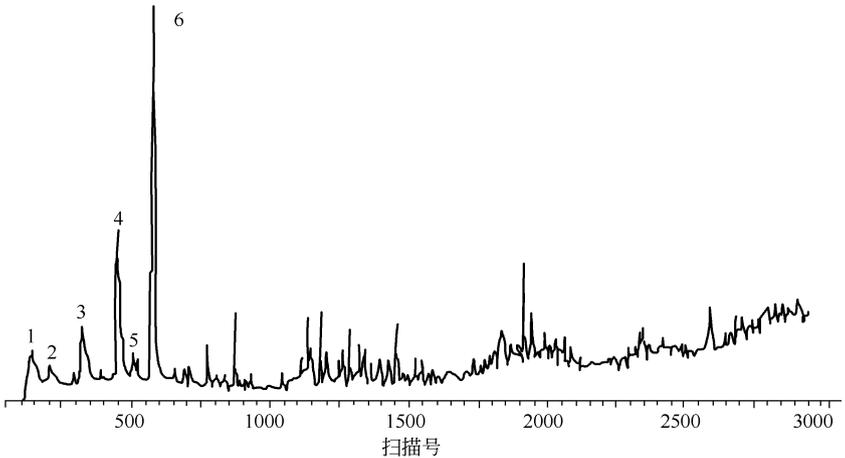


图 3-101 事故现场及嫌疑车轮胎上橡胶检材的总离子流色谱图

三、PY-GC/MS 在检测油脂方面的应用

在上节中已经叙述了油脂的 GC/MS 检测，但是上述常规传统方法是需经过水解、皂化、然后再酯化、提取等繁杂步骤，前处理大约需要 2~3h。而瞬时裂

解甲基化气相色谱-质谱法 (simultaneous pyrolysis methylation gas chromatography) 简称 SPM-GC, 是近年来开发起来的一种快速分析酸性有机化合物, 包括有机酸、多羟基醇和油脂类等物质而得到各自甲酯和醚成分的有效分析方法, 国际上在高聚物研究方面有一些这方面的报道^[198,199], 国内的刑事技术领域在油脂检测也有一些这方面的报道^[200]。裂解甲基化技术是在裂解气相色谱法基础上发展起来的, 而裂解甲基化气相色谱-质谱技术则是在定性方面更具有优越性。裂解甲基化的最原始概念起源于有机酸与四甲基铵成盐后, 受热时可产生三甲胺和近乎纯的甲酯。反应式如下式所示。根据这一反应原理, 将四甲基氢氧化铵 (TMAH) 羧酸盐以甲醇溶液形式直接注射到气相色谱仪进样口部分, 完成相应的甲酯转化反应。从广义上讲裂解甲基化属于裂解烷基化的一种。



它通过强碱性季铵 *N*-甲基氢氧化铵对酸进行质子化, 形成季铵 *N*-甲基铵盐。然后, 通过盐的热分解, 产生叔胺和酸的甲基衍生物。这一方法仅需要数分钟便可完成这一过程。图 3-102 是人体脂肪采用 SPM-GC/MS 分析得到的总离子流色谱图。它的分析条件: 居里点丝型裂解器、裂解温度 770°C; 裂解时间 15s; 色谱柱 FFAP 交联石英毛细管色谱柱 (30m × 2.25mm × 0.25μm), 程序升温 150°C $\xrightarrow{6^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220°C (10min); 试剂是质量分数为 25% 的四甲基氢氧化铵水溶液 (TMAH)、甲醇、乙醚。甲基化试剂配制: 将 25% TMAH 与甲醇按 1:10 比例 (体积比) 配成溶液 (pH=10.8) 备用。样品处理及甲基化反应: 将 1mg 人体脂肪或其他等量油脂分别放入带塞试管内, 加入 1mL 乙醚振摇溶解。然后, 抽取油脂乙醚液及 TMAH 甲醇溶液各 200μL, 加到另一带塞试管内, 立即形成铵盐, 振摇 1min, 便可进行裂解甲基化 SPM-GC/MS 分析。

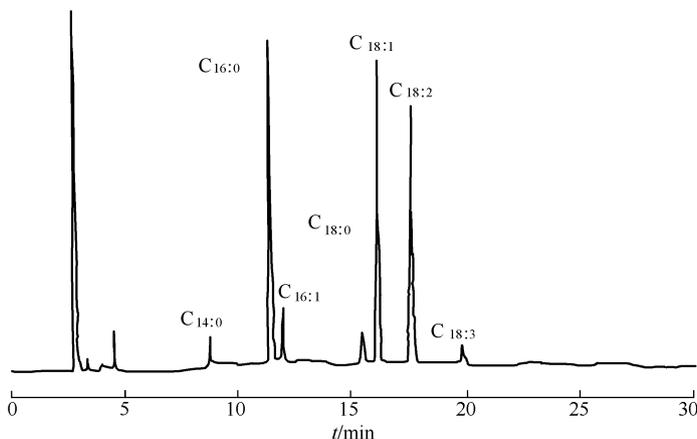


图 3-102 SPM-GC/MS 获得的人体脂肪总离子流色谱图^[201]

该方法优点主要是将高温裂解与甲基化试剂结合在一起, 与样品在裂解器内瞬时 (数秒) 完成油脂的水解、皂化、酯化等步骤, 裂解后成酯的组分直接经色

谱柱进行分离, 最后经质谱鉴定。得到的数据结果稳定性好, 减少中间环节及样品损失, 节省时间, 分析速度快。裂解衍生化技术与 GC/MS 结合, 在刑事技术领域鉴定会不断地发展与深入, 并有广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 Finkle B S, et al. J Chromatogr Sci, 1972, 10: 331
- 2 Finkle B S, et al. J Chromatogr Sci, 1974, 12: 304
- 3 Cailleux A, et al. J Chromatogr Sci, 1981, 19: 163
- 4 Gudzinowicz, et al. Analysis of Drugs and metabolites by Gas Chromatography Mass Spectrometry. Vol 1~7. New York: Marcel Dekker Inc. 1978
- 5 Yinon J. Forensic Mass Spectrometry. U S A: CRC press Inc. , 1987
- 6 Ho M H. Analytical Methods in Forensic Chemistry. UK: Ellis Horwood Ltd, 1990
- 7 Pflieger K, et al. Mass spectral and GC Data. Vol 1~3. New York: VCH weinheim, 1992
- 8 Mills T, et al. Instrumental Data for Drug Analysis. Vol 1~5. New York: Elsevier, 1987
- 9 Namera A, et al. Forensic Sci Inter, 1997, 88 (2): 125
- 10 Wilson I D, et al. J Planer Chromatogr, 1990, 6: 421
- 11 Hoja H, et al. J Anal Toxicol, 1997, 21 (2): 116
- 12 Douse J M F. J Chromatoger, 1981, 208: 83
- 13 Parker C E, et al. J Forensic Sci, 1982, 27: 495
- 14 Yinon J. Inter J Mass Spectr and Ion Phys, 1983, 48: 253
- 15 Game D E, et al. J Chromatogr, 1984, 294: 269
- 16 Reilly C A, et al. J Chromatogr, 2001, 912: 59
- 17 Reilly C A, et al. J Forensic Sci, 2002, 47 (1): 37
- 18 Ktaoka M, et al. J Forensic Sci, 2002, 47 (1): 44
- 19 Moody D, et al. J Anal Toxi, 1997, 21 (6): 406
- 20 Driskell W J, et al. J Anal Toxi, 2002, 26 (1): 6
- 21 Nelson C L, et al. J Forensic Sci, 1993, 33 (4): 249
- 22 Chang T T, et al. Anal Chem, 1984, 56: 111
- 23 Abbottt, et al. Analyst, 1967, 92: 170
- 24 Nakamura G R, et al. J Chromatogr, 1983, 264: 336
- 25 Davies N W, et al. J Chromatogr, 1984, 310 (1): 179
- 26 Lill sunde P. J Anal Toxi, 1991, 15: 71
- 27 Xiaohua Chen. Mixed-mode Solid-Phase Extraction for the Screening of Drugs in Systematic Toxicological Aalysis. Weinheim: VCH Verlagsellchaft mbH, 1993
- 28 刘耀. 李玉兰等. 刑事技术, 1997, (5): 1
- 29 Baumgartner, et al. J Forensic Sci, 1981, 26: 575
- 30 Valente, et al. Clinical Chem, 1981, 29: 1952
- 31 Stefanie I, et al. J Anal Toxicol, 1998, 22 (4): 296
- 32 Groulle J P, et al. Forensic Sic Inter, 1995, 70 (1-3): 191
- 33 Gaillard Y. J Forensic Sci, 1998, 43 (2): 435
- 34 Namera A, et al. Forensic Sci Inter, 1997, 88 (2): 125
- 35 Yegles M, et al. Foren Sci Inter, 1997, 84 (1): 3

- 36 Wheals B B. J Anal Appl Phrolysis, 1981, 2 (4): 277
- 37 Lu L P, et al. J Anal Toxi, 1986, 10 (3): 81
- 38 Lu L P, et al. J Anal Toxi, 1988, 12 (2): 57
- 39 张维敦. 刑事科学, 1997, (44): 83
- 40 徐婉, 李玉兰等. 中国法医学杂志, 1987, 2 (4): 241
- 41 李玉兰, 姚希等. 中国法医学杂志, 1987, 2 (1): 7
- 42 李玉兰. 见: 全国第二届毒物分析学术交流会论文集. 庐山: 1993. 开明出版社, 1993. 21
- 43 蒋可. 中国法医学杂志, 1988, 3 (4): 223
- 44 彭耀珊等. 刑事技术, 1989, 1: 11
- 45 李玉兰等. 质谱学报, 1998, 10 (2): 36
- 46 李玉兰等. 法医学杂志, 1992, 8 (1): 1
- 47 李玉兰, 徐建中等. 刑事技术, 2000, (1): 38
- 48 徐建中, 李玉兰等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 196
- 49 Li YuLan, et al. Proceedings of the 2th BCEIA. 1987, 451
- 50 Li YuLan, et al. The Determination of chlordiazepoxide and its major metabolites in urine and postmortem Tissues by capillary column. GC/MS. In: Proceedings of 36th ASMS Conference on MS and Allied Topics. San Francisco CA: 1988, 1370~1371
- 51 Li YuLan, et al. Determination of Trichlorfon and its major metabolites Chloralhydrate Dichlorvos in postmortem Tissues by capillary Column GC/MS. In: Proceedings of The 4th BCEIA. B. Mass Spectrometry. 1991, B55
- 52 李玉兰等. 中国法医学杂志, 1988, 3 (4): 217
- 53 李玉兰等. 中国法医学杂志, 1992, 7 (4): 199
- 54 李玉兰等. 分析测试通报, 1992, 11 (4): 14
- 55 沈敏等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 417
- 56 王俊伟. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 125
- 57 李玉兰. 见: 全国第二届毒物分析学术交流会论文集. 庐山: 1993. 开明出版社, 1993. 2
- 58 林晓东等. 见: 全国第二届毒物分析学术交流会论文集. 庐山: 1993. 开明出版社, 1993. 362
- 59 孙亚娟等. 见: 全国第二届毒物分析学术交流会论文集. 庐山: 1993. 开明出版社, 1993. 342
- 60 Namera A, et al. Forensic Sci Inter, 1997, 88 (2): 125
- 61 Nagasawa N, et al. Forensic Sci Inter, 1996, 87 (2): 95
- 62 Brewer W E, et al. J Anal Toxi, 1997, 21 (4): 286
- 63 Abdel-Bari E F. Analyt Chem, 1973, 266 (5) 361
- 64 Skinner R F, et al. Anal Chem, 1973, 45: 574
- 65 李玉兰等. 中国法医学杂志, 1987, 2 (1): 7
- 66 李玉兰等. 质谱学报, 1993, 14 (3) 69
- 67 李玉兰等. 中国法医学杂志, 1998, 13 (3): 137
- 68 李玉兰等. 质谱学报, 1988, 9 (3): 35
- 69 沈敏等. 法医学杂志, 1992, 8 (1): 1
- 70 Clifford J M. the Analyst, 1974, 99 (5): 241
- 71 Rendic S L, et al. Biomedical Mass Spectrometry, 1975, 2: 97
- 72 Gartand W A, et al. Environ Health Perspelt, 1980, 36: 69

- 73 Miwa B J, et al. *Anal Chem*, 1981, 53: 793
- 74 Lill sundel P, et al. *J Anal Toxi*, 1991, 15: 71
- 75 李玉兰等. *法医学杂志*, 1992, 7 (4): 199
- 76 King J W, et al. *J Anal Toxi*, 1996, 20 (4): 262
- 77 Kronstrand R, et al. *J Anal Toxi*, 2002, 26 (7): 479
- 78 Weinmann W, et al. *J Anal Toxi*, 2002, 26 (5): 303
- 79 李玉兰等. *现代仪器*, 1999, (5): 110
- 80 Needleman S O. *Forensic Sci Inter*, 1995, 73 (1): 49
- 81 Uemura K, et al. *Forensic Sci Medici Pathology*, 1995, 16 (1): 66
- 82 李玉兰等. *中国法医学杂志*, 1992, 7 (2): 95
- 83 戴维列等. 见: 2000 年全国毒物与毒品检验技术交流会论文集. 海南: 2000. 中国人民公安大学出版社, 2000. 70
- 84 朱昱等. 见: 2000 年全国毒物与毒品检验技术交流会论文集. 海南: 2000. 中国人民公安大学出版社, 2000. 54
- 85 孙静等. 见: 2000 年全国毒物与毒品检验技术交流会论文集. 海南: 2000. 中国人民公安大学出版社, 2000. 48
- 86 徐建中, 李玉兰. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 449
- 87 Bonnichsen R, et al. *Clinica Chem Acta*, 1972, (40920): 309
- 88 李玉兰等. *中国法医学杂志*, 1988, 3 (4): 217
- 89 叶能权等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 380
- 90 蒲川成美. *日本法医学杂志*, 1993, 47 (2): 182
- 91 彭荣怀等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 315
- 92 王俊伟等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 143
- 93 Tsunenari S J. *Forensic Sci*, 1980, 25 (1): 240
- 94 宫石智. *日本法医学杂志*, 1993, 47 (2): 187
- 95 增井美保. *日本法医学杂志*, 1992, 46 (1): 83
- 96 青木公子. *日本法医学杂志*, 1992, 46 (补册): 90
- 97 守屋文夫. *日本法医学杂志*, 1992, 46 (2): 117
- 98 Alcaraz A, et al. *Forensic Sci Inter*, 1999, 99 (1): 35
- 99 Molina C M. *Anal Chem*, 1994, (1): 66
- 100 汪国权等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 199
- 101 张继宗, 李玉兰等. *中国法医学杂志*, 1988, 3 (4): 251
- 102 侯一斌. *Proceedings of The 4th BCEIA B. Mass Spectrometry (文集)*. 1991, 55
- 103 Cone E J, et al. *J Anal Toxi*, 2002, 26 (8): 541
- 104 Niedbala R S, et al. *J Anal Toxi*, 2001, 25 (5): 310
- 105 Niedbala R S, et al. *J Anal Toxi*, 2001, 25 (5): 289
- 106 徐婉, 李玉兰等. *中国法医学杂志*, 1987, 1 (4): 241
- 107 沈敏, 向平等. *法医学杂志*, 1994, 10 (1): 27
- 108 向平, 沈敏等. *法医学杂志*, 1996, 12 (4) 197

- 109 沈敏, 沈保华等. 法医学杂志, 1997, 13 (3): 129
- 110 李玉兰等. 见: 首届全国毒品检测技术交流会论文集, 北海: 1997. 中国人民公安大学出版社, 1997
- 111 Chen Bai Hsiun, et al. J Anal Toxi, 1990, 14: 12~17
- 112 吴何坚等. 见: VARIAN 首届 GC/MS 用户技术交流会论文集. 厦门: 2000. 78
- 113 柳如宗等. 刑事科学, 1998, (45): 83
- 114 C L Hombeck, et al. J Anal Toxi, 1989, 13 (1): 144
- 115 R W Taylor, et al. J Anal Toxi, 1989, 13 (4): 293
- 116 Borth S, et al. Forensic Sci Inter, 2000, 114 (3): 139
- 117 Nordgren H K, et al. J Anal Toxi, 2003, 27 (1): 15
- 118 Francom P, et al. J Anal Toxi, 1988, 12: 1
- 119 Paul B D, et al. J Chromatogr, 1990, 529: 103
- 120 Papac D I, et al. J Anal Toxi, 1990, 14: 189
- 121 Kanel D, et al. J Forensic Sci, 1998, 43 (3): 622
- 122 Sklerov J H, et al. J Anal Toxi, 1999, 23 (6): 474
- 123 Libong D, et al. J Anal Toxi, 2003, 27 (1): 24
- 124 Nelson C C, et al. J Forensic Sci Soci, 1993, 33 (4): 249
- 125 Kronstrand R, et al. Forensic Sci Int, 1997, 88 (3): 185
- 126 Sachs H, et al. Inter J Legal Medici, 1996, 109 (4): 213
- 127 Nordgren F. Appl Toxicol, 1981, 1: 230
- 128 Stan H. Biomedical Mass Spectrometry, 1982, 9 (11): 483
- 129 Hattori H. Med Sci Law, 1986, 26 (4): 263
- 130 Meyer E, et al. Anal Toxi, 1988, 22: 248
- 131 Psathak M, et al. J Chromatogr, 1995 667: 241
- 132 Lacorte, et al. J Chromatogr, 1995, 712: 103
- 133 徐婉等. 中国法医学杂志, 1987, 2 (1): 241
- 134 李玉兰等. 分析测试通报, 1992, 11 (4): 14
- 135 李玉兰等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 449
- 136 Bravo R, et al. J Anal Toxi, 2002, 26 (5): 245
- 137 Tsatsakis A M, et al. Forensic Sci Soc, 1996, 36 (1): 41
- 138 王致远等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 184
- 139 杨英华等. 质谱学报, 1983, 4 (1): 9
- 140 Treble R G, et al. J Anal Toxi, 1996, 20 (5): 313
- 141 柳如宗等. 刑事科学, 1996, 42: 109
- 142 Miki A, et al. J Anal Toxi, 1998, 22: 237
- 143 李玉兰, 徐建中等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 446
- 144 王志元等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 194
- 145 徐建中, 李玉兰等. 见: 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用 (论文集). 鞍山: 1999. 中国人民公安大学出版社, 1999. 196
- 146 张继宗, 李玉兰等. 刑事技术, 1990, (3): 19

- 147 李玉兰等. 质谱学报, 1993, 14 (3): 69
- 148 Davies N W, et al. Biomed Mass Spectrom, 1983, 10 (12): 646
- 149 Jehuad Yinon, Shmuel Zitrin. Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1993
- 150 Jehuad Yinon. Mass spectrometry Reviews, 1991, 10: 179
- 151 Jehuad Yinon J Can Soc Forens Sci, 1988, 21: 46
- 152 徐建中, 孙玉友, 周红. 见: 第四届全国微量物证检验学术交流会议论文集. 北京: 1999. 警官教育出版社, 1999. 184
- 153 欧育湘编译. 炸药分析. 北京: 国防工业出版社, 1978. 225
- 154 Kirkbride K P, Klass G, Pigou P E. J Forensic Sci, 1998, 43 (1): 76
- 155 Buchholz K D, Pawliszyn J Anal Chem, 1994, 66: 160
- 156 谢文林, 陈野, 许晓宇. 固相萃取膜分离-气相色谱法在爆炸残留物检验中的应用. 见: 第二届全国公安领域 GC/MS 技术研讨会论文集. 43
- 157 Nakamura J, Norman E W W. 爆炸后碎片的超临界液态提取. 见: 第五届国际刑警组织法庭科学研讨会论文集. 218
- 158 Tamiri T, Zitrin S. J Energetic Mater, 1986, 4: 215
- 159 Lee M R, Chang S C, Kao T S, Tang C P J Res Natl Bur Stand, 1988, 93: 428
- 160 Bouma W J, Jennings K P. Org Mass Spectrom, 1981, 16: 331
- 161 Shmuel Zitrim. Organic Mass Spectrometry, 1982, 17 (2): 74
- 162 Yinon J. Forensic Sci, 1980, 25: 401
- 163 Jinon J. Org Mass Spectrom, 1980, 15: 637
- 164 Vouros P, Petersen B A, Colwell L, et al. Anal Chem, 1977, 49: 1039
- 165 Yinon J, Harvan D J, Hass J R. Org Mass Spectrometry, 1982, 17 (7): 321
- 166 Vestal M L. International of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1983, 46 (1): 193
- 167 Blak C R, Vestal M L, Carmody J J. Analytical Chemistry, 1980, 52: 1636
- 168 Berberich D W, Yost R A, Fetterolf D D. Journal of forensic Sciences, 1988, 13 (4): 946
- 169 Yinon J. Forensic Science Review, 2001, 13 (1): 19
- 170 Schilling A B. In: The 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics. Santa Fe NM: 1996. 154
- 171 Stephanie B, Claude R. 见: 第七届国际刑警组织法庭科学研讨会-炸药检测报告论文集. 1999. 2
- 172 周红. 分析测试学报, 2001, 20 (增刊): 292
- 173 孙高潮, 殷保林, 杨书荣. 第四届全国微量物证交流会论文集. 北京: 警官大学出版社, 1999. 126
- 174 杨梦兰. 物证分析. 北京: 警官教育出版社, 1993. 229
- 175 彭耀珊, 孙玉友. 第三届全国微量物证交流会论文集. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1994. 111
- 176 Dhole, V R. Journal of Liquid Chromatography, 1995, 18 (9): 1767
- 177 Wallace J R. Journal of Forensic Sciences, 1999, 44 (5): 996
- 178 McGee E, Lang, T L. Journal of Forensic Sciences, 2002, 47 (2): 267
- 179 Minna Kärkkäinen, Ilkka Seppälä, Mimmo Himberg. Journal of Forensic Sciences, 1994, 39 (1): 186
- 180 Saferstein R, Park S A. Journal of Forensic Sciences, 1982, 27 (3): 484
- 181 Furton K G, Almirall J R, Bruna J C. Journal of Forensic Sciences, 1996, 41 (1): 12
- 182 Almirall J R, Bruna J C, Furton K G. Science Justice, 1996, 36 (4): 283
- 183 Hancock J K, Verrett G J. Journal of Canadian Society of Forensic, 1992, 25 (3): 161
- 184 周红, 孙玉友, 徐建中. 分析测试学报, 2002, 21 (5) 增刊: 140

- 185 Alam M, Pearson M J. *Organic Geochemistry*, 1992, 15: 461
- 186 Albaiges J, Borbon, J, Walker I I W. *Organic Geochemistry*, 1985, 8: 293
- 187 Hwang R J. *Journal of Chromatographic Science*, 1990, 28: 109
- 188 Betty-Jayne de Vos H N D, Markeman ph D, Egmont Rohwer ph D, et al. *Journal of Forensic Sciences*, 2002, 47 (4): 736
- 189 Mead J F, et al. *Lipids-Chemistry, Biochemistry and Nutrition*. London: Division of plenum Publishing Corporation, 1986, 71
- 190 Gunstone F D, et al. *The Lipid-handbook*. New York: Chapman and Hall, 1986. 98
- 191 李茂深. 物质代谢. 北京: 人民卫生出版社, 1987. 272
- 192 植木厚. 生化学データブック. 东京: 东京化学同人株式会社, 1979. 1675
- 193 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 791
- 194 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 北京: 科学出版社, 2001. 385
- 195 May R W, Pearson E F, Scothern D. *Pyrolysis-Gas Chromatography (Anal Sci Monograph, No 3)*. London: The Chemical Society, Burlington Howe, 1977
- 196 [日] 柘植新, 大谷肇. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集. 金熹高, 罗远芳译. 北京: 中国科学技术出版社, 1992
- 197 张维敦, 杨易达, 王健行, 曾锦娟. *刑事科学*, 1999, 48: 37
- 198 Challinor J M. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1991, 20: 15
- 199 Hida M, et al. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1990, 17: 181
- 200 丁军凯, 范垂昌. *刑事技术*, 1996, (3): 5
- 201 丁军凯, 闫福宁. *刑事技术*, 2001, (3): 33

附 录

I 常见毒物的碎片离子表

序号	中 文 名	英 文 名	相对分子质量	主要碎片 (m/z)
1	巴比妥	babital	184	156,141
2	环巴比妥	cyclobarbital	236	207,141,236
3	苯巴比妥	phenobarbital	232	204,232
4	甲基苯巴比妥	mephobarbital	246	218,246
5	戊巴比妥	pentobarbital	226	156,141,197
6	二烯丙巴比妥	allobarbital	208	167,124,208
7	烯丙异丙巴比妥	aprobarbital	210	167,195,210
8	速可眠	secobarbital	238	168,167,195
9	正丁巴比妥	butethal	212	141,156,185
10	仲丁巴比妥	butabarbital	212	156,141,183
11	乙烯比妥	vinylbital	224	156,83
12	苯妥因	phenytoin	252	180,223,252,209
13	异丁巴比妥	butalbital	224	168,181
14	异戊巴比妥	amobarbital	226	156,141,197
15	安眠酮	methaqualone	250	235,250
16	新安眠酮	mecloqualone	270	235,255,270
17	太尔登	chlorprothixene	315	58,221,313
18	异丙嗪	promethazine	284	72,284
19	氯丙嗪	chlorpromazine	318	58,318
20	吩噻嗪	phenothiazine	199	199,167
21	奋乃静	perphenazine	403	246,232,403
22	三氟拉嗪	trifluoperazine	407	113,248,266,407
23	氟奋乃静	fluphenazine	437	280,437,406
24	安定	dazepam	284	221,256,283
25	利眠宁	chordiazepoxide	299	282,299
26	羟基安定	temazepam	300	271,300
27	氟胺安定	flurazepam	387	86,387
28	氟安定	fludiazepam	302	274,301,302
29	氟硝安定	flunitrazepam	313	285,312,313
30	去甲基基安定(舒宁)	oxazepam	286	268,239,205
31	去氧安定	medazepam	270	242,207,270
32	甲噻安定	oxazolam	328	251,283

续表

序号	中文名	英文名	相对分子质量	主要碎片 (m/z)
33	硝基安定	nitrazepam	281	280,253,281
34	四氢安定	tetrazepam	288	253,288
35	硝基去氯安定	nimetazepam	295	267,294,295
36	氯异安定	clobazam	300	300,77,283,255
37	去甲安定	nordazepam	270	242,270
38	去甲氟安定乙酯	ethyl loflazepate	360	109,166,287,360
39	去甲氯安定	delorazepam	304	304,275,269
40	三氟甲安定	halazepam	352	324,351,352
41	氯酯安定	camazepam	371	72,271,371
42	氯硝安定	clonazepam	315	280,314,315
43	氯噁安定	cloxazolam	348	305,263,307
44	氯羟安定	lormetazepam	334	305,307,334
45	氯羟去甲安定	lorazepam	320	239,274,302
46	环丙安定	prazepam	324	269,295,324
47	丙炔安定	pinazepam	308	280,308
48	普罗帕酮	propafenone	341	72,297,312
49	脱水普罗帕酮	propafenone—H ₂ O	323	91,98,294,323
50	氯吡二氮草	loprazolam	464	70,464
51	溴吡二氮草	bromazepam	315	236,315,288
52	卤噁二氮草	haloxazolam	376	283,281,376
53	氯噻氮草	clotiazepam	318	289,318,291
54	酮唑草	ketazolam	368	256,283
55	舒乐安定	estazolam	294	259,294,205
56	阿普唑仑	alprazolam	308	308,279,273
57	三唑仑	triazolam	342	313,342,238
58	阿托品	atropine	289	124,289
59	脱水阿托品	atropine—H ₂ O	271	124,271
60	度冷丁	pethidine	247	71,172,247
61	去甲基度冷丁	pethidine-M	233	71,158,233
62	尼古丁	nicotine	162	84,162
63	非那西汀	phenacetin	179	108,109,179
64	安基比林	aminopyrine	231	56,97,123
65	阿米替林	amitriptyline	277	58,277
66	去甲阿米替林	nor amitriptyline	263	202,220,263
67	苯甲吗啉	phenmetrazine	177	71,177
68	乙酰水杨酸	aspirin	180	120,138,180
69	乙酰水杨酸甲酯	acetylsalicylicacid ME	194	135,174
70	咖啡因	codeine	299	299,229
71	普鲁卡因	procaine	236	86,99,120,164
72	利多卡因	lidocaine	234	86,234
73	吡咯卡因	pyrrocaine	232	71,218,232
74	THC	tetrahydrocannabinol	314	314,299,231
75	CBD	cannabidiol	314	231,246,314
76	CBN	cannabinol	310	295,310
77	LSD	lysergide	323	221,323

续表

序号	中文名	英文名	相对分子质量	主要碎片 (m/z)
78	蒂巴因	thebaine	311	42,311,296
79	吗啡	morphine	285	285,268
80	乙酰可得因	O-acetylcodeine	341	341,282
81	O-单乙酰吗啡	6-acetyl-morphine	327	327,268
82	海洛因	heroin	369	327,369
83	罂粟碱	papaverine	339	324,338,339
84	那可汀	noscipine	413	220,205
85	可卡因	cocaine	303	82,182,303
86	麻黄碱乙酯	ephedrine acetate	207	58,100,189
87	安非他明	amphetamine	135	44,91,134
88	甲基安非他明	methamphetamine	149	58,91,148
89	乙酰安非他明	acetylamphetamine	177	86,118,177
90	美沙酮	methadone	309	72,294
91	丁丙诺啡	buprenorphine	467	378,410,435,467
92	二氢埃托啡	dihydroetorphin	413	55,216,296,380,395
93	芬太尼	fentanyl	355	245,146,189,283
94	硫代去甲芬太尼	thio-norfentanyl	384	82,97,179,255,328
95	顺-3-甲芬太尼	fentanyl	357	259,216,203,160
96	α -甲芬太尼	fentanyl	259	259,203,146,110,56
97	硫代- α -甲芬太尼	fentanyl	359	289,302,222,140
98	苏芬太尼	sufentanyl	342	289,42,110,238
99	丙烯酰基苯胺芬太尼	fentanyl	343	257,200,110,56
100	奥芬太尼	thialphaactnylfentanyl	384	259,56,146,203
101	巴沙	bassa	207	121,150,207,91,77
102	吠喃丹	carbofuran	221	164,149,221
103	异丙威(叶蝉散)	mipicine	193	121,136,193
104	速灭威	dicresyl	165	108,165
105	西维因	carbaryl,denapon	201	144,115,201
106	三甲威	landrin B	193	136,121,193
107	杀虫脒	chlordimeform	196	44,117,196
108	滴露	dettol	156	121,91,77,51,65
109	杀虫双	shachongsuan	356	70,103,149
110	巴丹	cartap	273	71,104,151
111	环硫胺		181	71,42,56,59,181
112	2,4-滴丁酯	2,4-D-butyl ester	276	57,185,276
113	2,4-滴异丁酯	2,4-D-isobutylester	276	57,175,276
114	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	220	162,220
115	2,4,5-三氯苯氧酸		254	196,198,254
116	3,4-滴乙酸	3,4-D	220	220,175
117	六六六(BHC)	lindane	288	181,219,290
118	DDD(TDE)	dichlorodichlorophenylethane	318	235,237,165,199
119	DDT	dicophane	352	235,237,165,117
120	艾氏剂	aldrin-R	362	66,263,291
121	狄氏剂	dieldrin	378	79,263,380
122	DDVP	dichlorvos	220	109,185,220

续表

序号	中文名	英文名	相对分子质量	主要碎片 (m/z)
123	三甲硫磷	trimethylthionophosphate	156	156,126
124	异三甲硫磷	itrimethylthionophosphae	156	110,156
125	1605	parathion	291	97,109,125
126	磷酸三丁酯(TBP)	phosphoricacidtributylester	266	99,155,211
127	苏化 203(硫特普)	sulfotep	322	65,97,121,202
128	甲胺磷	methamidophos	141	94,141
129	氟甲胺磷	dimefox	154	44,110,154
130	灭蚜硫磷	mecarbam	329	131,329
131	敌百虫	trichlorfon	256	109,185,220
132	三硫磷	carbofenthion	342	157,342
133	甲基 1605	methyl parathion	263	109,263
134	杀螟松	fenitrothion	277	277,260
135	氧化杀螟松	fenitrooxon	261	109,244,261
136	甲拌磷(3911)	phorate	260	75,260,121
137	乐果	dimethoate	229	87,125,229
138	氧化乐果	omethoate	213	156,110,213
139	甲基三硫磷	methylcarbophenothn	314	157,314
140	谷硫磷	phencapton	317	160,132
141	马拉硫磷(4049)	malathion	330	125,173,285
142	内吸磷 I (1059)	demeton-O	258	88,171,258
143	内吸磷 II (1059)	demeton-S	258	88,171,258
144	甲基内吸磷(甲-1059)	methyl demeton	460	88,230
145	芬硫磷	phenkapton	376	45,186,376
146	三唑硫磷	triazophos	313	161,313
147	双硫磷	temephos	466	466
148	乙拌磷	disulfoton	274	88,274
149	乙酰甲胺磷	acephate	183	42,136,183
150	二嗪农(地亚农)	diazinon	304	179,137,304
151	增效磷		246	94,141,190,218
152	安菊菊酯	tetramethrin	332	332
153	杀灭菊酯	fenvalerate	419	125,167,225,419
154	除虫菊酯 I	pyrethrin I	328	123,162,328
155	除虫菊酯 II	pyrethrin II	372	133,160,167
156	二氯苯醚菊酯	permethrin	390	183,163
157	甲氰菊酯	fenpropathrin	349	55,97,181,265,208
158	溴氰菊酯	detamethrin	503	181,253,93,505
159	杀螨醇	chlorfenethol	266	139,251,266
160	三氯杀螨醇	dichlorokelthane	368	139,251
161	杀螨矾	diphenylsulfone	218	125,218
162	一氯杀螨矾	sulphenone	252	125,159,252

续表

序号	中文名	英文名	相对分子质量	主要碎片 (m/z)
163	三氯杀螨砒	tetradifon	354	159,227,356
164	五氯酚	pentachlorophenol	264	266,264
165	发果	prothoate	285	115,285
166	毒鼠强	tetramine	240	42,92,212
167	氟乙酰胺	fluoroacetamide	77	44,77
168	氟乙酰胺苯胺	fluoroacetanilide	153	111,153
169	敌鼠	diphacinone	340	173,167,340
170	溴代毒鼠磷	br-phosacetim	344	250,187,171,63,277
171	杀鼠醚	coumatetralyl	292	282,188,121 115,91,277
172	华法令	warfarin	308	265,308
173	毒鼠磷	phosazetim	374	206,99,168,63
174	安妥	antu	202	143,202
175	甲硝哒唑(灭滴灵)	metronidazole	171	81,124,171
176	异索威(伊索兰)	isolan	211	72,211
177	代森胺	ambam	246	161,102
178	代森锌	zineb	274	144,102,76,72
179	河豚毒(TTX)	tetrdotoxin	320	302,284,162,94
180	河豚毒-BSA	tetrdotoxin-BSA	407	392,378,318,203,73
181	斑蝥素	cantharidin	196	128,96,70,53
182	巴豆酸	crotoic acid	151	100,85,55
183	乌头素	aconitine	645	630,615,599,165,60
184	钩吻素	koumone	306	70,120,223,277
185	土的宁	strychnine	394	334,316
186	樟脑	camphor	152	95,152
187	鱼藤酮	rotenone	394	192,394
188	土霉素	oxytetracycline	460	46,100,460
189	金霉素	chlortetracycline	478	84,58,478
190	氯霉素	chloramphenicol	322	153,170
191	三甲基锡衍生物	trimethylpropylstannane	208	165,193,151,135,120
192	三甲基氯化锡	chlortrimethylstannane	200	185,165,150,135,66

II 国家规定管制的麻醉药品、精神药品品种目录

表 II-1 麻醉药品品种目录 (1996 年 1 月公布)

序号	药品名	序号	药品名	序号	药品名
1	醋托啡	5	烯丙罗定	9	阿法甲基芬太尼
2	乙酰阿法甲基芬太尼	6	阿醋美沙啉	10	阿法甲基硫代芬太尼
3	醋美沙啉	7	阿法美罗定	11	阿法罗定(安那度尔) ^①
4	阿芬太尼	8	阿法美沙啉	12	阿尼利定

续表

序号	药品名	序号	药品名	序号	药品名
13	苯替定	51	氢吗啡醇	87	哌替啶(度冷丁)中间体 A
14	苯吗啡	52	氢吗啡酮	88	哌替啶(度冷丁)中间体 B
15	倍醋美沙唑	53	羟哌替定	89	哌替啶(度冷丁)中间体 C
16	β -羟基芬太尼	54	异美沙酮	90	苯吗庚酮
17	β -羟基-3-甲基芬太尼	55	凯托米酮	91	非那丙胺
18	β -美罗定	56	左美沙芬	92	非那佐辛
19	β -美沙唑	57	左吗拉胺	93	非那啡烷
20	β -罗定	58	左芬啡烷	94	苯哌利定
21	苯腈米特	59	左啡诺	95	匹米诺定
22	大麻与大麻酯	60	美他左辛	96	氟苯双哌酰胺
23	氯尼他嗪	61	美沙酮 ^①	97	罂粟壳
24	古可叶	62	美沙酮中间体	98	普罗庚嗪
25	可卡因 ^①	63	甲地索啡	99	丙哌利定
26	可多克辛	64	甲二氢吗啡	100	消旋甲啡烷
27	罂粟秆浓缩物	65	3-甲基芬太尼	101	消旋吗拉胺
28	地索吗啡	66	3-甲基硫代芬太尼	102	消旋啡烷
29	右马拉胺	67	美托酮	103	舒芬太尼
30	地恩丙胺二乙噻丁	68	吗酰胺中间体	104	醋氢可酮
31	二乙噻丁	69	吗哌利定	105	蒂巴因 ^①
32	地芬诺辛	70	吗啡 ^①	106	硫代芬太尼
33	二氢埃托啡 ^①	71	吗啡甲溴化物及其他五价 氮吗啡衍生物	107	替利定
34	双氢吗啡	72	吗啡-N-氧化物	108	三甲利定
35	地美沙唑	73	1-甲基-4-苯基-4-哌啶丙酸盐	109	醋氢可待因
36	地美庚醇	74	麦罗啡	110	可待因 ^①
37	二甲噻丁	75	尼可吗啡	111	右丙氧芬 ^①
38	吗苯丁酯	76	诺美沙唑	112	双氢可待因
39	地芬诺酯(苯乙哌啶) ^①	77	去甲左啡烷	113	乙基吗啡 ^①
40	地匹哌酮	78	去甲美沙酮	114	尼可待因
41	羟蒂巴酚	79	去甲吗啡	115	尼二可待因
42	芽子碱	80	诺匹哌酮	116	去甲可待因
43	乙甲噻丁	81	阿片 ^①	117	吗啡乙基吗啡(福尔可定) ^①
44	依托尼嗪	82	羟考酮	118	丙比兰
45	埃托啡	83	羟吗啡酮		
46	依托利定	84	仲氢代芬太尼		
47	芬太尼 ^①	85	1-苯乙基-4-苯基-4-哌啶子 基乙酸盐		
48	咪替定	86	哌替啶(度冷丁)及其盐 和制剂 ^①		
49	海洛因				
50	氢可酮				

① 我国生产品种。

注：表中各品种包括其盐和制剂。

表 II-2 精神药品品种目录 (1996 年 1 月公布)

序号	药品名	序号	药品名	序号	药品名
	第一类:				
1	布苯丙胺	41	δ -9-四氢大麻酚及其立体 化学变体	82	氟西洋 ^①
2	卡西酮	42	齐培丙醇	83	哈拉西洋
3	二乙基色胺	43	安纳咖 ^①	84	卤噁唑仑
4	二甲氧基安非他明	44	咖啡因 ^①	85	凯他唑仑
5	(1,2-二甲基庚基)羟基四 氢甲基二苯吡喃	45	丁丙诺非 ^①	86	利非他明
6	二甲基色胺	46	布桂嗪(强痛定) ^①	87	氯普唑仑
7	二甲氧基乙基安非他明	47	复方樟脑酊 ^①	88	劳拉西洋
8	乙环利定		第二类:	89	氯甲西洋
9	乙色胺	48	异戊巴比妥 ^①	90	马吲哚
10	麦角乙二胺	49	布他比妥	91	美达西洋
11	二亚甲基双氧安非他明	50	去甲麻黄碱(苯丙醇胺) ^①	92	美芬雷司
12	麦司卡林	51	环乙巴比妥	93	甲丙氨酯
13	甲卡西酮	52	氟硝西洋	94	美索卡
14	甲米雷司	53	格鲁米特(导眠能)	95	甲苯巴比妥
15	甲羟芬胺	54	喷他佐辛(镇痛新) ^①	96	甲乙哌酮
16	乙芬胺	55	戊巴比妥	97	咪达唑仑
17	羟芬胺	56	阿洛巴比妥 ^①	98	硝甲西洋
18	六氢大麻酚	57	阿普唑仑 ^①	99	硝西洋(硝基安定) ^①
19	副甲氧基安非他明	58	安非拉酮 ^①	100	去甲西洋
20	赛洛新	59	阿米雷司	101	奥沙西洋
21	赛洛西宾	60	巴比妥 ^①	102	噁唑仑
22	咯环利定	61	苄非他明	103	匹莫林 ^①
23	二甲氧基甲基苯异丙胺	62	溴西洋	104	苯甲曲嗪
24	替苯丙胺	63	溴替唑仑	105	苯巴比妥 ^①
25	替诺环定	64	丁巴比妥	106	芬特明
26	四氢大麻酚及同分异构体物	65	卡马西洋	107	匹那西洋
27	三甲氧基安非他明	66	氯氮卓(利眠宁) ^①	108	哌苯甲醇
28	苯丙胺(安非他明)	67	氯巴占	109	普拉西洋
29	右苯丙胺	68	氯硝西洋	110	吡咯戊酮
30	芬乙茶碱	69	氯拉卓酸	111	仲丁比妥
31	左苯丙胺	70	氯噁西洋	112	替马西洋
32	左甲苯丙胺	71	氯噁唑仑	113	四氢西洋
33	甲氯喹酮	72	地洛西洋	114	三唑仑 ^①
34	去氧麻黄碱(甲基苯丙胺、 甲基安非他明、冰毒)	73	地西洋(安定) ^①	115	乙烯比妥
35	去氧麻黄碱外消旋体	74	艾司唑仑 ^①	116	氯酚待因 ^①
36	甲喹酮(安眠酮)	75	乙氯维诺	117	氯酚待因 II 号(安度芬) ^①
37	哌醋甲酯(利他林) ^①	76	炔己蚁胺	118	氯芬待因 ^①
38	苯环利定	77	氯氟草乙酯	119	丙氧氨酚 ^①
39	芬美曲嗪	78	乙非他明		
40	司可巴比妥 ^①	79	芬坎法明		
		80	芬普雷司		
		81	氟地西洋		

① 我国生产品种。

注: 表中各品种包括其盐和制剂。

Ⅲ 列入特别管制的易制毒化学品

表 一	表 二
N-乙酰邻氨基苯酸(<i>n</i> -acetylthranilic acid)	乙酸酐(acetic anhydride)
麻黄碱(ephedrine)	丙酮(acetone)
麦角新碱(ergometrine)	邻氨基苯甲酸(anthranilic acid)
麦角胺(ergotamine)	乙醚(ethyl ether)
异黄樟脑(isosafrole)	盐酸(hydrochloric acid)
麦角酸(lysergic acid)	甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)
3,4-亚甲基二氧苯基-2-丙酮 (3,4-methylenedioxyphenyl-2-propanone)	苯乙酸(phenylacetic acid)
1-苯基-2-丙酮(1-phenyl-2-propanone)	哌啶(piperidine)
胡椒醛(piperonal)	高锰酸钾(potassium permanganate)
假麻黄碱(pseudoephedrine)	硫酸(sulphuric acid)
黄樟脑(safrole)	甲苯(toluene)

注：1. 根据 1988《联合国禁止非法贩运麻醉药品和精神药物公约》规定，22 种易制毒化学品（包括其盐类）列成表一、二进行管制。

2. 表一中的 11 种化学品为制造毒品的原料。

3. 表二中的哌啶是合成 PCP 的原料，苯乙酸是制造 P-2-P 的原料，邻氨基苯甲酸是制造 N-乙酰基邻氨基苯甲酸的原料，乙酸酐是合成海洛因的原料，高锰酸钾、硫酸、盐酸是制毒试剂，甲基乙基酮、乙醚、甲苯、丙酮为有机溶剂。

Ⅳ 特别监视的 74 种化学品

丁醛	氢氧化钙	苯基氨基丙醇	正己烷
乙酸	氧化钙	磷酸	氢碘酸
乙腈	三氯甲烷	氯化磷	氢溴酸
乙酰氯	双丙酮醇	碳酸钾	碳酸氢钠
烯丙基苯	过氧化氢	氢氧化钾	碳酸钠
氯化铝	羟胺	吡啶	氯化钠
氨(包括水液)	碘	阮内镍	氢氧化钠
乙酸铵	靛红酸酐	乙酸钠	次氯酸钠
氯化铵	异丙醇	二乙胺	硫酸钠
甲酸铵	锂	2,5-二甲氧基苯甲酸	三氧化硫
苯甲醇	氯化铝锂	2,5-二甲氧基苯甲酸	酒石酸
苯	氯化汞	2,5-二甲氧基甲苯	四氢呋喃
苯甲酸	甲醇	麦角生物碱	亚硫酸二氯
苄基氯	甲胺	乙酸乙酯	邻甲苯胺
苄基氟	二氯甲烷	乙胺	3,4,5-三甲氧基苯甲醇
正丁醇	N-甲基甲酰胺	亚乙基双乙酸盐	3,4,5-三甲氧基苯甲酸
乙酸丁酯	甲基异丁基酮	甲酰胺	3,4,5-三甲氧基苯甲酰胺
丁胺	硝基乙烷	甲酸	
碳酸钙	降假麻黄碱	正庚烯	

注：附录Ⅳ是联合国国际麻醉品管制局 1998 年 2 月 24 日，根据 1988 年条约缔约国与非缔约国向联合国报告的用于非法制造麻醉药品和精神药物的有关化学试剂数目和种类，所公布的 22 种化学品以外的 74 种国际特别监视的易制毒化学品。

内 容 提 要

本书是《质谱技术丛书》的一个分册，作者均为相关领域具有几十年实践经验的专家，他们结合自己多年的研究与教学工作，介绍了应用有机质谱分析环境毒物、农副产品中的农兽药残留以及刑事案件中相关毒物样品的方法，其中包括了环境有毒化学污染物的采样、前处理及质谱分析方法，农副产品中农兽药残留质谱分析方法的建立及检测技术，刑事案件中毒药物、农药及其代谢物、爆炸残留物、矿物油、动植物油及高分子化合物的质谱分析方法与操作技巧等。本书内容丰富，数据翔实，具有很强的实用性，可作为相关领域质谱分析工作者的工作指南，也可作为高校相关专业师生的参考用书。