



质谱新技术在物证分析中的应用

王海东^①, 赵会安^②, 屈颖^①, 张兴磊^①, 陈焕文^{①*}

① 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013

② 江西省公安厅刑事科学技术研究所, 南昌 330006

*通讯作者, E-mail: chw8868@gmail.com

收稿日期: 2014-01-14; 接受日期: 2014-02-17; 网络版发表日期: 2014-03-31

doi: 10.1360/N032014-00024

摘要 物证分析对于案件侦破及法庭诉讼均具有重要作用. 新兴质谱技术因其直接、快速、灵敏和无损等特点在物证分析中得到广泛应用. 本文综述了国内外几种新兴质谱技术在检测爆炸物、违禁药物、潜指纹及真伪文件笔迹等物证中的应用研究实例, 并展望了质谱新技术在物证分析方面的发展前景.

关键词

质谱
直接离子化技术
物证分析

1 引言

犯罪活动是一种物质活动, 任何犯罪现场都会不可避免地发生物质的相互转移, 即只要犯罪活动发生, 实施犯罪者必然会从现场带走或遗留某种物质, 这种物质即为物证^[1]. 刑侦物证是判断事件性质的重要根据, 通过物证可以确定事件是否为犯罪事件, 同时, 物证可以为侦查提供方向和线索, 是查明案件事实的重要依据. 物证分析是法庭科学中的一门重要学科, 世界上许多国家尤其是西方发达国家, 对物证分析的重视程度不断提高, 在仪器设备和基础研究等方面的投入不断加大^[2]. 物证分析在我国则起步于 20 世纪 70 年代, 初期仅开展油类、射击残留物和爆炸残留物的检验, 到 20 世纪 80 年代初期才大范围真正展开. 30 多年来, 我国的物证分析工作从无到有、从小到大, 逐步建立了一套具有自身特点的检验理论、检验技术和检验方法^[3]. 目前, 物证分析在侦查破案和法庭诉讼活动中发挥着越来越重要的作用.

随着科学技术的飞速发展, 许多分析检测技术日益成熟并被法庭接受, 包括利用红外光谱(IR)检测驾驶员的呼吸气从而评估其血液中的酒精含量; 利

用高效毛细管电泳(HPCE)可对血、尿等生物检材中的冰毒、吗啡、可待因和海洛因等进行测定, 为法医定案、吸毒者认定以及戒毒效果的判断提供依据和参数; 利用液相色谱质谱联用(LC-MS)和气相色谱质谱联用(GC-MS)仪器对人体体液中违禁药物及其代谢产物进行定性定量分析等. 质谱分析技术由于具有灵敏度高、分析速度快、所需样品量少、能够获得待测样品的结构信息和分子质量等特点而在食品安全、药物分析和物证分析等领域得到广泛应用. 然而, 传统的质谱分析技术仍存在基体耐受性差, 需进行复杂耗时的预处理过程等不足, 使其难以满足物证实时在线分析和现场高通量检测的要求. 2004 年, Cooks 课题组^[4]提出了在无需样品预处理情况下直接对表面复杂基体样品进行质谱分析的电喷雾解吸电离质谱(DESI-MS)技术, 掀起了基于直接离子化技术的快速质谱分析研究热潮^[5]. 直接离子化技术是指可以在常压下对未经预处理的复杂基体样品进行快速质谱分析的新兴离子化技术^[6]. 常见的直接离子化技术主要包括: 电喷雾解吸电离(DESI)^[4]、低温等离子体(LTP)探针^[7]、电喷雾辅助激光解吸电离(ELDI)^[8]、实时在线分析(DART)^[9]、表面解吸常压化学电离(DAPCI)^[10]和电喷雾萃取电离(EESI)^[5, 11]等. 本文介

绍了几种直接离子化技术在爆炸物检测、违禁药物检测、笔迹分析及潜指纹分析等方面的重要应用,并展望了质谱新技术在物证分析方面的发展前景。

2 爆炸物检测

由于世界范围内的爆炸物犯罪问题对人类社会造成严重的威胁,爆炸物的检测是人们持续关注的话题。在实际案件中,爆炸物都是痕量的,并且和其他一些复杂成分共同存在于复杂基体中,这对于爆炸物的快速检测是一个挑战。因此,发展高灵敏度、高通量和高特异性的爆炸物检测方法受到国内外研究者越来越多的关注。

Chen 等^[12]利用密闭中性解吸电喷雾萃取电离质谱(ND-EESI-MS)在未经任何预处理的条件下直接检测皮肤上的三硝基甲苯(TNT)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、三过氧化三丙酮(TATP)和硝化甘油(NG) 5种爆炸物,通过多级质谱对其进行快速、准确的定性定量分析。由于封闭式的中性解吸装置减少了物质损失以及电喷雾萃取电离的高离子化效率,因此,该5种爆炸物的检出限低至 0.5~10 pg ($S/N = 3$)。实验结果表明,中性解吸装置结合 EESI-MSⁿ 易于实现复杂基体中痕量爆炸物的高灵敏度、高特异性分析。

物证检测过程中,常需要检测织物上残留的痕量爆炸物。Chen 等^[10]采用表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS)技术直接对衣物上喷涂的 TNT 和 RDX 进行分析,在负离子检测模式下,RDX 和 TNT 通过二级质谱图得以确认。实验结果表明,使用 DAPCI-MS 对复杂基质样品表面爆炸物的检测,不仅可以实现样品无损化,更可以实现高效快速的现场监测。该方法具有高灵敏度、操作简便、快速、无需样品预处理及对样品无污染等特点,对爆炸物检测的检出限低至 pg 量级。

3 违禁药物检测

违禁药物包括毒品和兴奋剂等,服用违禁药物不但损害人们的身体健康,还会诱发一系列社会犯罪。违禁药物滥用已经成为当今日益严峻的全球问题,它给人们和社会带来了各种各样的严重危害。违禁药物检测是揭露和证实贩毒等违禁药物犯罪的重要手段,对打击违禁药物犯罪、开展刑事侦查工

作具有重要意义。因此,建立快速、简单、方便、有效的检测手段是控制违禁药物非法贩卖和使用的迫切任务。

李建强等^[13]采用 DAPCI-MS 技术通过检测冰毒中的甲基苯丙胺和咖啡因,从而对冰毒进行快速测定。此方法不需要将样品进行分离、富集等预处理过程,直接进行 DAPCI-MS 分析,在小于 1 s 时间内获得了样品的一级质谱图,进一步通过二级谱图确认了甲基苯丙胺和咖啡因的结构。实验表明,该方法具有较高的灵敏度,对甲基苯丙胺和咖啡因的检测限低于 1 pg ($S/N > 5$),单个样品中的多组分可被同时测定,而且对样品及其载体(皮肤、衣服等)无污染、无损伤,特别适合大量毒品样品的快速排查。

Leuthold 等^[14]应用 DESI-MS 在样品未经预处理的情况下直接对药物进行简单、快速的分析。实验过程中检测了 21 种正常商品药物以及摇头丸,通过一级质谱图及二级质谱图数据进行定性分析,平均每片药物的分析速度小于 10 s,且分析结果与以往 LC-MS 及 GC-MS 所得数据类似。结果说明,DESI-MS 技术结合 MS/MS 谱库及标准物质精确分子质量可以成为未知药物快速分析、筛选的强大工具。由此可见,解吸技术在直接快速的质谱分析方向有着巨大的发展潜力。

4 笔迹分析

文件真伪鉴定一直是文件检验的热点研究内容之一,笔迹分析则是文件真伪辨别的重要步骤。以前,字符形状和写作风格是用于笔迹分析的重要信息,而随着质谱仪器发展起来的质谱成像技术在无损文件的情况下从文件表面取样,直接获取文件所用油墨样品的分子信息和分布情况,从分子水平解析笔迹的真伪。

Ifa 等^[15]将电喷雾解吸离子源(DESI)耦合到一个可移动平台上,在常压下直接对普通纸张中的蓝色圆珠笔油墨进行解吸,通过质谱数据及软件处理形成二维分子影像,从而对真实文件及伪造文件进行区分。实验中利用 DESI 质谱成像技术对同一字迹进行多次扫描,所得结果基本没有差异,说明 DESI 质谱成像技术对物证文件的分析真正达到了稳定、无损的要求。通过分析制作油墨中特定分子的二维影像,可以分辨相同笔迹中的不同油墨成分,从而达到鉴

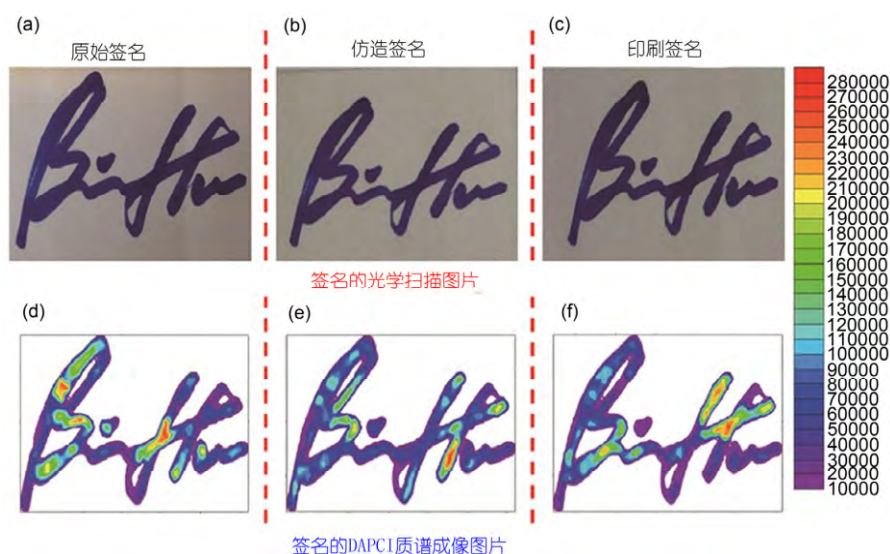


图1 利用 DAPCI 质谱成像技术检验签名的真伪^[16]. (a, d) 原始签名; (b, e) 伪造的签名; (c, f) 打印出原始签名后在打印纸上用相同的笔描绘出的签名

别文件中笔迹真伪的目的.

Li 等^[16]应用质谱成像技术对可疑文件签名的真伪进行辨别. 实验将 DAPCI-MS 得到的油墨中不同物质的质荷比制作成签名所用油墨的分子轮廓图, 根据轮廓图中不同物质的分子信息可以辨别出签名所用不同油墨之间的差异. 而在使用相同油墨临摹的情况下, 虽然从外观轮廓上看十分相似, 但由于个人书写习惯不同, 临摹时笔压轻重差异导致油墨分布多少位置不同, 这些依然可以从其分子轮廓图上的分布情况得以辨别(图 1). 实验结果表明, DAPCI-MS 成像技术在分子水平上提供了丰富的信息, 因此可以广泛应用于文件检验中的可疑文件分析.

5 潜指纹分析

指纹是人体的重要特征之一, 每个人的指纹均不相同, 且指纹在人的生长过程中不会发生变化. 潜指纹分析包括显现和检测两部分, 潜指纹的显现方法已十分成熟, 但检测潜指纹中所含的物质会比简单的身份识别得到更多有价值的刑侦信息, 因为潜指纹中可能会包含有嫌疑人犯罪前的活动信息.

Ifa 等^[17]提出, 将 DESI 质谱成像技术应用到潜指纹分析中. 实验过程中志愿者将手指浸入含有微克级可卡因的溶液后在普通物品(玻璃、纸张、塑料制品等)上留下指纹, 实验人员利用质谱成像技术在没

有经过预处理的情况下对普通材料上肉眼难以分辨的潜指纹进行扫描, 通过可卡因的质谱数据建立其分布图从而形成指纹图, 其对照组为同一志愿者将手指浸入墨水后在普通材料上留下的可见指纹图, 将两种指纹图谱输入目前常用的指纹识别软件, 所得结果相同(图 2). 质谱成像技术还可以根据不同个体所产生的潜指纹中所含物质的差异来对两个重叠在一起的潜指纹进行很好的区分, 这在传统的化学方法和光学方法中很难做到.

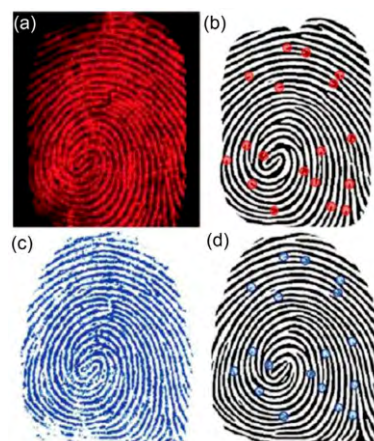


图2 (a) 利用 DESI 质谱成像技术获得的手指留在玻璃上的可卡因分布图; (b) 根据质谱成像图由电脑生成的潜指纹图; (c) 蘸墨汁后手指在纸张上留下的潜指纹的光学扫描图; (d) 根据光学扫描图由计算机生成的潜指纹图^[17]

6 结论及展望

新兴质谱技术包括 DESI-MS、EESI-MS 和 DAPCI-MS 等, 其直接、快速、灵敏、无损等优点真正达到了物证分析中案件时效性及物证完整性的要求, 在物证分析中表现出巨大的发展潜力, 为案件侦破指明可靠的方向, 也为法庭科学提供了强有力的证据. 虽然目前这些新兴质谱技术仍处于理论证明及实验室研究阶段, 大多物证分析属于利用标准物质(爆炸物、违禁药品等)模拟, 但是随着质谱仪器的小型化、普适化发展, 有望将质谱新技术应用于实际的案件现场, 为案件的快速侦破提供可信的证据. 由

此可见, 发展集成化、小型化的直接、快速质谱仪器, 并将这些仪器用于复杂的犯罪现场调查, 是未来质谱新技术应用于法庭科学中的重要方向.

随着科技的进步及经济的发展, 罪犯所采用的犯罪手段逐渐趋于专业化、诡秘化, 导致案件侦破人员在案发现场所能发现和提取的物证趋于复杂化、痕量化. 所以, 采用传统的检测方法很难达到快速、准确分析的目的. 面对目前物证分析对现代科学技术提出的挑战, 要求科研工作者顺应物证分析的发展要求, 将最新的理论研究成果运用到实际案件侦破及法庭诉讼中, 为打击犯罪、维护社会安定发挥重要作用.

致谢 本工作得到国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ140150)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0999)和江西省科技计划人才项目(2010DD01300)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 金留钦. 现场微量物证的利用. 吉林公安高等专科学校学报, 2009, 6: 128-128
- 2 郝红霞, 连园园, 刘晓培, 周红, 常林. 国外微量物证检验研究进展. 证据科学, 2011, 19: 505-512
- 3 李先强, 李娟, 汤浩, 金长峰. 微量物证技术的发展与对策. 刑事技术, 2003, 1: 86-87
- 4 Takáts Z, Wiseman JM, Gologan B, Cooks RG. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science*, 2004, 306: 471-473
- 5 陈焕文, 胡斌, 张燮. 复杂样品质谱分析技术的原理与应用. 分析化学, 2010, 38: 1069-1088
- 6 贾滨, 张兴磊, 丁健桦, 杨水平, 陈焕文. 电喷雾萃取电离质谱技术及其应用进展. 科学通报, 2012, 57: 1918-1927
- 7 Harper JD, Charipar NA, Mulligan CC, Zhang XR, Cooks RG, Ouyang Z. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization. *Anal Chem*, 2008, 80: 9097-9104
- 8 Shiea J, Huang MZ, Hsu HJ, Lee CY, Yuan CH, Beech I, Sunner J. Electrospray-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for direct ambient analysis of solids. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19: 3701-3704
- 9 Cody RB, Laramée JA, Durst HD. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Anal Chem*, 2005, 77: 2297-2302
- 10 Chen HW, Zheng J, Zhang X, Luo MB, Wang ZC, Qiao XL. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct ambient sample analysis without toxic chemical contamination. *J Mass Spectrom*, 2007, 42: 1045-1056
- 11 Chen HW, Venter A, Cooks RG. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation. *Chem Commun*, 2006, 42: 2042-2044
- 12 Chen HW, Hu B, Hu Y, Huan YF, Zhou ZQ, Qiao XL. Neutral desorption using a sealed enclosure to sample explosives on human skin for rapid detection by EESI-MS. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2009, 20: 719-722
- 13 李建强, 吴转璋, 胡燕, 张燮, 陈焕文. 表面解吸常压化学电离质谱法快速测定冰毒. 质谱学报, 2008, 29: 127-128
- 14 Leuthold LA, Mandscheff JF, Fathi M, Giroud G, Augsburg M, Varesio E, Hopfgartner G. Desorption electrospray ionization mass spectrometry: direct toxicological screening and analysis of illicit Ecstasy tablets. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2006, 20: 103-110
- 15 Ifa DR, Gumaelius LM, Eberlin LS, Manicke NE, Cooks RG. Forensic analysis of inks by imaging desorption electrospray ionization (DESI) mass spectrometry. *Analyst*, 2007, 132: 461-467
- 16 Li M, Jia B, Ding LY, Hong F, Ouyang YZ, Chen R, Zhou SM, Chen HW, Fang X. Document authentication at molecular levels using desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry imaging. *J Mass Spectrom*, 2013, 48: 1042-1049
- 17 Ifa DR, Manicke NE, Dill AL, Cooks RG. Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry. *Science*, 2008, 321: 805-805

Applications of new mass spectrometry techniques in analyzing forensic evidence

WANG HaiDong¹, ZHAO HuiAn², QU Ying¹, ZHANG XingLei¹, CHEN HuanWen^{1*}

1 Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation; East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China

2 Jiangxi Forensic Scienc Institute, Nanchang 330006, China

*Corresponding author (email: chw8868@gmail.com)

Abstract: Analysis of forensic evidence is very important for detecting and court proceedings. Emerging mass spectrometry techniques are widely used in analysis of forensic evidence, because of the direct, rapid, sensitive and non-consumed detection of the new MS method. This review highlights some forensic applications of new MS method in detecting explosives, illicit drugs, latent fingerprint and forged documents. What's more, the prospects and development of new mass spectrometry techniques in forensic applications are also discussed.

Keywords: mass spectrometry, ambient ionization for direct analysis, analysis of forensic evidence