

中毒样品中敌鼠钠盐 气相色谱-质谱联用法分析

李中华, 袁建娟, 廖文军, 姚开薇, 廖灵灵

摘要:目的 建立气相色谱-质谱联用法(GC-MS)快速测定中毒样品中敌鼠钠盐的分析方法。方法 样品经酸化处理后用乙酸乙酯提取,用 HP-5MS 交联弹性毛细管石英柱(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm)分离测定。结果 方法测定敌鼠钠盐的线性范围为 25.0~150.0 mg/L,相关系数(r)=0.999 4。按 3 倍信噪比计算,最低检出浓度全扫描模式下为 0.40 mg/L,选择离子检测模式下为 0.10 mg/L。结论 本方法操作简单,分析速度快,灵敏度和准确度高,还可同时测定其他鼠药成分,完全能满足应急中毒样品的检测要求。

关键词:中毒样品;敌鼠钠盐;气相色谱-质谱联用法

中图分类号:R927

文献标识码:B

敌鼠(Diphacinone),即 2-二苯基乙酰基-1,3-茛二酮,属于茛二酮类杀鼠药,是目前应用最广泛的第一代抗凝血杀鼠品种之一。常使用其钠盐,称为敌鼠钠盐。敌鼠不溶于水,溶于丙酮、乙醇等有机溶剂;敌鼠钠盐为淡黄色粉末,无臭无味,可溶于热水和乙醇等有机溶剂。两者化学性质都稳定。市售常用的剂型是质量分数为 1% 的敌鼠粉剂和 1% 敌鼠钠盐粉剂。敌鼠钠盐在体内有抑制维生素 K_1 的作用,阻碍凝血酶原的合成,损害毛细血管,使管壁脆性增加,容易引起破裂,导致皮下出血、牙龈出血,严重者尿血、便血等,也会引起消化系统和神经系统症状,如恶心、呕吐、腹痛、背痛等。不及时治疗,持续出血会导致贫血甚至休克^[1]。测定敌鼠钠盐的方法文献报道的主要有高效液相色谱法、定量反应法、薄层色谱法等^[2-4]。本文使用气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪测定中毒样品,能同时对敌鼠钠盐及其他毒物(如毒鼠强、氟乙酰胺等)进行检测,能缩短检测时间,更快速、准确地找到中毒原因。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

岛津 GCMS-QP2010 GC-MS,安捷伦 HP-5MS 交联弹性毛细管石英柱(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm);KQ3200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);MTN-2800W 氮吹浓缩仪(天津奥特塞恩斯公司);10 μl 微量进样针。敌鼠钠盐对照品(纯度≥80%,中国疾病预防控制中心食品安全所),乙酸乙酯、盐酸(优级纯)。

1.2 方法

1.2.1 实验条件 气相条件:载气(He)柱流量 1.00

ml/min,分流比 50,进样口温度 260 °C,柱温 45 °C,保持 4.7 min,以 30 °C/min 的速度升至 270 °C,保持 12 min,再以 20 °C/min 的速度升至 280 °C,保持 6 min。质谱条件:电子轰击源(EI),离子源温度 230 °C,辅助接口温度 280 °C,检测器电压 1.1 kV。采用全扫描(Scan)方式,扫描范围 30~500 m/z,溶剂延迟时间 3.5 min。

1.2.2 标准溶液的配制 准确称取敌鼠钠盐纯品 10 mg,加入 2 ml 水溶解,加数滴 3 mol/L 盐酸调 pH 为 3,用乙酸乙酯 10 ml 分 3 次提取。提取液为 1.0 g/L 的敌鼠标准储备液(也可用敌鼠标准品直接配制)。标准系列用乙酸乙酯逐步稀释。

1.2.3 样品测定液的制备 称取 5 g 样品于 25 ml 具塞比色管中,加少量水,加数滴 3 mol/L 盐酸调 pH 为 3,用乙酸乙酯 10 ml 分 3 次提取。提取液经无水硫酸钠过滤后,氮吹浓缩至 1.0 ml 供测定。

2 结果

2.1 测定

用微量进样针吸取处理好的样品 1.0 μl 进 GC-MS 进行定性分析。图 1 为标准 EI 总离子流图,图 2 为敌鼠的质谱图,图 3 为标准的质谱库分析图。

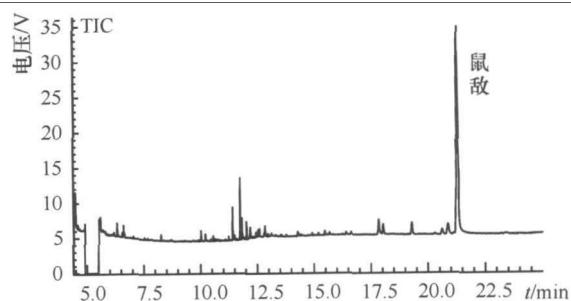


图 1 标准 EI 总离子流图

作者单位:惠州市疾病预防控制中心,广东 惠州 516003

作者简介:李中华(1980—),女,大学本科,主管技师,主要从事卫生理化检验工作

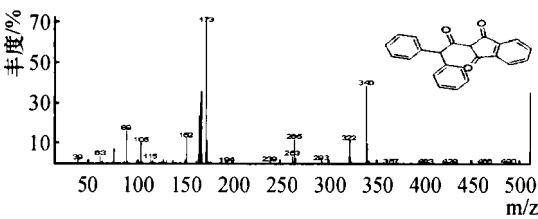


图 2 敌鼠质谱图

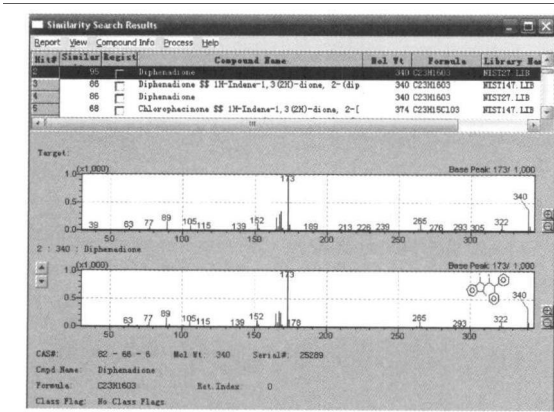


图 3 质谱库分析图

2.2 敌鼠成分的鉴定

以茚二酮类鼠药的特征碎片离子峰质荷比(m/z) 173 和敌鼠的分子离子峰 m/z 340 为目标离子,采用质谱数据库 NIST 27 鉴定。经谱库检索分析,标准在 21.23 min 时的离子谱图经提取特征离子与谱库中敌鼠标准质谱图的匹配度为 95%。

2.3 线性范围和检出限

用乙酸乙酯将 1.0 g/L 的敌鼠标准储备液稀释成标准曲线系列(表 1),进样 1.0 μ l,记录分子离子峰 m/z 173 峰面积。以 173 m/z 峰面积对浓度进行线性回归。结果表明敌鼠钠盐质量浓度在 25.0 ~ 150.0 mg/L 呈线性,回归方程为: $y = 33\ 126x - 5.25 \times 10^5$,相关系数(r) = 0.999 4。按 3 倍信噪比计算,最低检出质量浓度 Scan 模式下为 0.40 mg/L。

表 1 敌鼠标准曲线

质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	m/z 173 峰面积
25.0	302 767
50.0	1 130 945
75.0	1 985 842
100.0	2 757 416
125.0	3 594 580
150.0	4 467 249

2.4 回收率实验

对 4 种不同样品进行了回收率测定,平均回收率为 90.8% ~ 95.1%,见表 2。

2.5 精密度实验

取 3 个不同质量浓度样品重复进样 6 次,测定方

法的精密度为 3.04% ~ 5.21%,见表 3。

表 2 敌鼠回收率实验结果

样品	加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测得值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 范围/%	平均回 收率/%
1	20.0	18.30 ~ 18.44	91.5 ~ 92.2	91.9
2	20.0	18.12 ~ 18.21	90.6 ~ 91.1	90.8
3	20.0	18.43 ~ 18.54	92.1 ~ 92.7	92.4
4	20.0	18.89 ~ 19.15	94.5 ~ 95.8	95.1

表 3 敌鼠精密度实验结果

质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测量次数	精密度/%
50.0	6	5.21
100.0	6	4.30
150.0	6	3.04

2.6 同时测定其他毒物

采用本法的前处理和仪器条件,还能同时对毒鼠强和氟乙酰胺进行测定,其出峰时间分别是 4.47 min 和 11.74 min,可按需要进行重点检测或同时检测。

3 讨论

由于敌鼠钠盐在气相色谱仪中难以气化测定,敌鼠在气相色谱仪中则能较好地气化分离。因此在样品前处理时使敌鼠钠盐在酸性条件下以敌鼠的形式被乙酸乙酯溶解萃取,随后上机测定。该处理方法对食物样品、呕吐物、血样、尿样都适用。如果样品中含有的是敌鼠,按此方法也能被乙酸乙酯较好地萃取。

质谱数据采集尽量先采用 Scan 模式,在需要进行定量分析时才采用选择离子检测(Sim)模式。Scan 模式根据保留时间和较多的碎片离子能较好地排除不能与目标组分分离的杂质峰的干扰,但灵敏度相对较低。Sim 模式对特征离子进行选择性的扫描,能得到更高的灵敏度和更低的检出限,同时也能得到更准确的定量结果。

本方法对中毒样品中敌鼠及敌鼠钠盐的测定操作简单,分析速度快,灵敏度和准确度高,还可同时测定其他鼠药成分,完全能满足应急中毒样品的检测要求,具有较高的实用价值。

参考文献:

[1] 李素玲,李艳. 敌鼠钠盐中毒的治疗及护理[J]. 实用药物与临床,2006,9(3):177.
[2] 李志岭,孟庆玉,宋秋娟. 高效液相色谱法检测食物中毒样品中的敌鼠钠盐[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(3):458-459.
[3] 夏文斌,陶赛辉. 中毒人员呕吐物的快速检测[J]. 实用预防医学,2005,12(3):671-672.
[4] 高宏航,勾艳玲. 杀鼠剂敌鼠钠的快速检验[J]. 中国公共卫生,2005,21(5):603.

(收稿日期:2011-05-10 修回日期:2011-06-14)