

傅里叶变换红外光谱和气相色谱-质谱法快速检测鼠药

蔡锡兰^{1,2} 吴国萍² 张大明¹ 鞠焜先^{*1}

¹(南京大学化学系,分析科学研究所,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

²(江苏警官学院技术系,南京 210012)

摘要 用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 差谱技术和气相色谱-质谱 (GC/MS) 全扫描法及特征离子监测技术,建立了毒鼠强和氟乙酰胺的标准质谱图库。利用有机溶剂直接萃取与 FT-IR 和 GC/MS 的结合,建立了混合组分原形物中毒鼠强和氟乙酰胺的快速检测方法。对 7 份实际样品的鉴定获得满意的结果。建立的方法为侦破案件提供了快速、灵敏、准确、有效的分析手段。

关键词 傅里叶变换红外光谱,气相色谱/质谱联用,毒鼠强,氟乙酰胺

1 引言

毒鼠强 (tetramint, TEM) 的化学名称为四甲基二砷四胺 ($C_4H_8N_4O_4S_2$), 其毒性约为 KCN 的 100 倍。氟乙酰胺 (fluoroacetamide), 又名敌蚜胺。毒鼠强和氟乙酰胺都具有严重的二次中毒作用^[1,2], 由于它们的生产成本低, 不法商贩为牟取暴利已使该药泛滥于社会的每个角落, 造成严重危害, 已成为近年来社会关注的热点问题。对毒鼠强和氟乙酰胺进行同时鉴定具有重要意义。有关氟乙酰胺的同类鼠药氟乙酸钠的 GLC^[3]、GC^[4]、GC/FPD^[5]、GC/NPD^[6] 和 CGC/MS^[7] 测定已有不少报道, 对氟乙酰胺的测定也可用 GC/FID 方法进行^[8]。但由于方法的特异性和灵敏度限制, 它们对于含量极低和基质干扰大的毒物样品的定性鉴定颇为困难, 往往需要较多的萃取步骤^[7]。本文采用有机溶剂直接萃取, 用 FT-IR^[9] 和 GC/MS^[10] 法建立了毒鼠强、氟乙酰胺及其两种鼠药的混合物的分析方法。该法可靠实用、简单快速, 因而是鼠药及其混合组分原形物鉴定的较为理想的分析方法。利用所建质谱图库和几例中毒案件的分析, 为侦破案件提供了可靠的线索, 效果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

560 型 FT-IR 仪 (美国 Nicolet 公司), 样品和背景扫描 32, 分辨率 4 cm^{-1} , 光阑孔径 100, 动镜速度 0.6329 cm/s ; DTGS KBr 检测器。Autosystem XL/Turbo 气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS, 美国 Perkin-Elmer 公司)。色谱柱采用 $30\text{ m} \times 320\text{ }\mu\text{m}$ (id) PE-5 毛细管柱, 载气 He, 分流比 150:1, 进样口温度 $290\text{ }^\circ\text{C}$, 柱温 $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min), $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min), $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。传输线温度 $290\text{ }^\circ\text{C}$, 流量 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。MS 电离源为 EI, 电离能量 70 eV , 离子源温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 全扫描范围 $20 \sim 280\text{ amu}$, 溶剂延时 2.5 min 。丙酮 (优级纯), KBr (光谱纯), 案例样品、毒鼠强和氟乙酰胺分别由江苏省和河北省公安厅提供。

2.2 实验方法

分别取氟乙酰胺、毒鼠强及其 1:1 混合物配制 1.0 g/L 丙酮溶液, 用 KBr 片进行 IR 实验。上述溶液用丙酮稀释至 0.010 g/L 后, 取 $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 进行 GC/MS 测定。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

毒鼠强和氟乙酰胺的 FT-IR 在 $3300 \sim 2800$ 、 $1800 \sim 1600$ 、 $1500 \sim 1100$ 、 $1000 \sim 650$ 和 $600 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 5 个区域的红外吸收各不相同, 特征吸收如表 1 所示。两者在不同区域均具有不同的吸收峰, 这些不同

2002-08-09 收稿; 2003-01-23 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 29975013)、江苏省社会发展基金 (No. BS2001063) 资助项目

来源于它们不同的官能团和结构,因而可对两种混合鼠药进行检验鉴定。

表 1 毒鼠强与氟乙酰胺药物的红外特征吸收

Table 1 Infrared (IR) absorption of tetramint and fluoroacetamide

鼠药 Raticides	各区域红外吸收 IR absorption in different ranges(cm^{-1})				
	3300 ~ 2800	1800 ~ 1600	1500 ~ 1100	1000 ~ 650	600 ~ 400
毒鼠强 Tetramint	3038	1719	1460	996	592
	2926	1653	1394 强(strong)	937 强(strong)	506
			1361	844	435 弱(weak)
			1195	718	
氟乙酰胺 Fluoroacetamide			1149 强(strong)	671	
	3386 强(strong)	1679	1427	890 弱(weak)	598
	3191	1631 强(strong)	1361	797	539 弱(weak)
	2959		1241	678	499 强(strong)
			1116	750	
		1029 强(strong)	678		

图 1 为毒鼠强和氟乙酰胺的混合鼠药与毒鼠强的红外光谱图。大部分吸收峰可与混合物的吸收峰相对应。混合鼠药光谱图差减毒鼠强光谱图后选择差谱区域 $1700 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 及差减因子 0.897 进行差谱,基本上消除了参比谱图的特征,结果如图 2 所示。差谱保留了单一组分谱图的特征,经检索与谱库中氟乙酰胺的匹配率达 92%。采用差谱软件进行混合物的定性分析,可免去烦琐的分离步骤,得到满意的单组分的红外光谱图。

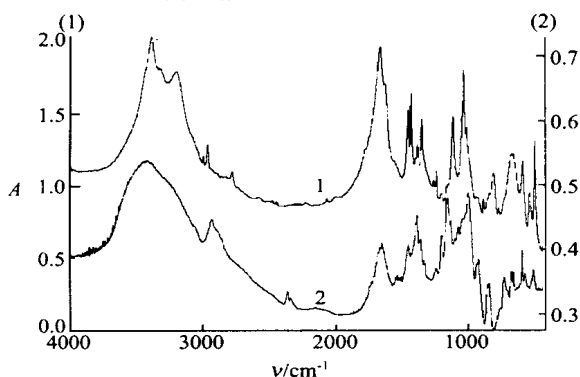


图 1 毒鼠强和氟乙酰胺混合鼠药 (1) 与毒鼠强 (2) 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of tetramint and fluoroacetamide mixture drug (1) and tetramint (2)

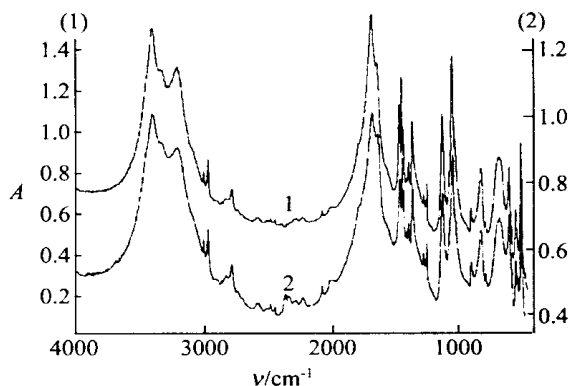


图 2 毒鼠强和氟乙酰胺混合鼠药与毒鼠强的红外差谱 (1) 和氟乙酰胺 (2) 的红外光谱图比较

Fig. 2 Comparison of IR subtract of the mixture drug by tetramint (1) and fluoroacetamide (2)

用此法对一起投毒杀猪案件提取到的数份检材进行了鉴定,效果满意。检测的关键包括样品处理和差减谱图。样品处理时要控制溶剂挥发的适宜温度为 $80 \sim 90$ 。差减谱图所用样品含量最好相近,并选择合适的差减因子。

3.2 总离子流图与质谱

分别取 $1.0 \mu\text{L}$ 0.010 g/L 氟乙酰胺、毒鼠强及其 1:1 混合物进行 GC/MS 测定。混合物溶液的总离子流图 (TIC 图) 如图 3 所示。TIC 图的色谱峰给出氟乙酰胺和毒鼠强的保留时间分别为 2.99 和 12.39 min,与氟乙酰胺和毒鼠强单独存在时的结果一致。6 次测试毒鼠强与氟乙酰胺 (混合标准样品) 的总离子流图显示出很好的重现性。保留时间 2.99 min 所对应的 MS 谱给出的 m/z 分别为 77、58、49、44 和 33; 而保留时间 12.39 min 所对应的 MS 谱给出的 m/z 分别为 240、212、132、121 和 92,如图 4 所示。氟乙酰胺的特征峰分别为分子离子峰 (77), $[\text{—CH}_2\text{—CO—NH}_2]^+$ (58), $[\text{F—CH}_2\text{—NH}_2]$ (49), $[\text{O=C—NH}_2]$ (44) 和 $[\text{F—CH}_2\text{—}]$ (33)。毒鼠强的特征峰分别为分子离子峰 (240, 用 M^+ 表示), $[\text{M—N—CH}_2]^+$ (212), $[\text{M—SO}_3\text{—N—CH}_2]^+$ (132) 和 $[\text{SO}_2\text{—N—CH}_2]^+$ (92)。

3.3 提取溶剂的选择

固体或类固态的干燥样品直接用丙酮浸泡提取效果最好;对于含有水分的样品,用无水硫酸钠研磨

脱水后再用苯浸泡提取;氟乙酰胺易溶于水、丙酮及乙醇,对于低含量的样品最好选用水、丙酮及乙醇为提取溶剂。在同一提取行为和测试条件下,0.001 g/L 毒鼠强溶液供 GC/MS 测定得到很好的响应,检测灵敏度高于氟乙酰胺。

对于含量低的样品提取后可免去浓缩,直接大体积进样进行 GC/MS 测定。如含量低且有杂质干扰不出 TIC 图时,选择特征离子峰为监测窗口(目标化合物)进行分析,不仅可消除杂质、噪音的干扰,而且灵敏度提高数十倍。

3.4 案例分析

一起投毒案件造成 7 人不同程度的中毒。送检样品为食盐、食糖、吃剩米饭、食菜数份,取各检材

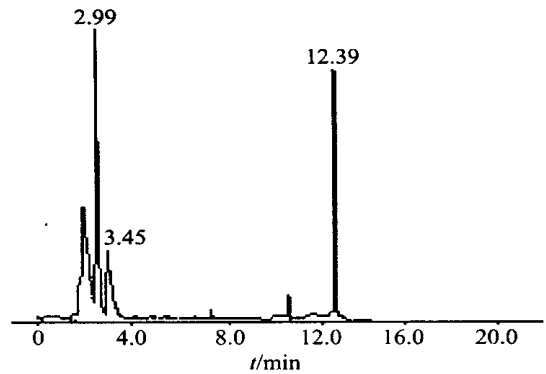


图3 毒鼠强与氟乙酰胺混合标准品的总离子流图

Fig 3 Total ion current scan of the standard mixture of tetramin and fluoracetamide

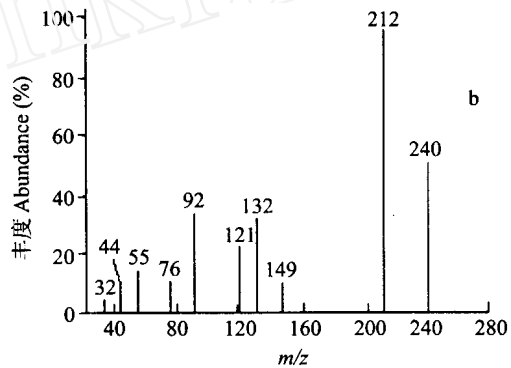
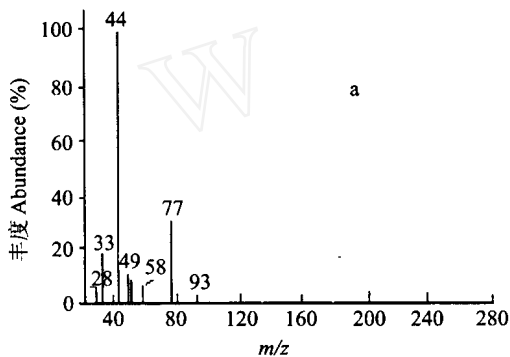


图4 氟乙酰胺(a)和毒鼠强(b)的质谱图

Fig.4 Mass spectra of (a) fluoracetamide and (b) tetramin

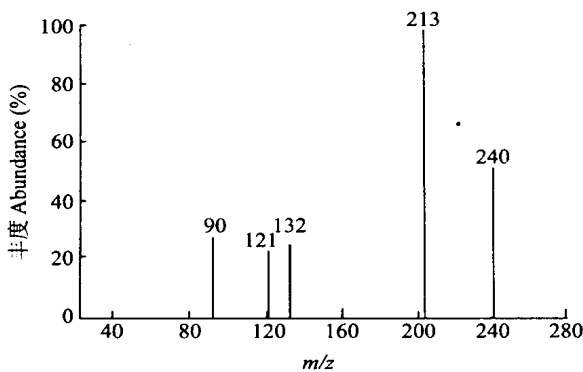


图5 检测样品中毒鼠强的质谱图

Fig.5 Mass spectra of tetramin sample

10 g 分别用 20 mL 丙酮浸泡 20 min,超声波振荡 10 min,过滤,滤液经无水硫酸钠脱水后高速离心,水浴上浓缩至约 0.5 mL 进行 FT-IR 和 GC/MS 法快速分析。样品的 IR 谱图均出现毒鼠强的特征吸收峰。选择毒鼠强 m/z 为 92、121、132、212 和 240 的 5 个特征离子碎片峰对该低含量样品进行选择离子(SIM)监测,在 12.39 min 处显示出所选择的 5 个特征离子碎片峰,如图 5 所示。丰度比与毒鼠强标样的全扫描图一致,证明了毒鼠强的存在,结果有较高的可信度,为侦破案件提供了可靠的线索。提取液置 0 左右存放两周,前后多次测试的结果一致,显示了较好的重现性。

References

- 1 Feng Shizhen(封世珍). *National Symposium of Determination Method for Raticides* (全国鼠药检验技术研讨会论文集). 1999: 7~8
- 2 Liu Jiuhua(刘久华). *Criminal Technology* (刑事技术), 1987, (5): 1~8
- 3 Okumo I, Meeker DL, Felton R. *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 1982, 65: 1102~1105
- 4 Okumo I, Connolly GE, Savarie PJ. *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 1984, 67: 549~553
- 5 Allender J W. *J. Anal. Toxic.*, 1990, 14: 45~49

- 6 Guang Fuyu(关福玉). *Environmental Chemistry*(环境化学), 1995, 14:196~199
- 7 Casper H H, McMahon TL, Paulson GD. *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, 1985, 68: 722~725
- 8 Zhang Chengfu(张成福). *Criminal Technology*(刑事技术), 1994, (3): 4~5
- 9 Wu Jinguang(吴谨光). *Contemporary Technology and Application of Fourier Transfer Infrared Reflectance Spectroscopy*(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing(北京): Science and Technology Press(科技出版社), 1994:122~126
- 10 Hu Naizhao(胡乃钊). *New Drug Analytical Chemistry*(新编毒物分析化学). Shenyang(沈阳): Medicine Drug Association of Liaoning Province(辽宁省药学会), 1983:451~456

Fast Detection of Raticides by Fourier Transform Infrared Spectrometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Cai Xilan^{1,2}, Wu Guoping², Zhang Damin¹, Ju Huangxian^{*1}

¹(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Institute of Analytical Science, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

²(Department of Technology, Jiangsu Public Security College, Nanjing 210012)

Abstract This paper presented the standard mass spectra of tetramint (TEM) and fluoroacetamide by subtractive spectroscopic technique of Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and specific ion monitoring technique of gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). A novel method for the fast detection of raticides was established by combining the extraction by organic solvent with FTIR and GC/MS techniques. The identification of 7 samples showed a satisfactory result. This work provided a quick, simple and effective method for cracking the criminal cases related to TEM, fluoroacetamide as well as their mixture.

Key words Fourier transform infrared spectroscopy, gas chromatography/mass spectrometry, tetramint, fluoroacetamide

(Received 9 August 2002; accepted 23 January 2003)

《中国无机分析化学文摘》

2003 年征订启事

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准,1984年创刊,公开发行(刊号 ISSN1003-5249/CN11-1835/O6)。本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等,年收录文献 3000 篇左右。栏目分为:一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等十二大类。为便于读者检索,每期附有按被测元素及阴离子编排的索引。读者对象:冶金、有色金属、地质、机械、半导体材料、宇航、核技术、化工、建材、环保、食品工业、药物、医学、商品检验等部门分析工作者及有关院校师生。

在每次全国科技文献检索期刊评比中本刊均获奖。本刊是了解国内无机分析动态的窗口;是检索国内文献的理想工具;是普及推广新技术的阵地;是分析工作者的得力助手。

本刊 2003 年出版 4 期(季刊)及 2003 年年度主题与作者索引一本,激光照排,胶版印刷,大 16 开,定价 12.00 元,全年订费为 60.00 元(包括邮费在内)。2003 年仍由编辑部发行。欲订者请向编辑部索取订单并汇款至:北京西直门外文兴街 1 号,北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部。邮政编码:100044;电话:(010)68333366-3415。