



中华人民共和国国家标准

GB/T 19267.7—2008
代替 GB/T 19267.7—2003

刑事技术微量物证的理化检验 第7部分：气相色谱-质谱法

Physical and chemical examination of trace evidence in forensic sciences—
Part 7: Gas chromatography/mass spectrometry

2008-08-14 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：红外吸收光谱法；
- 第 2 部分：紫外-可见吸收光谱法；
- 第 3 部分：分子荧光光谱法；
- 第 4 部分：原子发射光谱法；
- 第 5 部分：原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：扫描电子显微镜/X 射线能谱法；
- 第 7 部分：气相色谱-质谱法；
- 第 8 部分：显微分光光度法；
- 第 9 部分：薄层色谱法；
- 第 10 部分：气相色谱法；
- 第 11 部分：高效液相色谱法；
- 第 12 部分：热分析法。

本部分为 GB/T 19267 的第 7 部分。

本部分代替 GB/T 19267.7—2003《刑事技术微量物证的理化检验 第 7 部分：气相色谱-质谱法》。

本部分与 GB/T 19267.7—2003 相比主要变化有：

- 增加了术语和定义的内容(本部分的 3.1, 3.19~3.25)；
- 对标准中“仪器调谐”和“毛细管柱选择”部分进行了修改(本部分和 GB/T 19267.7—2003 的 5.3.1、7.2.1)；
- 对样品的制备作了部分的补充和修改(本部分和 GB/T 19267.7—2003 的 6.3)；
- 对样品的检测作了部分的补充和修改(本部分和 GB/T 19267.7—2003 的第 7 章)；
- 对样品的结果作了部分的补充和修改(本部分和 GB/T 19267.7—2003 的第 8 章)。

本部分由中华人民共和国公安部提出。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会理化检验标准化分技术委员会(SAC/TC 179/SC 4)归口。

本部分起草单位：内蒙古自治区公安厅。

本部分主要起草人：伊力野。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19267.7—2003。

刑事技术微量物证的理化检验

第7部分:气相色谱-质谱法

1 范围

GB/T 19267 的本部分规定了气相色谱-质谱法的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域微量物证的理化检验,其他领域可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 14666 分析化学术语

3 术语和定义

GB/T 14666 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

气相色谱法 gas chromatography(GC)

以气体为流动相的色谱法。

3.2

质谱法 mass spectrometry(MS)

试样分子被电离后,形成不同荷质比的离子,根据这些离子的质量数和相对丰度分析试样的方法。

3.3

气相色谱-质谱法 gas chromatography/mass spectrometry

通过气相色谱分离组分和质谱对各组分进行定性、定量的实时分析的方法。

3.4

气相色谱-质谱联用仪 gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS)

由气相色谱与质谱仪通过接口构成的整体联用仪器。

3.5

电子电离 electron ionization(EI)

气态试样分子被具有一定动能的电子束轰击而离子化的过程。

3.6

化学电离 chemical ionization (CI)

试样分子与反应离子碰撞并发生分子-离子反应,使试样分子离子化的过程。

3.7

质谱-质谱联用仪 mass spectrometer/mass spectrometer(MS/MS)

二台或二台以上质谱仪在空间上前后串联,或是用同一台质谱仪按时间顺序串联的整体联用装置。

3.8

质谱-质谱联用法 mass spectrometry/mass spectrometry (MS/MS)

离子在运动过程中发生的自然或人为的质量或电荷的变化,测定变化前后的关系,获得离子碎裂过程的信息,应用于高灵敏度和高专一性的分析。

3.9

质谱图 mass spectrum

试样被离子化后,按离子的质荷比大小及其相对应的丰度构成的谱图。

3.10

选择离子检测 selective ion monitoring (SIM)

选定能表征目标化合物的一个或数个离子的检测方法。若选择一个离子,称单离子检测;若选择数个离子,称多离子检测。

3.11

总离子流 total ion current (TIC)

在离子源中形成不同质荷比的正或负离子所产生的电流总和。

3.12

质荷比 mass to charge ratio (m/z)

离子质量与离子所带的电荷数的比值。

3.13

质谱本底 background of mass spectrum

与分析样品相同的条件下,不送入样品时所获得的质谱。

3.14

基峰 base peak

质谱中丰度最大的离子峰。

3.15

分子离子 molecular ion

分子在离子化过程中失去或得到一个电子而形成的离子。

3.16

碎片离子 fragment ion

分子离子经过碎裂后形成的离子。

3.17

同位素峰 isotopic peak

质谱中除天然峰度最大的同位素以外,其他同位素的离子峰。

3.18

仪器校准样品 sample for instrument checking

为校验仪器的质荷比、灵敏度和操作条件所选用的标准样品。

3.19

二次离子质谱 secondary ion mass spectrum

以高能量的初级离子轰击材料表面,再对由此产生的二次离子进行质谱分析。

3.20

大气压化学电离 air pressure chemical ionization

在大气压下,发生的化学电离(见 3.6)。

3.21

等离子体解吸质谱 plasma mass spectrum

采用放射性位素的核裂变碎片作为初级粒子轰击样品使其电离的质谱技术。

3.22

激光电离/解吸 laser ionization/desorption

通过激光光子与气相中的分子或离子的作用使其电离或解离。通过激光束与固相样品分子的解吸作用使其产生分子离子和具有结构信息的碎片。

3.23

电喷雾电离 electrospray ionization

样品溶液从毛细管流出时在电场作用下形成高度电荷的雾状小滴。液滴因溶剂的挥发逐渐缩小,其表面上的电荷密度不断增大,当电荷之间的排斥力足以克服表面张力时,液滴发生裂变。经过反复裂变过程,产生单个多电荷离子。

3.24

真空 vacuum

质谱仪的真空要求一般在 10^{-7} Pa~ 10^{-9} Pa,属于高真空或甚高真空。

3.25

离子相对丰度 ion relative abundance

图谱中相对于基峰的离子丰度(峰高)。

4 原理

试样分子离子化后按不同质荷比分离并记录质谱的装置称质谱仪。利用有机化合物的质谱图可以定性分析,利用特征离子的强度可以定量分析。使用气相色谱与质谱联用时,前者分离组分,后者进行实时分析,构成气相色谱与质谱的联用分析。

5 仪器

5.1 仪器组成

主要由离子源、质量分析器、检测器、气相色谱进样系统、真空系统组成。

5.2 技术指标

5.2.1 质量范围

质谱仪能检测的最低和最高质量,质量即质荷比(m/z)。

5.2.2 稳定性

质量轴的稳定性即在一定条件下、一定时间内质量标准标尺发生漂移的幅度。一般以 8 h 或 12 h 内某一质量测定值的变化来表示。

离子丰度的稳定性即在一定条件下、一定时间内离子丰度的变化。

5.2.3 分辨率

质谱分辨相邻两个质量的能力。

5.2.4 灵敏度

绝对灵敏度即检测器对一定样品量的信号响应值。

相对灵敏度即一定进样量获得的待测信号强度(S)和噪声信号强度(N)之比 S/N ,是无量纲的数值。

5.2.5 扫描速度

质谱进行质量扫描的速度即每秒钟扫描的最大质量数。

5.3 仪器校正

5.3.1 仪器的调谐

仪器的调谐就是进行仪器的校准。通过调节离子源、质量分析器、检测器各个参数需要的分辨率、灵敏度、准确的质量检测以及正确的离子丰度比。目的是一是了解仪器状态,二是满足不同分析方法要

求,获得最佳定性、定量分析条件。标准品为 PFT-B 或 FC43(适用于质量范围小于 1 000 的低分辨气相色谱-质谱联用仪)。

5.3.2 质量校正

仪器调谐的同时完成质量校正。标准品为 PFT-B 或 FC43(适用于质量范围小于 1 000 的低分辨气相色谱-质谱联用仪)。

6 检材的处理

6.1 检材的要求

气相色谱-质谱法分析一般适用于在 350 ℃ 以下可以汽化的检材样品以及通过裂解、衍生化的物质。

6.2 检材的处理

6.2.1 溶剂法

采用有机溶剂提取检材的方法。基本原理是相似相溶性。溶剂提取是样品处理的第一步。对于爆炸残留物和射击残留物适用的溶剂是丙酮;矿物油、动、植物油适用的溶剂是乙醚或乙酸乙酯;火灾现场的纵火剂残留物适用的溶剂是二硫化碳;染料等有色检材适用的溶剂是极性溶剂;纵火剂、矿物油、射击残留物溶剂提取可直接进行 GC/MS 分析。

6.2.2 色谱法

一般选用的色谱法是柱色谱法、薄层色谱法、固相色谱法等。适用的范围是对干扰物做进一步前期净化处理,特别是爆炸现场残留物,现场生物检材,现场染料、有色物检材,现场树枝、油脂检材等情况。

6.2.3 化学法

一些不适用气相色谱-质谱法分析的检材样品可进行化学衍生化后进行分析。适用的范围是动、植油脂不能直接进行 GC/MS 分析。进行化学衍生化水解为脂肪酸,甲基化后进行 GC/MS 分析。一些不适用气相色谱-质谱法分析的检材样品可进行化学衍生化后进行分析。

6.2.4 其他方法

顶空法、热吸附法、超声波法、热裂解法、真空吸附法、直接进样法、固相微萃取法等。

6.2.5 干扰物质

一些物质影响或干扰气相色谱-质谱法的分析。常见的有手上的油脂、器皿上的硅油脂、溶剂中的高沸点碳氢化合物、塑料制品中的增塑剂和抗氧化剂、橡胶制品中的抗老化剂和促进剂等。

6.3 检材试样的制备

6.3.1 气体检材

现场直接提取的气体检材样品适宜直接进行 GC/MS 分析。常用现场采样方法有下列两种:

- a) 球胆或气袋法;
- b) 吸附法。

6.3.2 液体检材

液体检材样品适宜 GC/MS 分析。易挥发液体直接进样 GC/MS 分析,进样量控制在 0.1 μL 以下。采用溶剂提取的检材样品,一般使用色谱纯,低沸点,中性极性溶剂。对含水检材必须进行脱水处理后进行 GC/MS 分析。

6.3.3 固体检材

固体检材样品一般不适宜直接 GC/MS 分析,须分别处理,处理方法如下:

- a) 固体检材样品挥发性符合要求可制成液体试样进行 GC/MS 分析;
- b) 固体检材样品符合衍生化要求可衍生化后进行 GC/MS 分析;
- c) 固体检材样品挥发性、衍生化均不符合要求,应采用进样杆直接进样分析。

7 分析方法

7.1 环境条件

安装环境避免强磁场、高浓度有机溶剂蒸气、腐蚀性气体、过量的灰尘以及直射的阳光等。电压、地线、室温、湿度、稳定性应符合厂家及有关规定。

7.2 毛细管色谱柱

7.2.1 毛细管色谱柱的选择

取决于分析的对象,从极性到非极性柱。多使用窄毛细管色谱柱,应带 MS 标记的专用柱。原则:柱效高,惰性好,热稳定性好。

7.2.2 毛细管色谱柱的老化

是用好柱子,延长柱子寿命的关键因素之一。方法:分段老化法、程序升温法、进样法。

7.3 载气的选择

一般选用氦气做载气。条件:化学惰性,不干扰质谱图,不干扰总离子流图,具有样品富集特性。

7.4 GC/MS 联用的基本设置

7.4.1 GC 的基本设置

7.4.1.1 分流/不分流进样口

GC/MS 联用最常用的是分流/不分流进样口。需要使用密封隔垫和衬管。样品浓度较高时选用分流进样。高沸点或痕量样品选用不分流进样。

7.4.1.2 其他进样口

程序升温进样口、冷柱头进样、顶空进样器、吹扫捕集等。

7.4.1.3 柱流量

一般情况下使用的真空泵抽速在 600 L/s~100 L/s,进入质谱的气体流量不能超过 1 mL/min。

7.4.1.4 进样量

进样量的要求是液体进样汽化后膨胀的体积不能超过衬管的容积。

7.4.1.5 进样前处理

GC/MS 空白试验,防止样品污染。

7.4.1.6 预实验

检材样品 GC/MS 分析前,应当进行预实验,通常预实验包括三个步骤:

- a) 检查仪器系统是否漏气;
- b) 检查仪器灵敏度是否在最佳状态;
- c) 按检材样品 GC/MS 分析条件预分析检查基线和本底。

7.4.2 MS 的基本设置

7.4.2.1 全扫描方式(SCAN)

最常用的一种扫描方式,扫描的质量范围覆盖被测化合物的分子离子和碎片离子的质量,得到的是化合物的全谱,可以进行谱库检索。参数:扫描质量起点和终点、扫描速度、信号阈值、倍增器工作电压等。

7.4.2.2 选择离子检测方式(SIM)

不是连续扫描某一质量范围,而是跳跃式地扫描某几个选定的质量,得到的不是化合物的全谱。SIM 主要用于目标化合物检测和复杂混合物中某成分的定量分析。参数:特征离子、离子组数目、扫描停留时间、质量窗口等。

7.4.2.3 谱库检索

定性分析的辅助手段应用广泛,通用的是 NIST 检索系统。收集的质谱图是 EI(70eV)方式,在一定条件下获得的纯化合物的质谱图以及相关信息。功能:质谱数据查询,质谱图的相互比较,图谱分析,AMDIS 自动判别色谱峰纯度,解叠共流出组分的数据处理功能。

7.4.3 定量分析

GC/MS 联用定量分析,化合物特征质量离子的峰面积或峰高与相应待测组分的含量成正比。

7.4.3.1 定量方法

归一化法,外标标准曲线法,内标标准曲线法。

7.4.3.2 定量分析的注意事项

仪器校准,定性及积分准确,线性范围,标准曲线再校正。

8 定性的准确性与定量的误差

8.1 定性的准确性

GC/MS 的定性分析实验需重复两次以上。基本条件是保留时间相同,谱库检索匹配率不低于 90%。注意同分异构体特别是立体异构体以及同系物、类似物的相互干扰。进行必要谱图解析并结合其他有机结构分析方法确证、分辨。

8.2 定量的误差

GC/MS 定量分析的误差受色谱柱、进样方式、升温程序、调谐、特征离子等的影响。具体包括仪器校正,定性要准确(色谱保留时间定性、质谱定性、特征离子定性、确证离子的选择),峰面积的准确积分,标准曲线的线性范围,标准曲线的再校正。分为三部分:色谱、质谱、定量程序。

9 结果表述

将检材的色谱-质谱图与对照样品的色谱-质谱图进行定性比较和/或定量测定后,给出检材与何种样品有相同或不同的成分以及含量范围的结论。表述应当简单明了,应当注明试样组分的化学名称、分子量、分子式以及试样中的含量(定量需求)。应当附试样组分的谱图或数据表,定量表。标准品应当附上图谱或数据表。谱库检索应当注明匹配谱图,匹配率。GC/MS 分析应当附试样组分的总离子流图试样组分保留时间。
