

ZHENGJU JIANSHI
LILUN YU SHIJIAN

证据鉴识 理论与实践 (第二卷)

曲伶俐◎主编

ZHENGJU JIANSHI
LILUN YU SHIJIAN



中国人民公安大学出版社

证据鉴识理论与实践

(第二卷)

曲伶俐 主编

(政法机关内部发行)

中国人民公安大学出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

证据鉴识理论与实践. 第2卷/曲伶俐主编. —北京: 中国人民公安大学出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-5653-2471-0

I. ①证… II. ①曲… III. ①证据—研究—中国 IV. ①D925.013.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 287945 号

证据鉴识理论与实践

(第二卷)

曲伶俐 主编

出版发行: 中国人民公安大学出版社

地 址: 北京市西城区木樨地南里

邮政编码: 100038

印 刷: 北京普瑞德印刷厂

版 次: 2015 年 12 月第 1 版

印 次: 2015 年 12 月第 1 次

印 张: 33.25

开 本: 787 毫米×1092 毫米 1/16

字 数: 745 千字

书 号: ISBN 978-7-5653-2471-0

定 价: 99.00 元 (政法机关内部发行)

网 址: www.cppsups.com.cn www.poreclub.com.cn

电子邮箱: zbs@cppsup.com zbs@cppsu.edu.cn

营销中心电话: 010-83903254

读者服务部电话 (门市): 010-83903257

警官读者俱乐部电话 (网购、邮购): 010-83903253

公安综合分社电话: 010-83901870

本社图书出现印装质量问题, 由本社负责退换
版权所有 侵权必究

证据鉴识理论与实践

编 审 委 员 会

主 编 曲伶俐

副主编 张爱艳 赵兴春 施少培 李学博

编 委 (以姓氏笔画为序)

王 蕾 王建军 王基峰 王清山

王鲁明 白岱恩 曲伶俐 李红卫

李学博 李雷波 杨永强 吴 剑

余彦耿 张爱艳 赵兴春 施少培

董洪旺 魏中礼

前 言

山东省高校证据鉴识重点实验室（山东政法学院）于2011年6月获批为山东省“十二五”省级重点实验室。近年来，我们积极响应学校“错位竞争、特色发展”的发展战略，以教学、科研和社会服务为发展核心，充分发挥重点实验室研究平台和专家团队的资源优势，形成了物证技术、法医学、司法会计、电子证据等多个特色鲜明的研究方向，积极推动证据鉴识理论研究和实践验证，取得了良好效果。2014年10月在山东济南成功举办了首届“证据鉴识理论与实践国际学术研讨会”，为该领域的学术交流提供了良好的平台，受到了参会专家、学者的一致好评。

为了进一步促进该领域的学术交流，山东省高校证据鉴识重点实验室（山东政法学院）拟于2016年召开第二届“证据鉴识理论与实践国际学术研讨会”，会议通知发出后我们共收到会议论文240余篇，涵盖证据鉴识理论与实践多个方面的内容。经过编委会专家审定，择优选取140余篇集结出版。这些论文既具有专业特色，又重视理论与实践的结合，部分论文所涉及的内容还是国家级、省部级研究项目的研究成果，这为相关理论研究者提供了很好的借鉴，对一线证据鉴识及相关专业的工作人员亦具有重要的指导意义。

稿件编审过程中，在征得作者的同意后，我们对部分内容进行了适当修改。由于我们水平有限，且稿件涉及的学科方向较多，在较短时间内完成编审工作，疏漏及偏颇之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编 者

2015年11月

目 录

理论与前沿探讨

衍生化气相色谱法在毒品检验中的应用	吕勇智 (3)
浅谈手机取证在高坠现场勘验分析中的作用	吕冯莉 杜 谦 陈 冰 (8)
区 (县) 级公安机关实验室计量认证之我见	朱光烈 许一权 黄震烈 (10)
法医学用语的使用规范初探	沈力江 郑瓯翔 (14)
法医鉴定人出庭的探讨	廉泽林 (17)
冻死案件法医学理论探究	董海成 (20)
腹部微创外科对于损伤程度鉴定结论的影响	陈勇锋 何 德 熊大成 (23)
allo-HSCT 受者不同组织的 DNA 嵌合状态鉴定及法医学意义	丁春丽 (25)
试论碎尸案件的尸块检验规范	王 辉 张文娟 (30)
犯罪现场保护的“得”与“失”	陈 波 (32)
DNA 人员样本采集的规制不足与完善	郑瓯翔 沈力江 (35)
浅谈易制毒化学品监督管理中的问题与对策	周立华 (39)
浅论枪弹创鉴定中《人体损伤程度鉴定标准》条款运用存在的问题与 对策	颜意诚 (41)
关于刑事技术人员出庭作证问题的思考	王东建 唐 杨 (44)
弗斯坦中介经验理论对未成年犯社区矫正的启示	蒋 琪 (47)
铁路交通事故现场勘查的几点体会	张世文 董宏伟 (53)
浅析病历资料审查在法医临床鉴定中的重要性	叶 钻 沈力江 (56)
DNA 技术在案件侦破中的应用及采集问题探讨	吕薪名 高 策 (59)
公安机关司法鉴定制度的法理学审视	刘天辉 李 群 (62)
我国公安鉴定机构管理体制深化改革问题研究	高 兰 孙 奔 (66)
牙齿 DNA 检验研究进展及法医学应用	于桂贤 刘 东 丁春丽 (73)
浅谈刑事案件物证的规范化管理	张 锐 叶紫东 (77)
浅析法医职业危险因素及应对策略	张颖慧 (79)
论“公地悲剧”中的产权问题 ——以我国环境污染问题为例	赵 悦 (81)
浅谈基层公安机关刑事案件现场勘查存在的问题及对策	李静泉 王常勇 (86)

法医因果学的理论与实践: 基于 WHO-ICD 的法医因果关系鉴定的必要性、

科学性、实用性	汕头大学医学院法医学教研室 (89)
DNA 鉴定作为刑事诉讼证据的思考	陆永佳 严 龙 (97)
浅谈法医鉴定的程序规范性和结论准确性	张 超 刘 伟 王 伟 申家江 (99)
DNA 鉴定证据的局限性思考	郝 皓 (101)
DNA 的浓缩与纯化技术研究进展	于桂贤 王 军 (108)
在线融合计费架构中 SCP 的设计和实现	于泉泉 肖立宁 (112)
色谱法检测氰化物的研究进展	盛日正 李 婧 (122)
基于培养司法鉴定人为导向痕迹鉴定课程的体系设置	吕新华 (125)
对现场手印认定后进一步确证嫌疑对象的探讨	岳 挺 凌穗华 (130)
初探指印检验鉴定工作在新形势下的挑战与对策	张成武 王君琳 (135)
浅析刑事检验鉴定技术在侦查及起诉审判中的作用	陈 旭 王欣宇 (139)

检案与物证分析

混合 DNA 分型联合 Y-STR 检验破获抢劫强奸案	郝旭宇 蒋崇亮 (145)
杀亲案件特点法医学分析	杨 文 苏少虎 (147)
足踏胸腹部致闭合性心脏破裂死亡案例分析	康成良 刘长青 (150)
“11·8”故意杀人案的侦破启示	亢登峰 赵玉梅 (152)
“12·26”杀人抛尸案现场分析	李建强 吕秀航 (155)
水中电击死疑似溺水死亡案件分析	李 明 李友友 (157)
18 例外伤后脾破裂死亡的法医鉴定分析	倪大鹏 (160)
急性心肌梗死并发心脏破裂死亡疑为中毒案例分析	李 江 陈华义 李承航 (163)
下肢不完全离断致休克死亡案例分析	路 懿 方 东 (165)
高坠死亡的法医学分析鉴定	张 玲 董宏伟 (167)
浅谈亚硝酸盐中毒	张 媛 (169)
旅途性精神病初探	黄 鑫 陈丽敏 (171)
“3·11”持枪杀人案的侦破启示	亢登峰 刘文莲 (174)
失血性休克晚期发生 DIC 致死案例法医学分析	魏雪芹 马军凤 (179)
精神病病人杀人案例法医学浅析	李建强 吕秀航 (181)
机械性窒息死亡案例法医学分析	张 玲 张世文 (183)
63 例医疗纠纷尸检案件的法医学分析	郑绍军 (185)
40 例肺动脉血栓栓塞死亡案件的法医学分析	倪大鹏 (189)
腰椎滑脱的影像学检查在法医临床鉴定中的应用	柯玉良 刘 涛 周尚昆 (192)
根据特征性损伤确定驾乘关系的分析	李兴东 李媛媛 (195)

利用混合 DNA 分型破获抢劫杀人案	蒋崇亮	郝旭宇	(199)
特殊性猝死法医学检验分析	郑 刚	姜小峰	(201)
东丰县 2014 年居民非正常死亡法医学分析	王贵林	王伟衡	(203)
水中腐败尸块致伤方式的法医学分析	严 龙	陆永佳	(205)
氯氮平中毒致人死亡的法医学鉴定		李 晓	(207)
外伤后伴医疗行为介入死亡案件的法医学鉴定	叶 钻	全扬丰	(209)
铁路交通路外伤亡事故中自杀原因分析与防范	董宏伟	徐子龙	张大伟 (212)
高压电击死的法医学检验分析		张 玲	(215)
DNA 检测微量生物物证破获典型案例分析	郝学攀	张 莹	(217)
迟发性脾破裂死亡案例法医学检验分析	姜小峰	王 静	刘 浩 (220)
外伤后黄斑部视网膜前膜的法医学鉴定	刘中国	慈皓天	(222)
骶尾骨骨折的损伤程度鉴定	崔书勤	潘亚军	(224)
杀人焚尸伪造交通事故案件法医学分析	张 超	袁明俊	孙彦辉 (227)
58 例未成年人杀人案件回顾性分析		郑绍军	(229)
DNA 检验技术在盗窃类案件中的应用探讨		张曙光	(234)
犯罪现场血型检验技术的应用	刘淑波	施 枫	(236)
微量法医物证的发现与提取	吕桂平	张磊磊	(238)
胸腺增生猝死案件法医学鉴定与分析		康常青	(240)
142 例高坠死亡现场分析		丁国盛	(242)
呋喃丹投毒他杀案件检验与分析		叶胜洁	(245)
女性杀人案件特点法医学分析	巩 强	刘 东	(248)
抢劫杀人案的案犯刻画		李 晓	(251)
吗啡中毒死亡案件的法医学检验分析	吴小伟	李正一	(254)
基层技术员勘查现场中的重要物证鉴别体会	聂生宝	吴天伦	(256)
陈旧性颅骨骨折的法医临床鉴定分析		黄云伟	(261)
医疗干预条件下眶壁骨折的法医临床鉴定分析		杨 冬	(264)
DNA 检验在强奸案中的应用体会		张曙光	(266)
根管治疗齿外伤性断折的法医学鉴定	杨龙纲	高 健	熊代科 李永超 (268)
短信内容在侦查破案中的作用	陈志博	周 霖	(271)
抢劫杀人焚尸案的现场分析		黄瑞润	(273)
挤压伤致心包填塞死亡的法医学鉴定案例分析	臧 静	崔书勤	(276)
外伤后软组织异物存留的法医临床学鉴定分析	黄晓敏	凌 跃	(278)
故意伤害致死案件的法医学勘验与分析	贾晓杰	杨思思	陈卫镇 (280)
性窒息死亡法医学鉴别	高 策	吕薪名	(282)
浅谈脓胸的法医学鉴定分析	张 超	王 伟	刘 伟 (284)
法医现场勘验与分析在案件性质判断中的作用		康常青	(287)
锐器损伤的特点及法医学鉴定		刘 耕	(289)

浅析命案现场的犯罪动机	严 龙	杨 秀	(292)
浅析公安机关血中乙醇检验的影响因素与对策	王秀娟		(296)
高坠死亡的法医学鉴定	詹 广	黄云伟	(299)
“502”熏显柜显现疑难客体上的指纹案例分析	聂生宝	吴天伦	(302)
51例膝关节损伤法医学鉴定研究	陈家祥	刘晓宇	(305)
利用交通工具故意杀人案例分析	崔书勤	臧 静	(310)
精神病病人杀人案件分析与防范对策	李静泉	叶明航	(313)
浅析激光在现场勘查中的应用	林国财	童立强	刘 涛
他杀案件伪装自杀高坠的现场重建	陈冬冬	沈力江	(316)
拳击致颅脑损伤致死的法医学鉴定案例分析	谢 海	胡晓洲	(319)
现场勘验与视频侦查结合侦破系列入室盗窃案体会	覃軻学	韦 澄	(321)
56例鼓膜穿孔的法医学分析	刘 伟	张 超	(323)
浅谈基层入室盗窃案的现场勘验	贺渝超		(326)
依据工具痕迹识别伪装现场	刘 雷	苏 荣	(328)
浅谈现场勘查中报警人即是“作案人”	丁忠敏	陈伟昊	(331)
常染色体及 Y 染色体 STR 基因座父源性突变 1 例 孙亚男 张国安 杨 达 侯 森 李文娟 王业全 韩 笑 崔 文			(335)
浅析溺死的法医学检验鉴定	张 超	王 伟	刘 伟
闭合性阴囊损伤的法医学鉴定案例分析	张雪峰	崔书勤	(339)
浅谈侦破系列诈骗案的过程与体会	王立业	张洪涛	(342)
盗窃案中保险诈骗案的发现与识别	刘 雷	郑 帅	(345)
浅析火场尸体颅骨骨折的鉴别	刘晓宇	陈家祥	(347)
两起典型“两抢”案件侦破分析	王鲁明	张文学	王成林
浅谈新旧性骨折的法医学鉴别	刘 耕		(351)
十年水中牙齿的 DNA 检验	吴新建	吴家馨	叶慧薇
非正常死亡引发群体性事件的成因及对策	陈冬冬	沈力江	(355)
浅谈破坏现场的现场勘查	丁永生		(358)
浅议足迹分析在侦破入室盗窃案件中的运用	杨 帅	刘孟强	(363)
视频中运动模糊车牌图像处理分析	童立强	林国财	刘 涛
浅谈文检技术在侦破济宁曲阜“7·17”颠覆列车案中的作用	侯志远		(365)
命案指纹查询案例的思考与分析	贺渝超		(369)
浅谈外围现场勘查的重要作用	陈 旭	芮国海	(373)
浅谈现场鞋印痕迹在案件侦破中的综合运用	张 峰	朱金剛	(377)
浅析铁路路外伤亡案件的现场勘查	王 成		(380)

技术方法研究

青少年男性尿液总前列腺特异抗原 (T-PSA) 水平与青春期发育的关系	李学博 (391)
利用灰尘痕迹确定高坠案件性质案例分析	吴悠悠 李 亮 (396)
体内乙醇含量检测结果的影响因素分析	韩发旺 (398)
浅谈混合斑分离在重大案件中的应用	吴新建 梅寒蒙 (401)
浅谈纺织品物证的保护	范世诚 魏 伟 (405)
非正常死亡案件证据收集十大策略	廉泽林 (409)
51 例眶壁骨折的法医学鉴定分析	於昌宁 (412)
法医病理学头颅检验方法与技巧探讨	黄 亮 (414)
非正常死亡尸体抽血方法探讨	朱光烈 蒋福军 (416)
关于引物绝对浓度变化对扩增效率结果影响的问题研究	王丽丽 朱英超 (419)
骨骼样本的 DNA 检验方法比较	李淑侠 曹佩军 (422)
公交车纵火案件现场车辆的勘查方法探讨	高 飞 秦 朗 (424)
牛股骨组织学形态特征的研究	赵 峰 (426)
酗酒促发外伤性蛛网膜出血的发生和死亡机制及其 量化法医学病理学鉴定	汕头大学医学院法医学教研室 (430)
适用磁性粉显现的手印类型及方法探讨	李曼曼 张帅杨 (439)
浅谈皮革物证的保护与保存	范世诚 肖 斌 (442)
浅谈血气胸压缩率计算方法的实践运用	汪 锋 黄晓敏 凌 跃 (444)
2 种 PCR 试剂盒在数据库陈旧血样 DNA 检验中的 应用比较	孙 芳 赵金玲 赵 斌 (449)
浅谈几种常见的指纹提取方法	陈伟昊 丁忠敏 (453)
浅谈盗窃车内物品案件特点及生物检材提取要点	王立业 鹿 鹏 (455)
赤足足迹和穿袜足迹在同一认定中的比对方法研究	秦悦斐 吕冯莉 向 雷 (458)
指纹 DNA 的 STR 检验初步研究	李明广 (465)
减层灰尘手印显现技术研究探讨	童 烈 王圣江 (468)
浅析镜面成像照相法在提取特殊部位汗潜指纹中的应用	林振宇 (473)
打印字迹与印章印文的朱墨时序探析	王雨晨 (475)
浅议闪光灯在现场物证照相中的使用技巧	周 霖 陈志博 (482)
茚三酮显现渗透性客体汗潜指印实验分析	张 帅 李曼曼 (484)
犯罪现场 DNA 生物检材的工作要点分析	李淑侠 郑煜俊 (487)
浅谈新型真空镀膜机在手印显现中的应用	陈 旭 刘峻寅 (492)
人为老化条件下自含墨印章印文的变化规律研究	冯 超 (495)

浅谈利用锡纸开锁技术入室盗窃的现场勘查	张 峰 (504)
浅议电子证据在侦查实践中的取证与认证	崔 聪 扈士波 (507)
垂直抛甩状血迹形态特征探析	董海成 (510)
法医物证检验中 DNA 污染的防范与对策	张曙光 (514)
心理测试技术的证据力探索	郝广宾 (516)

理论与前沿探讨

衍生化气相色谱法在毒品检验中的应用

吕勇智

(中国刑事警察学院, 沈阳 110854)

毒品在世界范围内不断泛滥, 合成毒品和滥用毒品不断增多, 使当前世界上和毒品有关的犯罪形势日益严峻, 由此所引发的一系列社会问题日益突出, 禁毒工作越来越重要。而现代仪器分析技术的迅猛发展, 使快速、准确、高效地检验毒品成为可能, 并且在禁毒工作、打击毒品犯罪中发挥着重要作用。气相色谱法具有定量能力强、分离效率高、操作简便等许多优点, 并且通过气相色谱串联质谱的方法, 可以发挥质谱灵敏度高、定性能力强的特点, 是当前毒品检验的常用方法。不过由于很多毒品具有较强的极性, 所以一般在毒品的前处理过程中还需要将毒品进行衍生化。

1 关于毒品

1.1 毒品的定义

对于毒品的定义, 世界上没有统一的标准, 各行各业所给的定义也不一样。从医学角度来看, 它们是药品, 如合理生产、管理和正确使用, 能维护生理功能, 减缓疾病的恶化, 延长生命, 但使用不当或者滥用则会危害健康。从社会学和法学角度来看, 毒品是违禁品, 是受法律程序严格控制和使用的自然物品或化学合成物品。从化学角度来看, 毒品是受国家禁毒立法管制的, 具有一定毒性和依赖性, 滥用会造成个体或社会危害的天然或合成的化学物质。刑法所称的毒品, 是指鸦片、海洛因、甲基苯丙胺(冰毒)、吗啡、大麻、可卡因及国家规定和管制的其他能使人形成瘾癖的麻醉药品和精神药品。^[1-2]

1.2 毒品的分类

根据毒品的分子结构可分为: ①苯丙胺类毒品, “摇头丸”、“冰毒”、“快乐丸”等有效成分; ②吗啡类毒品, 可从罂粟中提炼, 含吗啡、海洛因等; ③可卡因类毒品: 古柯叶、可卡因等; ④大麻类, 大麻树脂、大麻油等; ⑤其他新型毒品精神类药品。当前衍生化气相色谱法在对苯丙胺类毒品、吗啡类毒品的检验中应用比较广泛, 方法比较成熟。^[3-4]

2 苯丙胺类毒品的衍生化气相色谱法

作为新型毒品, 苯丙胺类毒品一般指苯丙胺及其衍生物的统称, 具有药物依赖性、中枢系统兴奋性、致幻性、食欲抑制性等药理特性。^[5] 苯丙胺类毒品由于含有氨基, 极性较强, 如果直接进行气相色谱分析, 易导致峰形拖尾, 且柱效差、灵敏度低, 因此进行柱前衍生化十分重要。常见的苯丙胺类毒品柱前衍生化的方式有硅烷化、酰基化、手性衍生化等, 此外还有萃取衍生化、柱衍生化等形式。^[6] 常用的衍生化试剂有 N-甲基-N-特丁基二甲硅烷基三氟乙酰胺 (MTBSTFA)、N-甲基双三氟乙酰胺 (MBTFA)、

乙酸酐(AC)、三氟乙酸酐(TEA)、五氟丙酐酐(PFPA)和七氟丁酸酐(HFBA)、丙基氯甲酸酯、丹酰氯(DNC)、N-甲基-N-(三甲基硅烷)三氟乙酰胺(MSTFA)、N-三氟乙酸-L-氟胺酰氯(L-TPC:用于手性对映体的衍生)等。^[7]衍生方式可根据检测需要,结合液液萃取、固相萃取、固相微萃取的特点,进行柱前、柱后衍生化。

2.1 酰基试剂衍生化

曹洁等^[8]在测定人体尿液中的甲基苯丙胺的前处理中选用七氟丁酸酐作为衍生化试剂,建立衍生化气相色谱-质谱-质谱法测定甲基苯丙胺毒品的定量分析方法,并对液液萃取的前处理方法进行了优化,通过对萃取溶剂、萃取时间、温度、萃取剂的量以及尿液样本的pH值进行考察,最终确定了最优化的萃取条件,即选择环己烷作为萃取剂,以40℃作为萃取温度,取用6ml的萃取剂,控制尿液的pH值大于12,并以七氟丁酸酐作为衍生化试剂。结果表明:该法简单、高效,可操作性强、灵敏度低,回收率好。

李雯佳等^[9]选用三氟乙酸酐作为衍生化试剂,建立血液中的甲基苯丙胺及其体内代谢物苯丙胺的衍生化气相色谱测定法,且该方法准确、灵敏。孟品佳^[10]考察了N-甲基双三氟乙酰胺(MBTFA)衍生化试剂对苯丙胺类毒品的衍生化效果与衍生化条件,建立了该类毒品三氟乙酰化气相色谱法。

郝运申等^[11]以丙酸酐为衍生化试剂建立了吸毒人员血液中的甲基苯丙胺及MDMA的衍生化GC/MS法,为案件的侦破和终结提供了可靠的依据。孟品佳^[12]也用五氟丙酐酐(PFPA)衍生化试剂建立了苯丙胺类毒品衍生化气相色谱-质谱联用测定法。

韩胜强等^[13]以五氟苯甲酰氯为衍生化试剂,建立了人体尿液中的3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺(MDMA)的五氟苯甲酰衍生化-NPD气相色谱分析方法。该方法的操作条件为:提取1ml检尿,先碱化,再加氯化钠饱和,用12ml环己烷提取,提取液加五氟苯甲酰氯然后于室温反应10min,过量试剂用11mol/l的氢氧化钠溶液涡除去,有机相供进样分析。结果发现:尿中MDMA的检测限为410ng/ml,较非衍生化、乙酰化、三氟乙酰化、五氟丙酐化和七氟丁酐衍生化等^[14]分析法更为灵敏。

2.2 硅烷化试剂衍生化(可联合酰基试剂衍生化)

孟品佳^[15]在单一试剂衍生化的基础上,联合MSTFA与MBTFA衍生化试剂,建立了双试剂衍生化气相色谱-质谱法,可在一次分析中同时获得苯丙胺类毒品三氟乙酰化、糖类稀释成分硅烷化的产物,实现了同步对苯丙胺类毒品定量、对稀释成分定性的目的。在单用MSTFA作为衍生化试剂分析苯丙胺类毒品时,常常存在未衍生化的苯丙胺类成分,不能用来对苯丙胺类毒品进行定量,但MSTFA对糖类稀释成分的定性较好;而MBTFA可使苯丙胺毒品衍生化完全,适宜定量分析,但对糖类定性不及MSTFA。因此,双试剂衍生化试剂法可实现苯丙胺类毒品的定量分析。

2.3 手性试剂衍生化

对于毒品的手性衍生化,张建新^[16]等曾用(S)-(+)- α -甲氧基- α -(三氟甲基)苯基乙酰氯(MTPACI)对甲基苯丙胺直接衍生化和在碱性条件下用有机溶剂萃取后再用MTPACI衍生化,分别对其衍生物采用全扫描形式进行GC-MS分析,方法可行。

3 吗啡类毒品的衍生化气相色谱

吗啡类毒品特别是海洛因进入体内后,很快就代谢成6-单乙酰吗啡,然后进一步代谢为吗啡,而吗啡属水溶性药物,极性较大,应用气相色谱直接分析较为困难,而且灵敏度低,无法满足人体血液中的分析检验。^[17]所以一般情况下需对6-单乙酰吗啡和吗啡分子结构上的羟基进行衍生化,再进行测定。根据相关文献报道,^[18]羟基的衍生化方式主要有两种:硅烷化和酰基化。而目前在国内,基于两个原因:一是硅烷化试剂需进口,价格昂贵,且不易获得;二是硅烷化反应定量进行的要求较高,所以对血液中的吗啡通常可用乙酸酐或者丙酸酐衍生化后应用气相色谱进行定性定量分析。^[19]

3.1 酰基试剂衍生化

王燕燕等^[20]采用混合型强阳离子固相萃取柱(SPE)对血液中的吗啡、可待因、6-单乙酰吗啡三种鸦片类毒品进行提取,提取液吹干后,再用N-甲基双三氟乙酰胺(MBTFA)进行衍生化,之后进行GC-MS-SIM检测。结果发现:该方法不仅灵敏度高、准确性好、可操作性强,而且操作简便,可用于鸦片类毒品滥用者或中毒者血液中的毒品及其代谢物的检测。在此基础上,王继芬等^[21]改变萃取方法,用超声萃取再用N-甲基双三氟乙酰胺(MBTFA)进行衍生化,建立血液中吗啡的衍生化气相色谱-质谱测定方法,大大提高了样品前处理效率,且准确度高、重复性好。

罗芳等^[22]以丙酸酐为衍生化试剂,采用微波衍生化技术,建立了衍生化气相色谱-质谱-质谱法测定人体血液或尿液中海洛因代谢产物吗啡的测定方法。采用微波加热可以克服衍生化过程中水蒸气对衍生化产物的影响,而且操作速度较快。结果表明:此方法科学、准确、灵敏度高,能满足吸食海洛因类、吗啡类毒品人员的生物检材的检验要求。

3.2 硅烷化试剂衍生化

李舒平等^[23]以MSTFA-乙腈为衍生化试剂,建立了固体进样杆-GC/MS-SIM技术,检测人的头发中毒品海洛因的主要代谢产物6-单乙酰吗啡的方法。采用固体进样技术:一方面,不需要经过毛发的解离处理,防止了6-单乙酰吗啡的降解,能准确地反映头发中6-单乙酰吗啡的含量,结果可以直接作为吸食海洛因的有力证据;另一方面,也避免了样品的损失,使鉴定结果更加准确可靠。

孟品佳等^[24]使用硅烷化试剂将待测物分子中的活泼氢用三甲基硅烷基取代。与衍生化前比较,硅烷化产物的极性降低、挥发性增强,色谱行为大大改善,灵敏度显著提高(衍生化后的吗啡最低检测量可达5ng/ml)。

4 其他新型毒品精神类药品衍生化

张大雷等^[25]在测定人体血液中的4-溴-2,5-二甲氧基苯乙胺中,选择三氟乙酸酐作为衍生化试剂,建立衍生化气相色谱-质谱法,色谱条件中设置程序升温,以110℃作为起始温度,升温速率为10℃/min,结果表明三氟乙酸酐的加入,使得衍生化产率高,稳定性好,不仅可以提高产物的气化效果,而且可以增加质谱的响应值,进而提高了检测灵敏度。

2C-B(BDMPEA)属国家第一类精神药品管理类药物。芬特明(Phentermine)属国家第二类精神药品管理类药物。2C-B和芬特明这两种化合物都是由苯环上官能基团

取代的, 2C-B 有 Br 离子基团, 与芬特明一样都有一个氨基 ($-\text{NH}_2$) 具有活性, 一个-H可以被衍生化试剂的基团取代。张润生等^[26]以乙酸酐为衍生化试剂, 建立了 2C-B 和芬特明这两种化合物的衍生化气相色谱-质谱检测方法。

5 结语

毒品犯罪关系着人类的身体健康和社会的有序发展, 如何有效地打击毒品犯罪是当今公安部门面临的重大课题, 如何能更快速、更高效地开展各类毒品的检验鉴定工作也是各公安技术部门面临的重大考验。笔者相信, 在未来, 随着仪器分析技术的发展, 各类毒品的衍生化气相色谱法一定会更成熟, 并在禁毒工作中发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 钟岩. 理化检验鉴定 [M]. 北京: 群众出版社, 2009.
- [2] 刘咏. 微量物证与毒物毒品检验实训教程 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2007.
- [3] 王琳. 毒品的分类及其检验 [J]. 太原科技, 1998 (1).
- [4] 史捷, 常武, 等. 常见毒品的分类及对人体的危害 [J]. 科学咨询导报, 2007 (6): 190-192.
- [5] 杨洪国, 李重阳, 等. 衍生化在气相色谱-质谱法检测苯丙胺类毒品中的应用进展 [J]. 刑事技术, 2013 (5), 37-40.
- [6] 张润生, 王跨陡. 苯丙胺类毒品及其衍生物的气相色谱-红外光谱分析 [J]. 分析化学研究报告, 2012, 40 (6), 915-919.
- [7] 许荣富, 姚付军, 等. 苯丙胺类滥用药物简述 [J]. 北京教育学院学报 (自然科学版), 2007, 2 (3), 9-13.
- [8] 曹洁, 黄恩炯, 等. GC-MS/MS 法对临床样本中甲基苯丙胺的确证分析 [J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2014, 37 (6): 361-364.
- [9] 李雯佳, 廖林川, 等. GC 法检测血液和尿液中甲基苯丙胺和咖啡因 [J]. 中国法医学杂志, 2009, 24 (1): 11-14.
- [10] 孟品佳. 苯丙胺类毒品三氟乙酰化气质联用分析 [J]. 刑事技术, 2004 (4): 26-28.
- [11] 郝运申. 丙酸酐衍生化法成功检出 MDMA 一例 [会议论文]. 2012.
- [12] 孟品佳. 苯丙胺类毒品五氟丙酰化气-质联用分析 [J]. 中国人民公安大学学报, 2005 (4): 4-6.
- [13] 韩胜强, 刘霞, 等. 尿中 3, 4-亚甲二氧基甲基苯丙胺的五氟苯甲酰衍生化氮磷检测气相色谱分析法 [J]. 刑事技术, 2005 (6): 18-20.
- [14] 赵冰, 谭家镒, 等. 人尿中苯丙胺和甲基苯丙胺的酰基衍生化及电子捕获气相色谱分析法检测 [J]. 分析科学学报, 2006, 22 (2): 179-181.
- [15] 孟品佳. 衍生化气相色谱方法在苯丙胺类毒品分析中的应用 [J]. 中国人民公安大学学报 (自然科学版), 2006 (4): 1-5.
- [16] 张建新, 张大明, 等. 甲基苯丙胺对映异构体两种衍生化方法的比较分析