



液质联用方法用于灭鼠剂的分析检测

应用简报－环境分析应用

前言

啮齿类动物，如老鼠必须要控制，因为它们会破坏粮食等食品以及传播疾病，例如鼠疫(Hantavirus)。尽管可以用捕捉的方法，除去一些小动物，但是杀鼠剂经常用来消灭老鼠。大多数的杀鼠剂同时也对人和家禽如狗有毒害作用。其毒性作用是由于干扰血液凝结机制而导致的抗凝血剂中毒。

经过反复地摄取很小剂量杀鼠剂之后，由于体内聚集而达到可致命的剂量，最终导致内部大出血而死亡，抗凝血剂中毒还可以导致鼻、齿龈，肠胃和尿道的大出血。

在本文中，利用液质方法进行分析检测复杂基体中几种常见的杀鼠剂。



Agilent Technologies

Innovating the HP Way

实验条件

所有实验都是在Agilent 1100液质联用系统上进行的, 整个系统由二元泵, 真空在线脱气机, 自动进样器, 柱温箱(带柱切换阀), 二极管阵列检测器和质谱仪组成。液质联用仪可用电喷雾离子化或大气压化学电离离子源。由安捷伦化学工作站来进行数据采集和分析。

分析纯的化学药品和色谱纯的液相溶剂为流动相和标准溶液制备。用于本研究中的杀鼠剂为香豆素杀鼠剂, 见图1。整个分析方法的优化包括使用不同离子化技术(电喷雾和大气压化学离子化), 离子化的极性以及碰撞电压的参数优化。

为了评价液质分析方法用于杀鼠剂的检测, 以添加标样的香肠萃取物和狗的胃液萃取物为样品进行液质分析。样品的标样添加浓度为0.5 ppm或5 ppm, 样品的制备根据通用的方法, 参见文献1。添加标样的样品在丙酮中萃取4小时。丙酮相浓缩至50 mL, 然后用100 mL二氯甲烷萃取。丙酮相用无水硫酸钠进行干燥脱水, 过滤, 最后蒸发至干。再用2 mL丙酮溶解之后, 用含有15克硅胶柱净化, 然后经过含有1克活性碳的柱。最后用二氯甲烷/苯/丙酮(10/2/2体积比)的溶剂洗脱, 洗脱液蒸发至干, 然后用5 mL甲醇定容。最后用电喷雾液质联用仪分析。

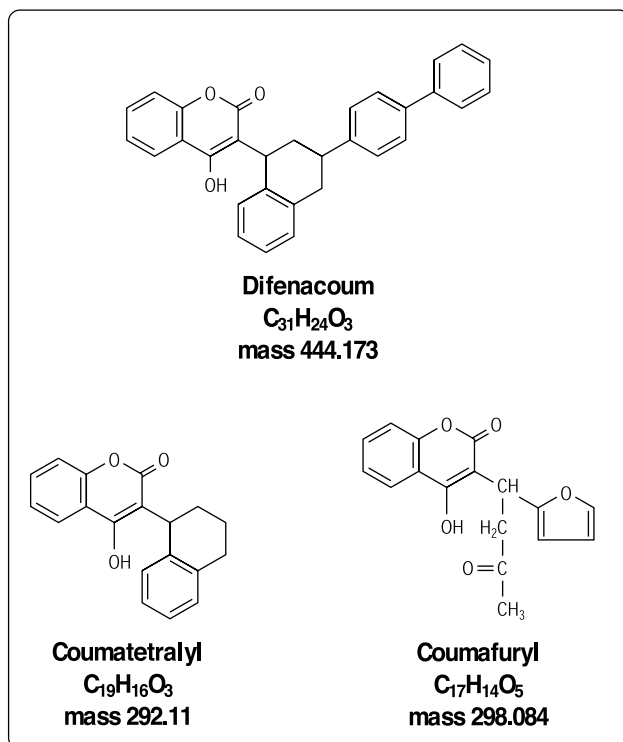


图1. 香豆素类杀鼠剂

结果与讨论

克灭鼠(Coumafuryl)和杀鼠醚(Coumatetralyl)在正离子模式下响应较差,而在负离子模式下,信号响应较好(见图2)。这些化合物在正大气压化学离子化条件下的信号响应高于电喷雾离子化条件,但是对于杀鼠醚,负大气压化学离子化信号比相应模式的电喷雾离子化信号响应弱。综合起来,负离子化模式的电喷雾离子化是最优化的条件。

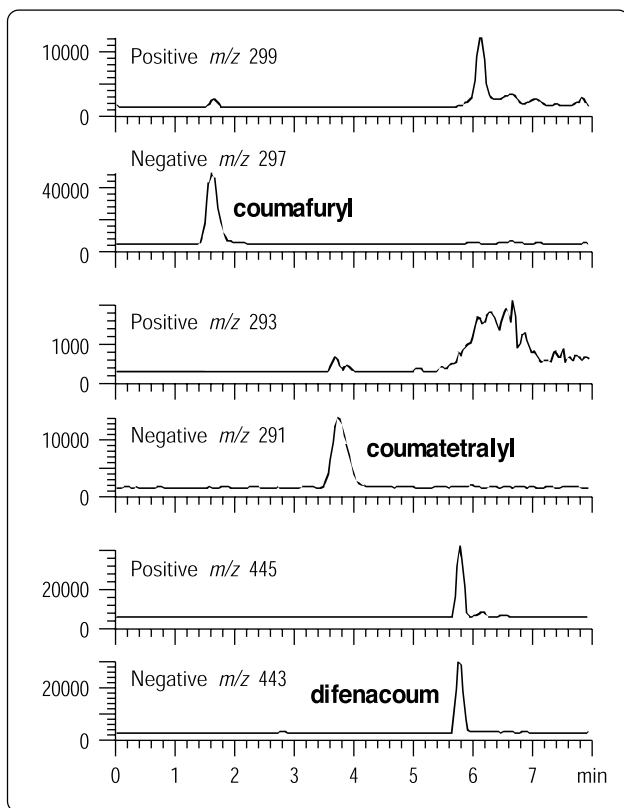


图 2. 在电喷雾液质条件下，正负离子模式的比较

一般来说，正离子比负离子容易解离，所以碰撞电压必须对两种模式都进行优化。例如，Difenacoum 在正离子模式下，碰撞电压为 160 伏时，会产生很多的断裂碎片，而在同样的碰撞电压的负离子模式下，却没有明显的碎片产生。因此在最终优化的分析方法中，对于每一个化合物应采用其相应的优化碰撞电压。

对于复杂基体的样品分析，须监测去质子的准分子离子峰以及比前面离子大或小一个质荷比的离子，以防共流出产生假阳性或假阴性。在最终的分析方法中，采用上面的步骤，对于每一个分析化合物，监测一组三个离子。利用时间窗口编程，一个化合物为一个选择离子扫

分析方法

液相色谱条件

色谱柱: 150 × 2.1 Zorbax® XDB-C18, 5 μm
(部件号: 993700-902)
流动相: A = 2 mM 醋酸铵溶液
B = 甲醇
梯度: 开始 30% B
在 2 分钟, 至 50% B
在 4 分钟, 至 100% B
流速: 0.4 mL/min 从 0 至 2 min, 然后以 0.5 mL/min
柱温: 50°C
进样量: 2 μL
二极管阵列: 280 nm, 16 nm
参比, 550 nm, 100 nm

ESI-MS 条件

离子源: ESI
干燥气流速: 10 L/min
雾化气压力: 40 psig
干燥气温度: 350°C
毛细管电压: 2500 V (positive and negative)
步长: 0.1
峰宽: 0.2 min
时间过滤器: On
扫描范围: m/z 150-500
选择离子扫描(负离子模式): 296, 297, 298 Coumafuryl
290, 291, 292 Coumatetralyl
442, 443, 444 Difenacoum
碰撞电压(Fragmentor): 可变 180 V (50-275)
100 V (280)
120 V (400)

描组，以便增大扫描停留时间，从而维持最大的灵敏度。图 3 所示为添加标样的香肠样品的分析结果。对于这次分析，由于浓度较高，因此采用全扫描的模式来采集数据。从质谱图可以看出，浓度为 5 ppm 的样品，其结果很好。对于添加低浓度(0.5 ppm)标样的狗的胃液样品的分析，采用了选择离子扫描模式，见图 4。只有添加标样，克灭鼠才有明显的信号。

这项研究表明，抗凝血剂型杀鼠剂即可用大气压化学电离源，也可以用电喷雾电离源进行分析。但是负离子模式的电喷雾液质方法对于三个杀鼠剂来说是最佳的分析条件。这种方法可以用于复杂基体条件的样品分析。

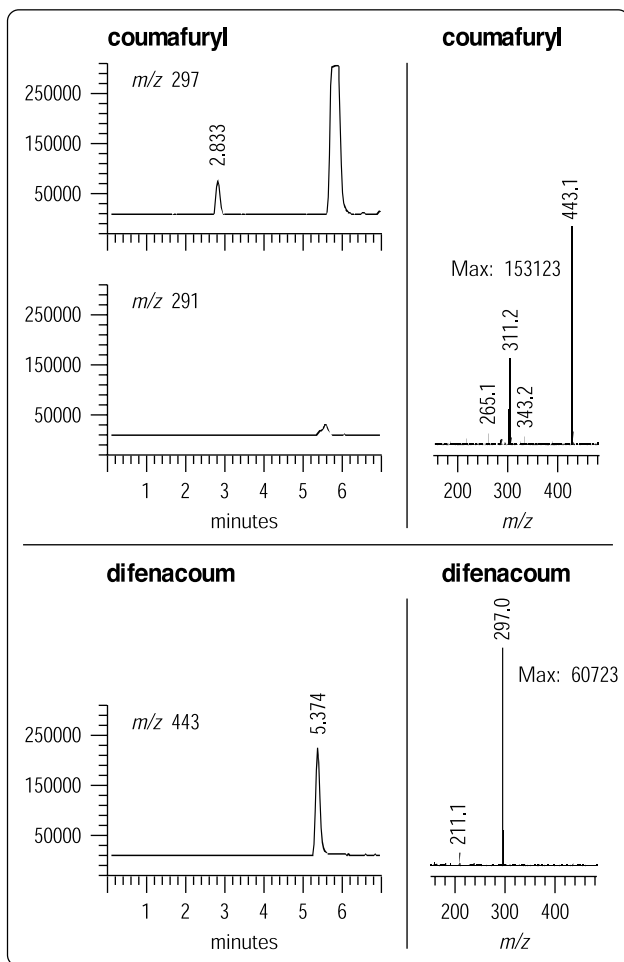


图3. 萃取离子流图(左)和质谱图(右)样品为添加5 ppm的克灭鼠及 difenacoum 的香肠萃取物。数据采集为负离子全扫描模式。

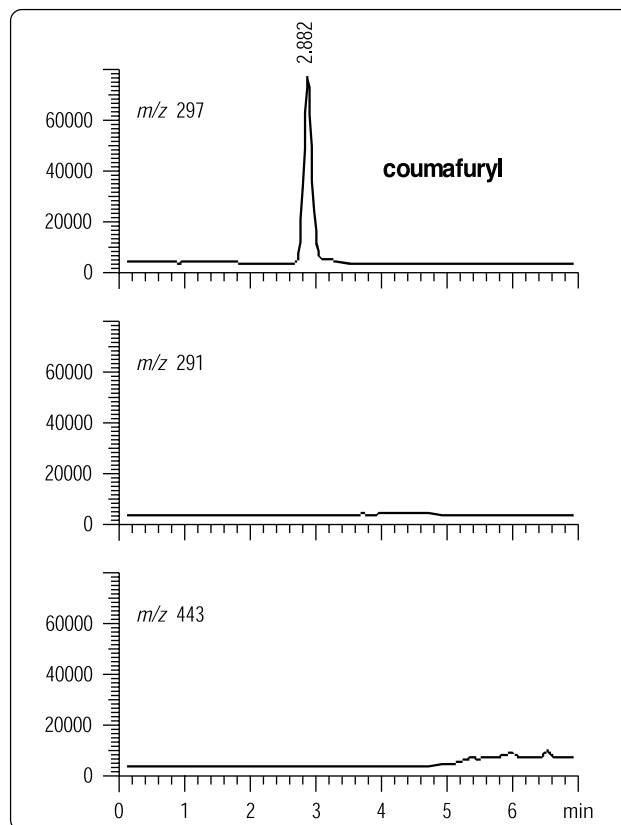


图4. 添加0.5 ppm克灭鼠标样的狗胃液萃取物的选择离子扫描离子流图。数据采集为负离子选择离子扫描模式。

参考文献

1. Trevisani, G.R., F. Michelini, and M. Baldi,
Bolletino dei Chimici dell' Unione Italiana dei
Laboratori Provinciali, (1982) 33.

作者

Friedrich Mandel and Juergen Wendt are application chemists at Agilent Technologies in Waldbronn, Germany.

Raffaele Vistocco and Christian Bachmann are in the Chromatography Department of A.P.P.A. Bolzano in Italy.

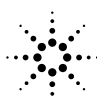
安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有 ©, 2001

2001年8月6日美国印刷

出版号: 5980-0561CHCN



Agilent Technologies

Innovating the HP Way