

GCMS 负化学电离法测定蔬菜中的氟虫腈含量

GCMS-408

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学电离法测定蔬菜中氟虫腈杀虫剂的方法。采用 QuEChERS 前处理方式，结合选择离子监测（SIM）模式进行检测。以油麦菜为基质配制校准曲线，基质校准曲线在 10~150 ng/mL 浓度范围内线性良好，相关系数 R 在 0.995 以上，以 10 倍信噪比估算定量限为 0.15 ng/mL。取校准曲线浓度系列的最低浓度标准溶液（10 ng/mL）连续进样 6 针，峰面积 RSD 小于 2.0%，精密度良好。在 2.0 μg/kg 和 10.0 μg/kg 的空白基质样品加标水平下，基质加标回收率为 105.0%。综上，该方法简单、方便、能够快速有效的测定蔬菜中氟虫腈的残留量。

关键词： 气相色谱质谱仪 蔬菜 氟虫腈 负化学电离 SN/T 1982-2007

氟虫腈（英文名称 fipronil）是一种苯基吡唑类广谱杀虫剂，活性高、应用范围广、具有良好的杀虫效果。近年来的研究发现，氟虫腈具有潜在的生物毒性，会损害肝脏、甲状腺和肾脏。我国规定自 2009 年 10 月 1 日起停止销售和使用氟虫腈。世界卫生组织将它列为“对人类有中度毒性”的化学品。

氟虫腈结构上具有多个氟原子和氯原子，具有很强的吸电性，同时沸点较低，非常适合采用 GCMS 负

化学电离法（NCI）进行测定。在 2021 版的国家食品安全监督抽检实施细则中规定，SN/T 1982-2007《进出口食品中氟虫腈残留量检测方法 气相色谱 - 质谱法》作为检测方法之一可以用于蔬菜中氟虫腈的检测，该标准使用 GCMS（NCI）测定氟虫腈含量。

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学电离法测定蔬菜中氟虫腈杀虫剂的方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温：70°C (1 min)_30°C /min_200°C (8 min)_50°C /min_270°C (4 min)

反应气类型：甲烷（纯度：99.99%）

反应气压力：200 kPa（通过稳压阀控制）

进样口温度：250°C

流速控制方式：恒线速方式

线速度：55.5 cm/sec

进样方式：不分流进样

灯丝发射电流：60 μA

离子化电压：150 eV

进样量：1 μL

离子化方式：NCI

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压

采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

本实验选取油麦菜、青椒、小白菜和青菜作为蔬菜基质，样品前处理流程如图 1 所示：

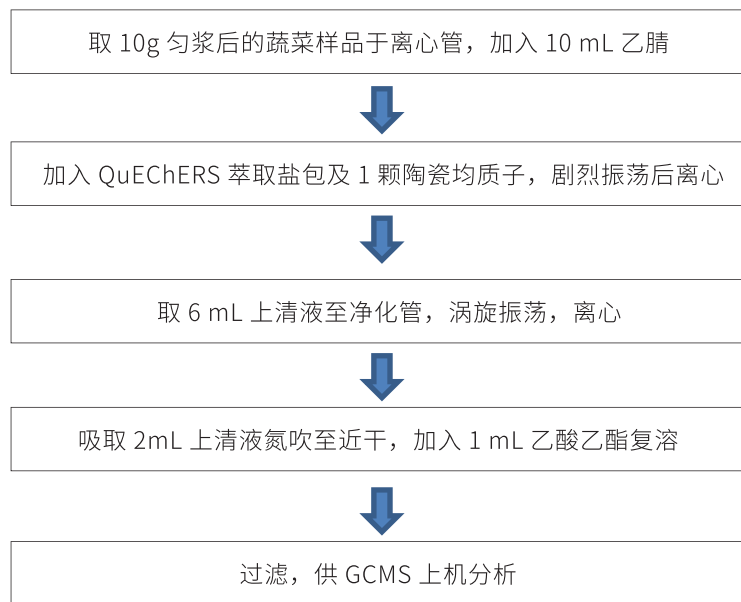


图 1 样品前处理流程示意图

■ 结果与讨论

2.1 氟虫腈标准色谱图

氟虫腈标准色谱图（100 ng/mL）如图 2 所示，相关信息见表 1，氟虫腈质量色谱图见图 3。

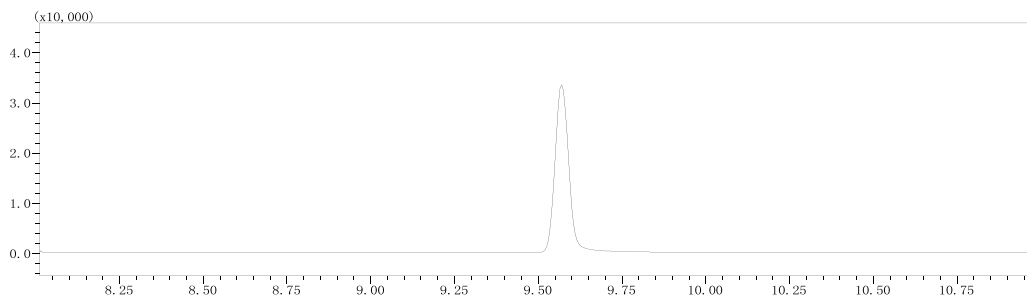


图 2 氟虫腈标准品色谱图（100 ng/mL）

表 1 氟虫腈的保留时间及 SIM 检测离子信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	9.570	366	333, 368, 400

Q 365.95 (+) 1.74e4

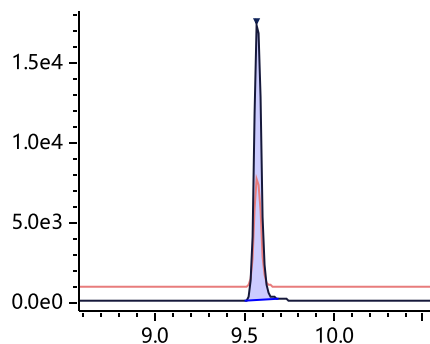


图 3 氟虫腈质量色谱图（10 ng/mL）

2.2 标准曲线和检出限

分别称取油麦菜基质样品 10 g，按 1.3 方法进行样品前处理，基质提取液经氮吹后，用标准系列溶液定容至 1 mL，目标组分浓度分别为 10、20、40、100 和 150 ng/mL。以浓度为横坐标，目标离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，氟虫腈标准曲线图 4 所示。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算目标物的仪器检出限，相关信息如下表 2 所示：

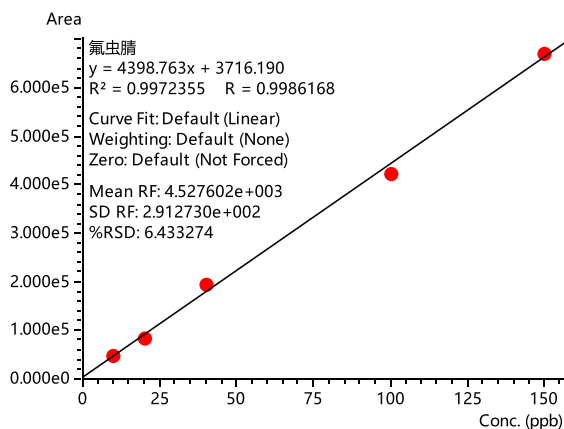


图 4 氟虫腈标准曲线

表 2 氟虫腈相关系数、仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	仪器检出限 (ng/mL)
1	氟虫腈	0.998	0.05

2.3 重复性实验

取含油麦菜基质的校准曲线浓度系列中 10 ng/mL 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，目标组分的峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 氟虫腈的重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	氟虫腈	46619	48755	49161	48570	47714	48438	1.89

2.4 样品加标回收率

取空白油麦菜基质样品 10 g 进行加标回收实验，加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测得结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	2.0	2.12	2.13	2.04	105.0
2	10.0	10.5	10.6	10.4	105.0

2.5 实际样品测试

取市售的油麦菜、青椒、小白菜和青菜等蔬菜样品，采用 1.3 前处理方法进行检测，样品中均未检测出氟虫腈农药。油麦菜样品色谱图，如下图 5 所示。

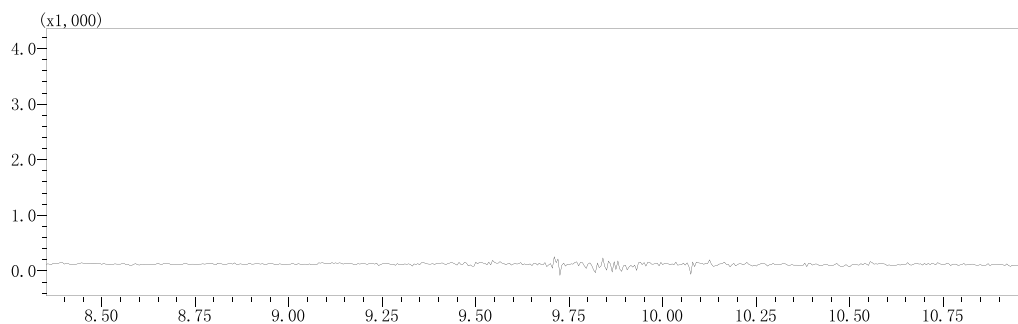


图 5 油麦菜样品色谱图

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学源测定蔬菜中氟虫腈的方法。以油麦菜作为基质，基质标准曲线在 10~150 ng/mL 浓度范围内线性良好，相关系数在 0.998 以上，以 10 倍信噪比估算定量限为 0.15 ng/mL。取标准曲线浓度系列的最低浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 小于 2.0%，精密度良好。在 2.0 μ g/kg 和 10.0 μ g/kg 的空白基质样品加标水平下，基质加标回收率均为 105.0%。综上，该方法简单方便，能够快速有效的测定蔬菜中氟虫腈的残留量。

岛津应用云

