

# 高效液相色谱-质谱联用法测定百草枯

王朝虹<sup>1</sup>, 王志萍<sup>1</sup>, 张强<sup>2</sup>, 杨志立<sup>2</sup> (1. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038; 2. 河南省焦作市公安局, 454100)

关键词: 百草枯; LC/MS/MS  
中图分类号: DF795.1 文献标识码: B  
文章编号: 1008-3650(2008)01-0036-02

百草枯又名对草快、克芜踪, 属灭生性除草剂。百草枯自投放使用以来, 由于对绿色植物组织有很强的破坏作用, 故成为农田除草用药的首选。近些年来用其投毒致农作物大片枯萎, 人畜中毒死亡的案例在国内外频繁报道, 且逐年呈上升趋势。因此, 对百草枯中毒检测方法的研究受到法庭毒物学领域的广泛关注。

对于百草枯的检测方法有气相色谱法、气质联用法<sup>[1]</sup>、液相色谱法<sup>[2,3]</sup>、毛细管电泳质谱联用法<sup>[4]</sup>和液相色谱质谱联用法<sup>[5]</sup>。本实验应用简单的流动相组成建立了 LC/MS/MS 对百草枯分析的新方法, 该方法分离度好、灵敏度高、准确、快速。应用该方法成功地对一起案件中犯罪嫌疑人指甲进行了分析, 并取得了满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

色谱条件: 色谱柱 Atlantis HILIC Silica 2.1mm × 100mm, 5μm 柱 2.1mm × 150mm; 流动相为乙腈: 200mM 甲酸铵(甲酸调 pH3.3) 40 : 60; 流速 0.2ml/min; 柱温 30℃; 检测波长为 259nm。

质谱条件: 离子源: 电喷雾离子化源(ESI), 正离子检测; 毛细管温度: 281℃, 毛细管电压: 4.32V, 源电压: 4.58KV, 管透镜补偿电压: 8V, 鞘气(N<sub>2</sub>): 41.75, 相对碰撞能 33%。采用全扫描及 MS/MS 模式检测。

### 1.2 试剂

百草枯盐酸盐对照品由农业部农药鉴定所提供; 乙腈为色谱纯试剂(Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, USA), 甲醇、甲酸铵、甲酸为分析纯试剂(购于北京化学试剂公司), 去离子水由双蒸馏水经 Millipore Simplicity 纯水系统制备。

### 1.3 标准溶液配制

精密称取百草枯 5mg 于 5ml 容量瓶中, 溶于少量去离子水并加去离子水稀释至刻度得浓度为 1.0mg/ml 浓标液。浓标液储存于 4℃ 冰箱中, 工作液

在使用前由浓标液逐级稀释制得。

## 2 检验结果

### 2.1 线性关系

精密吸取百草枯对照样品溶液适量于流动相中, 分别配制成含百草枯浓度为 0.02, 0.1, 1.0, 5.0, 10.0μg/ml 的样品溶液, 在选定的仪器条件下进行分析, 分别以峰面积 Y 对加入样品量做校正曲线, 得回归方程为:  $Y = -7672.6 + 273801X$ ,  $r^2 = 0.9975$ ; 百草枯在 0.02~10.0μg/ml 范围内线性关系良好; 以信噪比 ≥3 计, 百草枯的最小检出限为 10ng/ml。

## 3 案例应用

2006 年 4 月 12 日, 福建省漳平市永福镇花场业主孟某发现自己种的 13 万余株君子兰叶片异常, 疑为他人所害。刑侦人员于当日下午提取犯罪嫌疑人指甲 18mg 送检。

将检材以 0.5ml 水超声 5min, 水溶液于 50℃ 用氮气挥干, 以 0.1ml 流动相溶解, 取 10μl 进样, 从所送检材指甲中检出除草剂百草枯成分(见图 1)。

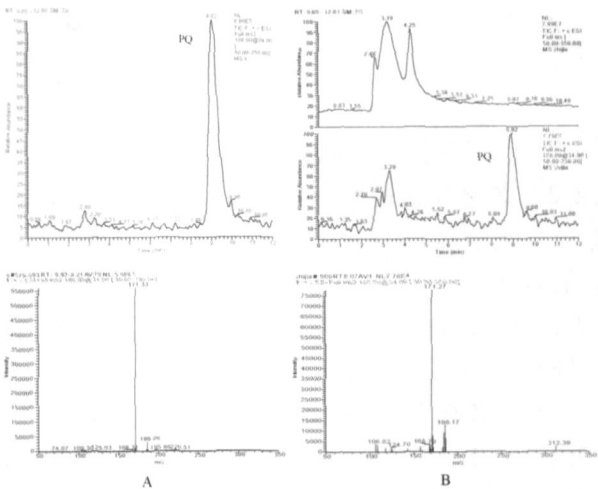


图 1 A. 百草枯对照品质谱图, B. 指甲质谱图

## 4 讨论

本实验采用的色谱柱为水溶性正相液相色谱柱, 即克服了传统正相液相色谱柱应用高毒性挥发性有机溶剂的缺点, 又避免了使用离子对反相液相色谱柱带来的诸多不便<sup>[2,3,5]</sup>。因此, 该分析方法操作简便可作为快速、准确测定百草枯中毒的有效方法。

### 参考文献:

[1] Bagchi D, Bagchi M, Hassoun EA, et al. Detection of paraquat-induced in vivo lipid peroxidation by gas chromatography/mass spectrometry and high-pressure liquid chromatography [J]. J Anal Toxicol, 1993, 17 (7): 411.  
[2] Paixao P, Costa P, Bugalho T, et al. Simple method for

- determination of paraquat in plasma and serum of human patients by high performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr B, 2002, 775(1): 109.
- [3] 王朝虹, 李玉安, 刑俊波, 等. 高效液相色谱法测定生物体液中百草枯 [J]. 中国法医学杂志, 2004, 19, (3): 151.
- [4] Nunez O, Moyano E, Galceran MT. Capillary electrophoresis-mass spectrometry for the analysis of quaternary ammonium herbicides [J]. J Chromatogr A, 2002, 974(1-2): 243.
- [5] Takino M., Daishima S., Yamaguchi K. Determination of Diquat and Paraquat in Water by Liquid Chromatography/Electrospray Mass Spectrometry Using Volatile Ion Pairing Reagents [J]. Anal. Sci, 2000, 16: 707.

收稿日期: 2007 01 25

## JX-2 荧光显现法在血足迹显现中的应用

熊 玲, 石世民 (广西壮族自治区公安厅刑侦总队, 南宁 530012)

关键词: 血足迹; JX-2 荧光显现

中图分类号: DF794.1 文献标识码: B

文章编号: 1008-3650(2008)01-0037-02

JX-2 荧光显现法是针对各种血手印的一项显现技术, 2003 年公安部对该成果进行了推广。笔者在使用过程中, 根据实际办案需要, 对该方法进行改进, 将试剂制作成试剂盒, 即开即用, 还可以长期保存, 该方法在显现现场血手印方面已经取得了良好的效果和积累了一定的经验。

通过几年的实践, 我们发现, JX-2 荧光显现法不但对血潜指纹有特别好的显现效果, 对显现血潜足迹也效果较好, 与联苯胺等化学显现法相比, 不仅可以大面积使用, 效果更好, 而且无毒。

### 1 JX-2 荧光法的显现原理<sup>[1]</sup>

血液是由血浆和血细胞组成。血液中含有血浆蛋白和血红蛋白, 其中血红蛋白是血液中含有最多的蛋白, 是由珠蛋白(多肽链)和血红素(辅基)组成的四聚体。珠蛋白是高分子蛋白质, 其分子结构内部的肽链以一定方式旋曲成空间螺旋。血的红色则源于血红素, 具有卟啉环结构。

JX-2 荧光剂由 JX-2(一种生活日用品染料)和有机溶剂(甲醇、乙醇等)、双氧水按一定比例组成。利用原子氧所具有的强氧化性使血红素破坏, 此时血液

的红色消退。同时, 也破坏了血红蛋白稳定、复杂的螺旋卷曲结构, 从而使珠蛋白在有机溶剂(甲醇、乙醇等)环境中沉淀而固定下来, 此时, JX-2 荧光剂中的显色剂使珠蛋白染色。

### 2 实验方法

#### 2.1 适应客体

该方法主要针对遗留足迹血量非常少的现场地面或物体表面, 适用于瓷砖、木质、水泥等地面或玻璃、塑料、皮革等物体表面。对于稀释过的血液所产生的显现效果也很明显, 粘血后重复踩踏或者作案人清理过的地面, 肉眼和光源皆不可见的情况, 其显现效果也较好。

#### 2.2 操作方法

显现血潜足迹时, 只需在待显部位喷涂、冲洗、吸干余液后便可取得较好的效果。

显现前, 用多波段光源对地面进行大面积的血足迹搜索, 多波段光源的功率不宜太小否则会影响效果。准备好两个大小适宜的喷壶, 其中一个喷壶装 JX-2 荧光剂(显现用), 另外一个喷壶装清水(冲洗用), 在需要增强效果的血足迹或疑留有血潜足迹的地面或物面均匀地喷涂荧光试剂, 待显现液停留一段时间(视客体和血量而定), 用清水冲洗地面或物面以清除背景荧光, 然后用吸水性好的干净布块将余液吸干即可。

显现操作时, 最好在多波段光源的照射下进行, 以便随时观察到显现的内容和效果。显现后, 用照相机进行拍摄固定, 在相机镜头前加黄色滤色镜。

在处理半渗透性客体(如水泥地板、粗燥的本色木等)上的血足迹时, 考虑到客体本身的吸水性, 故先用有机溶剂(双氧水和甲醇的混合液)长时间的浸泡遗留血(潜)足迹的客体表面, 一方面破坏血红素, 固定珠蛋白; 另一方面使客体充分吸收液体接近饱和, 而减少客体背景对荧光剂的吸附, 确保血足迹的显现。

### 3 实验效果

实验中, 捺印在瓷砖上的血潜足迹, 在自然光下肉眼几乎不可见, 通过 JX-2 荧光剂显现后, 赤足乳突纹线及皱纹清晰可见。实验对比照片见图 1~2。

### 4 注意事项

(1) 由于是潜在血足迹, 肉眼无法发现, 要推断可能遗留的部位。注意中心现场尸体旁边的地面、血泊附近的地面、被拖过或清理过带血迹的地面, 进出口路线(特别是出口附近处)等。

(2) 在现场勘查后期进行显现处理较宜。在勘查过程中, 注意保护好遗留足迹的区域。