

GCMSMS 法测定动物源性食品中 15 种 呋唑和卤代呋唑的含量

GCMSMS-361

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX，建立了测定动物源性食品中 15 种呋唑和卤代呋唑的检测方法。样品采用乙腈提取，SHIMSEN QVet-NM+ 小柱净化，氮吹浓缩定容，以 MRM 方式采集数据，外标法进行定量。在 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各组分线性良好，相关系数均大于 0.9994；方法检出限在 0.003~0.148 $\mu\text{g/L}$ 之间。取 2.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。加标量在 4.5 $\mu\text{g/kg}$ 水平下平行处理 3 次，各组分的平均回收率在 77.4~97.5% 之间，本方法简单方便，可用于动物源性食品中 15 种呋唑类物质的测定。

关键词： 三重四极杆气质联用仪 卤代呋唑 呋唑 动物源性食品

技术特点：

- ❖ 样品经 QuEChERS 提取，SHIMSEN QVet-NM+ 小柱净化，简化前处理过程。
- ❖ 采用 MRM 的采集方式，进一步去除杂质干扰，大大提高检测灵敏度。

呋唑 (CZ) 是多环含氮杂环有机化合物，主要用于染料、化学试剂、杀虫剂、光电材料等领域。卤代呋唑 (PHCZs) 是呋唑的氢原子被卤素原子取代的一类化合物，根据取代卤素原子种类的不同，分为氯代呋唑、溴代呋唑、碘代呋唑及混合取代呋唑。PHCZs 具有类似于二噁英的毒性，还具有很强的环境难降解性和生物体积聚性。研究表明，目前在水质、土壤、沉积物以及生物体中均能检测到 PHCZs 的存在。

针对这类新型的环境持久性有机污染物，提取方法主要有超声提取法、索氏提取法、加压溶剂萃取

法等；检测方法主要有气相色谱质谱法 (GCMS)、气相色谱串联质谱法 (GCMSMS)、高分辨气相色谱法 (HRGC)、液相色谱串联质谱法 (HPLC-MSMS) 等。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX 建立了动物源性食品中 15 种呋唑和卤代呋唑的检测方法。样品采用 QuEChERS 方式提取，SHIMSEN QVet-NM+ 小柱净化，氮吹浓缩后定容上机测试。该方法操作方便，灵敏度高，重复性好，定量准确，适用于动物源性食品中呋唑类物质的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX

1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-I-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱 温 程 序：100 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_10 $^{\circ}\text{C}$ /min_300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

进 样 口 温 度：280 $^{\circ}\text{C}$

离 子 源 温 度：280 $^{\circ}\text{C}$

进 样 方 式：不分流进样

接 口 温 度：300 $^{\circ}\text{C}$

载 气 控 制 模 式：恒压，89.7 kPa

检 测 器 电 压：调谐电压 +0.8 kV

进 样 量：1 μL

采 集 方 式：MRM，化合物信息见表 1

1.3 样品前处理



图 1 样品前处理流程图
SHIMSEN QVet-NM+ 小柱：货号 380-00925-12

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

15 种标准品溶液色谱图如图 2 所示，部分物质的质量色谱图见图 3。

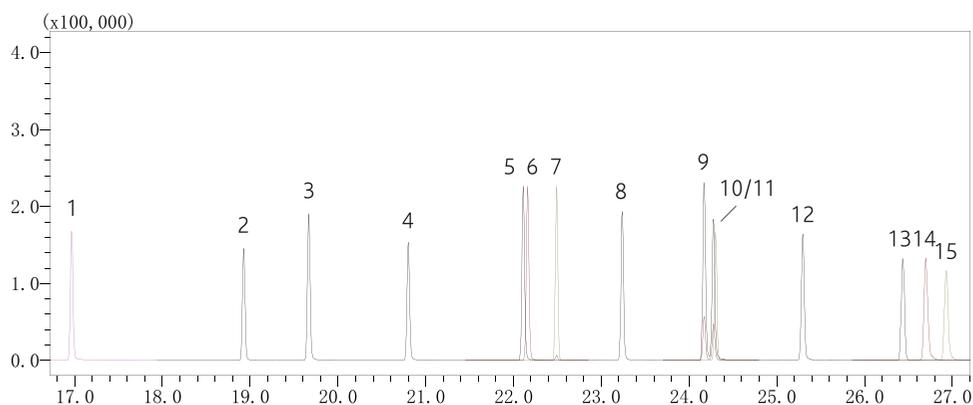
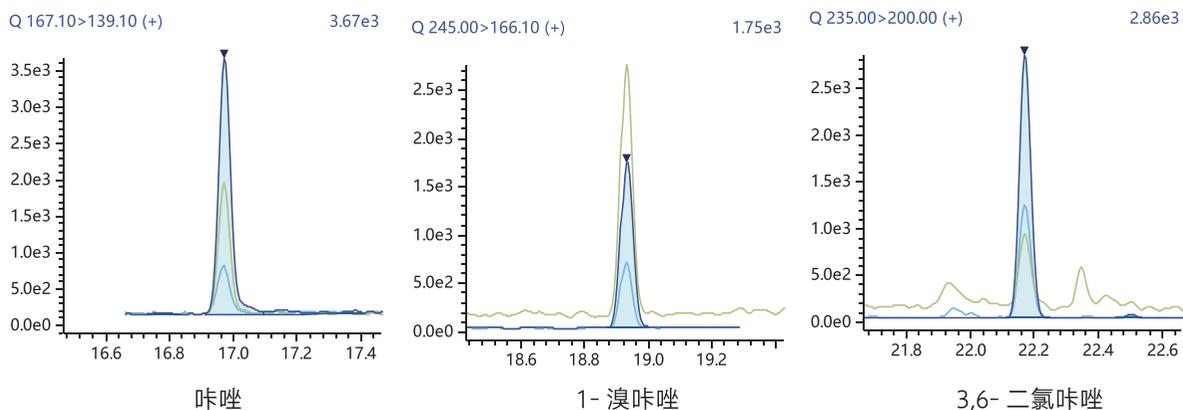


图 2 15 种标准品溶液色谱图 (50 µg/L)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	CE(V)	定性离子对 (m/z)	CE(V)
1	咪唑	CZ	86-74-8	16.969	167.10>139.10	30	166.10>140.10 167.10>115.10	18 30
2	1- 溴咪唑	1-BCZ	16807-11-7	18.930	245.00>166.10	18	166.10>140.10 245.00>139.20	15 36
3	3- 氯咪唑	3-CCZ	2732-25-4	19.671	201.05>166.10	18	201.05>140.10 166.10>140.10	30 18

4	3- 溴咪唑	3-BCZ	1592-95-6	20.807	247.00>166.10	21	166.10>140.10	21
							247.00>139.20	33
5	3- 碘咪唑	3-ICZ	16807-13-9	22.116	292.90>166.10	21	166.10>139.10	12
							292.90>139.10	33
6	3,6- 二氯咪唑	36-CCZ	5599-71-3	22.166	235.00>200.00	21	235.00>164.10	33
							200.10>164.10	24
7	1,3,6,8- 四氯咪唑	1368-CCZ	58910-96-6	22.495	232.00>162.00	33	304.90>270.10	24
							267.90>198.00	27
8	1- 溴 -3,6- 二氯咪唑	1-B-36-CCZ	100125-05-1	23.244	314.90>164.10	42	234.00>164.10	27
							314.90>198.20	45
9	2,7- 二溴咪唑	27-BCZ	136630-39-2	24.180	324.90>165.10	30	244.00>165.10	15
							165.05>138.10	18
10	3,6- 二溴咪唑	36-BCZ	6825-20-3	24.285	324.90>165.10	33	246.00>165.10	15
							165.10>138.10	12
11	1,8- 二溴 -3,6- 二氯咪唑	18-B-36-CCZ	100131-03-1	24.308	392.80>198.00	42	313.90>198.10	30
							394.80>198.20	42
12	1,3,6- 三溴咪唑	136-BCZ	55119-10-3	25.302	242.90>164.10	21	323.90>164.20	33
							402.80>164.20	39
13	1,3,6,8- 四溴咪唑	1368-BCZ	55119-09-0	26.443	322.90>163.20	36	482.75>322.80	45
							482.75>402.00	27
14	2,3,6,7- 四氯咪唑	2367-CCZ	697298-02-5	26.708	304.90>270.00	24	302.90>268.10	18
							304.90>198.10	45
15	3,6- 二碘咪唑	36-ICZ	57103-02-3	26.940	418.90>165.10	36	291.90>165.10	21
							418.90>291.90	27



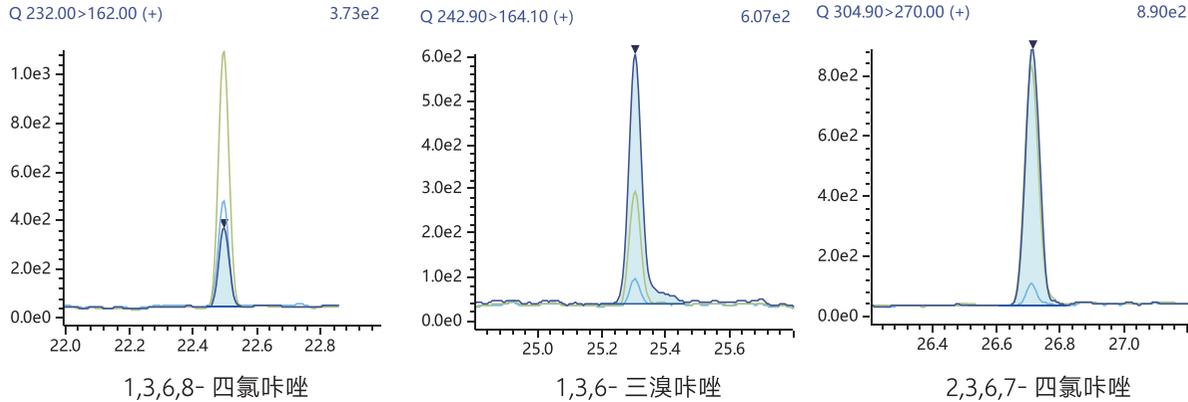
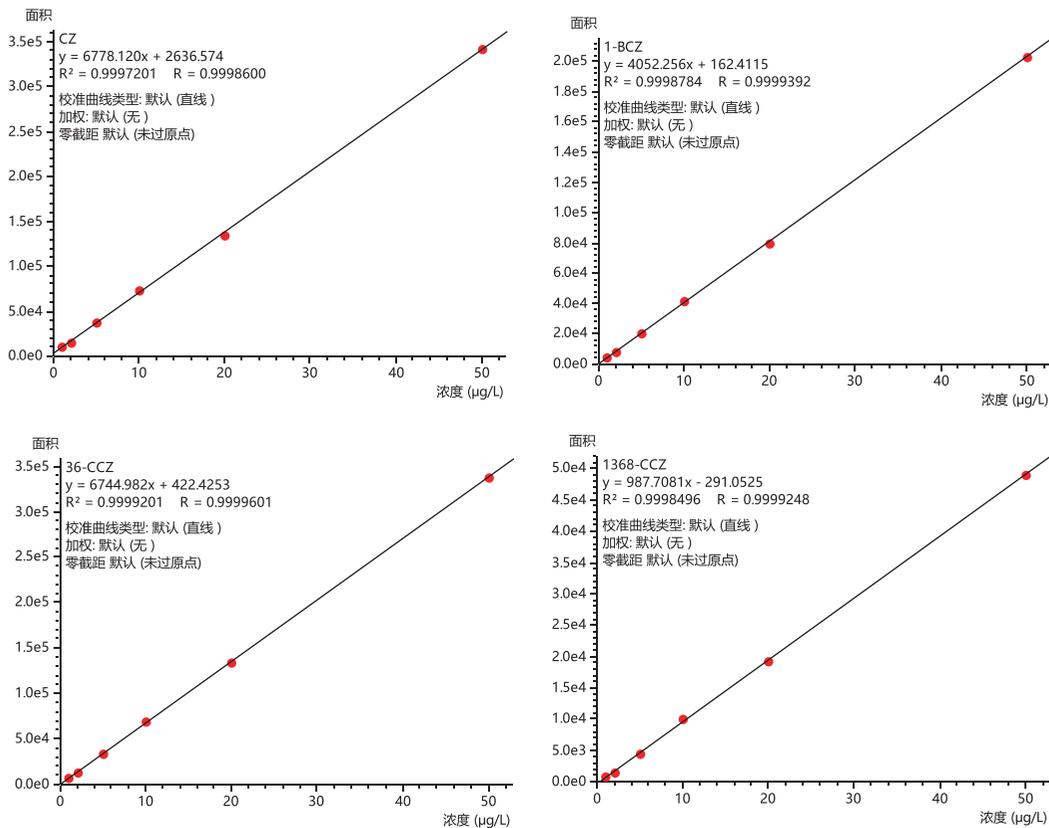


图3 部分化合物质量色谱图 (1.0 µg/L)

2.2 标准曲线

取空白水产品样品，按照 1.3 前处理方式制备空白基质溶液，配置目标物浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 和 50.0 µg/L 标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合，部分化合物标准曲线如下图 4 所示。根据 1.0 µg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物仪器检出限。各化合物标准曲线相关系数及检出限如下表 2 所示。



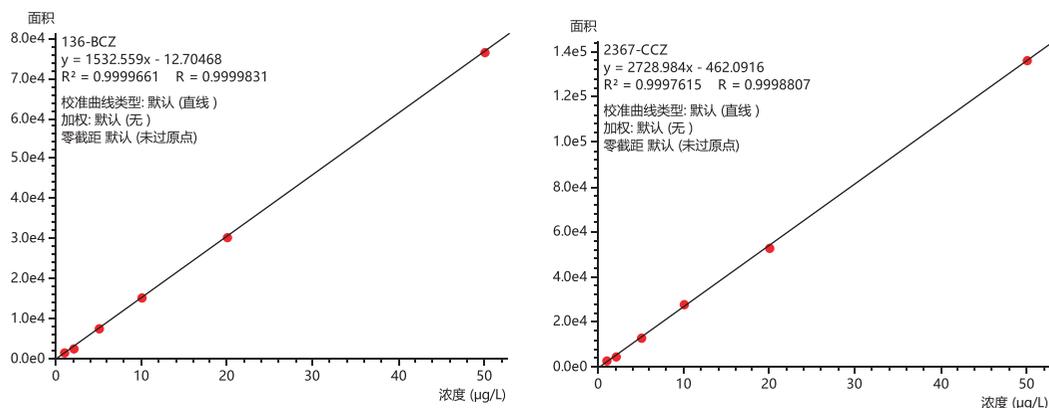


图 4 部分化合物标准曲线 (1.0-50.0 µg/L)

表 2 15 种咪唑类物质校准曲线相关系数和检出限结果

No.	化合物名称	相关系数 (R)	仪器检出限 (µg/L)
1	CZ	0.9998	0.014
2	1-BCZ	0.9999	0.005
3	3-CCZ	0.9999	0.003
4	3-BCZ	0.9999	0.012
5	3-ICZ	0.9999	0.005
6	36-CCZ	0.9999	0.003
7	1368-CCZ	0.9999	0.027
8	1-B-36-CCZ	0.9999	0.023
9	27-BCZ	0.9998	0.013
10	36-BCZ	0.9999	0.015
11	18-B-36-CCZ	0.9997	0.051
12	136-BCZ	0.9999	0.011
13	1368-BCZ	0.9994	0.148
14	2367-CCZ	0.9998	0.011
15	36-ICZ	0.9998	0.024

2.3 重复性测试

取浓度为 2.0 µg/L 的标准溶液, 重复进样 6 次, 考察仪器重复性, 各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	CZ	16085	15823	15796	15621	15665	15692	1.07
2	1-BCZ	8038	8141	7995	8126	8132	8072	0.73

3	3-CCZ	15133	14901	14668	14566	14924	14530	1.60
4	3-BCZ	9141	8859	8849	9222	9192	8651	2.58
5	3-ICZ	15844	14903	14572	14431	15332	14310	3.97
6	36-CCZ	13841	13496	13261	13514	13921	13113	2.33
7	1368-CCZ	1600	1538	1661	1551	1738	1648	4.63
8	1-B-36-CCZ	706	692	761	721	734	732	3.32
9	27-BCZ	3868	3768	3852	3747	3642	3560	3.20
10	36-BCZ	3034	2971	2885	2951	3029	3274	4.44
11	18-B-36-CCZ	413	417	436	410	438	450	3.80
12	136-BCZ	2940	2961	2934	2966	3120	2852	2.96
13	1368-BCZ	498	484	507	468	503	497	2.93
14	2367-CCZ	5153	4745	5059	4768	5208	4720	4.50
15	36-ICZ	2161	2243	2236	2275	2208	2010	4.37

2.4 实际样品和加标回收率测试

取某超市购买的水产品样品（虾、黑鱼、巴沙鱼），以黑鱼样品做加标实验，添加目标化合物标准溶液，添加浓度为 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按 1.3 前处理方法进行测定，平行处理 3 份，三个实际样品中均未检测到目标物质，色谱图见下图 5，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

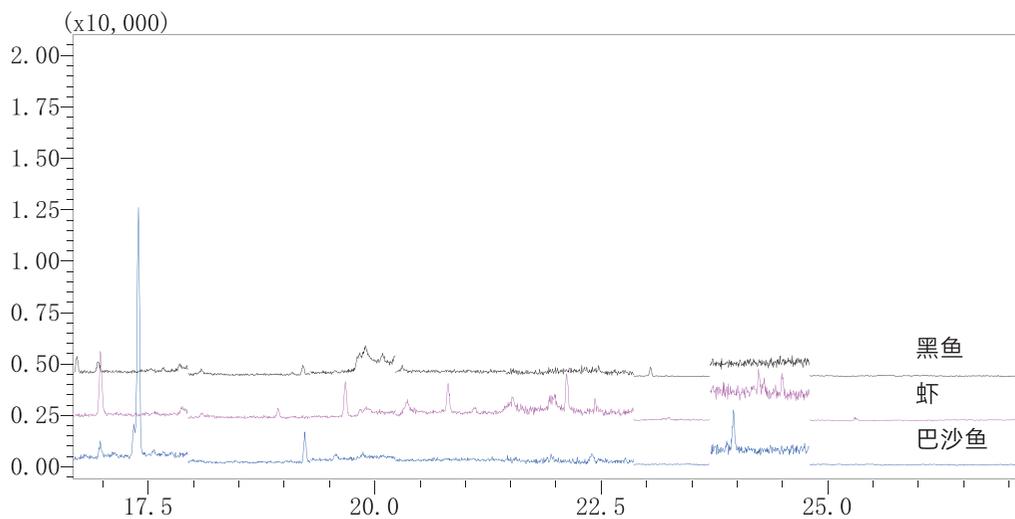


图 5 实际样品色谱图

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标样测定浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	CZ	N.D.	3.45	3.61	3.63	79.2
2	1-BCZ	N.D.	3.83	4.03	3.88	87.0

3	3-CCZ	N.D.	3.93	4.05	4.02	88.9
4	3-BCZ	N.D.	3.66	3.68	3.52	80.4
5	3-ICZ	N.D.	3.65	3.65	3.77	82.0
6	36-CCZ	N.D.	3.52	3.65	3.68	80.4
7	1368-CCZ	N.D.	3.89	3.90	3.84	86.1
8	1-B-36-CCZ	N.D.	4.03	3.86	4.08	88.6
9	27-BCZ	N.D.	3.14	3.53	3.41	74.7
10	36-BCZ	N.D.	3.81	3.81	3.76	84.3
11	18-B-36-CCZ	N.D.	3.19	3.90	3.39	77.7
12	136-BCZ	N.D.	3.58	3.50	3.43	77.9
13	1368-BCZ	N.D.	4.44	4.36	4.36	97.5
14	2367-CCZ	N.D.	3.29	3.40	3.36	74.4
15	36-ICZ	N.D.	4.21	4.32	4.13	93.8

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX，建立了动物源性食品中 15 种咪唑和卤代咪唑的检测方法。该方法在 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内，各组分线性关系良好，相关系数均大于 0.9994，方法检出限在 0.003~0.148 $\mu\text{g/L}$ 之间。取 2.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。加标量在 4.5 $\mu\text{g/kg}$ 水平下平行处理 3 次，各组分的平均回收率在 77.4~97.5% 之间，该方法前处理简单，灵敏度高，可为动物源性食品中咪唑类物质的检测提供参考。

岛津应用云

