

## 前 言

现代色谱 - 质谱联用结合了质谱的高灵敏度、高选择性检测以及色谱的高分离能力，在我国食品安全、司法鉴定、刑事检验等公共安全领域已有广泛的应用。其中，气相色谱 - 质谱（GC-MS）已成为我国地市级公安机关的常规装备，用于日常工作中生物检材毒物毒品的实验室确证分析。同时，液相色谱 - 质谱（LC-MS）和多级质谱联用技术也已开始用于各类法检分析与物证检验工作之中。

然而，在实际工作中，待测样品通常需要经过复杂耗时的前处理和色谱分离，无论是待测组分其实非常单一但基质复杂，还是基质简单但未知成分多定性不易。在公共安全领域的检测工作中，往往需要实验人员对大量样品进行检验，同时检验结果通常会作为执法的依据。这就迫切需要追加新的技术用于满足无需前处理或仅需简单的样品处理，即可实现对样品高通量和现场快速分析的要求。

实时直接分析（DART）为新型原位电离新技术，是继 LC-MS 电喷雾离子化（ESI）及大气压化学电离（APCI）成功解决生物和有机分子分析后，又一具有革命性的当代质谱离子化新技术，能够满足实验室对样品高通量分析的需求和对现场、无损、快速、低碳、原位、直接分析的需求。相比于现行通用的 LC-MS 技术，DART-MS 更广谱，将不排斥但也不是必须使用耗时的色谱分离和繁杂的样品制备或仅需要简单的样品预处理。简言之，DART 解决了以往质谱技术对样品前处理过程的过度依赖，大大提高了检测速度至几秒的程度，将检测对象拓展到气体、液体或固体，实现了实时、直接地检测。其快速、高通量的特点，及其对各种样品的适用性，使其在对于法检物证分析领域中的现场化学品、爆炸物、毒品、滥用药物、纸墨文书、油迹指纹等多项目检验中大显身手，并已在全世界各地的法医法检中心如 FBI 等组织广泛使用。

除此之外，DART 自 2005 年商品化以来也已经在其他行业如包括顶尖制药企业、政府实验室、大学、研究院及生物技术公司等 600 多家实验室广泛应用，并依此发表高端学术论文 300 多篇。本文集摘选编译了其中涉及关于法检与物证分析领域的部分摘要，以飨读者。由于编译者水平有限，不妥与错误之处在所难免，敬请批评指正！

华质泰科生物技术（北京）有限公司

编译

2015 年 4 月

# DART<sup>®</sup>

实时直接分析  
绿色检测科技



## 实时直接分析—质谱系统



2005 年匹兹堡仪器博览会金奖  
美国 R&D 100 创新大奖产品

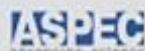
▶ 3 秒钟实现原位分析，无需  
样品制备，绿色、广谱、无损



### DART<sup>®</sup> 产品优势

- 快速—几秒钟定性和定量分析
- 简便—几乎无需样品处理和制备
- 灵敏—亚 pg 级检出下限
- 高效—全自动、高通量、操作简易
- 无损—原位、非接触、直接分析
- 广谱—可检测液、气、固态样品
- 绿色—无溶剂、色谱柱、试剂瓶等消耗

### DART<sup>®</sup> 升级您的现代质谱



华质泰科生物技术(北京)有限公司  
ASPEC TECHNOLOGIES LIMITED

邮编: 100101  
电话: (010) 6439-9978  
电邮: info@aspectechnologies.com  
网站: www.aspectechnologies.com

上海办事处  
邮编: 201203  
电话: (021) -58385315  
电邮: info@aspectechnologies.com

**DART**<sup>®</sup> 实时直接分析  
绿色检测科技

## 实时直接分析—质谱系统

ionSense<sup>®</sup>

2005 年匹兹堡仪器博览会金奖  
美国 R&D 100 创新大奖产品

▶ 3 秒钟实现原位分析，无需  
样品制备，绿色、广谱、无损



### DART<sup>®</sup> 产品优势

- 快速—几秒钟定性和定量分析
- 简便—几乎无需样品处理和制备
- 灵敏—亚 pg 级检出下限
- 高效—全自动、高通量、操作简易
- 无损—原位、非接触、直接分析
- 广谱—可检测液、气、固态样品
- 绿色—无溶剂、色谱柱、试剂瓶等消耗

### DART<sup>®</sup> 升级您的现代质谱

AB SCIEX

BRUKER

Agilent Technologies

JEOL

ThermoFisher  
SCIENTIFIC

SHIMADZU  
Excellence in Science

Waters

**ASPEC**

华质泰科生物技术(北京)有限公司  
ASPEC TECHNOLOGIES LIMITED

邮编: 100101  
电话: (010) 6439-9078  
电邮: info@aspectechnologies.com  
网址: www.aspectechnologies.com

上海办事处  
邮编: 201203  
电话: (021) -58385315  
电邮: info@aspectechnologies.com

## 目 录

1. 利用实时直接分析原位电离轨道阱质谱快速分析头发中的 $\Delta$ -9-四氢大麻酚 ...	<b>Error!</b>
<b>Bookmark not defined.</b>	
2. 通过 DART-TOF 进行药品标识物确认 .....	2
3. DART-MS 技术用于法检药物分析的最新进展 .....	2
4. 利用实时直接分析质谱 (DART-MS) 快速检测滥用的植物类精神药物:美丽帽柱木叶 又名“卡痛” .....	3
5. DART-MS 作为“草药香”的预筛查方法:合成大麻素的化学分析 .....	3
6. DART-MS 用于尿样中 DMAA 的快速初筛 .....	4
7. 通过 DART-MS 和固相微萃取检测尿液中的合成卡西酮 (“浴盐”) 及其代谢物 .....	4
8. 用 AccuTOF-DART (实时直接分析质谱) 对喷墨打印机油墨分类——初步研究.....	5
9. 实时直接分析质谱 (DART-MS) 用于卡西酮药物混合物“浴盐”的分析 .....	5
10. 利用直接分析物纳米探针提取结合实时直接分析质谱分析痕量含能材料 .....	6
11. 利用实时直接分析质谱分析油墨 .....	6
12. 薄膜固相微萃取结合实时直接分析 (DART) 串联质谱技术用于测定尿液样本中的可卡 因和美沙酮.....	7
13. 非洲面谱外层中的血迹表征: 血红素的光谱和实时直接分析质谱鉴定 .....	7
14. 优化 AccuTOF-DART 用于爆炸残留物的分析 .....	8
15. 用 AccuTOF-DART 筛查痕量爆炸物: 深度验证研究 .....	9
16. 市售草药大麻的替代品——合成大麻素 JWH- 018 的识别、提取和定量 .....	9
17. 实时直接分析质谱结合碰撞诱导解离技术用于合成大麻素的结构分析 .....	10
18. 利用 DART-SALDI-TOF-MS 检测潜手印中的硝化-有机和过氧化物爆炸物 .....	11
19. 利用 DART-MS 检测涉及国土安全的化学战剂 .....	11
20. 用实时直接分析质谱分析性侵证据 .....	12
21. 通过实时直接分析质谱快速识别草药样品中合成大麻素 .....	13
22. 使用实时直接分析 (DART)-TOFMS 简单快速筛选尿液中冰毒和 3, 4-亚甲二氧基甲基 安非他明 (MDMA) 及其代谢物 .....	14

23. 使用薄层色谱法纯化药物制剂并用实时直接分析和精确质谱来获得质谱图 .....	15
24. 使用实时直接分析 (DART) 飞行时间质谱检测表面上的非法毒品 .....	15
25. 使用实时直接分析质谱分析打印纸和书写纸 .....	16
26. AccuTOF-DART 作为银行安全设备和胡椒喷雾成分分析筛查方法的开发和验证.....	16
27. 薄层色谱法和 AccuTOF-DART 检测对于法检药物分析的有效性 .....	17
28. 应用 DART-TOF 检测假药和常规药物中阿普唑仑 .....	17
29. 实时直接分析与复合漂移管离子迁移谱联用检测有毒化学品 .....	18
30. 使用实时直接分析和精确质谱用于碘和红磷的快速确认技术 .....	18
31. 实时直接分析 (DART) 质谱用于爆炸物检测 .....	19
32. 利用填充吸附微量萃取技术 (MEPS) 结合 DART-TOFMS 进行人体尿液样本中可卡因及其代谢物的筛查 .....	19
33. 实时直接分析技术用于法检药物筛选的验证 .....	20
34. 用无损质谱技术和液质联用法鉴定营养保健品的活性成分 .....	20
35. 日常家用材料中易燃溶剂直接检测的差异性结果: DART-MS 技术的应用 .....	21
36. 关于东南亚地区假冒青蒿琥酯交易犯罪的协作流行病学调查 .....	22
37. 使用实时直接分析 TOF/MS 表征和区分高能胺过氧化物 .....	23
38. DART-MS 在法检方面的应用 .....	23
39. 比较新型实时直接分析飞行时间质谱 (AccuTOF-DART) 和特征分析法鉴定精制非法可卡因中的成分 .....	24
40. 使用实时直接分析质谱区分油墨 .....	24

### 1. 利用实时直接分析原位电离轨道阱质谱快速分析头发中的 $\Delta$ -9-四氢大麻酚

#### Rapid analysis of $\Delta$ -9-tetrahydrocannabinol in hair using direct analysis in real time ambient ionization orbitrap mass spectrometry

作者: Duvivier, W. F.; van Beek, T. A.; Pennings, E. J.M.; and Nielen, M. W.F.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(7):682--690. 2014.

关键词:  $\Delta$ -9-四氢大麻酚, 头发

#### 摘要:

原理: 在法检研究中, 头发分析是非常困难和耗时的, 并且仅能提供可粗略追溯的药物摄入量的评估时间。最近, 有文献报道了利用基质辅助激光解吸/电离质谱法(MALDI-MS)用于头发成像的方法, 但这些方法需要应用 MALDI 基质并在真空下进行。因此, 我们需要一种对头发样本无需任何样品前处理, 且具有良好空间分辨率的直接分析方法。

方法: 将头发样本附着到不锈钢筛网, 并利用实时直接分析(DART)原位电离轨道阱质谱以 X 方向扫描。利用  $\Delta$ -9-四氢大麻酚 (THC) 作为典型化合物

优化 DART 气体温度和检测样品区的准确性。由于外部污染是法检头发分析中的主要问题, 因此分析样本需在二氯甲烷净化前、后分别被测量。

结果: 加入标准物的空白头发中的 THC 信号与作为内源标准物的奎宁的 THC 信号的相对强度显示出了良好的重现性(RSD 为 26%)和线性关系( $R^2=0.991$ )。利用 DART 进行头发扫描, 可从不同的长期大麻吸食者的头发样本中检测到 THC。THC 的存在通过定量的液相色谱/串联质谱被证实。具有不同 THC 成分的区域可被清晰地分辨出, 表明该方法可用于时间评估的追溯。在无污染的药物使用者头发中的 THC 检测表明 DART 头发扫描不仅能探测头发表面上的 THC, 还能够充分穿透以检测结合的 THC。

结论: 在法检头发分析中已研发了通过利用 DART-MS 检测完整头发样本的新方法。纵向扫描可以检测结合的化合物, 并且可被用作无需样品处理的 THC 分析的预筛选。该方法也可适用于其他滥用药物的分析。

## 2. 通过 DART-TOF 进行药品标识物确认

### Pharmaceutical Identifier Confirmation via DART-TOF

作者: Easter, J. L.; and Steiner, R. R.

文献来源: *Forensic science international*, 240:9--20. April 2014.

关键词: 药品标识物, DART-TOF

#### 摘要:

DART-TOF 是适用于美国毒品分析科学工作组 (SWGDRUG) 进行药物分析的一类技术。它成功地演示了所有 387 个药物的 100% 正确的成分确认。利用盒形图、PCA 和 LDA 将具有相同质量的药物从它们的谱图数据中区分出来。由 DART-TOF 仪器得到的数据显示出利用盒形图和误差条图的重现性。药物分析包含大量的受实验室约束的法检案例。为了减少药物分析的时间, 利用实时直接分析离子源联合精确的质量飞行时间(DART-TOF)质谱仪来确认成份。分析药物样本的 DART-TOF 谱图数据, 并通过与标准谱图比较进行评估。相同质量的药物利用碰撞诱导解离技术、有无碎片离子产生和丰度比盒形图被区分; 主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)被用于区分相同质量的混合药物谱图。对 DART-TOF 谱图进行质量分析重现性和稳定性测试。DART-TOF 联用技术对法检科学界的影响, 包括相对于传统的气相色谱/质谱(GCMS)确认减少了分析时间, 提高了实验室效率, 且样品处理简单。使用物理标识和 DART-TOF 确认药物成分, 可以淘汰 GCMS 的使用并有效地减少分析时间, 同时仍可遵守公认的分析原则, 这在有大量样品积压的实验室中将被有效证明。

## 3. DART-MS 技术用于法检药物分析的最新进展

### Recent advances in forensic drug analysis by DART-MS

作者: Lesiak, D, A.; Shepard; and RE, J.

文献来源: *Bioanalysis*, 6(6):819--842. March 2014.

关键词: 综述, DART-MS

#### 摘要:

质谱技术在许多法医学应用中都发挥着重要作用。尽管很多法检实验室和执法机构都普遍使用气相色谱-质谱法, 但可利用多种现有技术改善标准方法, 并解决法检科学中出现的新问题。新的质谱技术包括更多样化的离子源, 它们使新一代仪器具有更多用途, 并能够满足学科需求。实时直接分析质谱是一种大气压电离方法, 无需复杂样品制备或提取, 从样品表面直接热解吸和离子化, 即可直接检测气体、液体和固体样品。本文对实时直接分析-飞行时间质谱在法检科学分析中的应用进行了深入分析, 着重介绍了与法检药物化学方面相关的样品分析和表征。

4. 利用实时直接分析质谱 (DART-MS) 快速检测滥用的植物类精神药物: 美丽帽柱木叶又名“卡痛”

**Rapid detection by direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS) of psychoactive plant drugs of abuse: The case of *Mitragyna speciosa* aka “Kratom”**

作者: Lesiak, A. D.; Cody, R. B.; Dane, John, A.; and Musah, R. A.

文献来源: *Forensic Science International*, 242(0):210--218. September 2014.

关键词: 卡痛, 美丽帽柱木

**摘要:**

美丽帽柱木, 通常也被称为“卡痛”(Kratom)或“哥冬”(Ketum), 是一种因为含有多种吲哚生物碱(例如: 帽柱木碱、7-羟基帽柱木碱等), 被归为具有精神类药物属性的植物。帽柱木作为天然和合法的麻醉毒品的替代物在国际上越来越受到欢迎。而作为滥用药物, 它的检测和识别并不明确, 因为帽柱木植物并不具有很多与众不同的特征。这里, 我们展示了利用实时直接分析质谱(DART-MS)不仅可快速识别帽柱木植物并将它从其他植物中区分, 还可根据他们的化学谱图之间的差异将它们从帽柱木属其它植物品种中区分开来。该方法简单并且分析快速。如在犯罪现场的植物无需复杂的样品处理即可被直接分析。此外, 我们展示了可被用于确认帽柱木植物表征的主要成分和基本成分的结果。

5. DART-MS 作为“草药香”的预筛查方法: 合成大麻素的化学分析

**DART-MS as a Preliminary Screening Method for “Herbal Incense”: Chemical Analysis of Synthetic Cannabinoids**

作者: Lesiak, A. D.; Musah, R. A.; Domin, M. A.; and Shepard, J. R.E.

文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 59(2):337--343. 2014.

关键词: 大麻素, 策划药

**摘要:**

实时直接分析质谱法 (DART-MS) 可作为高通量快速筛查六种市售“草药香”产品, 检测五种合成大麻素多种组合物的方法。实时直接分析是一种大气压电离方法, 其与 0.0001 Da 的高质量精度飞行时间质谱 (TOF MS) 联用被用于确认大麻素的存在。把一小块样品简单地挂在离子源和质谱仪入口之间, 即可采集质谱数据。它的主要优势在于, 当物证材料非常有限时能检测微量样品。另外, 由于策划药的大量出现, 也使得待测样品大量积压。本方法免除了费时的样品提取、衍生、色谱分离和其它常规质谱方法分析所需要的样品处理步骤。我们从市售“草药香”产品中鉴定出了的合成大麻素 AM-2201、JWH-122、JWH-203、JWH-210 和 RCS-4 的单独或混合成分, 浓度范围在每 g 样品 4-141 mg 之间。实时直接分析质谱缩短了归类分析证据所需要的时间, 因此, 在减少积压和加快刑事检控方面具有良好的应用前景。



## 6. DART-MS 用于尿样中 DMAA 的快速初筛

### DART-MS for rapid, preliminary screening of urine for DMAA

作者: Lesiak, A. D.; Adams, K. J.; Domin, M. A.; Henck, C.; and Shepard, J. R.E.

文献来源: *Drug Testing and Analysis*, 6(7-8):788--796. 2014.

关键词: DMAA, 天然补充剂, 尿检

#### 摘要:

二甲基戊胺 (DMAA) 是在减肥/运动补剂中发现的一种交感神经兴奋剂, 也被用作食欲抑制剂。DMAA 是国际反兴奋剂机构 (WADA) 禁用的一种兴奋剂, 其使用已造成不良健康影响, 甚至死亡。实时直接分析质谱 (DART-MS) 是一种不需复杂提取和制备, 即可用于快速鉴定各种样品中是否存在 DMAA 的常压电离方法。我们从固体上直接取样, 首次从补剂中鉴定出 DMAA。接着, 我们在超过 48 小时的尿样中直接检测 DMAA, 作为一种分析近期是否使用滥用药物的手段。DART-MS 分析可即时完成, 与高质量精度的飞行时间质谱联用, 为 DMAA 的存在提供了明确的鉴定结果。这些特点表明, DART-MS 作为一种极具吸引力的潜在替代筛查方法, 可用于检测毒品和药物的存在, 或用于毒理学研究。

## 7. 通过 DART-MS 和固相微萃取检测尿液中的合成卡西酮 (“浴盐”) 及其代谢物

### Detection of “Bath Salt” Synthetic Cathinones and Metabolites in Urine via DART-MS and Solid Phase Microextraction

作者: LaPointe, J.; Musselman, B.; O’Neill, T.; and Shepard, J.

文献来源: *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 1--7. October 2014.

关键词: 卡西酮, SPME, 尿样分析

#### 摘要:

快速、灵敏的实时直接分析质谱 (DART-MS) 方法被用于尿液中合成卡西酮及其代谢物的表征和半定量分析。DART-MS 在亚临床水平能够直接检测三种不同的卡西酮和三种代谢物而无需任何样品制备。由于分析过程无需提取和衍生化, 并且高质量精度的仪器分析也不需要冗长的色谱分离, 因此该过程在几秒钟内就可产生谱图。固相微萃取的使用证明了药物和代谢物的检测能力相对提高, 检测信号比直接检测平均高出了一个数量级, 同时提供了与尿液成分有关但不是主要分析成分的干净质谱谱图。

### 8. 用 AccuTOF-DART (实时直接分析质谱) 对喷墨打印机油墨分类——初步研究

**The Classification of Inkjet Inks Using AccuTOF™DART™ (Direct Analysis in Real Time) Mass Spectrometry—A Preliminary Study**

作者: Houlgrave, S.; LaPorte, G. M.; Stephens, J. C.; and Wilson, J. L.

文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 58(3):813--821. 2013.

关键词: 喷墨油墨, DART

#### 摘要:

本文报道了一种分析喷墨油墨的新方法。飞行时间质谱与实时直接分析(DART)离子源结合(AccuTOF-DART)用于检测取自不同制造商和打印机型号的喷墨油墨,能否被可靠区分、表征和识别。总共有 217 个标准油墨样本被分析。由于喷墨打印经常需使用多种颜色(例如青色, 品红, 黄色和黑色)构成图像和文本, 通过标准操作步骤评估了两种创建标准库和取样方式的方法。本研究表明, 在打印过程中, 需要对感兴趣区域进行显微镜检测以识别各种颜色, 再与已知标准物比较。最后, 对 10 个未知样品进行盲测以评价方法的有效性和准确性。

### 9. 实时直接分析质谱(DART-MS)用于卡西酮药物混合物“浴盐”的分析

**Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS) of "Bath Salt" Cathinone Drug Mixtures**

作者: Lesiak, A.; Musah, R.; Cody, B, R.; Domin; Adam, M.; Dane, J.; and Shepard, J. R.E.

文献来源: *Analyst*, 138:3424--3432. 2013.

关键词: “浴盐”, 卡西酮

#### 摘要:

快速、通用的实时直接分析质谱(DART-MS)方法可以用于检测和表征合成卡西酮策划药(也被称为“浴盐”)。DART-MS 分析的快速和高效率能够用于测试高度不可预测的样本, 证明了这项引人注目的技术可以替代传统的 GC-MS 和 LC-MS 技术。使用高精度质谱和碰撞诱导解离(CID)技术可以区分纯净物或混合物中一系列结构相似或密切相关的合成卡西酮。犯罪实验室观察到了这些物质的使用有明显地上升, 这导致了测试样品的积压, 尤其是将大量的结构紧密相关的化合物高效区分是具有挑战性的。当旧一代的衍生物刚被列入计划, 新的结构变型物质又不断出现, 从而加剧了这一挑战。由于许多化学物质连同这些药物的不同组成和复杂的混合物也属于这些类别, 所以 DART-MS CID 有可能极大地简化样本分析, 减少样品制备步骤, 使新型结构类似物可以被快速鉴定。

### 10. 利用直接分析物纳米探针提取结合实时直接分析质谱分析痕量含能材料

**Trace analysis of energetic materials via a direct analyte-probed nanoextraction coupled to direct analysis in real time mass spectrometry**

作者: Clemons, K.; Dake, J.; Sisco, E.; and IV, G. F.V.

文献来源: *Forensic Science International*, 231(1-3):98--101. September 2013.

关键词: DAPNe-NSI-MS, 含能材料, 潜指纹

#### 摘要:

实时直接分析质谱 (DART-MS) 已被证明是一个在法检领域用于含能材料痕量分析非常有用的工具。而用于痕量检测爆炸物的前处理技术包括萃取、衍生化、溶剂交换或其它技术, DART-MS 则不需要。典型的从固体样品或棉签取样的 DART-MS 直接分析已相当成功, 然而, 这些方法在法检中并不总是最优取样技术。例如, 如果样品只存在于感兴趣潜指纹中, 直接 DART-MS 分析或使用棉签取样几乎可以确定会破坏指纹。为了避免破坏这种潜在的宝贵证据, 另一种可以几乎不触碰指纹的方法被研发出来。直接分析纳米探针提取结合纳喷电离质谱法(DAPNe-NSI-MS)在法检领域痕量毒品的各种类型的表面分析中展示了出色的灵敏度和重现性。这种技术采用纳米操控结合亮场显微镜从感兴趣的物质表面提取单粒子, 并提供了咖啡因 300 阿克的检测限。DAPNe 结合 DART-MS 提供了法检分析中另一级别的灵敏度, 并已被证明是一种足够有效的用于检测三硝基甲苯(TNT)、RDX 和 1-甲基-酰胺基萘醌(MAAQ) 的方法。

### 11. 利用实时直接分析质谱分析油墨

**Analysis of writing inks on paper using direct analysis in real time mass spectrometry**

作者: Jones, R. W.; and McClelland, J. F.

文献来源: *Forensic Science International*, 231(1-3):73--81. September 2013.

关键词: 油墨, DART-MS

#### 摘要:

油墨分析是可疑文档检查的核心。我们应用实时直接分析质谱 (DART-MS) 进行圆珠笔、凝胶和液体油墨的分析。DART-MS 获得油墨的质谱数据的同时油墨仍可保存在文档中, 而不改变文档的外观。在大多数情况下, 可对不同纸张上的油墨分析获得谱图, 并且可以扣除空白纸张上背景谱图, 得到干净的只有油墨数据的谱图。对于某些厚重或过度处理的纸张会有干扰。油墨写在纸上的时间也会极大地影响其谱图。在油墨写在纸上的头几个月中, 因为挥发组分蒸发越来越多, DART 谱图完全改变, 但在此之后谱图稳定。在一项涉及 166 个时间较久的油墨样品的图书馆检索研究中, 从它们的谱图中评估了鉴定油墨的能力, 总成功率为 92%。

12. 薄膜固相微萃取结合实时直接分析 (DART) 串联质谱技术用于测定尿液样本中的可卡因和美沙酮

**Determination of cocaine and methadone in urine samples by thin-film solid-phase microextraction and direct analysis in real time (DART) coupled with tandem mass spectrometry**

作者: Rodriguez-Lafuente, A.; Mirnaghi, F.; and Pawliszyn, J.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(30):9723--9727. May 2013.

关键词: SPME, 尿样, 可卡因, 美沙酮

**摘要:**

在用直接实时分析 (DART) 技术评估尿液样本中两种禁止掺杂物质可卡因和美沙酮之前, 使用薄膜固相微萃取 (SPME) 作为样品前处理步骤。结果表明, 薄膜 SPME 能够改善这些化合物的检测能力: 人类尿液分析中 0.5 ng/ml 浓度的可卡因和美沙酮的信噪比分别为 5 和 13。薄膜 SPME 还提供了有效样本处理, 避免尿液样本中残留的盐类污染离子源。SPME 处理的整个过程不超过 10 分钟, 因此, 当其 与 96 孔板结合并与 DART 技术联用时, 可以实现相对较短时间和高通量样本分析。

13. 非洲面谱外层中的血迹表征: 血红素的光谱和实时直接分析质谱鉴定

**Characterization of Blood in an Encrustation on an African Mask: Spectroscopic and Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometric Identification of Haem**

作者: Fraser, D.; DeRoo, C. S.; Cody, B, R.; Armitage; and Ann, R.

文献来源: *Analyst*, 138:4470--4474. 2013.

关键词: 血红素, 血迹, 文化遗产

**摘要:**

在底特律美术馆对非洲 Komo 面谱展出之前, 我们用多种分析方法对该面谱表面的剥落涂层进行了表征。用 XRF 和 FTIR 对 Komo 面谱的涂层初步检测发现了大量铁和蛋白的存在, 提示很可能存在血迹。拉曼光谱也显示有血红素卟啉结构的证据。为了确证其涂层中存在血迹, 我们建立了用原位甲基化和实时直接分析质谱 (DART-MS) 鉴定血迹中血红素成分的新方法。将甲酸变性步骤后得到的溶液与过量氢氧化苯基三甲铵混合促进解吸附, 加入熔点管中, 将其放入 550°C 的实时直接分析离子源气流中。从肌红蛋白、血红蛋白、新鲜血液和实验室放置 10 年的血液中都快速地从背景上检测到了全甲基化的血红素离子 ( $m/z$  644.208)。用报导的 DART-TOF-MS 方法检出了面谱涂层中的全甲基化血红素, 证明了血迹的存在。本方法可与并入文化遗产资料中的血迹鉴定方法一起使用, 在法医学中具有明显的实用性。

#### 14. 优化 AccuTOF-DART 用于爆炸残留物的分析

##### **Optimizing Accu Time-of-Flight/Direct Analysis in Real Time for Explosive Residue Analysis**

作者: Swider, J. R.

文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 58(6):1601--1606. September 2013.

关键词: 爆炸残留物, TOF-DART

##### 摘要:

使用实时直接分析 (DART) 质谱 (MS) 仪器优化了 22 种有机爆炸残留物的分析方法, 为 DART-MS 用户提供了爆炸化合物快速筛查指南。将样品导入纯净溶液中, 并顺序稀释, 测定最佳仪器条件和最低检测浓度。大多数化合物在 250°C 下以负离子模式进行优化, 有几个化合物与二氯甲烷形成氯化加合物 (二硝基苯胺、RDX 和 EGDN)。少数化合物在正离子模式下有更高的灵敏度 (TEGDN、DEGDN、HNS 和 DMNB)。使用洁净的刷子直接从其表面和后续提取物中检测到混合的化合物。我们还成功地检测了取自土壤和加标表面混合物中的化合物。该仪器示出了大多数化合物和待测物中的化合物在

pg/ $\mu$ L 溶液浓度中的检测优势。

本文介绍了利用实时直接分析 (DART) 仪器与飞行时间 (TOF) 质谱联用的大气压电离为法检实验室提供了快速筛查方法。DART 离子源与 TOF 质谱仪联用可以对大量有机化合物 (如, 非法药物、假冒药品和爆炸化合物) 进行原位样品分析并对提取物进行分析。有几篇文章探讨了 DART 的各种应用。

在法检实验室中使用 DART 的主要优势在于, 分析速度、可以原位分析样品 (即衣服表面、刷子、小块), 以及使用同样的样品处理用于 DART 或其它确证技术后续分析的能力。在我们的实验室中, 我们用 DART 仪器成功地检测了 22 种与爆炸物相关的不同有机化合物。本研究着重优化了 DART 和质谱检测方法的参数, 使这些化合物具有最高灵敏度, 并可以用各种取样技术来检测它们。直接从洁净室擦拭表面获得的、从洁净室擦拭纸和污点中提取的, 以及用洁净刷子从表面移除的样品作为稀释的标准品进行了分析。本研究为爆炸残留物的 DART 分析提供了法检实验室指南。

15. 用 AccuTOF-DART 筛查痕量爆炸物：深度验证研究

**Screening for trace explosives by AccuTOF™-DART®: An in-depth validation study**

作者: Sisco, E.; Dake, J.; and Bridge, C.

文献来源: *Forensic Science International*, 232(1-3):160--168. October 2013.

关键词: 痕量爆炸物, TOF-DART

**摘要:**

原位电离质谱被发现在许多领域中作为快速分析技术越来越实用。特别是在法检领域, 用这些技术已分析了各种类型的样品, 包括药物、爆炸物、油墨、染料和乳液等。本文着重介绍一种原位电离质谱, 实时直接分析质谱 (DART-MS 或 DART) 及其作为筛查工具用于痕量爆炸物分析的可行性。为了评估其可行性, 我们通过对痕量硝基和过氧化爆炸物的分析进行了验证研究。研究和讨论的内容包括, 方法优化、重现性、灵敏度、检索谱库的开发、混合物的区分, 以及随机取样。本文还讨论了与其它类似筛查技术相比, 该技术的优势和不足。

16. 市售草药大麻的替代品——合成大麻素 JWH-018 的识别、提取和定量

**Identification, extraction and quantification of the synthetic cannabinoid JWH-018 from commercially available herbal marijuana alternatives**

作者: Dunham, S. J.; Hooker, P. D.; and Hyde, R. M.

文献来源: *Forensic science international*, 223(1):241-244. November 2012.

关键词: 大麻, JWH-018, “香料”

**摘要:**

本项工作中, 我们开发了从毒品“香料”(草药大麻替代品)中快速识别、提取和定量分析合成大麻素 JWH-018 的方法。使用飞行时间质谱 (TOF) 结合实时直接分析电离源 (DART) 进行分析, 在三个不同的产品中均发现 JWH-018, 这一过程在五分钟内即可完成, 且无需样品制备。使用自动加速溶剂萃取法 (ASE) 从“香料”样品中提取 JWH-018, 得到了仅含极少量植物色素的纯净提取物。使用等度高效液相色谱法进行后续的定量分析, 结果如下: (mg JWH-018/g 植物原料): 周末战士品牌“哈希什”: 90(±3%) mg/g; 周末战士品牌“叶子”: 29(±6%) mg/g; TrainWreck Hayze 品牌: 28(±4%) mg/g。加入 JWH-018 的植物样品的回收率为 97% (±1%)。

17. 实时直接分析质谱结合碰撞诱导解离技术用于合成大麻素的结构分析

**Direct analysis in real time mass spectrometry with collision-induced dissociation for structural analysis of synthetic cannabinoids**

作者: Musah, R. A.; Domin, M. A.; Cody, R. B.; Lesiak, A. D.; Dane, A. J.; and Shepard, J. R.E.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(19):2335--2342. 2012.

关键词: 大麻素, CID

**摘要:**

大量的大麻素类药物的出现已经导致了急诊室患者的大幅上涨。确定这些物质是非常困难的, 原因如下: (1) 化合物新颖, 与结构密切相关, 通常不会在药物筛选中呈现阳性; (2) 新颖的类似物的迅速上市; (3) 没有用于确认它们的标准方法可参考;

(4) 证明它们的存在需要大量的样品制备/提取和复杂的分析过程。实时直接分析质谱 (DART-MS) 通过碰撞诱导解离 (CID) 提供了可用于表征大麻素的结构信息。DART-MS 光谱在 CID 协助下实现快速从纽约州 (美国) 当地购买的“草药”产品中区分 5 种合成大麻素化合物。谱图表现出相对于主要结构特征的每个大麻素所特有的  $[M+H]^+$  离子和产物离子。五个不同的大麻素类似物, 单独和至少两个大麻素混合物在六种草药产品中被识别, 并通过它们的 CID 产物离子模式被区分。尽管国内和国际的限制, 但非法合成大麻素产品仍不断出现。这些产品含有多种化学成分, 而且, 在许多情况下可能含有多个活性成分。DART-MS 通过测定  $[M+H]^+$  离子的精确质量和利用 CID 产生的产物离子峰, 可以快速分析合成大麻素化合物。

### 18. 利用 DART-MS 和 SALDI-TOF-MS 检测潜手印中的硝化-有机和过氧化物爆炸物

**Detection of nitro-organic and peroxide explosives in latent fingerprints by DART- and SALDI-TOF-mass spectrometry**

作者: Rowell, F.; Seviour, J.; Lim, Yimei, A.; Elumbaring-Salazar; Grace, C.; Loke, J.; and Ma, J.

文献来源: *Forensic Science International*, 221:84--91. 2012.

关键词: 爆炸物, 潜手印

#### 摘要:

应用表面辅助激光解吸/电离时间飞行时间质谱 (SALDI-TOF-MS) 和实时直接分析 (DART-MS) 两种方法来检测潜手印中可能存在的七种炸药成分 (六硝基-有机-及过氧化物成分) 的能力已得到检验。标记物由手指直接接触 DART-MS 的玻璃探头产生或是利用 SALDI-TOF-MS 的不锈钢目标板上预尘化的标记物, 结果发现每种爆炸物在纳克级仍然可以被检测到。这些爆炸物可从六种常见物质表面 (纸、塑料袋、金属饮料、木层压板、胶带和白色瓷砖) 提取到的潜在标记中被检测到, 然而, 由于胶带材料的高背景干扰, 在商业指纹胶带表面上没能检测到爆炸物。在大气条件下, 能够从密封并存储长达 29 天的商业指纹胶带的预尘化的手印中检测到 TNT 和硝基胺的存在。

### 19. 利用 DART-MS 检测涉及国土安全的化学战剂

**Detection of Chemical Warfare Agents on Surfaces Relevant to Homeland Security by Direct Analysis in Real-Time Spectrometry**

作者: Laramée, J.; Durst, H.; Connell, T.; and Nilles, J.

文献来源: *American Laboratory*, 40:16--20. 2008.

关键词: 国土安全, 化学战剂

#### 摘要:

不同于电喷雾或者需要溶剂萃取的分析方法, DART 不破坏样品表面。在环境监测领域中, 对于样品表面的低挥发性和浓缩性化学物质分析是极其困难的, 也是长期存在的问题。当目标分析物达到皮托蒸汽压力时, 监测变得异常困难。因此, 任何在大气压环境下不需要溶剂或擦拭的非接触样品技术都会是一种突破。除此之外, 在对分析时间要求严格的情况下, 不需要样品制备才能进行快速分析。如今, 这种技术已经成为可能, 即实时直接分析技术 DART (JEOL USA, Inc., Peabody, MA)。自从 2002 年开始, 美国军方已经利用它检测物质表面的化学战剂。快速、安全和准确的化学试剂检测方法对于国防安全以及决策的制定至关重要。使用 DART 技术基本不需要样品制备, 即可对受污染的表面进行直接分析。



## 20. 用实时直接分析质谱分析性侵证据

### Direct analysis in real time mass spectrometry for analysis of sexual assault evidence

作者: Musah, R. A.; Cody, R. B.; Dane, A. J.; Vuong, A. L. and Shepard, J. R. E.

文献来源: *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 26: 1039-1046. 2012.

关键词: 性侵证据, DART-MS

#### 摘要:

原理: 强奸犯罪案由于起诉率和定罪率非常低而鲜有报道。辅助该类案件起诉的关键科学方法是法医学 DNA 分析, 需要采集精液类生物学证据, 用专用检测试剂盒测定嫌疑人的 DNA 谱。但罪犯分子已越来越清楚地意识到 DNA 在强奸案起诉中的重要性, 使用避孕套避免留下其 DNA 的案例逐渐增多。因此, 其它类型的痕量证据在帮助验证受害者描述、证明无辜者清白、认定嫌疑人及确证其犯罪行为方

面也非常重要。

本文采用实时直接分析质谱 (DART-MS) 对与强奸案相关的非 DNA 痕量证据进行了系统表征。将原位电离方法与 DART-MS 相结合, 无需提取、样品处理或采取其它便于对法庭证据进一步分析的处理手段, 即可快速、瞬间完成样品分析。在一次分析中, 我们证明了该方法具有鉴别与强奸案相关润滑剂配方和其它多种可以作为呈堂供证的痕量化合物的能力, 例如, 避孕套生产中使用的化合物, 杀精剂壬苯醇醚-9 等。另外, 用该方法还可以鉴别痕量生物残留物种的化合物, 例如, 常用作潜在指纹谱的脂肪酸。将表征润滑剂残留物作为连接受害人和罪犯之间的证据, 利用其详细信息可以提高起诉率和定罪率, 并严惩罪犯。本文报导的方法为罪证化验室提供了一种快速、灵敏的综合性分析手段, 并为司法政策与实践提出了值得探讨的新思路。

## 21. 通过实时直接分析质谱快速识别草药样品中合成大麻素

### Rapid identification of synthetic cannabinoids in herbal samples via direct analysis in real time mass spectrometry

作者: Musah, R. A.; Domin, M. A.; Walling, M. A.; and Shepard, J. R.E.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(9):1109--1114. 2012.

关键词: 大麻素, 策划药

#### 摘要:

原理: 许多人造大麻类似物故意逃避与管制物质相关的法律限制, 它们仍旧作为合法兴奋剂生产和推广。在常规药物筛查中, 这些策划药很难分辨, 因为不仅常规方法不能检测这些药物, 而且制造过程中它们与复杂的植物基质结合, 分析时需要大量的提取和样品准备。为了处理这个法医化学中新的十

分重要的问题, 将实时直接分析质谱 (DART-MS) 应用于这些策划药的分析中。

方法: DART-MS 用于抽样检测植物基质上的人造大麻类似物。原位电离方法与 DART-MS 相结合可以直接分析固体草药样品而不需要提取和样品准备。高分辨飞行时间质谱不仅可以分辨与复杂基质共同存在的策划药, 而且可以区分十分相似的物质。

结果: DART-MS 可以快速识别人造大麻类似物 AM-251 和 JWH-015。对于每种大麻素, 使用质谱可以检测出低于 300 微克的物质。

结论: 各种新的包含有大量基础成分和人造大麻素的草药配方正在被制造, 这使得用传统方法追踪它们的痕迹十分困难。与标准方法相比, DART-MS 能够快速识别混在复杂植物基质中的人造大麻素, 并且具有很好的灵敏性和专一性。

22. 使用实时直接分析(DART)-TOFMS 简单快速筛选尿液中冰毒和 3,4-亚甲二氧基甲基安非他明(MDMA)及其代谢物

**Simple and Rapid Screening for Methamphetamine and 3,4-Methylene-dioxymetamphetamine (MDMA) and Their Metabolites in Urine Using Direct Analysis in Real Time (DART)-TOFMS**

作者: Kawamura, M.; Kikura-Hanajiri, R.; and Goda, Y.

文献来源: *Yakugaku Zasshi*, 131(5):827--833. 2011.

关键词: 冰毒, MDMA

**摘要:**

我们最近开发了一种电离技术-实时直接分析(DART)技术,用于多种样本的原位电离分析。DART结合飞行时间质谱(TOFMS)作为一种简单和快速的筛查方法用于不同样本中目标化合物的分析将是非常有用的,因为它无需耗时的提取即可提供这些化合物的分子信息。在本研究中,我们使用

DART-TOFMS建立了人尿样中违禁药物及其代谢物如冰毒(MA)、3,4-亚甲二氧基甲基安非他明(MDMA)、安非他明(AP)和3,4-3,4-亚甲二氧基安非他明(MDA)的快速筛选方法。在DART-TOFMS分析过程中,由于尿液中尿素产生基体效应使目标化合物的电离被抑制,但简单的预处理方法可以去除样本中的尿素。将二氯甲烷和异丙醇混合溶液作为洗脱液,使用吸头型固相萃取进行预处理,添加到对照尿液样本的4个化合物的检测限(LODs)为0.25µg/ml。另一方面,使用二氯甲烷和己烷混合溶液用作液-液萃取,这些化合物的LODs为0.5µg/ml。这两种提取方法用气相色谱-质谱分析,尿液样本中测得4个化合物的回收率均超过70%,上述方法也显示良好的线性范围:0.5-5µg/ml。总之,我们推荐使用DART-TOFMS方法可以同时检测0.5µg/ml尿液中MA、MDMA及其代谢物,而无需耗时的预处理步骤。因此,这在筛查尿液中药物分子信息中将是非常有用的。

23. 使用薄层色谱法纯化药物制剂并用实时直接分析和精确质谱来获得质谱图

**Purification of pharmaceutical preparations using thin-layer chromatography to obtain mass spectra with Direct Analysis in Real Time and accurate mass spectrometry**

作者: Wood, J. L.; and Steiner, R. R.

文献来源: *Drug Testing and Analysis*, 3(6):345--351. 2011.

关键词: 法医科学、制剂、薄层色谱

**摘要:**

法医学对于制剂的分析需要与可疑药物的标准物质比较分析以确定活性成分。而从药品制造商处采购标准物质通常价格昂贵或者根本买不到。实时直接分析(DART)是一种新型原位电离技术, 典型应用如与 JEOL AccuTOF 质谱仪联用。作为一种快速和简单的技术, DART 方法的缺点是缺少电离之前混合物组分的分离。各种内部药物制剂经薄层色谱(TLC)纯化后, 使用 AccuTOF-DART 技术获得质谱图。在进样前使用薄层色谱分离提供了一个简单、低成本的解决方案, 以获得纯化制备的质谱图。每个谱图与内部分子式列表比较, 以确认准确的质量元素成分。已知药物的纯化成分谱图被添加到一个内部数据库用作案件样本的参照。可以在离子化后使用碰撞诱导解离技术解决同分异构体的分离问题。挑战在于薄层色谱分离药物制剂时需要优化溶剂条件, 以实现恰当的分选和达到标准物纯度要求。我们获得了 91 种样品的纯化谱图并归纳在一个内部药品标准库中。基准试剂仅在与标准谱库比对分析后没有对应数据的时候才需要购买。TLC-DART 联用展示了一种高效和低成本的可以应用于法医药物分析领域的新技术。

24. 使用实时直接分析(DART)飞行时间质谱检测表面上的非法毒品

**Detection of illicit drugs on surfaces using direct analysis in real time (DART) time-of-flight mass spectrometry**

作者: Grange, A. H.; Sovocool; and Wayne, G.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(9):1271--1281. 2011.

关键词: 冰毒, 脱氧麻黄碱

**摘要:**

脱氧麻黄碱(meth)合成工厂或者习惯性吸食者的房间留下的 meth 沉积对人身存在一定的危害。美国国家卫生部门要求 meth 合成实验室在出售之前必须排除污染。国家职业安全与健康研究院提出的方法包括擦拭样品、萃取、净化、溶剂改变、衍生化以及用选定的离子检测器进行质谱分析。快捷、价廉的药物方法可以实现较大空间结构范围的筛选, 提供排除污染过程中的实时检测, 同时提供彻底清理的可靠证明。本研究提供了一种利用棉签沾取样品通过自动取样离子源与飞行时间质谱联用的直接检测方法。每个样品的收集时间约为 2 分钟, 而数据的获取时间只需要 13 秒。通过优化电压、解离气体温度以及擦拭样品的溶剂对 11 种药物进行了检测。0.025  $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$  的 meth 与其他七种药物都可以检测到离子峰。该检测限是美国职业卫生与安全研究院标准的 1/2 以及美国 meth 排除污染标准的 1/4。八种药物的动力学范围表明该技术足以用作筛选技术。11 种玻璃上的沉积药物被检测。同样将利用棉签沾取的玻璃上的样品与丙烯酸乳胶漆进行了对比。

## 25. 使用实时直接分析质谱分析打印纸和书写纸

**Analysis of printing and writing papers by using direct analysis in real time mass spectrometry**

作者: Adams, J.

文献来源: *International Journal of Mass Spectrometry*, 301(1-3):109--126. 2011.

关键词: 木质素、纸张、纸浆

### 摘要:

现在需要一种以最低破坏性地取样来快速直接识别图书馆和档案馆中的纸张中有机成分的方法, 该方法可以用于保存, 司法鉴定和一般目的。依据纸浆组成和沥青污染物, 实时直接分析质谱 (DART-MS) 被用于表征著名制造商的 16 种纸张。无需提取, 衍生, 柱分离和其他耗时耗试剂的样品预处理过程, 实时地从漂白硫酸盐浆, 化学热磨机浆和磨石磨木浆纸中获得了特有的谱图。植物固醇从漂白硬木牛皮纸中挥发出来, 而不是从漂白软木牛皮纸中, 以此来区分两者。可以根据木质素衍生物的热解产物从化学热磨机浆纸中区分牛皮纸。紫丁香基产物从硬木中得到, 但愈创木基和香豆酰基产物则从软木化学热磨机浆纸中得到。磨石磨木浆纸含有多种易挥发物质, 可以用来从其它纸中区分它们。相对于烷基烯酮二聚体 (AKD) 涂料, 含有松香的纸可以立刻被分辨出。DART-MS 方法快速简单, 且谱图可重现。可分析从纸表面用镊子取下的约 10 $\mu$ g 的微量样品。这些标准谱是 DART-MS 在纸张研究领域更广泛应用的一个开端, 并且也是美国国会图书馆建立打印和手写纸的可搜索 DART-MS 谱图库的开始。

## 26. AccuTOF-DART 作为银行安全设备和胡椒喷雾成分分析筛查方法的开发和验证

**Development and validation of AccuTOF-DART™ as a screening method for analysis of bank security device and pepper spray components**

作者: Pfaff, A. M.; and Steiner, R. R.

文献来源: *Forensic Science International*, 206(1-3):62--70. 2011.

关键词: 银行染料, 胡椒喷雾

### 摘要:

对于包含 1-氨基蒽醌 (MAAQ) 和邻氯苯亚甲基丙二腈 (CS) 的银行安全设备和包含辣椒素的胡椒喷雾的分析, 是一个无特定筛查技术来参考仍要识别感兴趣样品的漫长过程。实时直接分析 (DART) 离子源与高精度分析时间 (AccuTOF) 质谱联用是一种快速原位电离技术, 它能够显著降低这些案例耗费的时间并能够提高筛查过程的专一性。本文开发了一种使用 AccuTOF-DART 技术来筛查银行染料和胡椒喷雾的新方法。通过将每种化合物提取放到卡片纸上并进样到 AccuTOF-DART 中, 成功的检测了 MAAQ、CS 和辣椒素。所有结果用气相色谱和电子碰撞质谱联用验证。

### 27. 薄层色谱法和 AccuTOF-DART 检测对于法检药物分析的有效性

#### Validation of Thin Layer Chromatography with AccuTOF-DART™ Detection for Forensic Drug Analysis\*

作者: Howlett, S. E.; and Steiner, R. R.

文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 56(5):1261--1267. 2011.

关键词: 薄层色谱, 法检药物

#### 摘要:

薄层色谱法 (TLC) 是一种在法检药品分析中广泛应用的技术。通常使用多种可视化喷雾试剂完成检测。通常应用常规的气相-质谱 (GC-MS) 分析确认 TLC 结果。根据测试药物和所需的仪器条件, 这种确认需要花费 1 个小时来完成。实时直接分析 (DART) 是一种与高分辨飞行时间质谱联用的离子源, 能够在环境条件下将物质离子化。为了简化分析流程, TLC 和 DART 技术联用能够使 TLC 薄板上分离的样品直接进行质谱分析。TLC-DART 分析时间小于 10 分钟, 且比 GC-MS 有更好的灵敏度和选择性。本研究验证了 TLC-DART 在法检领域中用于多种药物制剂组份分析有很好的效果。

### 28. 应用 DART-TOF 检测假药和常规药物中阿普唑仑

#### Analysis of Alprazolam by DART-TOF Mass Spectrometry in Counterfeit and Routine Drug Identification Cases

作者: Samms, W. C.; Jiang, Julia, Y.; Dixon, M. D.; Houck, S. S.; and Mozayani, A.

文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 56(4):993--998. 2011.

关键词: 阿普唑仑, DART-TOF

#### 摘要:

阿普唑仑滥用的高度流行导致查没药片的科学实验室的工作量大大增加。这些药片来源于转移药物 (diverted pharmaceuticals) 或仿制药, 所以有效的分析技术应当在提供确定信息的同时减少对证据的破坏性。我们首次提出了用实时直接分析-飞行时间质谱 (DART-TOF) 分析阿普唑仑药片的有效法检方法。这种技术允许在大气压环境下, 以最少的样品准备快速识别目标分析物。通过高分辨和精确质量数、特征离子碎片和氯同位素比保证选择性。这种方法利用两种电压模式对碎片离子进行分析: 使用 40V 时在 309.09070 的阿普唑仑准分子离子峰和在 120V 时的主要碎片离子峰 281.07197 和 205.07657。这些数据让我们实验室在符合法检质量标准的前提下, 可以更有效地确认阿普唑仑药片。

### 29. 实时直接分析与复合漂移管离子迁移谱 联用检测有毒化学品

**Direct Analysis in Real Time Coupled to Multiplexed Drift Tube Ion Mobility Spectrometry for Detecting Toxic Chemicals**

作者: Harris, G. A.; Kwasnik, M.; and Fernández, F. M.

文献来源: *Anal. Chem.*, 83(6):1908--1915. 2011.

关键词: 漂移管离子迁移谱, 有毒化学物质

#### 摘要:

现在和未来对国家安全的化学威胁激发了对新的化学检测系统的需求, 来保证边境、运输和工作地点的安全。目前, 我们首次成功的将商业化的实时直接分析 (DART) 离子源与电阻玻璃单漂移管离子迁移谱仪联用, 作为一种低维护、多用途、有效的化学监测系统。原位电离的电场梯度调节提高了灵敏度并提供了安全的取样方法。仪器使用氮气作为 DART 载气和 DTIMS 偏移气体, 允许高电场用于离子分离的同时保证较低的消耗费用。

### 30. 使用实时直接分析和精确质谱用于碘和红磷的快速确认技术

**A Rapid Technique for the Confirmation of Iodine and Red Phosphorus Using Direct Analysis in Real Time and Accurate Mass Spectrometry**

作者: Steiner; and R, R.

文献来源: *Microgram J*, 7(1):3--6. 2010.

关键词: 碘, 红磷, 冰毒

#### 摘要:

碘和红磷是地下冰毒实验室常见的化学物质。通常经过衍生化或与其他化合物反应后, 用电流分析方法、红外光谱和 GC/MS 来确认这些化学物质。X 射线衍射和扫描电镜能量色散 X 射线分析也用于证实这些化学物质, 但是所有这些技术往往很耗时或产生有毒产物。一种使用 JEOL-IonSense 的 AccuTOF-DART 系统的新型技术已被开发, 其可在不到十分钟的时间内且无需样品制备的条件下准确的完成质谱分析。

### 31. 实时直接分析 (DART) 质谱用于爆炸物检测

#### Explosives Detection Using Direct Analysis in Real Time (DART) Mass Spectrometry

作者: Nilles, Michael, J.; Connell, T. R.; Stokes, S. T.; and Dupont Durst, H.

文献来源: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(5):446--451. 2010.

关键词: 爆炸物, DART

#### 摘要:

由于恐怖分子和罪犯使用的爆炸物越来越多, 使得我们需要一种能够快速而且最好在现场就可以分析可能化合物的仪器。实时直接分析 (DART) 是一种用于表面分析的很有前途的技术, 且基本无需样品处理。我们对固体基质和液体基质中爆炸物的 DART 离子化效果进行了评估。选择 15 种爆炸物和 5 种日常生活常见有代表性的物理性质 (如组成、多孔性、表面形态和导热以及导电性) 的表面进行组合分析。所有 75 种化合物-表面组合清楚且易分辨的产生了被测分析物的质谱特征。已在这些表面上证明了 5 种爆炸物可被同时检测。最后研究了常见液体中的痕量污染物的快速检测。

### 32. 利用填充吸附微量萃取技术 (MEPS) 结合 DART-TOFMS 进行人体尿液样本中可卡因及其代谢物的筛查

#### Screening of Cocaine and Its Metabolites in Human Urine Samples by Direct Analysis in Real-Time Source Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry After Online Preconcentration Utilizing Microextraction by Packed Sorbent

作者: Jagerdeo, E.; and Abdel-Rehim, M.

文献来源: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(5):891--899. 2009.

关键词: 填充吸附微量萃取技术, 可卡因

#### 摘要:

填充吸附微量萃取技术 (MEPS) 可用来对滥用药物进行快速筛选。本文中, C<sub>8</sub> (辛基二氧化硅, 适用于非极性到中等极性化合物)、ENV+ (羟基聚苯乙烯二乙烯苯共聚物, 适用于脂肪族和芳香族极性化合物的提取)、Oasis MCX (酸性硫酸基聚合物 (二乙烯苯-N-聚乙烯-吡咯烷酮))、清洁筛网 DAU (混合模式, 酸性和基础化合物的离子交换剂) 用来作为 MEPS 的吸附剂进行药物的快速提取和预富集。利用 DART-TOFMS 对药物进行快速分析。不到 1 分钟的分析时间、分析物的第一个单一同位素峰的确切质量、同位素族峰的相对丰度可给识别鉴定提供可靠的信息。在本研究用到的所有吸附剂当中, 清洁筛网 DAU 对于尿液中分析物的提取效果最好。利用清洁筛网 DAU 提取含有药物的添加试样, 芽子碱甲酯、苯甲酰爱康宁、可卡因和可卡乙碱的线性范围分别为: 65-910, 75-1100, 95-1200 和 75-1100 ng/mL (n=5)。在信噪比为 3:1 时, 芽子碱甲酯、苯甲酰爱康宁、可卡因和可卡乙碱对应的检测限为 22.9 ng/mL, 23.7 ng/mL, 4.0 ng/mL 和 9.8 ng/mL。



### 33. 实时直接分析技术用于法检药物筛选的验证

Validation of the Direct Analysis in Real Time Source for Use in Forensic Drug Screening.

作者: Steiner, R. R.; and Larson, R. L.

文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 54(3):617--622. 2009.

关键词: 法检药物, DART

#### 摘要:

实时直接分析 (DART) 离子源是一种比较新颖的质谱技术, 在全球分离化学领域正被广泛使用。DART 应用包括多个方面, 例如分析调料和香料, 检测受污染狗粮中的三聚氰胺, 区分书写油墨, 表征固体假药, 以及做二维色谱的探测器等等。将 DART 与四极杆飞行时间质谱结合的新技术用于快速筛选药物滥用的司法证据的研究已经进行。研究包括确认这个方法的检测限和选择性, 对该方法进行比较以建立检测方法。还包括了 DART 谱图分析的例子。这项研究的结果使得弗吉尼亚州司法科学部门将这个新方法收录到他们的分析方案中, 用于固体型滥用药物的筛查。

### 34. 用无损质谱技术和液质联用法鉴定营养保健品的活性成分

Identification of active ingredients in dietary supplements using non-destructive mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry

作者: Saka, K.; Konuma, K.; Asai, S.; Unuma, K.; Nakajima, M.; and Yoshida, K.

文献来源: *Forensic Science International*, 191(1-3):e5--e10. 2009.

关键词: DART-MS, DEP-MS

#### 摘要:

一名 45 岁的妇女在网上从泰国买了七种不同的营养保健品, 在吃了这些保健品后死亡。因为这些保健品上没有成分标签, 我们使用实时直接分析质谱 (DART-MS)、直接接触探测质谱 (DEP-MS)、液相色谱质谱 (LC-MS) 对样品进行检测。DART-MS 提供准确的分子质量, DEP-MS 通过电离显示分子碎片信息。用这两种仪器均可进行快速分析而且不需要样品制备。另外通过 LC-MS 确认了七种 DART-MS 和 DEP-MS 预测的保健品活性成分。

### 35. 日常家用材料中易燃溶剂直接检测的差异性结果：DART-MS 技术的应用

#### **Flammable Solvent Detection Directly from Common Household Materials Yields Differential Results: An Application of Direct Analysis in Real-Time Mass Spectrometry**

作者: Coates, C.; Coticone, S.; Barreto, P.; Cobb, A.; Cody, R.; and Barreto, J.

文献来源: *Journal of Forensic Identification*, 58(6):624 --631. 2008.

关键词: 易燃溶剂, 日常家用材料

#### 摘要:

在本文中, 我们报道了通过利用质谱技术分析日常家用材料中的挥发性易燃溶剂, 该质谱技术引入了新离子源: 实时直接分析 (DART) 离子源。我们使用新离子化方法直接挥发并离子化溶剂样品, 然后将离子化溶剂样品送入高分辨质谱仪。我们分析了两种常见的直接来源于棉花、干式墙和尼龙材料中

的易燃溶剂-汽油和涂料。从日常家用材料的化学基质中直接获得 DART 样品, 而不需要样品制备。另外, 检测了含有汽油和涂料的不同基质 (棉花、尼龙和干式墙) 以确认使用 DART 技术从复杂的化学基质中检测芳香族和脂肪族溶剂的可能性。特别的, 我们发现了尼龙并不是好的用于汽油的 DART 检测的基质, 其整个信号仅在两小时之内就消失了。惊喜的是, 在 16 小时之后, DART 轻易地检测到了尼龙上的涂料。尤其是, DART 在超过 0-16 个小时的周期内对于检测棉花和干式墙基质上的涂料和汽油的所有其他案例中均有效。我们总结得出家用材料的 DART 样品直接检测并不是简单的蒸汽压关系, 相反, DART 直接检测结果可能涉及吸附作用或易燃溶剂的离子化机制的基质作用的相互影响。我们证明并报道了潜在的简单、强大, 且有效地替代传统质谱分析的方法。

### 36. 关于东南亚地区假冒青蒿琥酯交易犯罪的协作流行病学调查

#### A Collaborative Epidemiological Investigation into the Criminal Fake Artesunate Trade in South East Asia

作者: Newton, P. N.; Fernandez, F. M.; Plancon, A.; Mildenhall, D. C.; Green, M. D.; Ziyong, L.; Christophel; Maria, E.; Phanouvong, S.; Howells, S.; McIntosh, E.; Laurin, P.; Blum, N.; Hampton, C. Y.; Faure, K.; Nyadong, L.; Soong; Ray, C. W.; Santoso, B.; Zhiguang, W.; Newton, J.; and Palmer, K.

文献来源: *PLoS Medicine*, 5(2):e32. 2008.

关键词: 流行病学, 假冒青蒿琥酯

#### 摘要:

由于 1998 年在东南亚发生的假冒青蒿琥酯事件, 假药中不含或只有少量的活性抗疟疾成分导致有人因为疟疾而死亡, 使人们对这个重要药物失去了信心, 也给合法正规的厂商带来巨大的损失, 由此引发人们抵制青蒿素的担忧。在国际刑警组织和

世界卫生组织西太平洋区域办事处支持下, 警察、犯罪分析专家、化学家、孢粉学家以及医务人员通力合作, 寻找假药的来源。该项目收集了 391 份真实和假冒的青蒿琥酯样品, 越南 (75 份)、柬埔寨 (48 份)、老挝 (115 份)、缅甸 (137 份) 和泰国缅甸交界处 (16 份), 然后进行分析。检测出 16 种不同假药的全息图。利用 HPLC 或者 MS 分析发现, 所有假药样本 (195/391, 49.9%) 不含或只有少量的青蒿琥酯 (每片剂最多只有 12mg, 而真药每片剂有 50mg)。化学分析表明添加的化学成分多种多样, 甚至包括违禁药物, 例如安乃近、黄樟油精、致癌物质, 以及加工摇头丸的原材料。经过化学、矿物学、生物学和包装检查等多角度分析表明: 至少有一部分假药是在中国的东南地区生产的, 这也提醒中国政府需要快速做出打击。在调查涉及到其它公共健康问题的假药方面, 国际交叉学科协作可能是一个合适的选择, 但是国际协作以及法检和药品监督管理机构能力还有待加强。

### 37. 使用实时直接分析 TOF/MS 表征和区分高能胺过氧化物

#### Characterization and differentiation of high energy amine peroxides by direct analysis in real time TOF/MS

作者: Peñá-Quevedo, A. J.; Cody, R.; Mina-Camilde, N.; Ramos, M.; and Hernández-Rivera, S. P.

文献来源: *Proc. SPIE*, 6538:653828--653828. 2007.

关键词: HMTD, TMDD, TMDA, 乌洛托品, 甲醛

#### 摘要:

通过实时直接分析/飞行时间质谱 (DART-TOF/MS) 完成了对六亚甲基三过氧化二胺 (HMTD)、四亚甲基二过氧化环二脒 (TMDD) 和四亚甲基二过氧化乙酰胺 (TMDA) 的表征。这项研究也集中检测它们的前体物质, 如乌洛托品和甲醛。还完成了 GC-MS 对化合物的分析。HMTD 在 209 m/z 显示出清晰的峰, 使得其可以在标准溶液中被检测并由实验室制定标准。分析氘代 TATP 样品并比较结果可以将 HMTD 和类似物质区分开。所有样品 DART 结果均用拉曼光谱和 FT-IR 表征来确认, 观测到了  $\nu(\text{O-O})$ ,  $\nu(\text{N-C})$ ,  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{-C})$  和  $\delta(\text{C-O})$  的振动。并将新研发的 HMTD 和 TATP 痕量检测方法与之前的 GC/MS 和 HPLC-MS 方法进行了比较。

### 38. DART-MS 在法检方面的应用

#### Forensic Application of DART (Direct Analysis in Real Time) Mass Spectrometry

作者: Laramée, J. A.; Cody, R. B.; Nilles, J. M.; and Durst, H. D. In Blackledge, R. D., editor(s),

文献来源: *Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007.

关键词: 证据, 综述

#### 摘要:

通过 DART-MS 分析人体中的实验性药品和药物分析样品: 避孕套、润滑油、染料、爆炸物、纵火、催化剂、化学战剂, 可识别胶水、塑料、纤维等材料, 还可鉴定油墨。

39. 比较新型实时直接分析飞行时间质谱 (AccuTOF-DART) 和特征分析法鉴定精制非法可卡因中的成分

**Comparison of the Novel Direct Analysis in Real Time Time-of-Flight Mass Spectrometry (AccuTOF-DART™) and Signature Analysis for the Identification of Constituents of Refined Illicit Cocaine**

作者: Ropero-Miller; Stout, J. D.; Bynum; D, N.; and Casale., J. F.

文献来源: *Microgram Journal*, 5(1-4):5. 2007.

关键词: 非法可卡因, DART-TOF-MS

**摘要:**

本文介绍了利用新型的 DART-TOF-MS 技术和特征分析方法表征 25 种非法可卡因。发现使用 AccuTOF-DART 分析可检测到可卡因样品中大多数分析物, 虽然部分化合物没有检测到。该方法简单, 快速, 仅需要很少的样本, 甚至还可用于筛选复杂混合物。本文还讨论了包括对管制药物进行特征分析的潜在应用。

40. 使用实时直接分析质谱区分油墨

**Differentiating Writing Inks Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry**

作者: Jones, R. W.; Cody, R. B.; and McClelland, J. F.

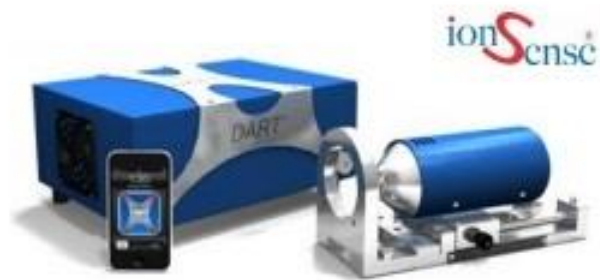
文献来源: *Journal of Forensic Sciences*, 51(4):915--918. 2006.

关键词: 油墨, DART-MS

**摘要:**

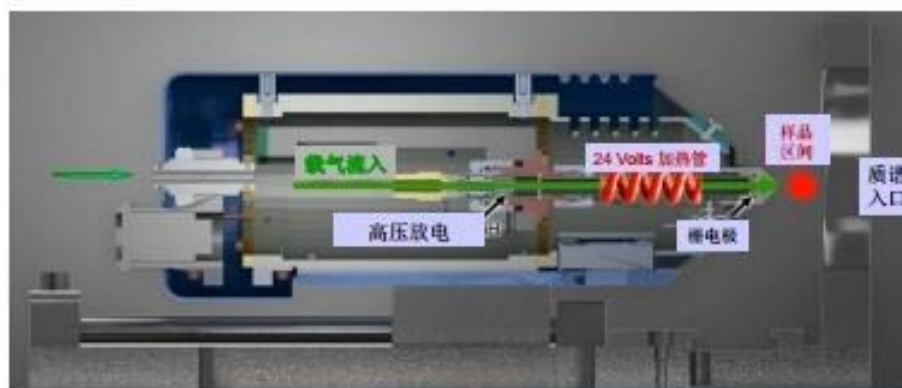
油墨分析被用于鉴定文档真实性和书面记录的来源以及相对年代。大多数分析方法需要破坏样品或明显改变文档。使用新型实时直接分析离子源和质谱技术, 使得纸张上油墨的原位分析成为可能, 且纸张没有可见的改变。本实验成功检测了 43 种不同的黑色和蓝色的圆珠笔, 黑色液体和黑色中性油墨。质谱主要是对染料和持久但热不稳定的油墨成分进行质子化分子[M+H]<sup>+</sup>检测。大量油墨成分通过谱图被识别。

## DART<sup>®</sup> (Direct Analysis in Real Time) 实时直接分析质谱离子源

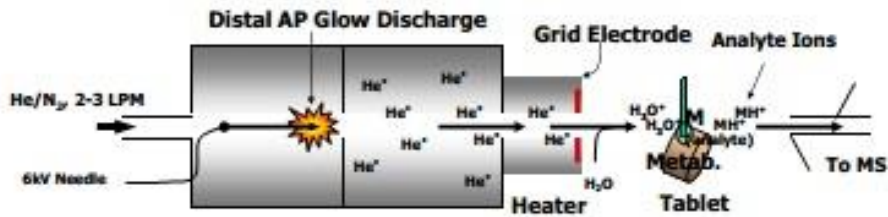


2005 年美国 Pittcon 仪器博览会撰稿人金奖  
R&D100 发明大奖

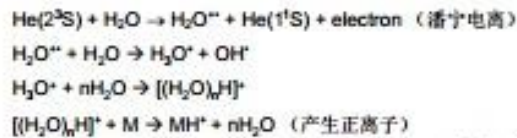
## DART<sup>®</sup> 离子源剖面图



## DART® Principle 原理图



### · 产生正离子:



Cady, R., et al., *Anal Chem*, 2005, 77, 2207.

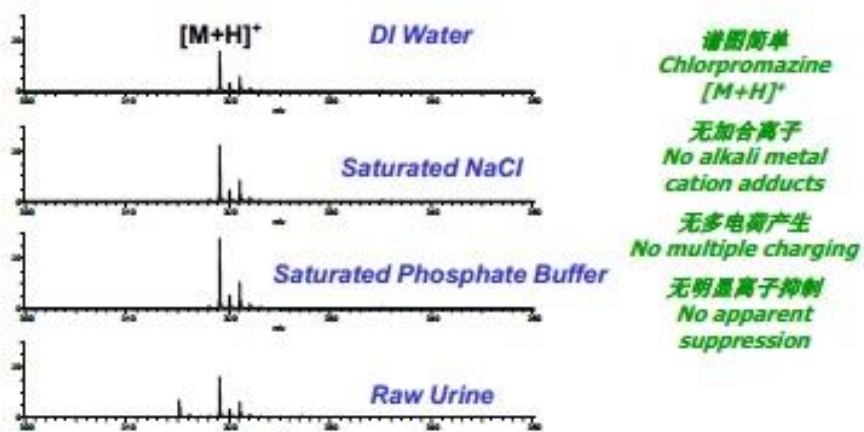
## DART® Mechanism 离子化机理



## DART® Gases 常用载气

- He\* 19.8 eV
  - Water has an IE of 12.6 eV
- Ar\* 11.55 eV
- N<sub>2</sub>\* 8.5 eV to 11.5 eV, some higher states up to > 15 eV

## Contamination Resistance 无离子抑制



谱图简单  
Chlorpromazine  
[M+H]<sup>+</sup>

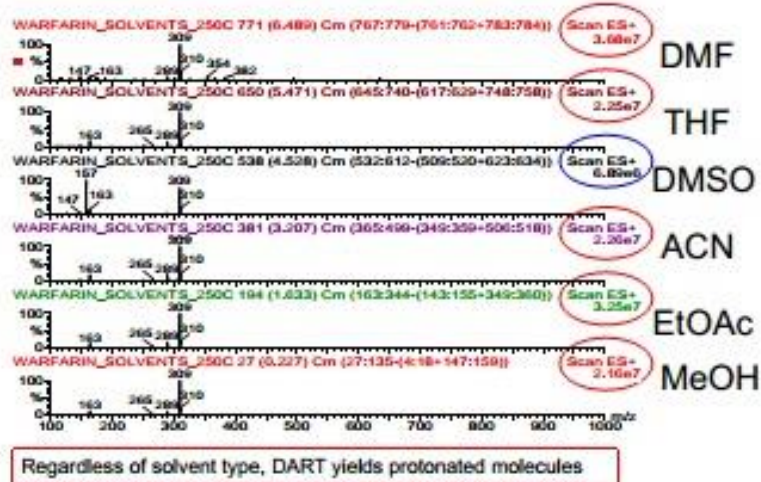
无加合离子  
No alkali metal  
cation adducts

无多电荷产生  
No multiple charging

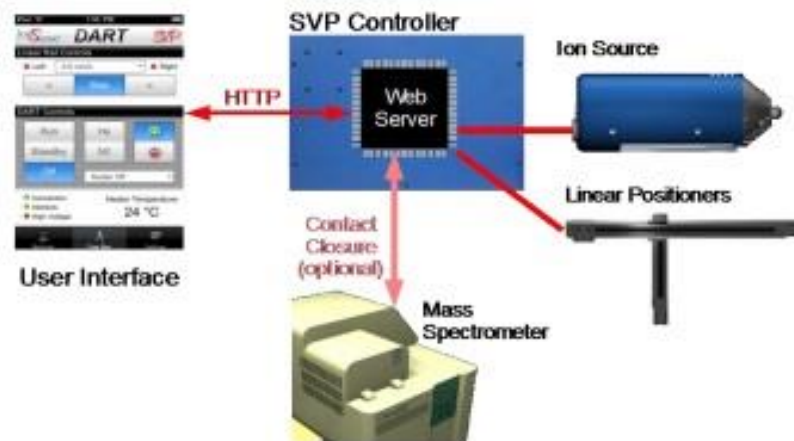
无明显离子抑制  
No apparent  
suppression



## Solvents Friendly 无溶剂效应



## Information Flow 图形化控制界面



(封 3)

(封底)