

## 相同化合物鑑別利器：氣相層析同位素比質譜儀

您知道純蘋果汁和加糖蘋果汁能被區別嗎？如何從牛肉找出牛隻的來源？運動員違規使用禁藥，能夠瞞天過海，不會受到制裁嗎？這些問題雖然我們無法用肉眼辨別，但是可以藉由儀器的量測，來幫助我們了解事實的真相。



■ 陳麗霞

### 爲什麼物質的同位素會不同？

兩個原子的質子數相同，中子數不同，它們具有相同的原子序，在週期表上是在同一個位置，此兩者叫「同位素」，就像是兄弟一般。例如：含量最多的碳原子中有 6 個質子及 6 個中子，二者數目加起來是 12，稱爲碳-12 ( $^{12}\text{C}$ )，而它的兄弟有 2 個，一個是碳-13 ( $^{13}\text{C}$ )，有 6 個質子及 7 個中子，另一個是碳-14 ( $^{14}\text{C}$ )，有 6 個質子及 8 個中子。 $^{14}\text{C}$ 爲具有放射性的同位素稱爲「放射性同位素」，而 $^{12}\text{C}$ 及 $^{13}\text{C}$ 是不具放射性，則稱爲「穩定同位素」。自然界中碳的含量相當穩定， $^{12}\text{C}$ 占 98.89%， $^{13}\text{C}$ 占 1.11%， $^{14}\text{C}$ 只占  $10^{-13}\%$ 。

自然界中的有機化合物是由原子組成，化合物可經由天然產生或是人工合成，受到原物料（反應物）之產地環境、反應途徑（如：合成方式、生產條件）、存在環境（如：風化過程）以及樣品儲存、分析方法等影響，其組成原子之同位素比值會有明顯的差異。以同位素比質譜儀爲基礎之穩定同位素分析技術，在歐美先進國家已發展多年，主要應用在相同化合物的來源鑑識。

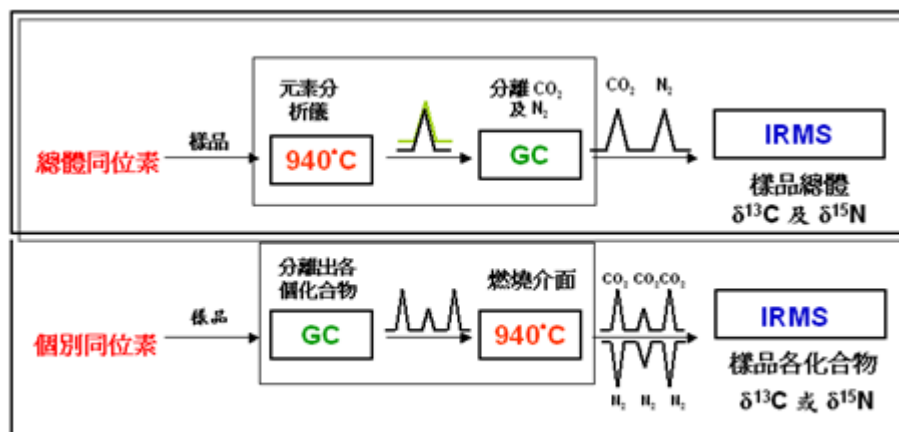
### 如何找出化合物同位素比值？

依據樣品導入的方式，可分爲「化合物個別穩定同位素分析」及「化合物總體穩定同位素分析」兩種，詳如示意圖。

樣品注入氣相層析儀注射口後，在注射口受高溫氣化成爲氣體，被載流氣體攜帶，流經層析管柱，將樣品中各個成分分離後，流到燃燒介面之陶瓷管中氧化反應器，在  $940^{\circ}\text{C}$  下將待測物氧化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ，再進入還原反應器，在  $650^{\circ}\text{C}$  下將  $\text{NO}_x$  轉換成

N<sub>2</sub>，再經除水裝置，去除水分後，進入同位素比質譜儀，經由電子撞擊法將待測物氣體游離帶電，再經由單聚焦扇型磁場將不同質荷比的離子分散後，利用法拉第杯偵測。法拉第杯為金屬材質構成，可以直接收集射入之離子，偵測其離子電流，透過不同的電阻放大，得到其電壓值，經由數據處理軟體轉換成同位素比值，此為『化合物個別穩定同位素分析』。

若樣品直接進入元素分析儀，經由氧化、還原、除水後，全部轉換成CO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>，經填充管柱分離待測氣體後，再依序進入同位素比質譜儀進行同位素比分析，稱為『總體穩定同位素分析』。



同位素分析示意圖

## 應用領域廣泛

**食品領域：**用於食品來源追溯、食品攙假鑑別、產源鑑定。

蘋果汁與高果玉米糖漿中的糖，雖然含有相同的結構式，但因產生成糖的反應機制不同，其同位素比值卻存在顯著的差異，因此可以作為果汁中攙入較便宜的高果玉米糖漿之鑑定方式。

不同產地出產的咖啡，因生長環境的不同，其中所含咖啡因的同位素比值不同，藉此可以區別咖啡的來源；美洲與歐洲因餵食牛隻之植物不同，其同位素比值會有所差異，導致去油脂牛肉的同位素比值不同，藉此可找出牛隻的產地。

**法科學領域：**用於毒品、禁藥來源追蹤。

植物因生長環境不同，其同位素比值亦不相同，例如：嗎啡會依生長環境不同而有

不同之同位素比，可用在追蹤海洛因的來源；在製造甲基安非他命過程中，因原物料的來源不同，使得甲基安非他命的同位素比值有所不同，藉此判斷是屬於醫療用藥或是濫用藥物。

睪酯酮為男性賀爾蒙類，是運動員廣泛使用之禁藥，有增加蛋白同化、增生肌肉及增強體能的作用，可增加運動員奪標的機會。男性自身也會生成睪酯酮，自身的與外用合成的睪酯酮在體內會產生代謝物，其所含的碳-13 同位素比值相差很大。運動員在注入外用合成的睪酯酮後，尿液中檢測出其代謝物之碳-13 同位素比值，在第 2 天起會下降很多，如此可判定運動員是否有違規情形發生。

**生物降解領域：**用於監測污染水層或廠址生物降解現象。

對大多數的化合物，同位素比值不會因稀釋、揮發、吸附、風化等因素而產生大幅度的改變，但生物降解通常會使同位素比值顯著增加。評估污染廠址有機化合物在進行生物降解作用時，因與比較重的同位素相連的化學鍵是比較難斷裂，故在碳氫化合物中與比較輕的同位素所形成的結鍵會先斷裂，如此造成在污染廠址中有機化合物較重的同位素比例會增高。

德國西南的工業區，受到含氯溶劑的污染，2009 年普里 (K.E.Pooley etc.) 等採集污染場址沿地下水流方向之污染井水樣品分析，發現四氯乙烯的濃度下降，且碳-13 同位素比值維持不變，但三氯乙烯及二氯乙烯的濃度下降，且碳-13 同位素比值明顯上升，可知三氯乙烯及二氯乙烯會產生生物降解的現象，是有潛力應用於污染場址復育的開發。

**環境法科學領域：**應用於環境污染物來源的追蹤。

環境法科學是利用科學及分析技術來鑑定污染的責任歸屬，並提供環境法律訴訟所需之證據及污染相關資訊，以公正、客觀的研判來追蹤污染物的來源。傳統環境鑑識科學常使用「氣相層析質譜儀」分析污染物的組成，再結合化工製程、產品特性以印證污染場址污染物與污染源之間的關係，進而追溯其污染源。當污染物的化學成分相同，無法以「氣相層析質譜儀」分析來區別時，若使用「氣相層析同位素比質譜儀」執行分析，或許可以提供污染源判定之相關佐證資訊。

埃瑞卡油輪於 1999 年 12 月 12 日在接近法國大西洋海岸失事，重油污染了海岸，學者專家採集被油污染的鳥羽毛、沿法國大西洋海岸之油污樣品、與埃瑞卡油輪使用之重油。因被油污染的鳥羽毛、沿法國大西洋北方海岸之油污樣品與油輪使用之重油，以「氣相層析質譜儀」檢測出多環芳香烴族的相對含量非常相似，推測他們是屬於相同的污染來源。但是沿法國大西洋南方海岸之油污樣品與油輪使用之重油檢測出之多環芳香烴的相對含量差異很大，推測他們是屬於不同的污染來源。另外，也使用「氣相層析同位素比質譜儀」進行多環芳香烴化合物碳-13 同位素分析，亦推論出相同的結果，如此在判定污染物來源時，會更具有說服力。

## 展望

在不同的應用領域中，因有機化合物組成元素同位素比值的特異性，可運用「氣相層析同位素比質譜儀」區別出相同組成之有機化合物，如此可彌補以分子組成爲分析基礎之「氣相層析質譜儀」的不足。如果取得之樣品中的成分化合物，檢測出與污染來源之原物料含有相同之同位素比值，或許可以當作污染源判定之佐證資訊。因「同位素比質譜儀」的靈敏度不高，環境樣品基質複雜，待測物含量又很低，所以在樣品進行前處理步驟時，要如何去除基質並保留待測物，是一項具有挑戰的工作，有待大家共同努力達成。