

# 腐败组织中毒鼠磷的 GC/NPD、GC/ECD 检验

赵敬真<sup>1</sup>, 于忠山<sup>1</sup>,王天宇<sup>2</sup>

(1. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038; 2. 中国人民公安大学研究生部, 北京 100038)

## Analysis of Phosazetin in Putrefied Tissue by GC/NPD and GC/ECD

Zhao Jingzhen Yu Zhongshan Wang Tianyu (Institute of Forensic Science Ministry of Public Security, Beijing 100038)

**Abstract:** This article preliminarily introduced a method using a procedure as extracting by mixed solvent, purging by neutral chromatography aluminum oxide and analyzing the phosazetin in putrefied biological sample by GC/ECD and GC/NPD. The detection limit of GC/ECD was 1ng and GC/NPD was 20ng.

**Key words:** phosazetim extracting and purging GC/ECD GC/NPD

**摘要:** 本文初步建立了一套混合溶剂提取、中性层析氧化铝小柱净化及 GC/ECD 和 GC/NPD 分析的腐败生物样材中毒鼠磷的检验方法。GC/ECD 的检出限为 1ng; GC/NPD 的检出限为 20ng。

**关键词:** 毒鼠磷 提取净化 GC/ECD GC/NPD

中图分类号: S482.0657.7\*1

文献标识码: A

文章编号: 1002-5480(2002)03-0016-02

## 1 前言

毒鼠磷 (Phosazetin) 是 20 世纪 60 年代出现的一种杀鼠药, 近年来已极少遇到。毒鼠磷属硫代磷酸酯化合物。目前, 有关腐败生物检材中毒鼠磷的检验还未见有报道。我们通过对 13 例毒鼠磷中毒者发病症状统计, 出现最多的有恶心、呕吐、大汗、腹泻、瞳孔缩小、抽搐等, 与资料介绍基本相符。该药虽属硫代磷酸酯化合物, 与有机磷类农药有相似的结构。但它多无色, 无明显的有机磷农药的特殊气味, 被用于投毒等案件中, 常常易被现场勘查人员及毒物分析人员所忽视。作者通过多次试验, 建立了一套混合溶剂提取、中性层析氧化铝小柱净化及 GC/ECD 和 GC/NPD 分析腐败生物检材中毒鼠磷的检验方法。该法可作为办案证据。

## 2 实验部分

**2.1 仪器与试剂** HP5890 型 GC/NPD, 配有 HP3365 化学工作站; HP6890 型 GC/NPD; HP6890 型 GC/ECD; 国产四孔恒温水浴锅; 国产 802 型离心沉淀器; 国产超声波清洗器; 浓缩装置; 丙酮、

苯、乙酸乙酯(分析纯); 中性层析氧化铝 100~200 目; 国产中性层析氧化铝于 130℃ 下烘 4h, 然后按 6% 加水混匀, 24h 后备用。

### 2.2 提取净化

**2.2.1** 取腐败检材残渣 20g, 加丙酮 80mL 浸泡, 超声震荡 20min, 离心分出上清液。残渣用 50mL 丙酮提取 1 次, 分出有机相合并, 加 2mol/L 的盐酸液 5~6mL, 水浴上挥发至约 30mL; 加水 20mL 震荡混匀, 离心, 除去残渣, 再挥发丙酮, 剩约 5mL 水相。离心, 上清液于分液漏斗中, 用苯-乙酸乙酯(1:1)10mL×3 提取, 每次震荡 5min, 离心 5min, 分出有机相, 过 3g 中性层析氧化铝小柱净化, 收集有机相, 空气流下浓缩至约 0.2mL, 加无水乙醇 0.2mL, 震荡, 冷冻, 离心, 上清液供检。

**2.2.2** 取腐败空白肝组织 10g 共 3 份, 分别添加 5 $\mu$ g、10 $\mu$ g、30 $\mu$ g 毒鼠磷标准品与 2.2.1 同步进行操作, 最终制成无水乙醇液备检。

### 2.3 色谱分析条件

条件 I: 色谱柱 DB-1 0.53mm×25m 弹性石英毛细管柱; 柱温: 240℃(1')→(10℃/min) 280℃

(15); 气化室温度 280℃; 检测器温度 300℃; 载气 (高纯 N<sub>2</sub>) 6Psi 5mL/min; 保留时间值 14.038'。

条件 II: 色谱柱 DB-17 0.25mm × 25m 弹性石英毛细管柱; 柱温: 250℃ (1') → (10℃/min) 280℃ (20'); 气化室温度 280℃; 检测器温度 300℃; 载气 (高纯 N<sub>2</sub>) 2.2mL/min; 保留时间值 18.861'。

条件 III: 色谱柱 HP-1 0.25mm × 25m 弹性石英毛细管柱; 柱温 150℃ 或 200℃ (1') → (10℃/min) 280℃ (10'); 气化室温度 280℃; 检测器温度 320℃; 载气 (高纯 N<sub>2</sub>) 2.2mL/min; 保留时间: 初始温度 150℃ 时为 10.714', 200℃ 时 9.438', 检出限 1ng。

### 3 结果与讨论

3.1 以 GC/ECD DB-1 石英毛细管柱程序升温条件分析毒鼠磷, 保留时间为 10.714' (150℃ 初始温度起) 和 9.44' (200℃ 初始温度起) 检出限 1ng, 分离效果较好, 图形对称。在色谱条件下, 空白腐败肝组织 10g 添加 5μg 毒鼠磷可获得很好的结果, 可以满足办案需要。

3.2 以 GC/NPD 法分析, 色谱柱的极性对毒鼠磷保留时间影响较大。以 DB-1 毛细管柱分析时, 保留时间为 14.038', 以 DB-17 毛细管柱分析时, 保留时间 18.86'。出峰时间较后, 影响峰形。故建议用弱极性柱分析较好。

3.3 生物组织检材中的药、毒物成分往往随着检材的腐败程度而降解消失, 药、毒物成分的浓度较之新鲜检材会大大降低。因此说腐败生物组织中

提有效物、毒物仍是当今毒物分析界一大难题。这里就腐败检材中毒鼠磷的检验问题, 对其提取净化方法进行了试验, 初步建立检材 → 丙酮浸泡提取 → 制成弱酸性水液 → 苯和乙酸乙酯混合溶剂提取 → 中性层析氧化铝小柱净化, 获得了满意的效果。最终获取的纯净清亮检液, 完全可以满足各种仪器条件分析要求, 这一结论, 通过实际办案已得到了充分验证。

3.4 案例检验结果 ××省 ××市 ×镇自 1996 ~ 2000 年发生多起少年儿童中毒和死亡案件, 发病症状相似。经调查, 系他人投毒, 故于 2001 年 8 月对其中 4 例死者进行了开棺, 取其腹部腐败组织或残渣进行检验, 经本文建立的方法和条件分析, 检出毒鼠磷成分。

#### 参考文献

- 1 张爱东, 等.《有机磷类鼠药毒鼠磷的 GC/MS 分析》. 全国鼠药中毒检验技术研讨会论文集, 97 ~ 98
- 2 中国刑警学院毒物分析教研室.《毒物分析》. 群众出版社, 513
- 3 王洪富, 等.《毒物快速系列分析手册》. 安徽科学技术出版社, 310
- 4 沈敏, 等.《毒鼠磷中毒检验实验研究》. 司法部司法鉴定科学技术研究所科研论文集, 1986 ~ 1989, 194 ~ 200
- 5 肖春国.《农药》, 1981(6): 27
- 6 刘志民.《现代实用毒物分析》. 人民出版社, 1984, 426
- 7 山东省劳保职业病防治所.《农药中毒》. 山东科学技术出版社, 1980, 406
- 8 Bogusz, M. et al. Forensic Sci Int. 1982(20): 27

(上接第 15 页)

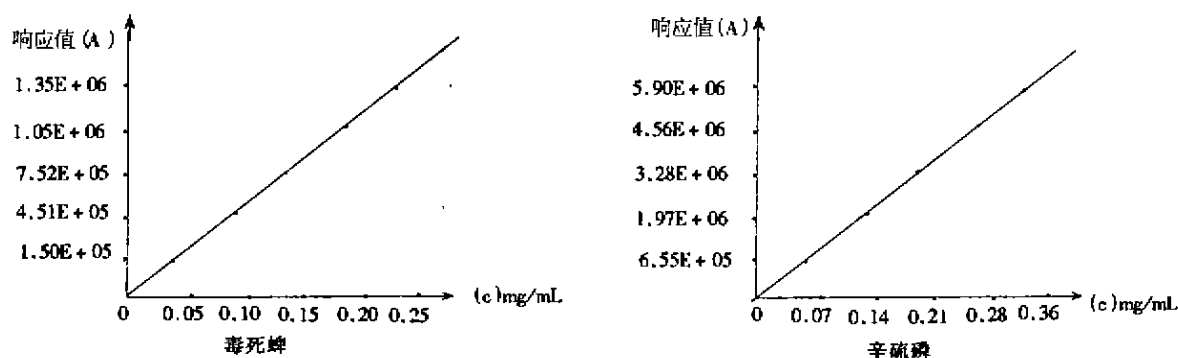


图 3 线性关系图