

GC-MS/MS 法测定猪瘦肉中菊酯类农残

1 前言

菊酯类农药是广谱性杀虫剂，具有速效、高效、低毒、低残留、对作物安全等特点，且对地下害虫和螨类害虫有较好的防治效果，根茎类蔬菜在种植过程中，病虫害是影响其产量和质量最重要的因素，因此在种植过程中常施用菊酯类农药，在动物（猪牛羊等）吃到含有菊酯类残留的蔬菜就会在体内蓄积，当蓄积到一定程度，对人体也会产生一定的危害。

尽管菊酯类杀虫剂具有低毒等特点，但误食用受污染的蔬菜以及动物源性食品仍会对人类的身体造成亚急性中毒，为保障人们饮食安全，加强对蔬菜以及动物源性食品中菊酯类农药的监测，具有重要的现实意义

本文参考国标《GB 31658.8-2021 食品安全国家标准动物性食品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定气相色谱-质谱法》检测方法，使用杭州谱育科技发展有限公司生产的 EXPEC 5231 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪开发了动物源性拟菊酯类农残的方法应用，并对猪肉基质中菊酯类残留量进行测定，为应对新国标的执行提供方法支持。

2 实验部分

2.1 设备、标准品和试剂：

仪器：GC 2000 气相色谱仪、EXPEC 5231 三重四极杆串联质谱仪。

离子源：EI



图1 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪

标准储备溶液的配制：

氟胺氰菊酯储备液：精密称取氟胺氰菊酯 10.0mg，至于 10ml 容量瓶中，制备浓度为 1mg/mL 的氟胺氰菊酯储备液。

4 种菊酯混标配制：移取一定体积的氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯标准品（浓度均为 1000mg/L），用乙酸乙酯溶解，配制浓度为 100 μ g/mL（100ppm）的混合标准储备溶液，备用（期限为 1 个月）。

实际样品：猪瘦肉

试剂：乙腈（色谱纯）、乙酸乙酯（色谱纯）、氯化钠、无水硫酸钠。

设备：分析天平；涡旋混合器；组织匀浆机；固相萃取装置；氮吹仪；平行浓缩仪。

其它材料：移液枪（1-10 μ L、10-100 μ L、100-1000 μ L）、移液枪头（1-10 μ L、10-100 μ L、100-1000 μ L）、1.5 mL 进样瓶、0.45 μ m 有机相滤膜、2mL 无针式注射器，HLB 小柱（200mg; 6mL）。

2.2 气相和质谱条件

表 1 测试条件

| | | | | | |
|-------|--------|---|----|-------|-----|
| GC 条件 | 载气 | 高纯氦 | | | |
| | 流速 | 1.5mL/min | | | |
| | 色谱柱 | HP-5 MS ((5%-苯基)-甲基聚硅氧烷) 毛细管柱: 30 m *0.25mm, 膜厚 0.25 μm | | | |
| | 柱温 | 60°C | | | |
| | 进样量 | 1μL | | | |
| | 进样方式 | 不分流 | | | |
| | 进样口 | 280°C | | | |
| | 程序升温 | 速率 | 温度 | 维持时间 | 总时间 |
| | 0 | 60 | 1 | 1 | |
| | 40 | 290 | 12 | 18.75 | |
| MS 条件 | 电离能量 | 70 eV | | | |
| | EI 源温度 | 250 °C | | | |
| | 传输线温度 | 280 °C | | | |
| | 数据采集 | 多通道扫描模式(MRM) | | | |
| | 溶剂延迟时间 | 5 min | | | |

根据条件, 优化分流模式、升温速率、初始温度确保离子灵敏度达到检测要求。

监测模式为多通道扫描模式(MRM), 具体质谱方法条件如下:

The screenshot shows the software interface for method configuration. The 'MRM' mode is selected. The 'Method Segment Information' table shows a single segment from 0 to 18.75 minutes using EI ionization and MRM scanning. The 'MRM' table lists 18 target compounds with their parent and daughter ion masses, retention times, collision energies, and resolutions.

| 化合物名称 | 母离子质量 | 子离子质量 | 驻留时间(s) | 碰撞能量 | 分辨率 |
|----------|-------|-------|---------|------|-----------|
| 1 氟氯菊酯1 | 226 | 206 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 2 氟氯菊酯1 | 162.9 | 127 | 0.01 | 5 | Unit-Unit |
| 3 氟氯菊酯2 | 226 | 206 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 4 氟氯菊酯2 | 162.9 | 127 | 0.01 | 5 | Unit-Unit |
| 5 氟氯菊酯3 | 226 | 206 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 6 氟氯菊酯3 | 162.9 | 127 | 0.01 | 5 | Unit-Unit |
| 7 氟氯菊酯4 | 226 | 206 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 8 氟氯菊酯4 | 162.9 | 127 | 0.01 | 5 | Unit-Unit |
| 9 氟戊菊酯1 | 167 | 125.1 | 0.01 | 12 | Unit-Unit |
| 10 氟戊菊酯1 | 224.9 | 119 | 0.01 | 20 | Unit-Unit |
| 11 氟戊菊酯2 | 224.9 | 119 | 0.01 | 20 | Unit-Unit |
| 12 氟戊菊酯2 | 224.9 | 119 | 0.01 | 20 | Unit-Unit |
| 13 氟胺菊酯1 | 250 | 95 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 14 氟胺菊酯1 | 250 | 200 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 15 氟胺菊酯2 | 250 | 95 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 16 氟胺菊酯2 | 250 | 200 | 0.01 | 15 | Unit-Unit |
| 17 溴菊酯 | 250.9 | 172 | 0.01 | 5 | Unit-Unit |
| 18 溴菊酯 | 252.9 | 174 | 0.01 | 5 | Unit-Unit |

图 2 目标化合物多反应离子监测条件

2.3 标准溶液配制

10 μ g/ mL 混合标准工作液: 分别精密量取上述标准储备液(100 μ g/mL)各 1mL,于 10mL 容量瓶,用乙酸乙酯稀释刻度,配制成浓度为 10 μ g/ mL 混合标准工作液。2~8 $^{\circ}$ C 保存,有效期 1 个月。

1.0 μ g/ mL 混合标准工作液: 精密量取 10 μ g/ mL 混合标准工作液 1mL,于 10mL 容量瓶,用乙酸乙酯稀释刻度,配制成浓度为 1.0 μ g/ mL 混合标准工作液。2~8 $^{\circ}$ C 保存,有效期 1 个月。

菊酯类化合物的线性采用基质标进行计算。取菊酯类农残混标,用乙酸乙酯稀释成浓度分别 10 ng/ mL、20 ng/ mL、50 ng/ mL、100 ng/ mL、500 ng/ mL、1 000 ng/ mL 的基质匹配系列标准溶液,过滤,供气相色谱—质谱测定。以 4 种菊酯类化合物各浓度为横坐标,相应的定量离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线或求线性回归方程。

2.4 前处理

采用《GB 31658.8-2021 食品安全国家标准动物性食品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定气相色谱—质谱法》中前处理方法进行优化,具体如下:

(1) 提取

称取试料 5 g(准确到士 0.02 g),于 50 mL 聚丙烯离心管,加氯化钠 4 g、乙腈 25 mL,匀浆 1 min,振荡 15 min,以 6000 r/ min 离心 5 min,取上清液于另一离心管中,残渣中加乙腈 15 mL 重复提取 1 次,合并上清液,加无水硫酸钠 4 g,振荡后于 4 $^{\circ}$ C、1000r/min 离心 10min,取上清液,备用。

(2) 净化

采用 HLB 小柱(200mg; 6mL)进行净化。取备用液过柱,用乙腈 10 mL 进行淋洗。收集淋洗液和净化液,40 $^{\circ}$ C 旋转蒸发至干,加乙酸乙酯 3.0 mL 使溶解,氮吹至 0.4 mL,再定容至 1.0 mL 过滤,供气相色谱—质谱测定(乙酸乙酯挥发性比较高,在溶解是可以稍微多加一些,以防止样品没有完全溶解导致回收率低)。

3 结果

3.1 典型图谱

氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯的标曲(ST-6)中的 TIC 色谱图。

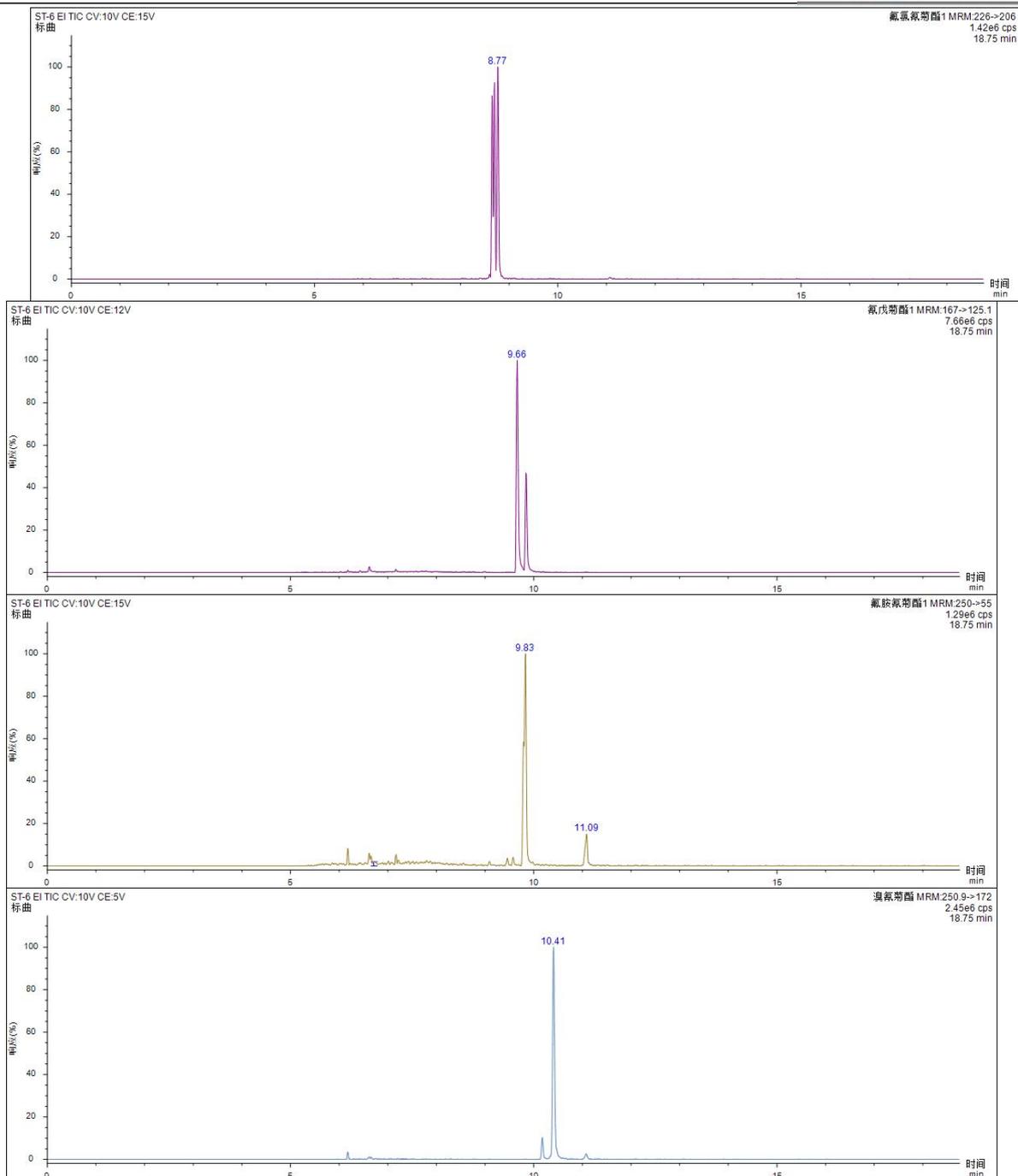


图 3 ST-6 氟氯菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯 TIC 色谱图

3.2 线性

将 2.4 处理得到的基质液配制成基质标，进行数据采集，以目标物的峰面积为纵坐标 (Y)，以浓度为横坐标 (X)，进行线性拟合，在 10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、500 ng/mL、1 000 ng/mL 的基质标的线性范围内的线性相关系数 (r) 均大于 0.995，具体结果如下表：

表 2 猪瘦肉基质标准溶液化合物的标准曲线方程及线性系数

| 农残名称 | 以 GC-MS/MS 法定量标准曲线方程 | |
|---------|---|--|
| 氟氯氰菊酯 1 | $y = 2122.2256x + 21147.2049$ $r = 0.9987$ | |
| 氟氯氰菊酯 2 | $y = 2524.1541x + 227.7761$ $r = 1.0000$ | |
| 氟氯氰菊酯 3 | $y = 9209.7275x + 205710.7812$ $r = 0.9987$ | |
| 氰戊菊酯 1 | $y = 21189.2213x + 545959.6984$ $r = 0.9972$ | |
| 氰戊菊酯 2 | $y = 1300.4706x + 18024.1574$ $r = 0.9995$ | |
| 氟胺氰菊酯 1 | $y = 4713.5190x + 36195.4977$ $r = 1.0000$ | |
| 氟胺氰菊酯 2 | $y = 1763.4808x + 2151.8822$ $r = 0.9998$ | |
| 溴氰菊酯 | $y = 7372.5589x + 32771.6578$ $r = 0.9996$ | |

3.3 精密度

分别选取工作曲线中 20 ng/mL、100 ng/mL、1 000 ng/mL 低中高三个浓度的点，各自重复进样八针，进行重复性分析，考察保留时间、峰面积的重复性，其结果的相对标准偏差如下图所示（图 3）。氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯同分异构体和溴氰菊酯的保留时间 RSD 在 0.04~0.08%之间，20 ng/mL、100 ng/mL、1 000 ng/mL 低中高三个浓度响应 RSD 均 < 5%，重复性良好。

| 样品信息 | | | | | | | | | | 氟氯氰菊酯1 | | 氟氯氰菊酯2 | | 氟氯氰菊酯3 | | 氰戊菊酯1 | | 氰戊菊酯2 | | 氟胺氰菊酯2 | | 溴氰菊酯1 | | 溴氰菊酯 | | | | |
|------|---------|--------------|-------------|-------------|----|------|----------|------|----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|----------|-------|----------|-------|-----------|--------|-----------|-------|-----------|------|-----|------|-----|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Min | Max | AVG | SD | RSD | IDL | 保留时间 | 峰面积 | 保留时间 | 峰面积 | 保留时间 | 峰面积 | 保留时间 | 峰面积 | 保留时间 | 峰面积 | 保留时间 | 峰面积 | 保留时间 | 峰面积 | |
| 1 | 20ppb-1 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.65 | 64151.98 | 8.70 | 53323.34 | 8.77 | 341239.80 | 9.66 | 790874.80 | 9.84 | 45675.72 | 9.82 | 47678.44 | 9.83 | 106437.70 | 10.41 | 178219.40 | | | | | | | |
| 2 | 20ppb-2 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.66 | 63844.77 | 8.70 | 57935.73 | 8.78 | 331530.40 | 9.67 | 876479.90 | 9.86 | 44440.28 | 9.83 | 45953.48 | 9.83 | 100667.30 | 10.42 | 176704.70 | | | | | | | |
| 3 | 20ppb-3 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.66 | 61039.71 | 8.70 | 50798.01 | 8.77 | 347146.20 | 9.66 | 790873.80 | 9.85 | 46481.34 | 9.83 | 44217.71 | 9.84 | 107717.20 | 10.40 | 169434.90 | | | | | | | |
| 4 | 20ppb-4 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.66 | 64337.05 | 8.70 | 55635.21 | 8.78 | 321979.50 | 9.67 | 778752.80 | 9.85 | 42818.16 | 9.84 | 46907.45 | 9.84 | 103843.70 | 10.42 | 187038.50 | | | | | | | |
| 5 | 20ppb-5 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.66 | 63817.13 | 8.70 | 55176.49 | 8.78 | 326575.00 | 9.67 | 799502.60 | 9.85 | 45626.21 | 9.83 | 45626.21 | 9.83 | 102685.00 | 10.42 | 172527.70 | | | | | | | |
| 6 | 20ppb-6 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.65 | 63092.57 | 8.69 | 58499.00 | 8.77 | 328329.40 | 9.66 | 854858.90 | 9.84 | 44911.66 | 9.84 | 47316.37 | 9.83 | 109655.20 | 10.41 | 176224.40 | | | | | | | |
| 7 | 20ppb-7 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.65 | 62837.21 | 8.69 | 56527.12 | 8.77 | 298321.00 | 9.66 | 83441.10 | 9.84 | 48180.16 | 9.83 | 44933.98 | 9.83 | 103802.90 | 10.40 | 17191.40 | | | | | | | |
| 8 | 20ppb-8 | C:\Users\... | 2022-08-... | 2022/8/1... | 标曲 | 8.65 | 65354.40 | 8.69 | 57136.48 | 8.77 | 320623.50 | 9.66 | 842436.10 | 9.85 | 44578.91 | 9.83 | 44042.10 | 9.82 | 44042.10 | 9.83 | 99796.59 | 10.41 | 161816.90 | | | | | |
| Min | | | | | | 8.65 | 61039.71 | 8.69 | 50798.01 | 8.77 | 298321.00 | 9.66 | 778752.80 | 9.84 | 42818.16 | 9.82 | 44042.10 | 9.83 | 99796.59 | 10.40 | 161816.90 | | | | | | | |
| Max | | | | | | 8.66 | 65354.40 | 8.70 | 58499.00 | 8.78 | 347146.20 | 9.67 | 876479.90 | 9.86 | 48180.16 | 9.84 | 47678.44 | 9.84 | 109655.20 | 10.42 | 187038.50 | | | | | | | |
| AVG | | | | | | 8.65 | 63559.35 | 8.70 | 55628.92 | 8.77 | 326968.10 | 9.66 | 820902.50 | 9.85 | 45319.27 | 9.83 | 45834.47 | 9.83 | 104325.70 | 10.41 | 174219.80 | | | | | | | |
| SD | | | | | | 0.00 | 1276.94 | 0.00 | 2549.41 | 0.00 | 14733.12 | 0.00 | 35658.56 | 0.01 | 1577.82 | 0.01 | 1385.77 | 0.01 | 3411.34 | 0.01 | 7328.97 | | | | | | | |
| RSD | | | | | | 0.05 | 2.01 | 0.04 | 4.58 | 0.04 | 4.51 | 0.04 | 4.34 | 0.05 | 3.48 | 0.07 | 3.02 | 0.07 | 3.27 | 0.06 | 4.21 | | | | | | | |
| IDL | | | | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | | | | | | |

图 4 20 ng/mL、100 ng/mL、1 000 ng/mL 精密度测试结果

3.4 回收率

对猪瘦肉基质分别进行 3 水平 3 平行加标的回收率测试，评价方法准确性。根据标准，在 50ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL 三个浓度水平上进行回收率实验，平行三次进行测量，结果见图 5。

各加标浓度水平下，猪瘦肉基质的回收率及 RSD 情况如下图所示，可以看出，氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯在三水平加标回收率均在 70~110%之间，氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯 3 平行测定浓度的 RSD 均小于 10%证明方法准确性良好。

| 样品信息 | | | | | | | 氟氯萘啶酯1 | | 氟氯萘啶酯2 | | 氟氯萘啶酯3 | | 氟戊萘啶酯1 | | 氟戊萘啶酯2 | | 氟胺萘啶酯2 | | 氟胺萘啶酯1 | | 溴萘萘啶酯 | |
|------|-------|----------------|-----------|------------|------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | 数据... | 文件路径 | 采集时间 | 分析时间 | 定... | | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 |
| 1 | 回收1-1 | C:\Users\31... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.65 | 87.88 | 8.69 | 102.16 | 8.77 | 109.77 | 9.65 | 98.40 | 9.83 | 84.65 | 9.83 | 92.21 | 9.83 | 83.36 | 10.40 | 85.30 |
| 2 | 回收1-2 | C:\Users\31... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.65 | 104.76 | 8.69 | 110.18 | 8.77 | 108.01 | 9.66 | 106.51 | 9.85 | 86.69 | 9.83 | 96.94 | 9.83 | 102.07 | 10.41 | 85.93 |
| 3 | 回收1-3 | C:\Users\31... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 102.91 | 8.70 | 111.11 | 8.78 | 109.81 | 9.67 | 101.82 | 9.85 | 85.30 | 9.83 | 87.50 | 9.83 | 100.39 | 10.41 | 82.22 |
| 4 | 回收1-4 | C:\Users\31... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 108.23 | 8.71 | 98.77 | 8.78 | 108.83 | 9.68 | 106.85 | 9.86 | 80.46 | 9.83 | 91.25 | 9.84 | 103.93 | 10.43 | 80.77 |
| Min | | | | | | | 8.65 | 87.88 | 8.69 | 98.77 | 8.77 | 108.01 | 9.65 | 98.40 | 9.83 | 80.46 | 9.83 | 87.50 | 9.83 | 83.36 | 10.40 | 80.77 |
| Max | | | | | | | 8.66 | 108.23 | 8.71 | 111.11 | 8.78 | 109.81 | 9.68 | 106.85 | 9.86 | 86.69 | 9.83 | 96.94 | 9.84 | 103.93 | 10.43 | 85.93 |
| AVG | | | | | | | 8.65 | 100.94 | 8.70 | 105.55 | 8.77 | 109.11 | 9.66 | 103.40 | 9.85 | 84.27 | 9.83 | 91.97 | 9.83 | 97.44 | 10.41 | 83.56 |
| SD | | | | | | | 0.01 | 8.98 | 0.01 | 6.05 | 0.01 | 0.86 | 0.01 | 4.04 | 0.01 | 2.68 | 0.00 | 3.89 | 0.01 | 9.49 | 0.01 | 2.46 |
| RSD | | | | | | | 0.08 | 8.90 | 0.08 | 5.73 | 0.08 | 0.79 | 0.10 | 3.91 | 0.10 | 3.18 | 0.04 | 4.22 | 0.06 | 9.74 | 0.09 | 2.95 |
| IDL | | | | | | | 0.19 | 20.21 | 0.19 | 13.01 | 0.19 | 1.79 | 0.23 | 8.88 | 0.22 | 7.22 | 0.09 | 9.59 | 0.14 | 22.12 | 0.21 | 6.69 |

| 样品信息 | | | | | | | 氟氯萘啶酯1 | | 氟氯萘啶酯2 | | 氟氯萘啶酯3 | | 氟戊萘啶酯1 | | 氟戊萘啶酯2 | | 氟胺萘啶酯2 | | 氟胺萘啶酯1 | | 溴萘萘啶酯 | |
|------|-------|--------------|----------|------------|------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | 数据文件 | 文件路径 | 采集时间 | 分析时间 | 定... | | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 |
| 1 | 回收2-1 | C:\Users\... | 2022-... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 99.17 | 8.70 | 103.03 | 8.78 | 92.69 | 9.67 | 112.58 | 9.85 | 93.35 | 9.84 | 87.10 | 9.84 | 99.39 | 10.42 | 88.94 |
| 2 | 回收2-2 | C:\Users\... | 2022-... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 108.46 | 8.70 | 100.40 | 8.77 | 105.74 | 9.66 | 101.92 | 9.85 | 87.23 | 9.83 | 80.91 | 9.83 | 86.56 | 10.41 | 82.57 |
| 3 | 回收2-3 | C:\Users\... | 2022-... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 100.41 | 8.71 | 103.13 | 8.78 | 104.34 | 9.67 | 108.21 | 9.86 | 98.05 | 9.84 | 81.67 | 9.84 | 105.94 | 10.42 | 83.05 |
| 4 | 回收2-4 | C:\Users\... | 2022-... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 110.71 | 8.70 | 109.71 | 8.78 | 98.37 | 9.67 | 112.63 | 9.85 | 82.74 | 9.83 | 89.70 | 9.83 | 104.70 | 10.41 | 89.93 |
| Min | | | | | | | 8.66 | 99.17 | 8.70 | 100.40 | 8.77 | 92.69 | 9.66 | 101.92 | 9.85 | 82.74 | 9.83 | 80.91 | 9.83 | 86.56 | 10.41 | 82.57 |
| Max | | | | | | | 8.66 | 110.71 | 8.71 | 109.71 | 8.78 | 105.74 | 9.67 | 112.63 | 9.86 | 98.05 | 9.84 | 89.70 | 9.84 | 105.94 | 10.42 | 89.93 |
| AVG | | | | | | | 8.66 | 104.69 | 8.70 | 104.07 | 8.77 | 100.29 | 9.67 | 108.84 | 9.85 | 90.34 | 9.84 | 84.84 | 9.84 | 99.15 | 10.41 | 86.12 |
| SD | | | | | | | 0.00 | 5.75 | 0.00 | 3.97 | 0.00 | 5.98 | 0.00 | 5.05 | 0.00 | 6.73 | 0.00 | 4.25 | 0.00 | 8.86 | 0.00 | 3.85 |
| RSD | | | | | | | 0.04 | 5.49 | 0.04 | 3.81 | 0.04 | 5.97 | 0.04 | 4.64 | 0.04 | 7.45 | 0.04 | 5.01 | 0.04 | 8.94 | 0.04 | 4.47 |
| IDL | | | | | | | 0.39 | 49.88 | 0.39 | 34.62 | 0.39 | 54.19 | 0.00 | 82.17 | 0.35 | 67.65 | 0.40 | 45.52 | 0.40 | 81.17 | 0.38 | 40.63 |

| 样品信息 | | | | | | | 氟氯萘啶酯1 | | 氟氯萘啶酯2 | | 氟氯萘啶酯3 | | 氟戊萘啶酯1 | | 氟戊萘啶酯2 | | 氟胺萘啶酯2 | | 氟胺萘啶酯1 | | 溴萘萘啶酯 | |
|------|-------|--------------|-----------|------------|------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | 数据... | 文件路径 | 采集时间 | 分析时间 | 定... | | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 | 保留时间 | 回收率 |
| 1 | 回收3-1 | C:\Users\... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 104.23 | 8.70 | 109.79 | 8.78 | 101.98 | 9.67 | 103.57 | 9.85 | 86.75 | 9.84 | 85.70 | 9.83 | 97.39 | 10.41 | 88.99 |
| 2 | 回收3-2 | C:\Users\... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 109.63 | 8.70 | 99.48 | 8.78 | 103.17 | 9.66 | 104.05 | 9.85 | 76.04 | 9.83 | 83.13 | 9.83 | 96.47 | 10.41 | 82.75 |
| 3 | 回收3-3 | C:\Users\... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 107.63 | 8.70 | 96.00 | 8.78 | 98.42 | 9.66 | 108.94 | 9.85 | 76.86 | 9.83 | 81.05 | 9.83 | 88.48 | 10.41 | 86.14 |
| 4 | 回收3-4 | C:\Users\... | 2022-0... | 2022/8/... | 标曲 | | 8.66 | 98.56 | 8.70 | 97.28 | 8.77 | 102.08 | 9.66 | 101.75 | 9.85 | 77.61 | 9.83 | 83.41 | 9.83 | 88.46 | 10.41 | 86.97 |
| Min | | | | | | | 8.66 | 98.56 | 8.70 | 96.00 | 8.77 | 98.42 | 9.66 | 101.75 | 9.85 | 76.04 | 9.83 | 81.05 | 9.83 | 88.46 | 10.41 | 82.75 |
| Max | | | | | | | 8.66 | 109.63 | 8.70 | 109.79 | 8.78 | 103.17 | 9.67 | 108.94 | 9.85 | 86.75 | 9.84 | 85.70 | 9.83 | 97.39 | 10.41 | 88.99 |
| AVG | | | | | | | 8.66 | 105.01 | 8.70 | 100.64 | 8.77 | 101.41 | 9.66 | 104.58 | 9.85 | 79.32 | 9.83 | 83.32 | 9.83 | 92.70 | 10.41 | 86.21 |
| SD | | | | | | | 0.00 | 4.85 | 0.00 | 6.27 | 0.00 | 2.07 | 0.00 | 3.07 | 0.00 | 5.00 | 0.00 | 1.90 | 0.00 | 4.90 | 0.00 | 2.60 |
| RSD | | | | | | | 0.00 | 4.62 | 0.00 | 6.23 | 0.04 | 2.04 | 0.04 | 2.94 | 0.00 | 6.30 | 0.04 | 2.28 | 0.00 | 5.28 | 0.00 | 3.01 |
| IDL | | | | | | | 0.00 | 104.79 | 0.00 | 141.46 | 0.97 | 46.31 | 0.88 | 66.75 | 0.00 | 143.03 | 0.87 | 51.83 | 0.00 | 119.98 | 0.00 | 68.45 |

图 5 50ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL 三个浓度水平的回收率测试结果

3.5 灵敏度

根据国标，以基质标确认灵敏度指标，国标检出限为 $3\mu\text{g}/\text{kg}$ （15ppb），选取 5ppb 浓度的混标，重复进样三次，得到氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯四种拟菊酯类农残的 S/N（RMS），由表 3 可以看出 S/N（RMS）> 3，满足检测限要求。

氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯四种拟菊酯类农残的检出限为 $0.07\sim 0.25\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 $0.23\sim 0.84\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 3 菊酯类农残保留时间、信噪比、检出限和定量限

| 化合物 | 保留时间 | S/N | 检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 定量限($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|---------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|
| 氟氯氰菊酯 1 | 8.66 | 15.66 | 0.19 | 0.64 |
| 氟氯氰菊酯 2 | 8.69 | 14.02 | 0.21 | 0.71 |
| 氟氯氰菊酯 3 | 8.77 | 12.07 | 0.25 | 0.83 |
| 氰戊菊酯 1 | 9.67 | 43.57 | 0.07 | 0.23 |
| 氰戊菊酯 2 | 9.84 | 22.85 | 0.13 | 0.44 |
| 氟胺氰菊酯 1 | 9.81 | 12.61 | 0.24 | 0.79 |
| 氟胺氰菊酯 2 | 9.83 | 11.90 | 0.25 | 0.84 |
| 溴氰菊酯 | 10.40 | 26.28 | 0.11 | 0.38 |

注：1. 灵敏度及系统噪音以 $5\text{ ng}/\text{mL}$ 响应信号表示，S/N>10 时满足灵敏度需求；

3.6 实际样品检测结果

选用猪瘦肉作为实际样品，总离子流图如图 6 所示。国标中规定本方法菊酯类农残的检出限为 $3\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对猪瘦肉样品进行分析，在猪肉中未检出菊酯类农药残留。

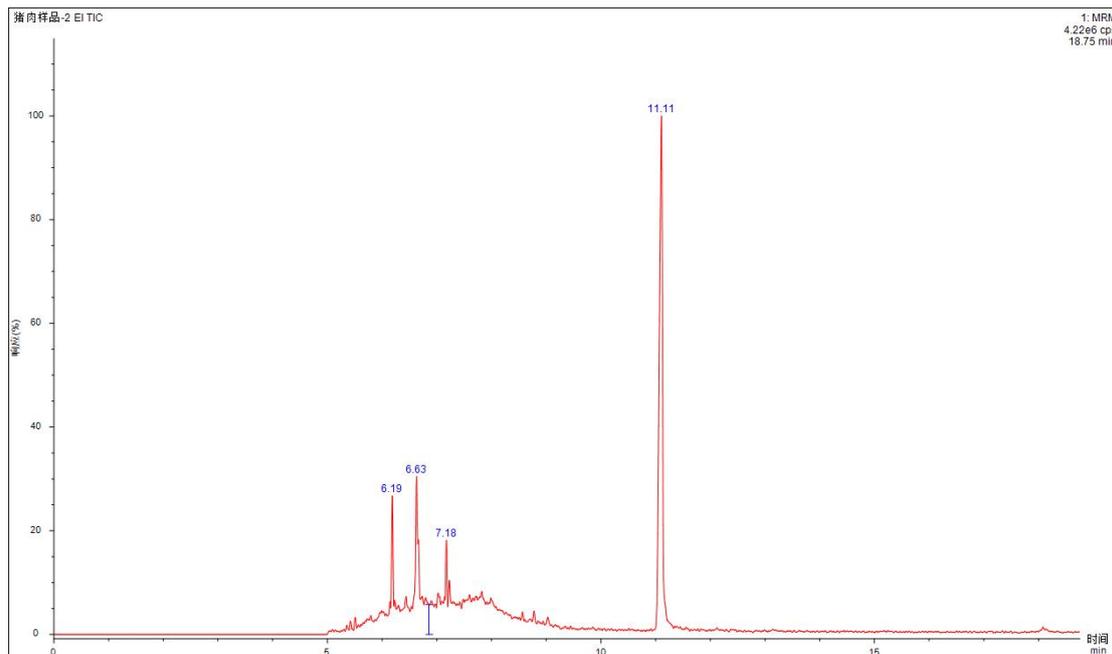


图 6 猪瘦肉实际样品总离子流图

| 样品信息 | | | | | | 氟氧萘酯1 | | 氟氧萘酯2 | | 氟氧萘酯3 | | 氟戊萘酯1 | | 氟戊萘酯2 | | 氟氧萘酯2 | | 氟氧萘酯1 | | 溴氟萘酯 | | |
|------|---------|---------------|-----------|------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|--------|------|-------|------|------|-------|------|
| 数据文件 | 文件路径 | 采集时间 | 分析时间 | 定... | 保留时间 | 最终浓度 | 保留时间 | 最终浓度 | 保留时间 | 最终浓度 | | |
| 1 | 猪瘦肉样品-1 | C:\Users\3... | 2022-0... | 2022/8/... | 8.65 | 0.00 | 8.69 | 0.67 | 8.95 | 0.00 | 9.69 | 0.00 | 9.84 | 0.00 | 9.81 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 10.43 | 0.00 |
| 2 | 猪瘦肉样品-2 | C:\Users\3... | 2022-0... | 2022/8/... | 8.67 | 0.00 | 8.69 | 1.36 | 8.77 | 0.00 | 9.66 | 0.00 | 9.85 | 0.00 | 9.81 | 0.00 | 9.84 | 0.00 | 9.86 | 0.00 | 10.37 | 0.00 |
| 3 | 猪瘦肉样品-3 | C:\Users\3... | 2022-0... | 2022/8/... | 8.63 | 0.00 | 8.69 | 0.36 | 8.81 | 0.00 | 9.66 | 0.00 | 9.86 | 0.00 | 9.81 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 10.40 | 0.00 |
| 4 | 猪瘦肉样品-4 | C:\Users\3... | 2022-0... | 2022/8/... | 8.66 | 0.00 | 8.69 | 0.73 | 8.78 | 0.00 | 9.66 | 0.00 | 9.81 | 0.00 | 9.83 | 0.33 | 9.86 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 10.40 | 0.00 |
| Min | | | | | 8.63 | 0.00 | 8.69 | 0.36 | 8.77 | 0.00 | 9.66 | 0.00 | 9.81 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 9.83 | 0.00 | 10.37 | 0.00 |
| Max | | | | | 8.67 | 0.00 | 8.69 | 1.36 | 8.95 | 0.00 | 9.69 | 0.00 | 9.86 | 0.00 | 9.85 | 0.33 | 9.86 | 0.00 | 9.86 | 0.00 | 10.43 | 0.00 |
| AVG | | | | | 8.65 | 0.00 | 8.69 | 0.78 | 8.83 | 0.00 | 9.67 | 0.00 | 9.84 | 0.00 | 9.84 | 0.06 | 9.85 | 0.00 | 9.85 | 0.00 | 10.40 | 0.00 |
| SD | | | | | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.42 | 0.08 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.17 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| RSD | | | | | 0.18 | 0.00 | 0.04 | 53.69 | 0.95 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.07 | 200.00 | 0.11 | 0.00 | 0.24 | 0.00 | 0.24 | 0.00 |
| IDL | | | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

图 7 猪瘦肉实际样品结果图

4 结论

本文使用杭州谱育科技发展有限公司生产的气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 EXPEC 5231 系统对动物性食品中拟除虫菊酯类药物进行了线性范围、回收率和精密度等方法学考察，采用 MRM 扫描模式。结果表明，4 类拟除虫菊酯类药物均具有良好的线性 ($R^2 > 0.995$)，检测限为 0.07~0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 0.23~0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对重复性进行考察，20 ng/mL、100 ng/mL、1 000 ng/mL 低中高浓度 RSD < 5%，重复性良好。50ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL 三个浓度水平的加标回收率均在 70~110%之间，符合方法学考察要求，满足 GB 31658.8-2021 的检测需要。测试了猪瘦肉实际样品，并未检出菊酯类农药残留。