

電噴灑輔助雷射 脫附游離質譜法

ELDI/MS

在刑事鑑識領域的應用

鄭思齊 謝建台 / 國立中山大學化學系

摘要

大氣壓力質譜法 (Ambient Mass Spectrometry) 是近年來所開發的一種在常溫、常壓下進行樣品游離的質譜分析技術，因為樣品不需或僅需要簡單的前處理即可進行偵測，所以非常適合大量樣品的快速高通量分析。電噴灑輔助雷射脫附游離法 (electrospray-assisted laser desorption ionization, ELDI) 是一種結合雷射脫附與電噴灑游離的大氣壓力質譜技術，它可直接分析氣體和液體樣品以及固體樣品表面所含的具中、高極性的分析物，儀器裝置操作簡單、偵測靈敏，因此能在極短時間內完成大量樣品的即時分析，本文將介紹 ELDI/MS 在刑事鑑識領域的各項應用，包括各式藥物 (藥丸、藥膏、藥水) 的快速檢測、尿液中所含毒品成份的篩檢、字跡墨水及鈔票中所含化學組成的分析、以及植物和水果中具揮發性及非揮發性成份的檢測等。

ESI Capillary

Laser Lens

一、前言

質譜儀是一種測量帶電粒子質量與電荷比值 (m/z) 的儀器，其內部構造可區分為樣品導入系統 (sample inlet)、游離源 (ion source)、質量分析器 (mass analyzer)、真空系統 (vacuum system)、偵測器 (detector) 及訊號處理裝置 (signal process) 等部分。一般進行質譜分析時，固體、液體或氣體樣品經由樣品導入裝置傳送到游離源進行游離，產生帶電離子。各離子藉著其質量/電荷比 (m/z) 的差異，由接在游離源後之質量分析器進行分離，最後由偵測器測量離子的訊號，並以電腦進行資料分析及處理，產生訊號強度與質荷比的關係圖 (亦即質譜圖)。游離源在質譜分析過程中扮演將中性氣相分析物離子化的角色，使其帶正電或負電荷，以利後續的分析及偵測，所以一個質譜分析能否成功的關鍵，即在於分析物是否能成功被游離。

質譜游離源依照操作環境之不同，可分為 (1) 真空游離源及 (2) 大氣壓力游離源。

(1) 真空游離源 (vacuum ion source)

電子撞擊游離法 (Electron Impact, EI) 與化學游離法 (Chemical Ionization, CI) 是兩種最早被開發出來的真空游離技術，常與氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 連接，以游離經GC分離後的氣相分析物。1980年代初期，快速原子撞擊法 (Fast Atom Bombardment, FAB)、與雷射脫附游離法 (Laser Desorption Ionization, LDI) 等真空脫附游離技術 (Desorption Ionization, DI) 陸續地被開發出來，脫附游離法是在很短的時間內，對很小範圍施加大量的能量，以達到脫附及游離樣品表面分析物的目的，此技術成功地克服EI及CI游離法在分析物質質量範圍及樣品特性上的限制，不但可直接分析固態或液態樣品，分析物的質量範圍亦由數百個Da提升至數千Da。到了1980年代末期，日本科學家Tanaka開發出基質輔助雷射脫附游離法 (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)，MALDI使用具吸光特性之有機酸作為基質，分析前先將基質溶液與樣品溶液混合、乾燥後形成共結晶，再以雷射光轟擊共結晶，即可成功地游離生化大分子，並將質譜偵測範圍推昇到數十萬甚至數百萬Da。

(2) 大氣壓力游離源 (atmospheric pressure ionization source)

傳統大氣壓力游離法分為大氣壓力化學游離法 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)^{1,2}及電噴灑游離法 (Electrospray Ionization, ESI)^{3,4}兩種，它最大的特點就是可以在一大氣壓力下游離液體樣品，所以大氣壓力游離源可與液相層析法 (liquid chromatography, LC) 結合，分析具有高極性或中極性化合物的樣品。此外，大部份樣品不需要經過化學衍生的步驟，即可以進行分析，而且不論是小分子或是生化大分子，也都可以被成功游離偵測到。

雖然現今已有各種不同的市售游離源可供使用，以游離各式分析物，但樣品在進行質譜分析之前，仍須先經過一系列包括分離在內的前處理及製備過程才能有效地進行游離分析，這些

前處理過程往往會破壞樣品的完整性，不利刑事證據的保存，並增加人力及物力的耗費，導致分析時間冗長，不利高通量（high throughput）及快速分析的需求。以近年來所發生的三聚氰胺（melamine）及塑化劑（plasticizer）事件為例，全台各個分析實驗室在事件發生後極短時間內，即湧入極大量的分析樣品，但冗長的分析流程造成檢驗無法快速完成、民眾因此無法立即得知檢測結果，導致恐慌情緒持續漫延擴大，社會也因此而動盪不安。因此開發一種能快速、有效游離及分析各式樣品的新式質譜游離方法，就成為近年來質譜分析技術上一項極重要的課題。新式大氣壓力質譜法（ambient mass spectrometry, AMS）即是在這種情況下，開始受到分析化學家的重視⁵⁻⁷。

二、大氣壓力質譜法（Ambient Mass Spectrometry, AMS）

有別於傳統質譜游離源僅扮演游離分析物的角色，大氣壓力質譜技術除了可形成分析物離子之外，同時具備有取樣（sampling）的功能。進行大氣壓力質譜分析時，樣品不須經過複雜的前處理步驟，可直接使用霧化器（nebulizer）、熱脫附（thermal desorption）、熱裂解（pyrolysis）、液滴噴射流（liquid/droplet jet）、雷射脫附（laser desorption）等方法將分析物從固體表面脫附出來或將樣品溶液霧化，使其形成中性氣相分子、粒子或是產生帶有分析物的中性微小液滴，再以各種不同的游離方法（例如：ESI、corona discharge、plasma）對這些中性物種進行後游離（post-ionization）的動作，以產生分析物離子。因為大氣壓力質譜法具有：（1）在一大氣壓力下進行游離，（2）不需進行樣品前處理，以及（3）可以快速更換樣品等特點，所以可應用在大量樣品的快速篩檢。隨著大氣壓力游離質譜技術的蓬勃發展，目前已經有超過60種以上的相關技術相繼被發表。由於技術種類繁多，各個技術之間也都具某種程度的相關性，因此有必要將各種技術進行系統性地分類。本論文中依照取樣（sampling）及游離過程的差異來分類不同的大氣壓力質譜技術，包括有：（1）直接游離法（direct ionization, DI）、（2）脫附/游離法（desorption/ionization, DI）以及（3）兩階段游離法（two-step ionization）三類。

(1) 直接游離法：是一種以電噴灑游離法為基礎所發展的大氣壓力游離技術，主要是應用在液體樣品的分析上。傳統的電噴灑游離法是將樣品溶液導入毛細管中，同時在樣品溶液上施加高電壓，以誘導溶液在毛細管出口端產生電噴灑游離現象。直接電噴灑游離法（direct electrospray ionization probe, DEP）使用實心金屬針來取代毛細管，它的取樣方法是將金屬針插入樣品溶液內再抽出來，如此金屬針尖端會沾有一滴樣品溶液，接著在金屬針上施加高電壓，以誘導沾附在針尖上的樣品液滴產生電噴灑現象。除了金屬導電材質之外，相關研究結果顯示非金屬材質亦可以作為直接電噴灑游離法之探針，如使用紙張作為探針所開發的paper spray、利用樹葉作為探針所發展的leaf spray，及使用牙籤所開發的wooden tooth pick spray。

(2) 脫附/游離法：是一種使用中性或是帶電物種直接撞擊樣品表面以進行脫附/游離的技術，依照帶電物種產生的方式作區別，可再細分為以ESI為基礎及以APCI為基礎的脫附/游離技術。脫附電噴灑游離技術（Desorption Electrospray Ionization, DESI），即是利用電噴灑游離源產生帶電荷的溶劑液滴，同時使用高速氣流帶動液滴向樣品表面衝擊，液滴在撞擊及反濺的過程中，會脫附/游離樣品表面的分析物，形成分析物離子。EASI（Easy Ambient Sonic-spray Ionization）技術和DESI過程類似，只是EASI是以中性液滴進行樣品表面分析物的脫附及游離。以APCI為基礎的脫附/游離技術亦可再細分為針尖放電（corona discharge）及電漿（plasma）兩類：DAPCI（Direct Atmospheric Pressure Chemical Ionization）技術是在針尖施加直流高電壓（DC），以游離具揮發性的有機溶劑及水分子，產生帶電荷反應物種（如 H_3O^+ 、 H^+ 或是 protonated solvent ions），這些帶電離子可以和分析物進行離子-分子反應（Ion-Molecule Reaction, IMR）以產生分析物離子。使用電漿所產生的高能分子及帶電物種對分析物進行游離的技術則有DART（Direct Analysis in Real Time）、DBDI（Dielectric Barrier Discharge Ionization）及LTP（Low Temperature Plasma）等技術，電漿產生的方式主要是在系統中導入He、 N_2 或是空氣氣流，當氣體流經高壓電極（DC、AC或是RF）區間時會產生放電現象而形成電漿，使用電漿直接衝擊樣品表面即可脫附/游離樣品表面的小分子化合物。

(3) 兩階段游離法：是一種將取樣、脫附及游離步驟完全分開的質譜技術。進行分析時，第一階段先使用各式取樣方法產生氣態分析物或含有分析物的微小液滴，接著將上述中性物種導入游離區域內進行後游離的動作，相較於前述兩類技術，兩階段游離法可以使用各種不同的進樣系統進行取樣，並搭配不同的後游離源，因此不同的系統組合可達到不同的分析效果。電噴灑輔助雷射脫附游離法（Electrospray-assisted Laser Desorption Ionization, ELDI）就是將雷射脫附與電噴灑游離結合在一起的兩階段游離法。它可以直接分析揮發性和非揮發性樣品，偵測各式化學及生物質，本文將介紹ELDI技術在刑事鑑識領域上的應用。

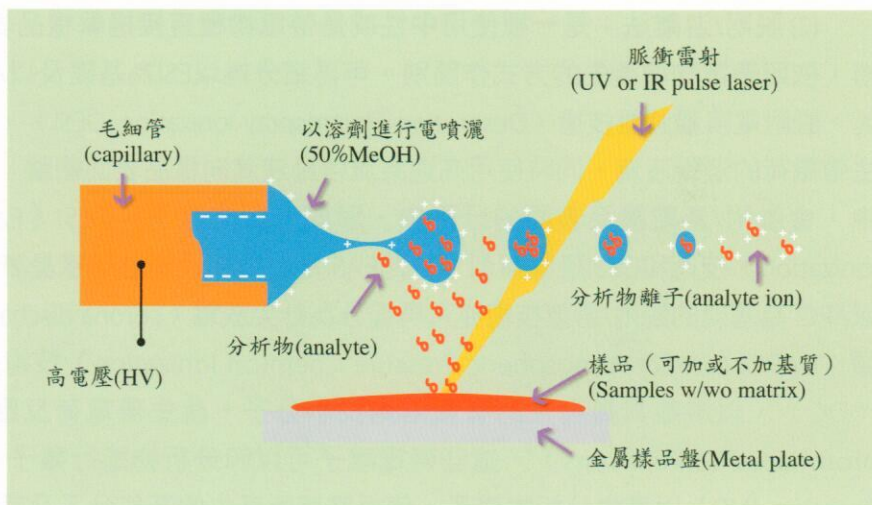
三、電噴灑輔助雷射脫附游離法（Electrospray-assisted laser desorption ionization, ELDI）

ELDI裝置主要包含有電噴灑游離源、樣品移動平台（XYZ stage）及脈衝雷射等三部份⁸⁻¹³。進行ELDI/MS分析時，先將液態或固態樣品直接放置在樣品移動平台上，再開啟脈衝雷射光（UV或IR雷射均可），使其以45度入射角照射樣品，樣品表面的分析物因受到雷射光照射而脫附形成氣相分子或固體微粒，這些物質接受來自雷射的能量而向上方移動，之後進入電噴灑區域與帶電荷溶劑物種（如 H^+ 、 CH_3OH_2^+ 、 H_3O^+ 及帶電荷液滴）進行反應，最終生成具單價或是多價電荷的分析物離子（ESI-like）。以電噴灑游離源進行後游離，可能的反應方式有兩種，首先是離子-分子反應，即分析物分子（M）與帶電物種之間的反應，藉由電荷轉移及質子化或去質子化的過程產生分析物離子〔如 $(\text{M}+\text{H})^+$ 、 $(\text{M}-\text{H})^+$ 〕；其次，分析物分子或是內含分析

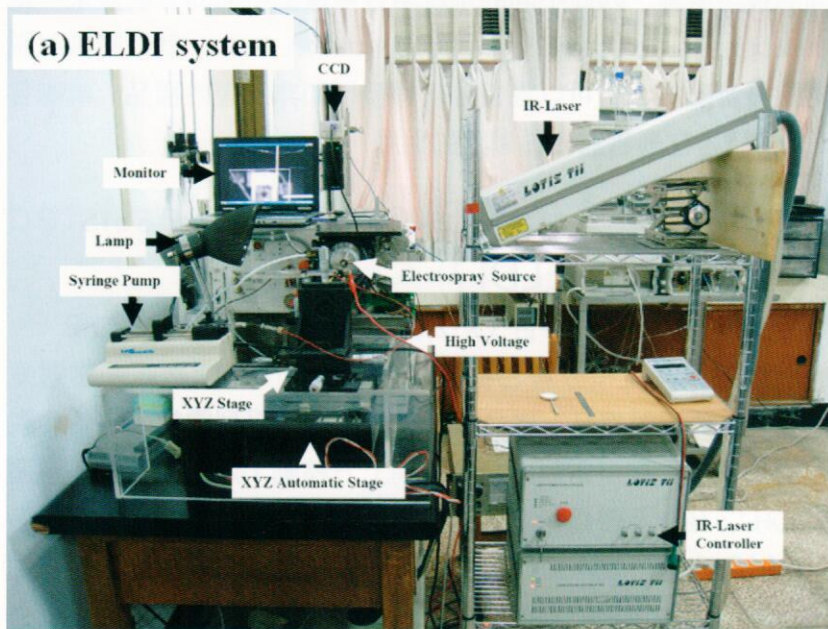
物之微小液滴亦可能溶入帶電荷溶劑液滴內，這此含有分析物的帶電荷溶劑液滴可持續進行電噴灑游離機制，最終產生分析物離子（如圖一所示）。

進行ELDI/MS分析時，樣品不需要添加基質，即可直接進行偵測，此外，因為雷

射光可聚焦在很小的區域內施加極高的能量，所以ELDI可應用在堅硬材質表面分析物的脫附及游離。ELDI/MS已證實可用來分析存在於各種固態樣品表面（如光碟片、圖畫、金屬片、紙張、TLC片等）的化學物質，此外，此技術也可偵測生化樣品內的小分子（如代謝物）及大分子（如蛋白質、胜肽和脂質等）訊號。因為雷射脫附法具有極佳的空間解析度（亦即可聚焦到極小範圍），所以ELDI/MS亦可分析動物、植物組織切片，並獲得各式分析物在組織切片中的分佈情形（即分子影像、molecular imaging）。



圖一、ELDI/MS脫附、游離固體樣品示意圖。



圖二、ELDI/MS 裝置照片

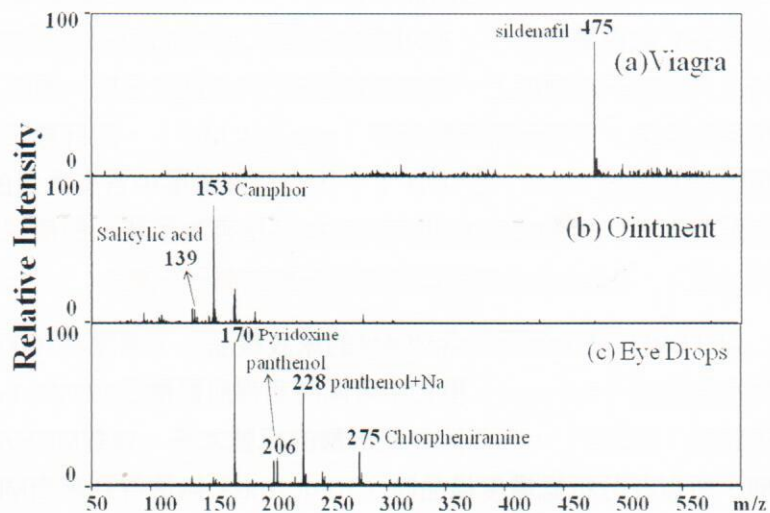
ELDI技術也可應用在液態樣品的直接分析上（稱之為liquid-ELDI），liquid-ELDI的做法是在液態樣品中加入少量碳粉，再使用脈衝雷射光照射液滴，此時液滴中的黑色碳粉會吸收雷射能量並將能量傳遞給周圍的溶劑及分析物分子，使分析物從樣品溶液中直接脫附出來或是形成許多內含分析物的微小液滴，並與電噴灑游離源所產生的帶電荷物種

作用形成分析物離子訊號。因為水分子在紅外線（IR）波段具有較強的吸收，使用IR雷射照射液體樣品，可直接將分析物從水溶液中脫附出來，不須再添加碳粉輔助脫附。再者，因為分析物的脫附效果主要是依靠碳粉吸收及傳遞雷射能量給予周圍的分析物，因此樣品溶劑（極性或是非極性）組成的差異並不會影響分析物的脫附效果，也就是極性如水，而非極性如己烷都可用來進行liquid-ELDI的分析。liquid-ELDI可用來分析各式化學溶劑（強酸、強鹼、親水性及疏水性）及生物體液中的分析物。如（1）偵測糖尿病患者血液中的糖化血色素（HbA1c），以顯示患者長期的血糖狀況；（2）監控化學反應的進行，如即時顯示黃酮在鹼性環境中與雙氧水反應形成環氧化基的反應過程，並得到反應中間及最終產物的離子訊號；（3）監控酶消化反應（digest reaction）的進行，如監測蛋白質經胰蛋白酶消化並產生胜肽碎片的經過；（4）偵測生物體液（如尿液、血液和汗液等）中的藥物及代謝物質。

四、ELDI/MS 在刑事鑑識領域的應用

（一）各類藥品（藥丸、軟膏及藥水）的快速檢測

ELDI/MS已證實可用來快速偵測固體及液體樣品中所含各式分析物，本論文使用ELDI/MS檢測威而剛藥丸、軟膏及眼藥水等三種不同形態的樣品，進行偵測時藥丸可直接放置在樣品臺上，軟膏及液體樣品則先塗在不鏽鋼板上，之後再置於樣品臺。以ELDI/MS分析上述三種樣品，結果顯示本技術可以快速偵測到樣品中所含藥物主要成份，如在威而剛藥丸中可測到sildenafil（ m/z 475）成份，軟膏中所含camphor（ m/z 153）及salicylic acid（ m/z 139）成份及眼藥水中所含pyridoxine（ m/z 170）、chlorpheniramine（ m/z 275）、panthenol（ m/z 206）及其鹽類子（panthenol+Na、 m/z 228）等小分子訊號，若配合質譜儀結構鑑定（MS/MS功能），可進一步確認分析物的結構。因為樣品可快速置換，在結合自動化分析裝置後，ELDI/MS可用在大量不明藥物、粉末、中草藥錠或是偽藥的快速分析，鑑定藥品中的主要成分及不法添加組成，此外，也可以應用在爆裂物中所含火藥成分（如TNT、RDX、HMX



圖三、以ELDI/MS分析：（a）威而剛藥丸、（b）軟膏、以及（c）眼藥水所得質譜圖。

剛藥丸中可測到sildenafil（ m/z 475）成份，軟膏中所含camphor（ m/z 153）及salicylic acid（ m/z 139）成份及眼藥水中所含pyridoxine（ m/z 170）、chlorpheniramine（ m/z 275）、panthenol（ m/z 206）及其鹽類子（panthenol+Na、 m/z 228）等小分子訊號，若配合質譜儀結構鑑定（MS/MS功能），可進一步確認分析物的結構。因為樣品可快速置換，在結合自動化分析裝置後，ELDI/MS可用在大量不明藥物、粉末、中草藥錠或是偽藥的快速分析，鑑定藥品中的主要成分及不法添加組成，此外，也可以應用在爆裂物中所含火藥成分（如TNT、RDX、HMX

及PETN)的檢測上。

(二) 快速篩檢尿液中的毒品成份

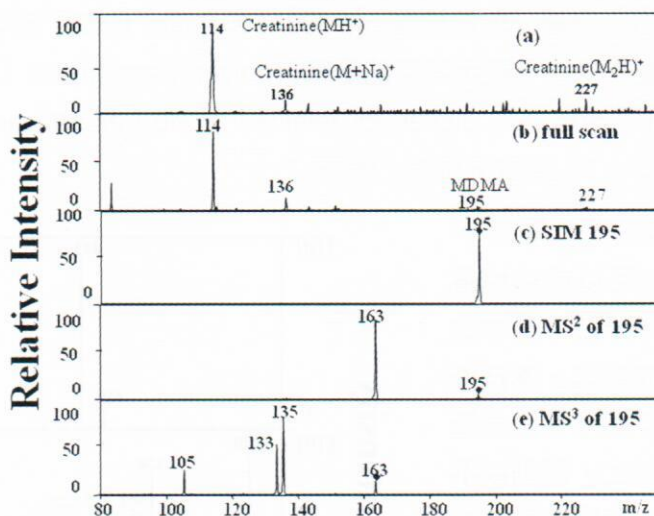
隨著藥物濫用情況日益嚴重，毒品吸食人口逐年增加，篩檢尿液樣品中的藥毒物成份已成為毒物分析實驗室的主要工作。目前尿液中所含藥毒物的檢驗流程常使用免疫學方法針對特定待測毒藥物進行初步篩檢，經免疫法檢測為陽性的樣品，再以溶劑萃取、結合氣相層析質譜儀(GC/MS)或液相層析質譜儀(HPLC/MS)進行藥物之分離及結構鑑定。使用免疫法進行尿中毒藥物篩檢時，因為抗原-抗體反應具專一性，因此無法同時分析多種藥物，且試劑花費高，若尿液中有攙假試劑或其它干擾成分(如高鹽類、介面活性劑、漂白劑)，則可能會對免疫反應造成影響，而GC/MS及LC/MS篩檢方法則需要進行前處理步驟，分析過程耗時費力。

相關研究結果顯示以ELDI/MS直接分析具高鹽類樣品(如飽和NaCl溶液中所含之蛋白質)時，具有極佳的去鹽效果。也就是說溶液中所存在的大量NaCl並不會干擾ELDI/MS對蛋白質訊號的偵測。本例是以ELDI/MS技術直接、快速篩檢尿液樣品中所含的毒藥物成份，由於尿液中的高鹽份並不會對於ELDI質譜訊號造成干擾，再搭配質譜儀之結構鑑定功能，可以直接檢測尿中所含各式之毒藥物分子，並可避免攙假試劑可能造成的偽陰性檢驗結果。分析時取尿液樣品(10 μ L)置於不鏽鋼板上，待乾燥後以ELDI/MS直接分析。圖四(a)為ELDI/MS直接分析空白尿液樣品的結果，可得到肌酐酸離子(m/z 114, MH^+)、肌肝酸二聚體離子(m/z 227, M_2H^+)及其鹽類離子的訊號(m/z 136, MNa^+)。因為尿液樣品中含有大量的肌酐酸(creatinine)組成，因此肌酐酸離子訊號的出現有助於判別樣品是否為尿液，**即使尿液樣品經過純水稀釋(10、100及1000倍)，ELDI/MS仍然可以測得肌酐酸的離子訊號²⁰。**

以ELDI/MS直接分析內含MDMA的尿液樣品，(濃度為1000 ng/mL)，雖然在全掃描(full scan)模式中可同時測得肌酐酸及MDMA(m/z 195)的離子訊號(圖四b)，然而因為肌酐酸的訊號太高，會對MDMA的訊號造成壓抑，所以在分析低濃度樣品時(10 ng/mL)無法得到來自MDMA的離子訊號。此時可使用選擇離子監測模式(Selective ion monitoring, SIM)，針對特定 m/z 值進行分析，如此將可大大提升偵測靈敏度。圖四(c)所示即為同一尿液樣品，以SIM模式針對 m/z 195進行分析所得之結果。為確定圖四(c)中所出現的 m/z 195離子訊號是來自於MDMA分子，因此必需進行結構鑑定。圖四(d)所示為針對 m/z 195之離子進行MS/MS分析之結果，其圖譜和資料庫之MDMA MS/MS圖譜相似，因此可確定此樣品中所偵測到的 m/z 195離子訊號是來自於MDMA。我們也可進一步針對MDMA在MS/MS下所產生之子離子- m/z 163進行三次質譜分



析（即MS³），圖四（e）是所得之結果。因為質譜儀可依程式設定分別進行full scan、SIM及MSⁿ模式偵測，因此尿液樣品可不經任何前處理，直接以ELDI/MS進行偵測，在同一次的樣品分析流程中，即可得到full scan、SIM及MSⁿ之質譜圖，不但可偵測到肌酐酸的訊號，並可進行待測藥物或代謝物的鑑定（如圖四所示）。依此方法（ELDI/MS/MS），對尿中之MDMA及安非他命直接進行分析，所需之尿液樣品量僅為20 μL或是以下，而偵測靈敏度可達10 ng/mL，遠低於法定閾值500 ng/mL。



圖四、以ELDI/MS分析：

(a) 空白尿液樣品及 (b-e) 含 1000 ng/mL MDMA 尿液樣品，質譜儀分別以 (a、b) full scan，(c) SIM 195，(d) MS/MS 及 (e) MS³ 模式偵測所得質譜圖。

為探討ELDI/MS是否可避免高鹽類及界面活性劑的干擾，我們亦在內含1 μg/mL的MDMA尿液樣品中分別加入漂白劑、清潔劑，再以ELDI/MS進行分析。結果顯示雖然添加高含量的漂白劑及清潔劑會造成MDMA離子訊號（full scan模式）的壓抑，但藉由質譜儀SIM及MSⁿ的功能，仍可在尿中偵測到MDMA離子及m/z 163碎片離子的訊號，避免來自漂白劑及清潔劑的干擾。

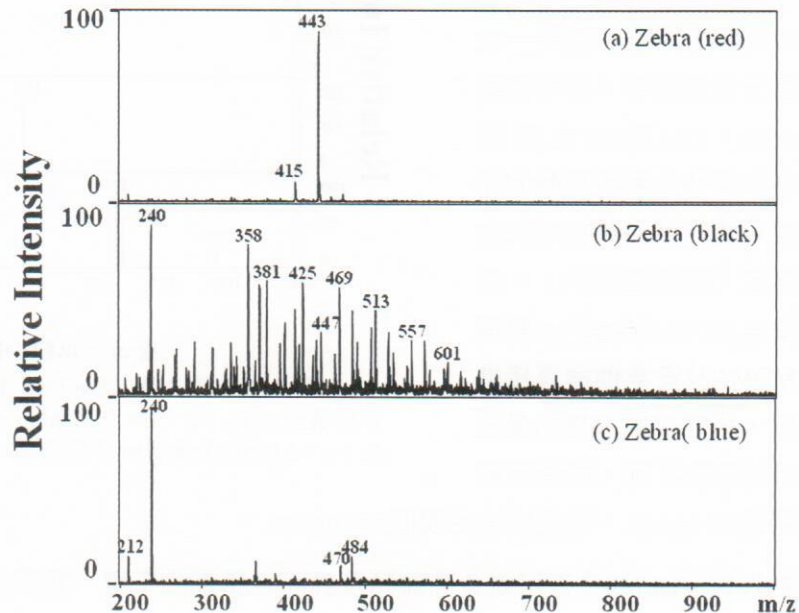
（三）字跡墨水及鈔票中所含化學組成的分析

字跡墨水組成包含有各式染劑、溶劑、樹脂、界面活性劑及其它添加物，現今已有許多方法可用來分析墨水所含之化學組成。以IR、X ray、Raman光譜法對字跡進行分析時，只能提供初步的結果，無法個化。TLC、HPTLC、HPLC、CE、GC等方法可分離墨水中所含各式化學組成，並可結合質譜法進行鑑定，但樣品處理過於耗時且費力，而且以溶劑萃取文件上的墨水時，會對於文件造成永久性破壞。雷射脫附游離質譜法（LDI/MS）雖可直接游離及偵測紙張上的墨水組成，但其操作環境是在真空下，因此樣品體積大小受到質譜儀真空游離區的限制，造成實用性不佳。因為ELDI是在大氣壓力下操作，因此樣品大小並無限制，此外，使用雷射進行樣品的脫附時，可以精準地控制雷射光照射的範圍及能量，故可將文件損害降到最小的程度，因此非常適合應用在字跡內墨水組成的分析。

圖五為以ELDI/MS分析Zebra原子筆（ball point pen）所書寫字跡之結果，紅色筆跡的主要離子訊號為m/z 415及443（Rhodamine），而在黑色筆跡中則可偵測到m/z 240（ditolylguanidine）

及聚合物（質量分佈範圍在 m/z 300~600之間）的離子訊號（圖五b），因為聚合物離子訊號的質量差異為44，顯示其可能是來自polyethylene glycol（PEG），藍色筆跡經ELDI/MS分析結果，可得到 m/z 212（diphenylguanidine）、240（ditolylguanidine）、470（basic blue 26）及484（basic blue 2）等離子訊號（圖五c）。

實驗結果顯示，ELDI/MS可以成功地得到原子筆筆跡中墨水的化學組成訊號，本技術可進一步應用在各式筆跡的分析上，區別以不同品牌、不同顏色、或種類（如原子筆、中性筆、水性筆、麥克筆、擦擦筆）之墨水筆所書寫之筆跡。除了筆跡中墨水的化學組成分析之外，ELDI/MS亦可分析紙張表面的各式化學組成，樣品包括有畫作、印鑑圖章、噴墨印表機



圖五、以ELDI/MS分析不同原子筆：(a) ZEBRA紅筆，(b) ZEBRA黑筆，(c) ZEBRA藍筆筆劃所得質譜圖。

所列印文件，甚至是熱感紙（如樂透彩卷、傳真紙、發票）或複寫紙所含化學成分，均可進行分析。此外，我們以ELDI/MS直接分析市售橡皮擦，亦可以偵測到來自塑化劑的訊號（如 m/z 391、279），分析快速且操作簡便。

（四）鈔票中所含化學組成的分析

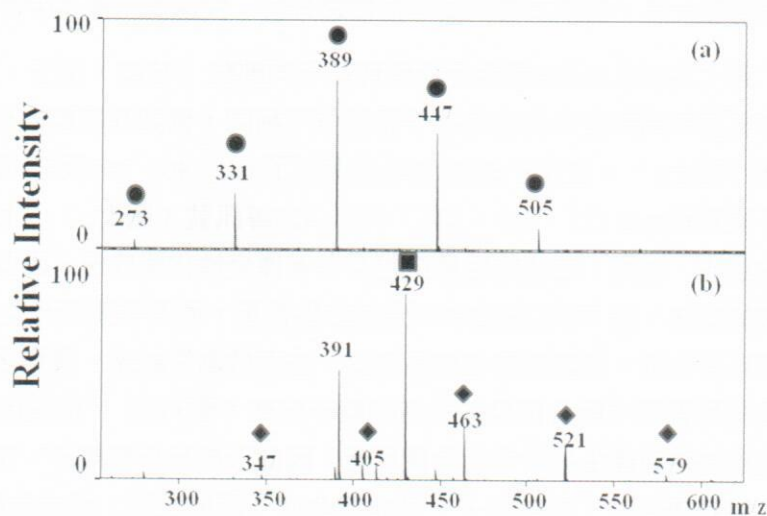
貨幣為人類經濟活動的象徵，自從有交易以來即有各式的貨幣產生，從早期的貝殼、金、銀、珠寶到現今所使用的銅幣及紙鈔，均是貨幣的一種。為維持經濟穩定並防止紙鈔遭偽造，世界各國在印製紙鈔時，往往使用各種不同的印刷技術（如凹版、凸版及平版印刷）、複雜的設計圖樣及特殊的墨水，並加入許多的特殊設計（如螢光纖維、金屬條、浮水印、立體字），以達到防偽的功能。真假鈔票的辨識，通常是以光學方法檢視各項防偽特徵，因為ELDI/MS可以分析紙張表面的化學組成，因此本研究以ELDI/MS分析紙鈔，以期達到區別不同國家紙鈔及鑑別真、偽鈔的目的。

以ELDI/MS進行分析時紙鈔毋需經過樣品前處理步驟，直接放置在樣品臺上即可進行偵

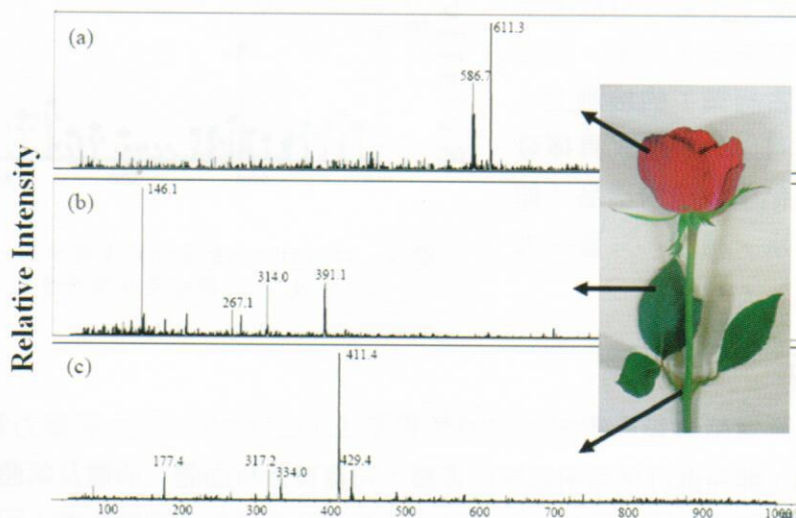
測，分析過程簡單、快速。圖六為以ELDI/MS分析兩個不同國家之100元紙鈔的結果，在a紙鈔中可偵測到聚合物的離子訊號（質量分佈範圍在 m/z 250~550之間），b紙鈔中則有 m/z 429及聚合物（質量分佈範圍在 m/z 350~600之間）的離子訊號，a、b兩種紙鈔中，其聚合物離子訊號之間的質量差異均為58，顯示這些離子訊號可能是來自於PPG。比較兩者之離子訊號後可發現有明顯差異，如a紙鈔所偵測到之訊號為 m/z 273 + (58)ⁿ，b紙鈔所偵測到之離子則是 m/z 347 + (58)ⁿ。實驗結果證明ELDI/MS可快速區別不同國家的紙鈔，未來可以進一步應用在偽鈔的鑑定，分析偽鈔表面的化學成份。此外，包含土地權狀、支票、匯票、本票等文件亦可以使用ELDI/MS進行分析及偵測。

（五）分析植物及水果中具揮發性及非揮發性成份

大麻與罌粟具有麻醉效果，在國內屬於第二級管制藥品，一般大麻與罌粟的鑑定方法可分為外觀檢視、DNA檢驗及化學分析。相關研究結果顯示ELDI/MS可應用在中草藥（如王爺葵、人參）及香菇之組織切片的分析上，並獲得小分子分析物在組織切片中的分佈資訊（即分子影像），本研究以ELDI/MS直接分析植物之花、葉、莖、果實，偵測植物組織中的化學組成，未來



圖六、以ELDI/MS分析兩個不同國家之100元紙鈔所得質譜圖。

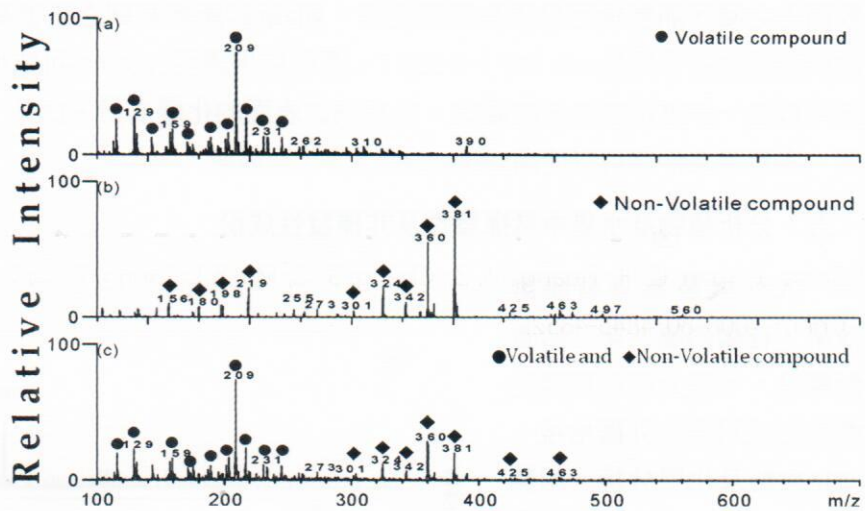


圖七、以ELDI/MS直接分析玫瑰：（a）花瓣、（b）葉子、及（c）莖等部位所得質譜圖。

可應用在大麻、罌粟及古柯葉等植物之分析，快速偵測樣品中所含各式植物鹼。

圖七為以ELDI/MS直接分析玫瑰花不同部位（花瓣、葉子、莖）所得質譜圖，明顯可看到在玫瑰花不同部位所測得的離子訊號並不相同，例如在花瓣的位置可偵測到 m/z 587及611離子訊號（圖七a），在葉子的部位則是得到了 m/z 146、267及314離子訊號（圖七b），在莖的位置可偵測到 m/z 177、317、334、411、429等訊號（圖七c），上述訊號均來自於玫瑰中的非揮發性組成，然而，在植物組織中也存在著揮發性化學成份，因此我們才可以聞得到植物所散發出來的氣味，接下來以ELDI/MS分析市售香蕉，偵測香蕉所含之揮發性及非揮發性成份。因為香蕉具有味道，將其放置在樣品臺上，在不啟動雷射光、僅開啟電噴灑游離源的情況下，即可以偵測到香蕉中所含揮發性組成的離子訊號（圖八a），這是因為香蕉所散發出的氣味分子與電噴灑游離源產生的帶電荷物種反應，因此形成分析物離子。當開啟雷射照射香蕉時，則可以同時得到揮發性（氣味分子）及非揮發性（雷射脫附）組成的訊號（圖八c），我們使用質譜分析軟體將香蕉之揮發性組成離子訊號從揮發性及非揮發性離子訊號之中扣除（即圖八c減掉圖八a），即可以獲得

香蕉中非揮性化學組成訊號（圖八b）。本實驗結果證明ELDI/MS可以快速分析植物中所含化學組成，同時偵測氣味揮發性成份及非揮發性組成，不但可以應用在管制藥品（大麻、罌粟及古柯葉）的檢測上，亦可以分析各式具揮發性化學組成的樣品（如香水、精油、洋蔥、大蒜）。



圖八、以ELDI/MS直接分析香蕉中具（a）揮發性、（b）非揮發性、及（c）揮發及非揮發性化學組成所得質譜圖。

五、結論

電噴灑輔助雷射脫附游離質譜法（ELDI/MS）是大氣壓力質譜法的一種，其具有快速偵測，無需進行樣品前處理的優點，可直接分析固體、液體及氣體樣品。本技術使用雷射脫附法進行取樣，因為雷射具有極高的能量以及極佳的空間解析度，因此可以分析各式堅硬樣品，並減少樣品表面受破壞的程度。本文介紹了ELDI/MS技術在刑事鑑識領域上的應用，包括有（1）快速篩檢各式藥品中的主要成份，以鑑別偽藥及各式藥品中的不法添加組成，（2）偵測尿液

中所含毒藥物及代謝物，同時避免尿液攙假的干擾，(3) 分析紙張表面的化學成份，並應用在字跡、噴墨印表機所列印文件、畫作、印鑑圖章、熱感紙等樣品的檢驗上，(4) 偵測鈔票中之化學成份，以區別真偽鈔票、土地權狀、支票，及(5) 偵測植物樣品中的揮發性及非揮發性化學組成，並可應用在大麻、罌粟及古柯葉等管制藥品的檢測上。FACT

參考文獻

1. Horning, E. C.; Horning, M. G.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N. *Anal. Chem.* 1978, 45, 936–943.
2. Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N.; Horning, M. G.; Horning, E. C. *Anal. Chem.* 1978, 46, 706–710.
3. Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* 1989, 246, 64–71.
4. Yamashita, M.; Fenn, J. J. *Phys. Chem.* 1984, 88, 4451–4459.
5. Cooks, R. G.; Ouyang, Z.; Takats, Z.; Wiseman, J. M. *Science*, 2006, 311, 1566-1570.
6. Huang, M. Z.; Yuan, C. H.; Cheng, S. C.; Cho, Y. T.; Shiea, J. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2010, 3, 43-65.
7. Huang, M. Z.; Cheng, S. C.; Cho, Y. T.; Shiea, J. *Anal. Chim. Acta.* 2011, 702, 1-15.
8. Cheng, C. Y.; Yuan, C. H.; Cheng, S. C.; Huang, M. Z.; Chang, H. C.; Cheng, T. L.; Yeh, C. S.; Shiea, J. *Anal. Chem.* 2008, 80, 7699-7705.
9. Shiea, J.; Yuan, C. H.; Huang, M. Z.; Cheng, S. C.; Ma, Y. L.; Tseng, W. L.; Chang, H. C.; Hung, W. C. *Anal. Chem.* 2008, 80, 4845-4852.
10. Cheng, S. C.; Lin, Y. S.; Huang, M. Z.; Shiea, J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010, 24, 203-208.
11. Lin, S. Y.; Huang, M. Z.; Chang, H. C.; Shiea, J. *Anal. Chem.* 2007, 79, 8789-8795.
12. Shiea, J.; Huang, M. Z.; Hsu, H. J.; Lee, C. Y.; Yuan, C. H.; Beech, I.; Sunner, J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005, 19, 3701-3704.
13. Huang, M. Z.; Hsu, H. J.; Wu, C. I.; Lin, S. Y.; Ma, Y. L.; Cheng, T. L.; Shiea, J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007, 21, 1767-1775.
14. 鄭思齊 “雷射誘導聲波脫附/電噴灑游離質譜法的開發及應用” 國立中山大學化學研究所博士論文, 2010.