

# LC-MS/MS 测定鸡蛋中的氟虫腈及其代谢物

## LCMSMS-637

**摘要：** 本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种测定鸡蛋中的氟虫腈及其代谢物含量的方法。鸡蛋样品经提取、净化后进样，4种目标化合物在0.2~20 µg/L浓度范围内均具有良好的线性关系，线性相关系数均>0.998，检出限在0.002~0.005 µg/L，定量限在0.006~0.015 µg/L。选0.2、1、5 µg/L三个浓度水平标准工作液，连续8次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差在0.039~0.148%和0.791~5.275%之间，系统精密度良好。同时还考察了空白基质加标，回收率在80.1~93.6%之间。方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

**关键词：** 三重四极杆串联质谱 氟虫腈 鸡蛋

氟虫腈早期主要用于防治蔬菜、水稻、烟草、棉花、畜牧业、公共卫生、贮存用品及地面建筑中各类别的害虫以及卫生害虫。其杀虫谱广，活性高，且持效期长，在全国范围内乃至国际上都被大量使用。但氟虫腈对蜜蜂和水生生物高风险，在水和土壤中降解慢，危害生态环境安全。

另一方面，氟虫腈在外界环境中能够代谢生成毒性更高的氟虫腈酮和氟虫腈亚砷等化合物。最常见的为氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砷和氟虫腈亚砷四种。高效液相色谱-串联质谱联用分析技术是近些年来快速发

展的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的氟虫腈及其代谢物残留具有很强的定性和定量能力，准确度高，是目前痕量残留定量分析的首选方法。

本文参考了2018年12月正式实行的《食品安全国家标准鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》中规定的方法，使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统，建立了一种可以准确测定鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的方法，能够完全满足标准对实际样品的检测要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

输液泵：LC-30AD×2                      系统控制器：CBM-20A  
 脱气机：DGU-20A<sub>SR</sub>                      质谱仪：LCMS-8060 三重四极杆质谱仪  
 自动进样器：SIL-30AC                      色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.97  
 柱温箱：CTO-20A

### 1.2 分析条件

液相色谱条件  
 色谱柱：UPLC-BEH C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.7 µm)  
 流动相：A相 -5 mmol 乙酸铵 0.1% 甲酸水溶液；B相 - 甲醇  
 流速：0.4 mL/min                      进样体积：1 µL  
 柱温：35°C                                  洗脱方式：梯度洗脱，初始 60%B

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	70
3.50	Pumps	Pump B Conc.	98
5.50	Pumps	Pump B Conc.	98
5.51	Pumps	Pump B Conc.	60
8.5	Controller	Stop	

质谱条件

离子源: ESI (-)	DL 温度: 250°C
离子源接口电压: -3 kV	加热块温度: 400°C
雾化气: 氮气 3.0 L/min	接口温度: 300°C
干燥气: 氮气 10.0 L/min	扫描模式: MRM
加热气: 空气 10.0 L/min	MRM 参数: 见表 2
碰撞气: 氩气	扫描方式: 负离子扫描 (ESI-)

表 2 MRM 优化参数

序号	中文名	CAS 号	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	氟虫腈	120068-37-3	435.00>329.80*	12.0	16.0	25.0
			435.00>249.90	30.0	27.0	11.0
			435.00>317.95	22.0	24.0	23.0
2	氟虫腈砒	120068-36-2	450.80>414.90*	23.0	16.0	14.0
			450.80>281.95	23.0	28.0	21.0
			450.80>243.90	16.0	46.0	25.0
3	氟虫腈亚砒	120067-83-6	418.80>262.10*	15.0	28.0	18.0
			418.80>382.95	12.0	13.0	17.0
			418.80>313.85	28.0	18.0	30.0
4	氟甲腈	205650-65-3	386.90>395.95*	20.0	15.0	17.0
			386.90>281.80	15.0	33.0	29.0
			386.90>324.90	20.0	32.0	11.0

注: \* 表示定量离子

1.3 标准品与试剂

标准品: 购于上海安谱, 于 -20°C 冰箱保存, 备用。

QuEChERS 定制提取包: 含 6 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 g NaCl, 购于上海安谱。

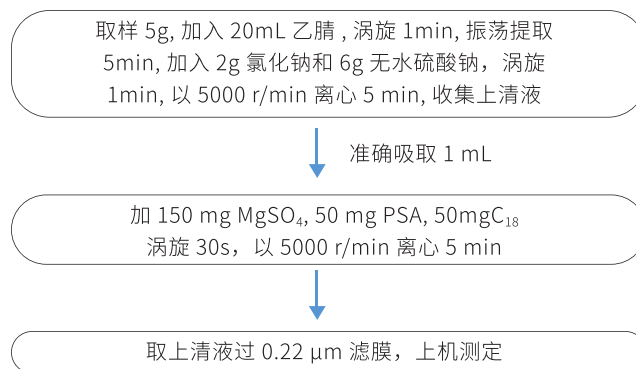
dSPE 分散固相萃取纯化管: 含 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 50 mg PSA, 50 mg C<sub>18</sub> 购于上海安谱。

1.4 基质混合标准工作液:

精密量取 4 种标准品适量, 用乙腈稀释成浓度为 1000 µg/L 的混合标准储备液, 避光冷冻保存。准确吸取一定量的混合标准储备液, 用空白基质提取液逐级稀释, 配制成浓度为 0.2、0.4、1、2、5、10、20 µg/L 七个浓度的混合标准溶液, 现用现配。

1.5 样品前处理

鸡蛋样品经均质处理后根据《食品安全国家标准鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》中 7.1 和 7.2 测试步骤对样品进行前处理。



## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

按照 1.2 中的液相色谱条件进行测定，4 种标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。

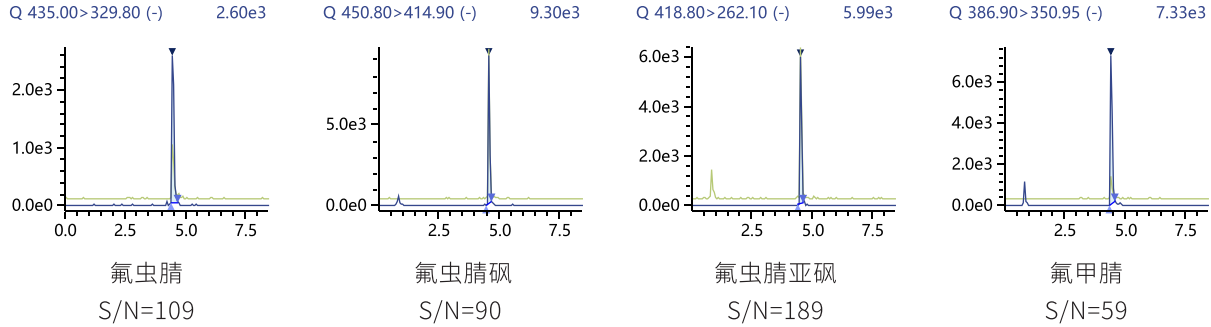


图 1 4 种杀虫剂标准品的 MRM 色谱图 (0.1 μg/L)

### 2.2 线性

将不同浓度的基质混合标准工作液，按相同条件进行测定，以浓度 (C) 为横坐标，峰面积 (A) 为纵坐标，权重 1/C。采用外标法建立校准曲线，结果如图 2 所示。4 种杀虫剂上机浓度在 0.2-20 μg/L 浓度范围内，均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.998，具体结果见表 3。

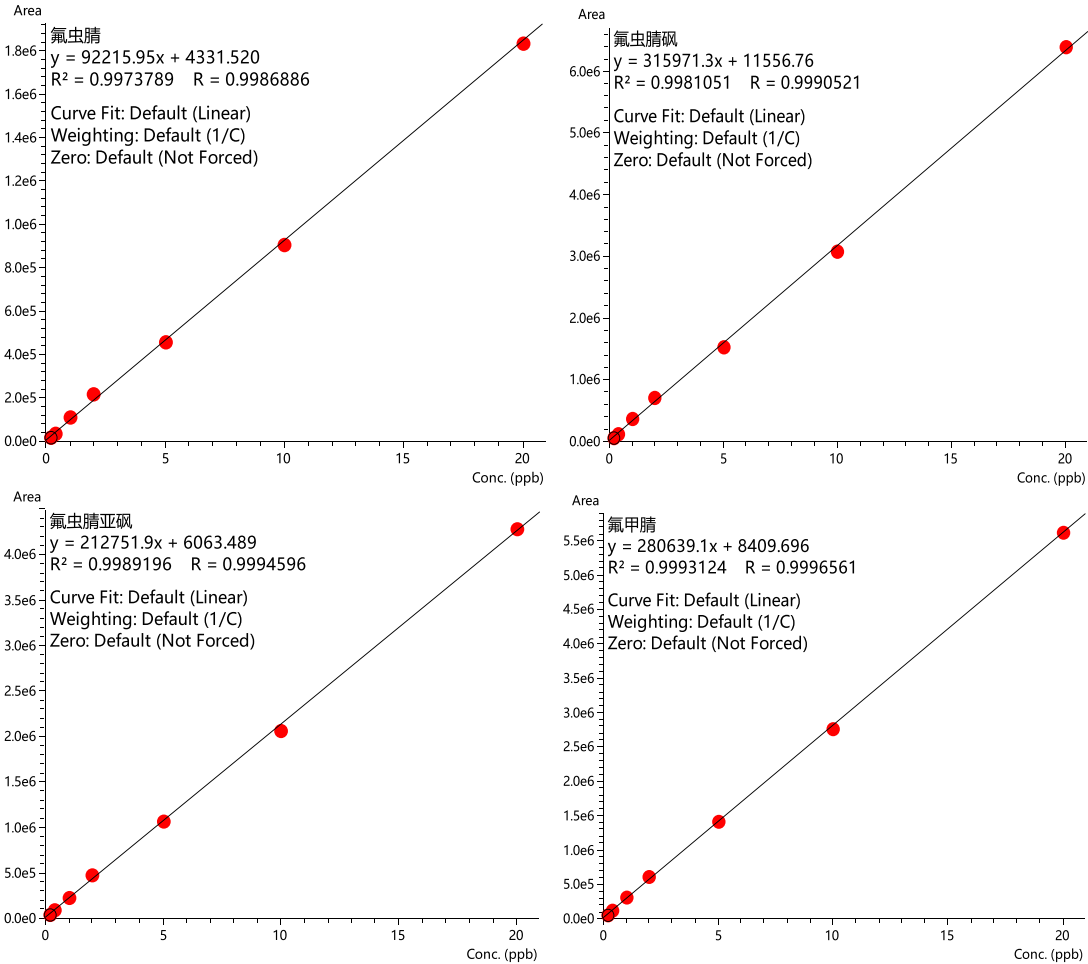


图 2 4 种杀虫剂的校准曲线

表 3 校准曲线参数

序号	化合物名称	校准曲线	相关系数 r	精确度 (%)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	氟虫腈	$Y = 92215.95X + 4331.52$	0.9987	83.4	0.004	0.011
2	氟虫腈砒	$Y = 315971.3X + 11556.76$	0.9991	87.8	0.003	0.010
3	氟虫腈亚砒	$Y = 212751.9X + 6063.489$	0.9995	88.6	0.002	0.006
4	氟甲腈	$Y = 290961.2X + 681.8824$	0.9984	86.7	0.005	0.015

### 2.3 精密度实验

不同浓度的标准液按分析条件连续进样 8 次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.039~0.148% 和 0.791~5.275% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=8)

序号	名称	RSD% (0.2 µg/L)		RSD% (1 µg/L)		RSD% (5 µg/L)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	氟虫腈	0.126	4.167	0.082	3.275	0.040	1.594
2	氟虫腈砒	0.126	3.175	0.066	1.108	0.044	1.238
3	氟虫腈亚砒	0.133	5.275	0.070	1.468	0.039	0.791
4	氟甲腈	0.148	3.453	0.102	2.228	0.043	1.466

### 2.4 样品检测与加标回收率实验

鸡蛋样品按 1.5 的方法提取净化后检测，目标化合物均未检出。后对空白样品进行加标回收实验，添加浓度为 1 µg/kg 和 5 µg/kg 的 4 种杀虫剂标准品混合溶液，进样检测并计算平均回收率。

表 5 回收率结果

序号	名称	加标水平 (µg/L)	回收率 %	加标水平 (µg/L)	回收率 %
1	氟虫腈	0.25	83.4	1.25	93.6
2	氟虫腈砒	0.25	80.8	1.25	87.4
3	氟虫腈亚砒	0.25	86.5	1.25	85.0
4	氟甲腈	0.25	80.1	1.25	84.0

## ■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种测定鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的方法。4 种目标物在 0.2~20 µg/L 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.998，检出限在 0.002~0.005 µg/L，定量限在 0.006~0.015 µg/L，样品经过提取净化后进行检测，空白基质加标回收率在 80.1~93.6% 之间。该方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

岛津应用云

