

# 法医毒物 GC/MS 分析中数据处理与分析

李玉兰 何 毅 高利生  
(公安部第二研究所,北京 100038)

**〔摘要〕** 本文根据法医毒物分析特点,结合实验应用,介绍了 GC/MS 分析中应用和开发数据系统功能,对测试数据进行处理和分析的几种简要方法。不仅能从复杂样品分析中及时获取、存贮有用信息,而且结果精确,可靠。在法医鉴定中起了重要的保证作用。

**关键词:** 法医毒物 GC/MS 分析 数据处理与分析

## 引 言

近二十年来,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。可以说当今生物样品中的药物、毒物分析以及毒理学研究,大量工作均基于 GC/MS 分析。然而法医毒物分析是个难度大的综合性学科,不仅检测范围广,有时需同时检测不同类型的多种药物,而且浓度变化极大,加上不同药物药效差异,往往使检测浓度范围相差达千百倍。因此,对分析方法灵敏度要求也不尽相同。例如,苯二氮杂革类较之巴比妥类分析方法灵敏度要求要高得多。上述各种因素的影响及其交互影响,势必使毒物分析变得极为复杂,以致同一样品不同人检测,会得出不同结果,甚至出现漏检。各种药物、毒物的代谢更进一步增加了鉴定难度。法医毒物分析具有法律效力,其鉴定结果必须是准确无误。要做到这点,即使对于具有相当丰富专业知识和工作经验的毒物工作者,也不是一件容易的事。他们必须借助先进的分析技术及其配备的数据系统所具的潜在功能,对所测数据进行科学处理和分析,才能达到准确判断和区分的目的。另外,如何充分发挥数据系统的潜能,使之在一定硬件配置下,解决并完成法庭审定的各种难题和任务,甚至弥补硬件的某些不足,因而数据系统的改进、开发使其适应数据采集和处理的需要,也是一个不容忽视的重要问题。

本文对法医毒物分析中应用数据系统进行数据处理和分析作一些报道。

1992年9月18日收

• 第五届全国 F 四级质谱学术会议论文

## 数据系统特点与开发

1020B GC/MS 仪的数据系统是以 NOVA 4/C 计算机为核心,配有压缩的 INCOS 软件系统。其特点是功能强,不仅能对四极质谱进行实时控制,而且能够实时处理质谱数据,通过打印机画出数据表、谱图、棒图、曲线等多种质谱信息。而且具有“前台优先”的特点。系统配有定量软件,可对样品进行定量分析。该系统与 4500 系列 INCOS 系统软件有很强的通用性,而且较后者用手调时基或幅度的旋钮式操作的自动化程度更高,如电压设置功能开关的通断和仪器调整几乎全部以命令键形式进行操作。但该软件系统也存在一些不足,例如数据处理功能还可进一步提高。为此,我们通过与各用户的广泛合作与交流,引进了 4500 系列的“压缩文件程序、文本编辑程序、数据检索程序”与自己设计的“转换程序”配合使用,使数据系统实用性和灵活性的特点更加突出,解决了原数据系统不能解决的一些数据处理难题,收到良好效果。

## 结果和讨论

### 1. “数据采集”是 GC/MS 数据系统应用程序的核心

它与扫描程序结合使用,按设定工作参数,实时和有选择地采集设定质量范围内样品中各峰值参数,并以惊人速度产生大量数据。为了从这些庞大数据中取得有用信息,我们常用“CR”程序,对欲检毒物进行筛选。当送检目标不明确,检材经多种过程处理后,许多生物基质多被提取到有机相,形成数百个杂质峰,此时,用修改的“SR”程序,对 RIC 全谱进行监测,以筛选常毒,发现新的或可疑组分的有用信息,避免漏检,无疑是最好的手段。

在 GC/MS 分析中,取得数据多寡和优劣,很大程度取决于 GC 部分的操作情况。如图 1a、1b 均是由毒鼠强中毒致死的送检样品分析获得的二张质谱图。图 1(b)实际是十四烷基乙酸酯与毒鼠强的混合谱。笔者虽凭经验可作出正确区分和判断,但不能作为法庭审定的依据。为获得理想图谱,我们充分运用数据系统提供的“前台优先”功能,在数据采集时,随机输入修改量,变升温速率 20℃/分为 10℃/分,既很好地克服了十四烷基乙酸酯对毒鼠强的严重干扰,获得准确图谱(图 1a),又兼顾了其它各类型毒物的检验。同样,也可变一阶程序升温为多阶程序升温,和用修改柱温与各接口温度并巧妙配合,也是获取优质图谱,避免干扰和样品分解的重要措施。

### 2. 质谱数据处理和解释,最直接的方法是“库检索”

目前,各种类型的质谱计,都配有不同容量的数据库,基本解决了大量有机物的定性、定量和结构鉴定难题。但在某些场合,仍不能满足各用户的特殊需要。再有,科学技术的不断进步,每时都在大量地产生着各种新型化合物,存贮这些信息势在必行。如何在有限空间,最大限度存贮获取新的、有特色的信息,也是质谱工作者进行数据处理的重要内容。提高存贮利用率,几乎是各个用户努力追求的目标。为此,我们除采用边打印边处理,使打印缓冲区减至最少外,还应用由 4500 系列引进的“压缩文件”应用程序,对谱图再处理。图 2 即是采集的杀灭菊酯农药数据,经压缩后获得的图谱。由于扫描区间和质量范围由初始

设定的 0—1000 和 45—450A. M. U/秒, 分别改为 200—500 和 50—430A. M. U/秒, 又经曲线平滑, 扣除本底, 使压缩后文件占用的扇形区由初始的近千个减至 40 个, 达到有效地提高存贮利用率的目的。

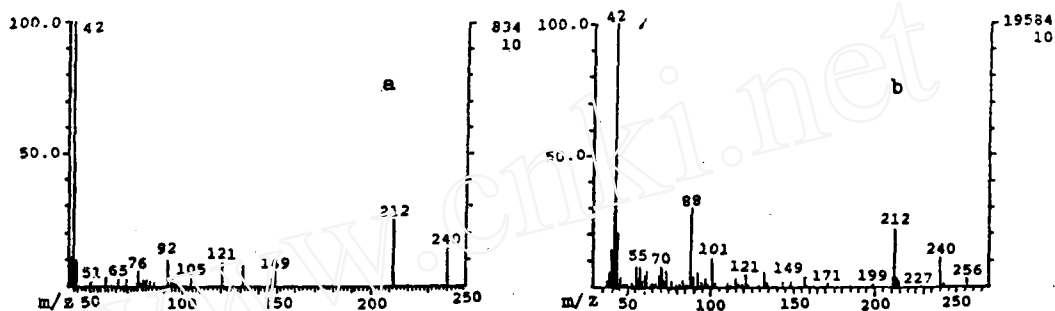


图1 毒鼠强及其与十四烷乙酸酯的质谱图

(a)毒鼠强 (b)毒鼠强与十四烷乙酸酯混合谱

Fig. 1 Mass Spectrum of Tetramide (a) and Its Mixture Spectrum with  $C_{14}H_{27}COOC_2H_5$  (b)

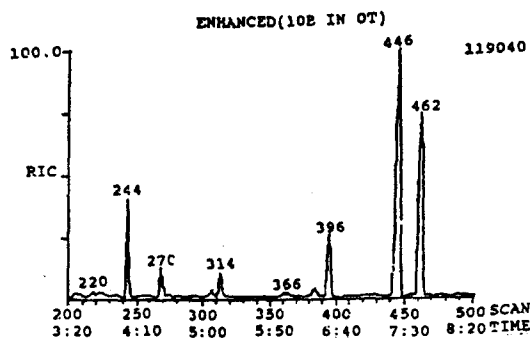


图2 杀灭菊酯的压缩 RIC 谱

Fig. 2 Enhance RIC of Fenvalerate

### 3. 提高数据处理精度, 对质谱分析是至关重要的问题

尤其法医毒物分析, 来样复杂, 检测范围广, 而且含量甚微, 加上生物基质和柱流失等多种因素造成“强大”本底, 甚至把有用信号“淹没”。此时, 虽用“CR”程序可获得一些有用信息, 但很难得到满意的图谱。为获得准确图谱, 对数据进行多次采样累加平均是行之有效的方法, 图 3 即是用该法处理后获得的溴氧菊酯谱。该谱经由累加平均, 起始阶梯计算, 曲线平滑和扣除本底, 使随机噪声减至最小。因此, 数据清晰、准确, 具有法庭证据功效。

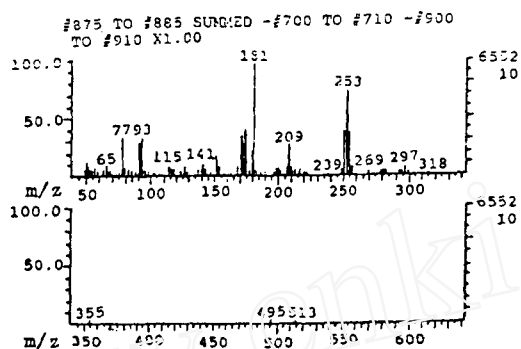


图 3 从血中检出溴氰菊酯的质谱图

Fig.3 Mass Spectrum of Deltamethrin from Blood

#### 4. GC/MS 分析是毒物分析的重要手段

分子离子峰是确定物质结构的重要信息。但有的药物在电子轰击下，没有或仅有很弱的分子离子峰。例如，巴比妥、异戊巴比妥的 EI 谱，其基峰和主要碎片峰几乎完全相同，难以区分。用 CI 源分析，可达到鉴别二者的目的。但硬件转换毕竟比键盘操作要复杂得多。应用引进的 4500 系列“检索”软件将它们局部放大，也可收到同功效果。如图 4 即是经局部放大的巴比妥、异戊巴比妥的 EI 谱，可明显看出 M-1 峰 183 和 225，对区分二者进一步起到了佐证作用。

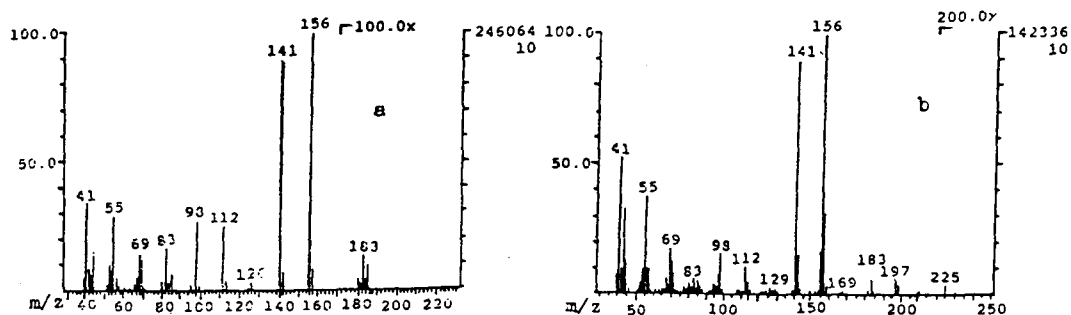


图 4 局部放大的巴比妥与异戊巴比妥的质谱图

(a)巴比妥 (b)异戊巴比妥

Fig.4 Partiel Multiplying Spectrum of Barbitital (a) and Amobarbital (b)

#### 5. 在进行上述工作中，引进的“文本编辑”程序发挥了重要作用

它不仅为充分发挥仪器效能，灵活应用原有软件系统提供了条件，而且为丰富和充实原有数据系统功能起了关键作用。因限于篇幅，不再举例。

## 参 考 文 献

- 1 Finnigan MAT GC/MS System Operators Manual. 1981
- 2 Finnigan Incos MSDS Manual. 1981,1-3

## Data processing and Analysing in the GC/MS Analysis of Forensic Drugs

Li Yulan, He Yi, Gao Lisheng

(Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, PRC)

Received 1992 09 18

### Abstract

In this paper, based on characteristic of analytical toxicology and its application, the method was described for the data processing and analysing by using and developing data system. It has been used successfully in the analysis of forensic drugs.

**Keywords:** forensic drugs, GC/MS, analysis, data processing and analysing