

离子色谱-三重四极杆质谱联用法 测定奶粉中氟乙酸钠

张秀尧, 蔡欣欣, 张晓艺, 李瑞芬

(温州市疾病预防控制中心, 浙江 温州 325001)

摘要:采用离子色谱-三重四极杆质谱联用技术测定奶粉中氟乙酸钠。奶粉样品经3%高氯酸超声提取, 除去蛋白和脂肪等杂质, 在pH 0.5~1.0条件下提取液中氟乙酸钠被叔丁基甲醚萃取, 萃取液氮吹浓缩后溶于0.1%(V/V)氨水, 以IonPac AS 19型阴离子色谱柱(2 mm×250 mm×7.5 μm)作为分离柱, 以自动在线产生的氢氧化钾为淋洗液进行梯度分离, 色谱柱流出液经阴离子抑制器抑制后进入质谱系统, 电喷雾电离负离子多反应监测模式(MRM)检测, 稳定同位素内标法定量分析。结果表明:奶粉中氟乙酸钠的平均加标回收率为89.7%~104%, 相对标准偏差在0.50%~11%之间($n=6$), 方法的检出限($S/N\geq 3$)为0.2 μg/kg, 定量限($S/N\geq 10$)为0.6 μg/kg。本法操作简单、灵敏度高、准确性好, 可用于奶粉中氟乙酸钠的检测。

关键词:氟乙酸钠; 奶粉; 离子色谱-三重四极杆质谱; 同位素内标

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2019)01-0090-07

doi: 10.7538/zpxb.2018.0069

Determination of Sodium Monofluoroacetate in Dairy Powders by Ion Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHANG Xiu-yao, CAI Xin-xin, ZHANG Xiao-yi, LI Rui-fen

(Wenzhou Municipal Center for Disease Control and Prevention, Wenzhou 325001, China)

Abstract: Sodium monofluoroacetate is a rodenticide with high acutetoxicity. Although banned for use in China, sodium monofluoroacetate is still commonly used in New Zealand, Australia, Israel and the USA. Fluoroacetate also exists naturally in many botanical species worldwide. The obtainability and stability of sodium monofluoroacetate and its proximity to agricultural products could potentially lead to the accidental or intentional contamination of food. In this work, a simple and sensitive method of ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (IC-MS/MS) was developed for the determination of sodium monofluoroacetate in dairy powders and infant formulas. The main factors including sample pretreatment and instrumental conditions of ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry were optimized. The sodium monofluoro-

收稿日期: 2018-06-12; 修回日期: 2018-07-21

作者简介: 张秀尧(1962—), 男(汉族), 浙江平阳县人, 主任技师, 从事食品安全检测研究。E-mail: xyzwz123@126.com

网络出版时间: 2018-11-27; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20181123.1500.004.html>

acetate in dairy powder sample was ultrasonically extracted with aqueous solution containing 3% perchloric acid, and then the extract was centrifuged to remove the impurities, such as protein and lipid. The monofluoroacetic acid in the mixture was extracted by methyl tert-butyl ether (MTBE) under pH 0.5-1.0. After the MTBE was removed by N_2 , the monofluoroacetic acid in the residues was dissolved into 0.1% ammonia solution. The ion chromatographic analysis was separated on a Dionex IonPac AS 19 analytic column (2 mm $\times$ 250 mm $\times$ 7.5 μ m) with gradient elution of using eluent of KOH solution electrolytically generated from on-line eluent generation cartridge. An in-line suppressor was used to remove potassium ion from the eluent before the eluent flow entered the mass spectrometer. A triple quadrupole mass spectrometer, equipped with electrospray ionization (ESI) in negative ion mode was used to detect monofluoroacetate anion in multiple reaction monitoring (MRM) mode. A $^{13}C_2$ -labeled monofluoroacetate anion internal standard was used to correct for any matrix effects. The results showed that the linear range of the sodium monofluoroacetate was 0.3-1 300 μ g/L with the correlation coefficients greater than 0.999. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) of sodium monofluoroacetate were 0.2 μ g/kg and 0.6 μ g/kg, respectively. The recoveries were 89.7%-104%, and the relative standard deviations were 0.50%-11%. The method is simple, sensitive and accurate, and has been applied to the measurement of sodium monofluoroacetate in dairy powders and infant formulas, and also can be applied to the detection of target compound in other poisoning food samples.

Key words: sodium monofluoroacetate; dairy powders; ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (IC-MS/MS); isotope internal standard

氟乙酸钠是有机氟类杀鼠剂,属 A 级剧毒物,大鼠口服半致死量为 0.22 mg/(kg $\cdot$ bw),人体口服半致死量为 0.1~10 mg/(kg $\cdot$ bw)。由于氟乙酸钠对人和动物的毒性极强、起效快、致死率高,并容易引起二次中毒,我国于 1982 年就明令禁止其生产、销售和使用^[1],但在新西兰、澳大利亚、以色列和美国仍允许使用^[2]。

目前,氟乙酸钠的检测方法有气相色谱-质谱联用法^[3]、离子色谱法^[4]、液相色谱-串联质谱法^[1, 5-6]等。其中,气相色谱-质谱联用法需要将样品衍生化后才能测定,操作较繁琐;离子色谱法灵敏度低,定性能力较弱,易出现假阳性结果;采用液相色谱-串联质谱法检测时,由于氟乙酸钠在反相色谱柱上保留较弱,易受基质成分干扰^[1],若进行衍生化,产率受样品基质影响,且操作复杂耗时^[5],也有采用反相和强阴离子交换固相萃取柱(PAX)进行净化的报道,但因柱容量有限,易被样品基质饱和而影响氟乙酸钠回收率^[6]。奶粉中氟乙酸钠的测定方法主要有液相色谱-串联质谱法^[7]和液相色谱-四极

杆/静电场轨道阱高分辨质谱法^[8]。前者将奶粉样品用丙酮溶液提取,再将提取液过自填的 AG 1-X8 强阴离子树脂固相萃取柱,用 0.2 mol/L HCl 溶液洗脱,用 3-硝基苯胺衍生氟乙酸钠,衍生物经 Oasis HLB 固相萃取柱净化,样品前处理比较繁琐。后者先用正己烷脱脂,再用 6 mol/L 硫酸调节 pH<1,用乙腈超声提取,NaCl 和 MgSO₄ 盐析,氮吹浓缩,虽然步骤简化但净化效果不佳。

本研究拟建立离子色谱-三重四极杆质谱联用方法检测奶粉中氟乙酸钠。采用高氯酸沉淀去除样品中蛋白和脂肪等杂质,叔丁基甲醚萃取净化,借助于离子色谱分离,三重四极杆质谱检测,稳定同位素内标法定量分析,希望为检测奶粉中氟乙酸钠提供新途径。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

离子色谱系统:美国 Thermo Scientific 公司产品,由 Dionex ICS-1100 离子色谱仪、淋洗

液自动发生器(RFC-30)、电解再生抑制器(ASRS 500)和自动进样器(DV-AS)组成,由变色龙工作站(7.22版)控制;QTRAP 6500 三重四极杆/复合线性离子阱串联质谱仪;美国 AB SCIEX 公司产品,由 Analyst 1.6.2 软件控制;Multi Reax 数显型多管旋涡混合器;德国 Heidolph 公司产品;3-30K 高速冷冻离心机;德国 Sigma 公司产品;N-EVAP 氮吹仪(24 孔);美国 Organomation 公司产品;2510 超声波清洗机;美国 Branson 公司产品;Gradient A10 Mill-Q 超纯水器;法国 Millipore 公司产品。

1.2 材料与试剂

叔丁基甲醚、丙酮:均为 HPLC 级,德国 Merck 公司产品;高氯酸:上海桃浦化工厂产品;亲水性聚丙烯(GHP)滤膜针式过滤头(直径 13 mm,孔径 0.2 μm):美国 Pall 公司产品;氟乙酸钠标准物质(纯度 97%):德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品; $^{13}\text{C}_2$ -氟乙酸钠同位素标准物质:新西兰 BDG Synthesis 公司产品。分别用水溶解氟乙酸钠、 $^{13}\text{C}_2$ -氟乙酸钠标准物质并稀释,得到 1.30 g/L 氟乙酸钠标准贮备溶液和 130 mg/L $^{13}\text{C}_2$ -氟乙酸钠标准贮备溶液,使用时用水稀释至合适浓度的标准工作溶液。

1.3 实验条件

1.3.1 样品前处理 称取 0.50 g 奶粉试样于 15 mL 塑料具塞离心管中,加入 100 μL 1.3 mg/L $^{13}\text{C}_2$ -氟乙酸钠同位素内标液和 2.0 mL 水,旋涡 10 s,再加入 4.0 mL 3%高氯酸,旋涡 10 s,超声提取 5 min,于 6 $^{\circ}\text{C}$ 以 10 000 r/min 离心 5 min,取约 4 mL (pH 0.5~1.0) 中间清液于 15 mL 具塞离心管中。向其中加入 5.0 mL 叔丁基甲醚,于多管旋涡混合器中旋涡 3 min,以 10 000 r/min 离心 2 min,移取上清液,用 5.0 mL 叔丁基甲醚重复提取残渣 1 次,合并 2 次提取液。向提取液中加入 100 μL 1%氨水丙酮溶液,混匀,于 45 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干,加入 1.0 mL 0.1%氨水溶液,旋涡 10 s,过 0.2 μm 有机滤膜,待测。

1.3.2 色谱条件 IonPac AS 19 型色谱柱(2 mm $\times$ 250 mm $\times$ 7.5 μm),AG19 保护柱(2 mm $\times$ 50 mm);ASRS 500 阴离子抑制器(2 mm,外接水模式);KOH 淋洗液由 RFC-30 自动在线产生;梯度淋洗程序:0~7 min (5 mmol/L KOH),

7~8 min (5~50 mmol/L KOH),8~14 min (50 mmol/L KOH),14~20 min (5 mmol/L KOH);淋洗液流速 0.30 mL/min;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 10 μL 。

1.3.3 质谱条件 电喷雾电离(ESI)负离子多反应监测模式;离子化电压(IS)-4 500 V;离子源温度 650 $^{\circ}\text{C}$;气帘气压强 277 kPa;喷雾气压强 345 kPa;辅助加热气压强 345 kPa;碰撞气设为 Medium;氟乙酸钠定量离子对为 m/z 77.0>57.0,去簇电压-40 V,碰撞能量-15 eV; $^{13}\text{C}_2$ -氟乙酸钠的定量离子对为 m/z 79.0>59.0,去簇电压-40 V,碰撞能量-15 eV;质谱峰驻留时间均为 1 000 ms。

进样运行开始时,离子色谱柱流出液经六通切换阀切换至废液,5.50 min 切换至离子源,质谱同时采集数据,直到 8.00 min 六通切换阀又将柱流出液切换至废液中。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

在 ESI $^{-}$ 模式下,优化检测氟乙酸钠(M)的质谱条件,Q1 扫描时出现 $[\text{M}-\text{Na}]^{-}$ 峰,以 $[\text{M}-\text{Na}]^{-}$ 为母离子进行碰撞解离,通过子离子扫描,得到碎片离子 m/z 57.0 $[\text{M}-\text{Na}-\text{HF}]^{-}$ 和 m/z 33.0 $[\text{M}-\text{Na}-\text{COO}]^{-}$,示于图 1。然后,优化去簇电压、碰撞能量等参数,使子离子的信号达到最强,优化后的结果显示: m/z 33.0 碎片离子响应值较低,约为 m/z 57.0 的 10%,且基线较高,检测实际样品时干扰峰较多,因此,后续实验仅选择 m/z 77.0>57.0 作

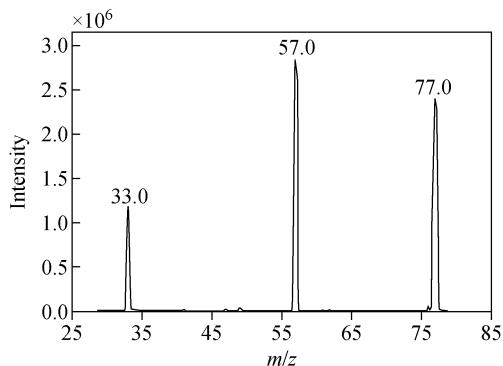


图 1 氟乙酸钠离子扫描谱图

Fig. 1 Product ion scan spectrum of sodium monofluoroacetate

为定量离子对。同时设定合适的峰驻留时间以确保色谱峰的采样点数在 15~20 之间,以得到较好的定量重复性。优化后的质谱条件见 1.3.3 节。

2.2 离子色谱条件优化

氟乙酸钠为弱酸盐, $\lg K_{ow}$ 为 -3.89, 水剪性强, 使用常规反相色谱柱不能保留, 文献中有采用反相机理的 Waters Aquity CSH Fluoro-Phenyl 色谱柱进行分离^[1], 也有采用亲水相互作用色谱 (Hilic) 机理的 Waters Atlantis Hilic 色谱柱进行分离^[7], 但氟乙酸钠的保留均不理想, 且易受样品基质影响, 保留时间不稳定^[9]。离子色谱适用于氟乙酸钠的分离^[10-11], 采用高容量 AS19 阴离子交换色谱柱, 先用 5 mmol/L KOH 对样品中氟乙酸钠进行分离, 然后用 50 mmol/L KOH 对色谱柱进行淋洗以去除强保留成分, 色谱柱流出液经阴离子抑制器去除 K^+ , 流动相中 KOH 转化成水, 直接进入质谱系统进行检测。采用 0.5 mL 带滤头的自动进样瓶, 进样前先用 1 mL 水清洗进样管路, 进样 1 300 $\mu\text{g/L}$ 氟乙酸钠标准溶液后, 再进一针空白, 结果表明, 无氟乙酸钠残留。优化后的色谱条件见 1.3.2 节。

2.3 样品前处理方法优化

2.3.1 提取剂的选择 氟乙酸为弱酸性水溶化合物, pK_a 2.73^[8], 在 $\text{pH} < 2$ 的酸性条件下可被乙酸乙酯萃取^[12-13]。奶粉样品富含蛋白、乳糖、脂肪和矿物质等, 选择 3% 高氯酸作为提取剂对奶粉进行超声提取, 经低温高速离心后取中间层提取液, 可去除大部分蛋白和脂肪等杂质, 此时提取液的 pH 值为 0.5~1.0; 此条件下氟乙酸呈分子状态, 易被有机溶剂萃取, 在萃取液中加入 100 μL 1% 氨水丙酮溶液, 使氟乙酸生成氟乙酸铵盐, 避免其在氮气吹干过程中损失, 再用 0.1% 氨水溶解残渣, 经 0.2 μm 滤膜滤除脂溶性杂质。称取 0.50 g 奶粉样品, 加标 10 ng 氟乙酸钠, 测定氟乙酸钠的响应值, 再与 0.50 g 奶粉样品处理液加标 10 ng 氟乙酸钠的响应值进行比较, 计算出高氯酸作为提取剂的提取率约为 86%。

2.3.2 萃取剂的选择 称取 0.50 g 奶粉样品, 加标 10 ng 氟乙酸钠, 分别用 5.0 mL 叔丁基甲醚和乙酸乙酯萃取。结果表明, 叔丁基甲

醚作为萃取剂的氟乙酸钠响应值比乙酸乙酯作为萃取剂的响应值高 20%, 故选择叔丁基甲醚作为萃取剂。

2.3.3 提取液 pH 值的优化 取 7 份奶粉的高氯酸提取液, 用高氯酸或氨水调 pH 值分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 和 5.0, 再加入 20 ng 氟乙酸钠标准溶液, 用 5.0 mL 叔丁基甲醚萃取 2 次后测定, 绘制 pH 值-氟乙酸钠响应曲线, 示于图 2。结果表明, 在 pH 0.5~1.0 范围内, 氟乙酸钠的响应值最高, 故选择提取液 pH 值范围为 0.5~1.0。

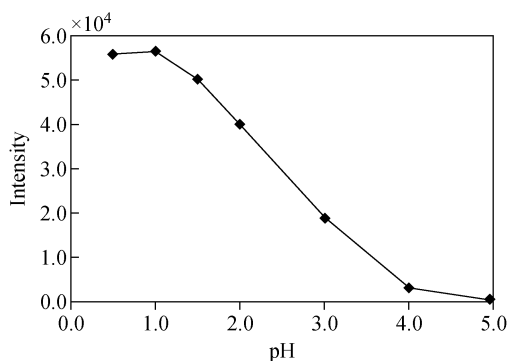


图 2 pH 值对叔丁基甲醚萃取氟乙酸钠的影响

Fig. 2 Effect of pH on sodium monofluoroacetate extracted by methyl tert-butyl ether

2.3.4 萃取次数的选择 将处于 pH 0.5~1.0 的高氯酸提取液加标 10 ng 氟乙酸钠标准溶液, 用 5.0 mL 叔丁基甲醚萃取 3 次, 测定每次氟乙酸钠的萃取量, 通过除以 3 次萃取总量计算每次的萃取率。第 1 次叔丁基甲醚的萃取率约为 60%, 第 2 次约为 30%, 两次的总萃取率约为 90%, 最终选择采用 5.0 mL 叔丁基甲醚萃取 2 次。

2.3.5 盐析效应 本实验考察了盐析效应对氟乙酸钠萃取率的影响, 在高氯酸提取液中加入 10 ng 氟乙酸钠标准溶液, 再加入 2.0 g 氯化钠后测定, 并与不加氯化钠的结果比较, 发现盐析效应对氟乙酸钠的萃取率无明显影响, 故实际样品萃取时无需加入氯化钠进行盐析。

2.3.6 基质效应 本实验采用稳定同位素内标法进行定量分析, 可有效校正样品中的基质效应。取空白婴幼儿配方奶粉得到空白处理液, 加入氟乙酸钠标准溶液制成基质标准溶液

(10 $\mu\text{g/L}$),与溶剂标准溶液(10 $\mu\text{g/L}$)相比评估基质效应^[14],婴幼儿配方奶粉中氟乙酸钠的基质抑制效应约为33%。

2.4 方法的线性范围、检出限和定量限

将氟乙酸钠标准溶液稀释成浓度分别为0.3、1.0、5.0、50.0、100、600、1 300 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液(含130 $\mu\text{g/L}$ $^{13}\text{C}_2$ -氟乙酸钠同位素标准溶液),采用MultiQuant定量软件进行数据处理,以定量离子对与内标物的峰面积比值(y)对标准系列浓度(x , $\mu\text{g/L}$)进行线性

回归(权重取 $1/x$),回归方程为 $y=0.0167x+0.00255$,相关系数为0.9998,线性关系良好、线性范围较宽。

向空白奶粉中加入低浓度氟乙酸钠溶液,以分子离子对信噪比 $S/N\geq 3$ 的样品浓度作为检出限(LOD),以 $S/N\geq 10$ 的样品浓度作为定量限(LOQ),测得方法的检出限和定量限分别为0.2、0.6 $\mu\text{g/kg}$,测定上限为2.6 mg/kg 。空白和加标氟乙酸钠婴幼儿配方奶粉的IC-MS/MS色谱图示于图3。

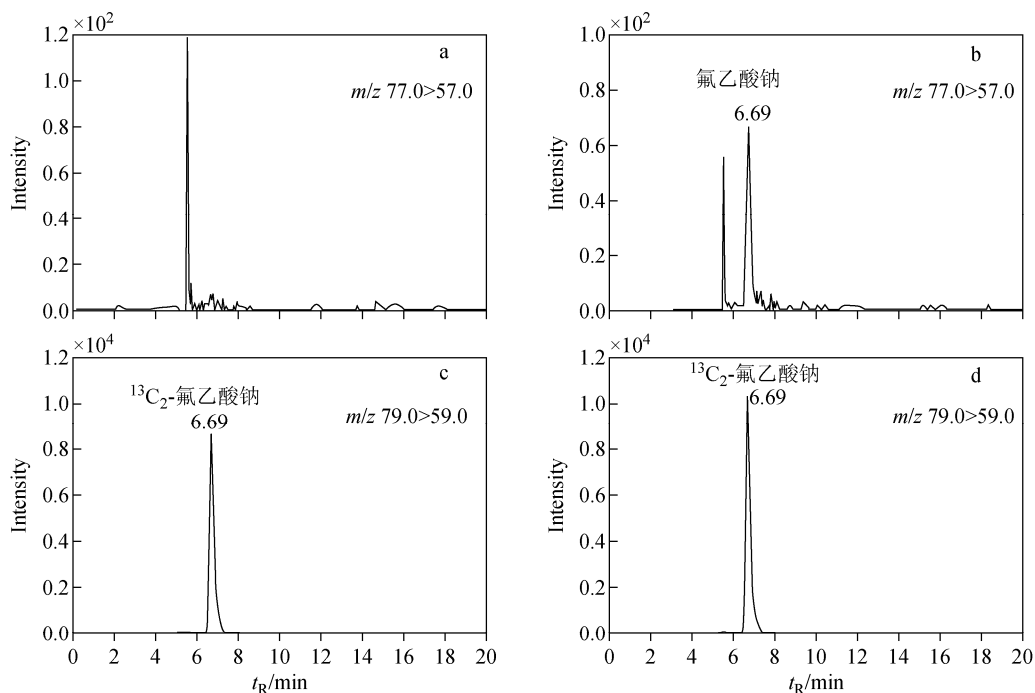


图3 空白婴幼儿配方奶粉(a,c)和0.6 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平婴幼儿配方奶粉加标样品(b,d)的IC-MS/MS色谱图

Fig.3 IC-MS/MS chromatograms of blank infant formula (a,c) and infant formula added with sodium monofluoroacetate at 0.6 $\mu\text{g/kg}$ (b,d)

2.5 加标回收率和精密度

向空白婴儿配方奶粉和全脂奶粉样品中添加不同浓度的氟乙酸钠标准溶液,混匀,放置1 h,使待测成分与样品基体成分相互作用达到平衡,再按1.3.1节方法处理样品,其回收率和精密度结果列于表1。结果表明:氟乙酸钠的加标回收率在89.7%~104%之间,相对标准偏差在0.50%~11%范围内,符合痕量分析的要求。

2.6 实际样品的测定

采用该方法检测了5种进口婴幼儿配方奶粉和3种全脂奶粉,均未检出氟乙酸钠。

3 结论

本研究采用离子色谱-三重四极杆质谱法测定奶粉中氟乙酸钠。通过优化样品的前处理过程,达到了较好的样品净化效果,降低了基质效应;通过优化离子色谱和质谱条件,得到了较好的分离效果和检测灵敏度;采用稳定同位素稀释内标法定量分析,结果准确、重现性好。本方法操作简单、灵敏度高、线性范围宽,可用于奶粉中氟乙酸钠的日常检测,也可应用于相似基质食品中氟乙酸钠的测定。

表 1 在不同添加水平下,奶粉中氟乙酸钠的回收率和精密度($n=6$)

Table 1 Recoveries and RSDs of sodium monofluoroacetate at different spiked levels in dairy powders samples ($n=6$)			
样品 Samples	加标水平 Spiked levels/ ($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率 Average recoveries/ %	相对标准偏差 RSDs/ %
婴儿配方奶粉	0.6	92.5	8.9
	5.0	103	2.7
	100	95.8	0.50
	2000	102	1.0
全脂奶粉	0.6	89.7	11
	5.0	98.5	3.4
	100	99.6	1.2
	2000	104	1.6

参考文献:

[1] 张晶,卢丽彬,杨奕,孟娟,邵兵. 液相色谱-串联质谱法快速测定食品中的氟乙酸[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(3):660-664.
ZHANG Jing, LU Libin, YANG Yi, MENG Juan, SHAO Bing. Rapid determination of fluoroacetic acid in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Food Safety & Quality, 2013, 4(3): 660-664 (in Chinese).

[2] EASON C, MILLER A, OGILVIE S, FAIRWEATHER A. An updated review of the toxicology and ecotoxicology of sodium fluoroacetate (1080) in relation to its use as a pest control tool in New Zealand[J]. New Zealand Journal of Ecology, 2011, 35(1): 1-20.

[3] 宋鸣,贾薇,钱大鹏. 气相色谱-质谱法检测胃内容物中氟乙酸[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(12):1 476-1 477.
SONG Ming, JIA Wei, QIAN Dapeng. Determination of sodium fluoroacetate in gastric contents by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinses Journal of Health Laboratory Technology, 2005, 15(12): 1 476-1 477(in Chinese).

[4] 李青,崔勇,郭金芝,刘思洁,王蕴馨. 固相萃取-离子色谱法测定食物中毒样品中氟乙酸钠的含量[J]. 卫生研究,2010,39(6):758-759.

LI Qing, CUI Yong, GUO Jinzhi, LIU Sijie, WANG Yunxin. Determination of sodium fluoroacetate in food by solid phase extraction and ion chromatography[J]. Journal of Hygiene Research, 2010, 39(6): 758-759(in Chinese).

[5] NOONAN G O, BEGLEY T H, DIACHENKO G W. Rapid quantitative and qualitative confirmatory method for the determination of monofluoroacetic acid in foods by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1 139(2): 271-278.

[6] XU X M, CAI Z X, ZHANG J S, REN Y P, HAN J L. Analysis of monofluoroacetic acid in urine by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry and preparation of the positive sample by the bioconversion from monofluoroacetamide to monofluoroacetic acid in vitro[J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1 027: 131-138.

[7] FLEURY L M, SCAHILL B G, TASKOVA R. Determination of sodium fluoroacetate in dairy powders by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: single-laboratory validation, first action 2015. 02[J]. Journal of AOAC International, 2016, 99(1): 242-251.

[8] 赵善贞,伊雄海,时逸吟,徐牛生,张凯元,邓晓军. 亲水相互作用色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱检测奶粉中的氟乙酸钠[J]. 色谱, 2016,34(4):397-400.
ZHAO Shanzhen, YI Xionghai, SHI Yiyin, XU Niusheng, ZHANG Kaiyuan, DENG Xiaojun. Determination of sodium fluoroacetate in milk powder by hydrophilic interaction chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(4): 397-400 (in Chinese).

[9] 张秀尧,蔡欣欣,张晓艺,李瑞芬. 免疫亲和柱净化-超高效亲水色谱-三重四极杆质谱联用法测定人尿液和血浆中河豚毒素[J]. 分析化学,2009, 37(12):1 829-1 833.
ZHANG Xiuyao, CAI Xinxin, ZHANG Xiaoyi, LI Ruifen. Determination of tetrodotoxin in human urine and plasma after immunoaffinity column clean-up using ultra-performance hydrophilic interaction chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry[J]. Chinese J

- Anal Chem, 2009, 37(12): 1 829-1 833(in Chinese).
- [10] 王燕军,杨胜军,谢敬兰,刘颖,孙晓东,赵虎. 离子色谱法检验生物检材中的氟乙酰胺(氟乙酸钠)[J]. 刑事技术,2003,(6):16-18.
WANG Yanjun, YANG Shengjun, XIE Jinglan, LIU Ying, SUN Xiaodong, ZHAO Hu. Detection of fluoroacetamide (sodium fluoroacetate) in biological samples by ion chromatography[J]. Forensic Science and Technology, 2003, (6): 16-18(in Chinese).
- [11] 杨萍,施文兵,周海云,刘岚,邓芹英. 离子色谱法测定血液等样品中的氟乙酸钠[J]. 色谱,2004, 22(2):177-180.
YANG Ping, SHI Wenbing, ZHOU Haiyun, LIU Lan, DENG Qinying. Determination of sodium monofluoroacetate in human blood and food samples by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(2): 177-180(in Chinese).
- [12] 于忠山,封世珍,张继宗,何毅,胡筱青. GC/ECD 检验生物检材中的氟乙酸钠[J]. 中国法医学杂志,1999,14(4):224-227.
YU Zhongshan, FENG Shizhen, ZHANG Jizong, HE Yi, HU Xiaoqing. Detection of sodium fluoroacetate by GC/ECD in biological samples [J]. Chinese Journal of Forensic Medicine, 1999, 14(4): 224-227(in Chinese).
- [13] 关福玉,刘力,罗毅. 氟乙酸钠的衍生化 GC-NPD 测定方法[J]. 环境化学,1995,14(3):196-199.
GUAN Fuyu, LIU Li, LUO Yi. Gas chromatographic determination of sodium monofluoroacetate in human plasma and urine[J]. Environmental Chemistry, 1995, 14(3): 196-199(in Chinese).
- [14] MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(13): 3 019-3 030.