

GC/MS法鉴定体液中的毒物

杨凤仙 陈燕生 陈志升

〔摘要〕 本文报道了存在于中毒死者体液样品中的毒物戊巴比妥钠的分离鉴定方法, 其结果由标准谱图和综合分析验证。

快速鉴定人体生理试样中的痕量未知毒物是化学分析中较难解决的问题之一^{〔1〕}。其困难在于毒物的结构未知, 含量低, 而且多为混合物。GC/MS联用技术为解决这类问题提供了较理想的分离鉴定方法, 因为它分离力强, 快速、灵敏度高, 常可获得满意的结果, 因此越来越引起人们的重视。本文介绍了中毒死者体液中未知毒物的分离鉴定方法, 提供了胃、肠、血液中提取样的实验结果, 确定了毒物结构。

实 验

1. 仪器及条件

实验所用仪器是JMS-D300/IMA-2000型质谱计和JGC-20K 型气相色谱仪。色谱柱: 10%SE-52/celite 545, 60—80目, 玻璃柱 ϕ 2毫米 $\times$ 2米。柱温270℃, 汽化温度300℃, 柱前压1.4公斤/平方厘米, 电离室温度220℃, 电离电流300微安, 电离电压70伏。

2. 气体及试剂

载气: 高纯氮(99.999%), CI反应气体: 异丁烷(色谱标准纯), 无水乙醚(分析纯)。

3. 分析方法

- (1) 选定气相色谱条件, 分离样品, 获得RIC。
- (2) 进行GC-EIMS和GC-CIMS, 得到EI和CI谱图。
- (3) 在与标准谱图对照的基础上, 将实验结果与中毒症状及尸体解剖所获信息等综合分析, 判断未知毒物可能的结构类别是戊巴比妥盐。

(4) 标样对照

以戊巴比妥钠为标样, 这是一种非挥发性有机毒物, 实验前要进行转化处理。

4. 体液提取样

死者胃、肠、血液中的提取样。于坩埚底部只能看到溶剂蒸发后留下的痕迹。进样前需加少许无水乙醚溶解。本文中分别称为胃样、肠样和血样。

5. 标样

于刻度试管中加入戊巴比妥钠2毫克和蒸馏水2毫升, 再加2滴浓盐酸摇匀, 放置5分钟使其充分转化成戊巴比妥酸, 并用1~2毫升无水乙醚提取。

1985年7月12日收

结 果 与 讨 论

胃样、肠样和血样的GC/MS测定结果如下:

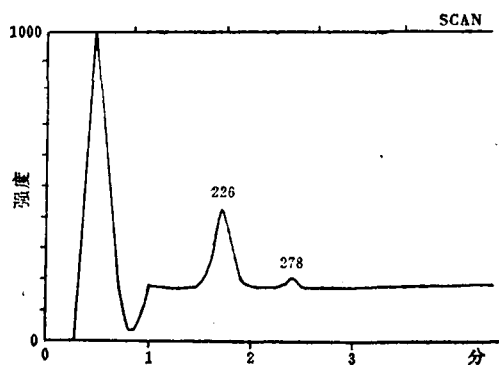


图 1 胃样RIC

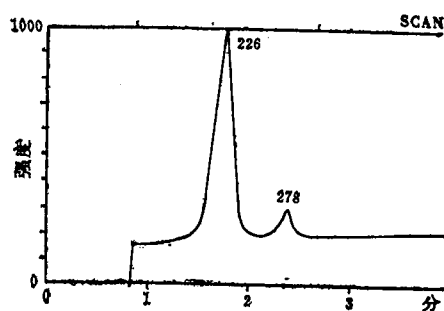


图 2 肠样RIC

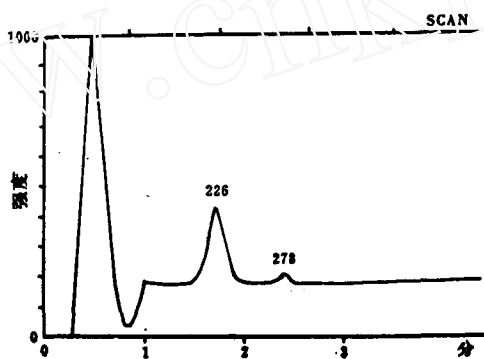


图 3 血样RIC

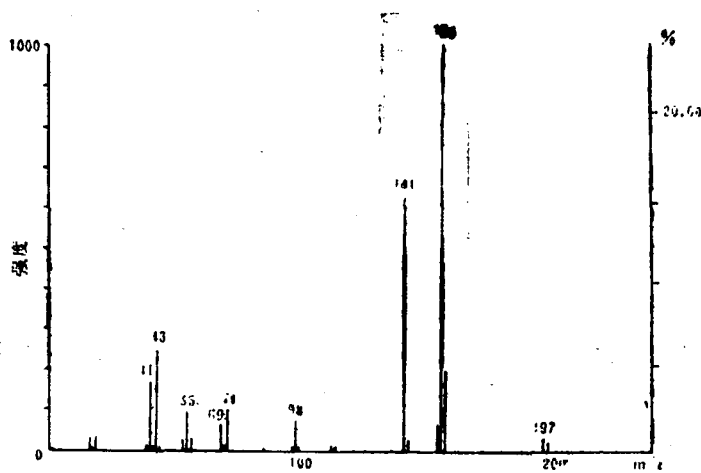


图 4 胃样EI图

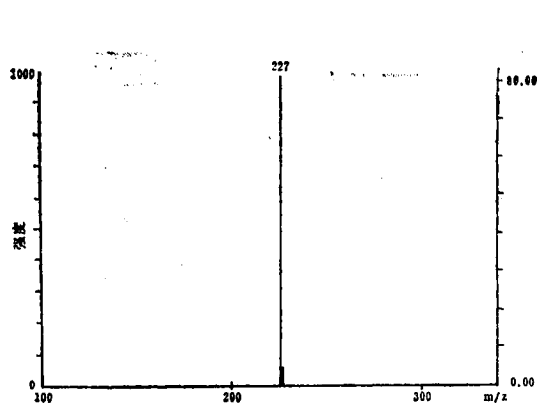


图5 胃样CI图

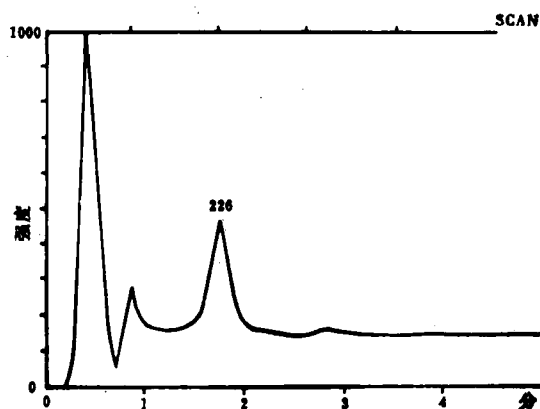


图6 标样RIC

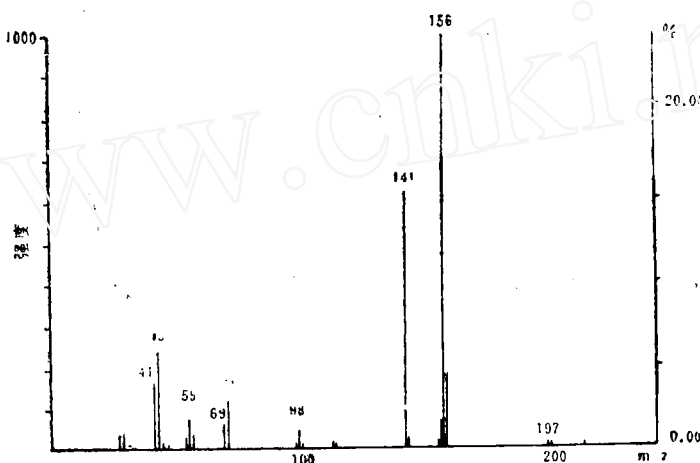
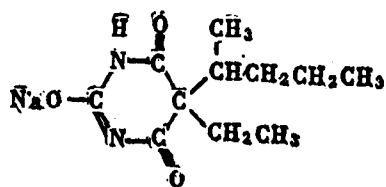


图7 标样EI图

从图1、2、3可以看出胃样、肠样和血样在同一保留时间(1'45'')都有一个峰。由图5知道该组分的分子量为226。该组分的EI图与标准谱图中5-乙基-5-(1-甲基丁基)巴比妥的EI图相一致。其保留时间和EI图又分别与标样的保留时间和EI图相一致。实验结果与中毒症状及解剖所见均相一致。经过综合分析未知毒物确定为戊巴比妥钠。

保留时间30''的峰为溶剂峰。2'25''的峰分子量为278是邻苯二甲酸二丁酯(其EI图与标准谱图一致)。

用GC/MS法分离鉴定的化合物必须是挥发性的。戊巴比妥钠不挥发但易溶于水,它的水溶液加酸酸化后游离析出戊巴比妥酸^[2]。它可以酮式或烯醇式存在,能用有机溶剂提取,能挥发。烯醇结构实际上是一种潜在的酸,第二位羟基上的氢很容易被金属离子取代而生成盐,口服戊巴比妥通常是钠盐形式^[3],即戊巴比妥钠,其结构式为



目前国外报道的除用气相色谱法测定巴比妥类药物外。还有用高效液相色谱法⁽⁴⁾及负离子质谱法⁽⁵⁾等, 这些技术是分析这类化合物可取的方法。

参 考 文 献

1. [美]W. H. 麦克法登著, 周自衡等译, 气相色谱-质谱联用技术在有机分析中的应用, 科学出版社, 1983, 361
2. 徐婉, 陈源世, 常见毒物的微量分析, 群众出版社, 1982, 2
3. 胡炳蔚, 刘明俊, 常见中毒的法医学鉴定, 人民卫生出版社, 1964, 42
4. Hulshoff, A., Roseboom, H. and Renema, J., J. Chromatogr., 186, 535(1979)
5. Whitehouse M. T. and Jones L. V., Biomed. Mass spectrom, 8, 265, 231 (1981)

Identification of Toxic Substance in Corporal Fluid with GC-MS

Yang Fengxian, Chen Yansheng & Chen Zhisheng

Received 12, July 1985

Abstract

The method of separation and identification of toxic substance (pentobarbital sodium) in sample of the dead corporal fluid is reported in this paper. Conditions for GC-MS and data used in MS is proposed. The structure of toxic substance is determined. The result has been verified with standard spectra.