

液相色谱-串联质谱法测定乳粉中氟乙酸钠

李克静, 杨秀勇, 赵鑫, 李晓娟*, 李淑娟

(中国检验检疫科学研究院综合检测中心, 北京 100123)

摘要: **目的** 基于液相色谱-串联质谱法, 建立衍生化法测定乳粉中氟乙酸钠(1080)的新方法。**方法** 样品经水-丙酮提取, 阴离子树脂净化后, 由3-硝基苯胺-EDAC衍生和HLB净化处理提取, 通过BEH C₁₈色谱柱进行分离, 电喷雾负离子多反应监测模式进行检测, 内标法定量。**结果** 氟乙酸钠(1080)在1.0~100.0 ng/mL浓度范围内具有良好的线性, 相关系数 r 为0.9993, 检出限(limit of detection, LOD)可达到0.3 µg/kg, 不同添加浓度的平均回收率在99.1%~103%之间, 测定结果的相对标准偏差在2.0%~6.2%之间。**结论** 本方法准确、灵敏度高, 可用于乳粉中氟乙酸钠的快速准确测定和定量分析。

关键词: 氟乙酸钠; 液相色谱-串联质谱法; 衍生化法; 乳粉

Determination of sodium fluoroacetate in milk powder by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Ke-Jing, YANG Xiu-Yong, ZHAO Xin, LI Xiao-Juan*, LI Shu-Juan

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine Comprehensive Test Center, Beijing 100123, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a new liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method for determination sodium fluoroacetate (1080) in milk powder by derivatization treatment. **Methods** Samples were ultrasonically extracted with water-acetone and purified by anion resin AG 1-X8, and then extracted by 3-nitroaniline-edac derivation and HLB purification treatment. The target compound was separated by BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 µm), and analyzed by a negative electrospray ion multiple reaction monitoring mode. **Results** Sodium fluoroacetate (1080) had good linear relationships in the range of 1.0–100.0 ng/mL, with correlation coefficients were 0.9993. The limit of detection was 0.3 µg/kg. The recoveries at different spiked levels were 99.1%–103%, with the relative standard deviations (RSDs) of 2.0%–6.2%. **Conclusion** This method is accurate and sensitive, which can be used in the rapid and accurate determination and quantitative analysis of sodium fluoroacetate in milk powder.

KEY WORDS: sodium fluoroacetate; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; derivatization method; milk powder

基金项目: 出入境检验检疫行业标准复审修订计划项目(2017B182)

Fund: Supported by Projects for Revision and Revision of Entry-Exit Inspection and Quarantine Industry Standards (2017B182)

*通讯作者: 李晓娟, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: lixiaojuan@caiqtest.com

*Corresponding author: LI Xiao-Juan, Ph.D, Associate Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine Comprehensive Test Center, No. 3, Gaobeidian North-Road, Beijing 100123, China. E-mail: lixiaojuan@caiqtest.com

1 引言

氟乙酸钠(sodium fluoroacetate), 又称 1080, 毒性强烈, 用途比较专一, 用于杀灭老鼠和啮齿类动物。其化学性质稳定, 虽经存放、煮沸等方式专门处理也不会消失, 在作物使用此物后残留明显存在, 因此在动物体内也会发生蓄积中毒现象, 极易引起二次中毒现象, 对哺乳动物, 包括人类是高度毒性。在 20 世纪 70 年代, 我国已经禁止使用和生产该物质, 目前属于公安部管制药品。但在新西兰、澳大利亚等国家仍被允许用作防治虫害^[1], 用于对付破坏种植业的小家鼠和屋顶鼠以及能对绵羊和山羊造成危害的捕食性土狼。尤其是在新西兰一些无人居住的栖息环境, 需要时会采用空投氟乙酸钠毒饵的形式灭杀鼠患。而这些国家一直是我国乳品进口的主要来源国, 建立稳定、灵敏的氟乙酸钠检测方法对保证进口奶源的安全及氟乙酸钠的污染情况具有实际意义。

这些年来, 氟乙酸钠的检测除了体内生物基质检验外^[2-9], 还有一些关于环境样品^[10,11]、食品样品^[12-14]等方面的检测研究。对乳粉基质中氟乙酸钠检测的研究^[15-19], 在国内也偶见报道。目前, 常用于氟乙酸钠的分析方法有气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱法^[8,12,15]、离子色谱法^[5,13]、液相色谱-串联质谱法^[9,14,16-19]和毛细管电泳法^[20]等。毛细管电泳法和离子色谱法灵敏度偏低, 且选择性不强。气相色谱法一般采用甲基化、苄基化等手段减弱其极性, 虽然其灵敏度尚可, 但衍生步骤降低了方法的稳定性, 且操作较为繁琐, 不适合中毒样品的快速测定。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, 检出限达不到国外检出限水平。例如, 张晶等研究的液相色谱-串联质谱法快速测定食品中的氟乙酸钠中其检出限达到 10 $\mu\text{g/kg}$ ^[14], 张文旭等^[19]利用超高效液相色谱法(ultra performance liquid chromatography, UPLC)法测定婴幼儿乳制品中的氟乙酸钠中检出限为 0.2 mg/kg。虽然赵善贞等^[17]测定奶粉中的氟乙酸钠的研究可达到 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 的定量限, 但是该方法是基于亲水相互作用色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱做到的, 所涉及到的检测仪器不具有通用性。而经衍生化处理过的氟乙酸钠利用液相色谱-串联质谱法分析时间短, 响应高, 基质效应影响较小, 定量、定性准确, 前处理方法及检测设备具有通用性, 易于推广, 以期满足日常进出口乳粉氟乙酸钠的监控需求。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

ACQUITY 超高压液相色谱仪、Xevo TQ-S 三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司); Milli-Q 超纯水机(美国

Millipore 公司); Avanti J-25 离心机(德国 Beckman 公司); SI Vortex Genie 2 漩涡混合器(美国 Scientific Industries 公司); Oasis HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL, 美国 Waters 公司); SR-2DS 振荡器(日本 TAITEC 公司)。

氟乙酸钠标准品(1080, 纯度: 97%, 德国 DR.E 公司); $^{13}\text{C}_2$ $^2\text{D}_2$ -氟乙酸钠同位素内标(纯度: 98%, 新西兰 BDG Synthesis 公司)。

乙腈(色谱级, 美国 Fisher 公司); 甲醇(色谱级, 美国 Baker 公司); 甲酸(色谱级, 美国 Sigma 公司); 丙酮、氢氧化钾(分析纯, 国药集团试剂有限公司); EDAC(1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐, 分析纯, 西陇化工股份有限公司); 3-硝基苯胺(分析纯, 西陇化工股份有限公司); 阴离子交换树脂: AG 1-X8, 50~100 目或 100~200 的 AG 1-X8 氯化物(美国伯乐公司); 实验用水为 Milli Q 超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

准确称取适量氟乙酸钠及氟乙酸钠同位素内标标准品, 用乙腈/水溶液(20:80, V/V)溶解并定容至 10 mL, 得到 1000 mg/L 标准储备溶液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。取适量该溶液, 配制成 100 ng/mL 和 50 ng/mL 的标准工作溶液。将此标准工作液经衍生化和净化处理后, 最终制成 1~100 ng/mL 标准曲线。

2.2.2 样品前处理

准确称取乳粉 2.5 g(精确至 0.01 g); 加水 5 mL 溶解, 加入适量内标后, 加入丙酮 10 mL 混匀; 振荡后 4000 r/min 离心 10 min。上清液待 AG 1-X8 阴离子树脂净化处理。将经水浸泡的 AG 1-X8 阴离子树脂, 加入 2.5 mL 水。将待净化溶液注入该树脂填充柱。待填料上层无样品溶液时, 加入 1 mL 0.2 mol/L 的盐酸溶液进行淋洗; 用 5 mL 0.2 mol/L 的盐酸溶液进行洗脱。洗脱液, 待衍生。

在待衍生的管中, 依次分别加入 1.25 mL 20 mg/mL 3-硝基苯胺、0.25 mL 100 mg/mL EDAC 溶液、0.5 mL 2 mol/L 氢氧化钾溶液和 1 mL 0.05 mol/L 磷酸二氢钾溶液, 加盖混匀; 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应 20 min; 取出放置至室温, 待净化。

将衍生溶液加入到活化好的 HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL, 2 mL 甲醇活化); 依次用 2 mL 水、1 mL 25% 硫酸溶液、1 mL 0.1 mol/L 碳酸氢钠溶液、2 mL 水淋洗柱子; 真空泵抽干; 加入 5 mL 叔丁基甲醚-正己烷溶液(7:3, V/V)洗脱, 真空抽干; 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴氮气吹至近干。加入 0.5 mL 乙腈:水溶液(1:1, V/V)复溶, 过 0.22 μm 的滤膜, 待测。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1) 液相色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm , 美国 Waters 公司)。流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为水(含 0.1%甲酸); 流速 0.5 mL/min; 进样体积 10 μL , 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 梯度洗脱程序: 0~0.8 min, 5%A; 0.8~3.0 min, 5.0%A~49.7%A; 3.0~3.5 min, 49.7%A~95%A; 3.5~4.0 min,

95%A; 4.0~5.5 min, 95%A~5%A。

(2) 质谱条件

电离源: 电喷雾负离子模式(electrospray ionization, ESI-); 监测模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 锥孔气/流速: 氮气, 150 L/h; 毛细管电压: 3.0 kV; 去溶剂气流: 氮气, 1000 L/h; 源温度: 150 °C; 碰撞气压: 氩气; 去溶剂温度: 500 °C。氟乙酸钠及内标衍生物质谱参数详见表 1。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

在 ESI-模式下, 优化检测氟乙酸钠衍生物(M)的质谱条件, 首先在全扫描模式中获得准分子离子[M-H]⁻, 其 *m/z* 为 196.8, 优化毛细管电压及锥孔电压, 使响应值最高。之后切换到子离子扫描模式, 调节碰撞能量, 获得 3 个碎片离子 *m/z* 146.9、*m/z* 133.9 和 *m/z* 117.8, 优化碰撞能量等参数, 使子离子的信号达到最强, 其对应的最佳碰撞能量分

别为 14、18、19 eV; 其中, *m/z* 为 146.9 响应强度最高, 干扰最小, 将其作为定量离子。图 1 为氟乙酸钠及其内标衍生物在优化条件下的 MRM 色谱图。

3.2 液相色谱条件优化

研究考察了流动相分别为乙腈-水(ACN-H₂O), 乙腈-0.1% 甲酸(ACN-0.1%H₂O)和乙腈-10 mmol/L 乙酸铵(ACN-10 mmol/L NH₄Ac)3 种不同体系对目标化合物的分离效果。实验表明, 3 种体系中, 采用乙腈-水体系时该目标化合物及其内标的响应最高; 乙腈-0.1%甲酸体系时, 由于加入了甲酸, 抑制目标化合物的离子化效率, 故其响应最低; 采用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵体系时, 其响应较乙腈-0.1%水体系增加近 10 倍, 略低于乙腈-水体系。比较 3 种体系内标回收, 由于基质效应影响, 加入乙酸铵后的流动相, 离子化的基质抗干扰能力增强, 其内标回收率较另外 2 种体系明显增加。综合考虑前面 2 种因素, 采用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵作为流动相。3 种流动相体系对目标物及其内标衍生物的影响和内标回收率的影响比较见图 2。

表 1 氟乙酸钠、¹³C₂²D₂-氟乙酸钠衍生物质谱参数
Table 1 MS conditions for sodium monofluoroacetate derivative, ¹³C₂²D₂-sodium monofluoroacetate derivative

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	驻留时间/ms	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
氟乙酸钠衍生物	196.80	146.9*	0.032	25	14
		133.9	0.032	25	18
		117.8	0.032	25	19
¹³ C ₂ ² D ₂ -氟乙酸钠衍生物	201	149.9*	0.032	25	14
		134.9	0.032	25	14
		45.9	0.032	25	20

注: “*”为定量离子。

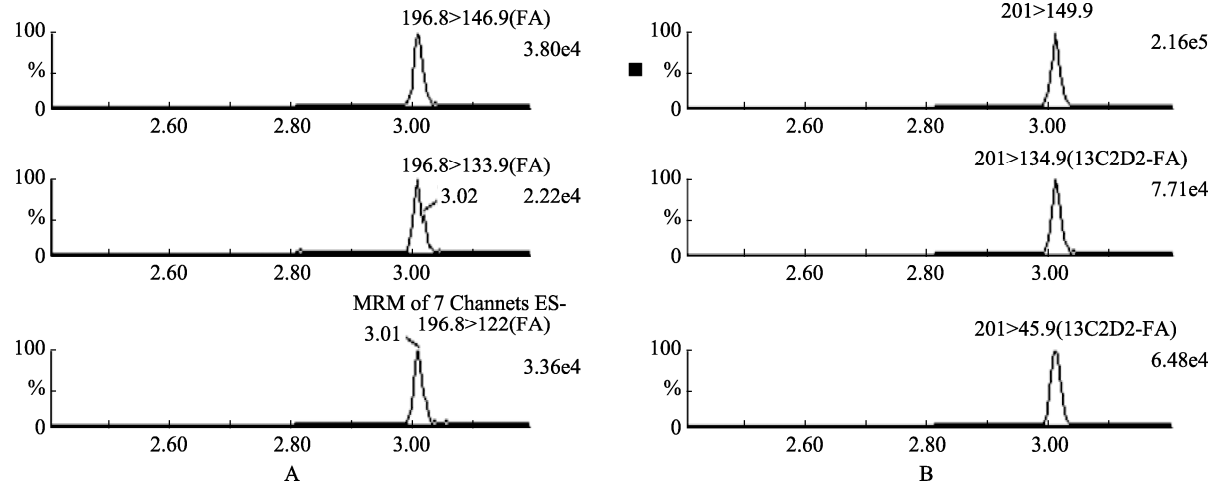


图 1 优化条件下氟乙酸钠衍生物 MRM 质谱图(A)和:优化条件下氟乙酸钠内标衍生物 MRM 质谱图(B)

Fig.1 MRM mass spectrogram of sodium fluoroacetate derivatives under optimized condition (A) and MRM mass spectrogram of internal standard derivatives of sodium fluoroacetate under optimized conditions (B)

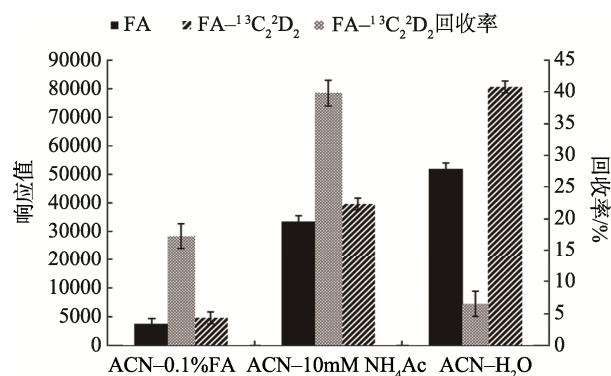


图2 不同流动相对氟乙酸钠、¹³C₂ 2D₂-氟乙酸钠衍生物响应及其内标回收率的影响 ($n=6$)

Fig.2 Response of sodium fluoroacetate and ¹³C₂ 2D₂-sodium fluoroacetate and the recoveries of the internal standard on different mobile phases ($n=6$)

3.3 衍生试剂的选择

本方法比较了文献报道中苯胺-EDAC 和 3-硝基苯胺

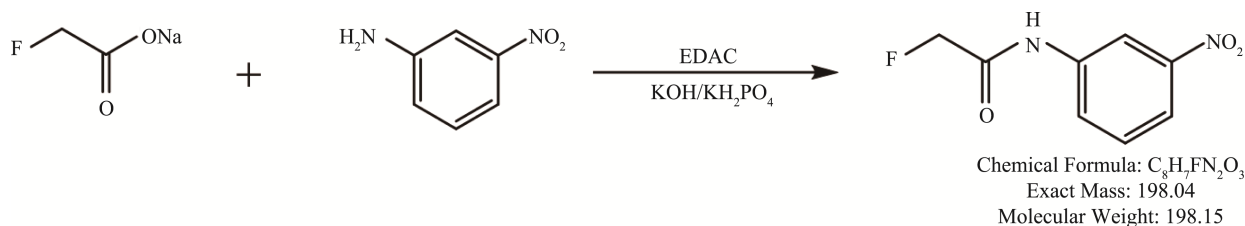


图3 氟乙酸钠经 3-硝基苯胺-EDAC 衍生化学反应

Fig.3 Chemical reaction of sodium fluoroacetate derivatized by 3-nitroaniline-EDAC

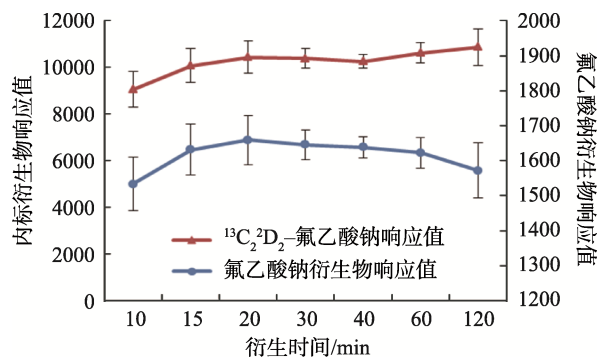


图4 衍生时间对氟乙酸钠、¹³C₂ 2D₂-氟乙酸钠衍生效率的影响 ($n=6$, c : 5.0 ng/mL)

Fig.4 Effects of derivative time on the derivative efficiency of sodium fluoroacetate and ¹³C₂ 2D₂-sodium fluoroacetate ($n=6$, c : 5.0 ng/mL)

3.5 方法线性范围、检出限及定量限

在上述优化条件下,以定量离子对和内标 ¹³C₂ 2D₂-氟乙酸钠的峰面积比为纵坐标(Y),以标准工作液浓度(0.0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0、100.0 ng/mL)为横坐标(X)进行线性回归计算,考察了氟乙酸钠在 1.0~100.0 ng/mL 的浓

-EDAC 2 种衍生体系: 氟乙酸钠经苯胺-EDAC 和 3-硝基苯胺-EDAC 2 种衍生试剂衍生后分别得到氟乙酰苯胺和 3-硝基-氟乙酰苯胺 2 种物质(图 3)。2 种物质经质谱扫描均能得到较高响应,但是由于苯胺本身不稳定,极易被氧化而影响衍生化效率。因此,选择 3-硝基苯胺-EDAC 作衍生试剂。

3.4 衍生时间、衍生温度优化

依据 2.2.2 前处理方法,分别对不同时间 10、15、20、30、40、60、120 min 对氟乙酸钠及其内标衍生效率的影响进行考察。同时考察不同温度条件 20、30、35、40、50、60 °C 对氟乙酸钠及其内标衍生效率的影响。实验表明,氟乙酸钠的衍生效率受时间影响较大,20 min 达到最佳的衍生效率,其内标衍生效率的在不同时间的变化比较平缓。实验最终选定 20 min 为最佳衍生时间。固定衍生时间 20 min 条件下,考察不同温度条件下氟乙酸钠及其内标衍生效率的变化,结果表明,经 20 min, 35 °C 后衍生效果变化缓慢,实验最终选取 40 °C 水浴 20 min 为合理衍生时间。其变化趋势图见图 4、图 5。

度范围内线性关系及其相关系数。结果表明在 1.0~100.0 ng/mL 范围内线性关系良好,线性方程为 $Y=0.06539X+0.003891$ (相关系数 $r=0.9993$),以 3 倍信噪比 ($S/N \geq 3$) 作为方法的检出限(limit of detection, LOD)、10 倍信噪比 ($S/N \geq 10$) 作为方法的定量限(limit of quantitation, LOQ),测得氟乙酸 LOD 为 0.3 ng/mL、LOQ 为 1.0 ng/mL。

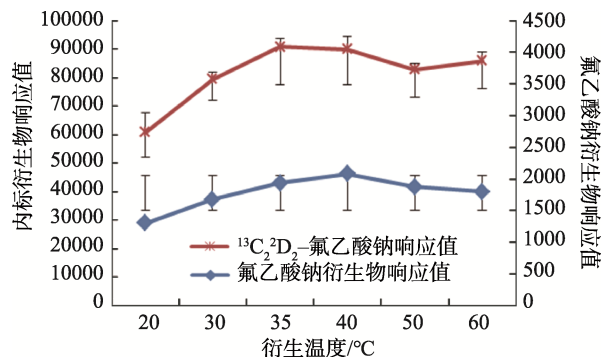


图5 衍生温度对氟乙酸钠、¹³C₂ 2D₂-氟乙酸钠衍生效率的影响 ($n=6$, c : 5.0 ng/mL)

Fig.5 Effects of derivative temperature on the derivative efficiency of sodium fluoroacetate and ¹³C₂ 2D₂-sodium fluoroacetate ($n=6$, c : 5.0 ng/mL)

3.6 方法的回收率和精密度

对乳粉进行 3 个浓度水平的添加回收实验, 每个浓度水平进行 6 次重复, 分别在不同日期进行 3 次实验, 测得目标化合物的回收率和精密度汇总于表 2。本方法的平均回收率在 99.1%~103%之间, RSD 在 2.0%~6.2%之间, 结果表明, 此方法具有较好的回收率和稳定性。

表 2 乳粉中氟乙酸钠的回收率及相对标准偏差

Table 2 Recovery and relative standard deviation of sodium fluoroacetate in milk powder

化合物	检测时间	线性方程	添加浓度/(μg/kg)	测定值/(μg/kg)	回收率/(%, n=6)	精密度 RSD (%, n=6)
氟乙酸钠	Day 1	Y=0.0305X+0.0005	1.00	1.03	103	5.8
			2.00	1.99	99.8	5.4
			4.00	3.95	99.1	4.4
	Day 2	Y=0.0286X+0.0033	1.00	1.00	99.4	2.0
			2.00	1.96	102	2.0
			4.00	3.85	103	6.2
	Day 3	Y=0.0609X+0.0005	1.00	0.99	100	2.7
			2.00	2.07	96.3	2.2
			4.00	3.98	99.4	2.0

表 3 乳粉中氟乙酸钠的准确度和相对标准偏差

Table 3 Accuracy and relative standard deviation of sodium fluoroacetate in milk powder

添加浓度/(μg/kg)	检测时间	测定值/(μg/kg)						均值/(%, n=6)	精密度 RSD/(%, n=6)
		1	2	3	4	5	6		
1.00	Day 1	1.08	1.05	1.00	1.03	0.93	1.09	1.03	3.07
	Day 2	1.02	1.05	0.97	1.06	0.92	0.98	1.00	-0.19
	Day 3	1.05	1.02	0.92	0.96	1.00	1.00	0.99	-0.83
2.00	Day 1	1.96	2.05	2.00	1.96	1.94	2.01	1.99	-0.58
	Day 2	1.92	2.01	2.00	1.91	1.96	1.99	1.96	-1.82
	Day 3	2.21	2.09	2.00	2.07	2.02	2.02	2.07	3.41
4.00	Day 1	4.01	3.81	3.87	3.91	4.09	4.01	3.95	-1.25
	Day 2	3.81	4.01	3.87	3.86	3.79	3.78	3.85	-3.70
	Day 3	3.93	4.11	4.01	3.93	3.98	4.02	3.98	0.58

3.8 实际样品测定

按照本文所述方法对 100 个配方奶粉、脱脂奶粉等新西兰进口奶粉样品进行测定, 未检出氟乙酸钠。

4 结 论

本研究建立了衍生化法测定乳粉中氟乙酸钠的方法, 该法结合高效液相色谱法串联质谱进行测定。方法稳定, 分离度好, 回收率高, 检出限和精密度均达到要求, 保证了检测结果的准确性和再现性, 满足乳粉中氟乙酸钠的痕

3.7 方法的准确度和精密度

取空白乳粉进行加标回收实验, 添加氟乙酸钠标准品浓度分别为: 1.00、2.00、4.00 μg/kg 3 个水平, 每个浓度重复测定 6 次, 目标化合物的测定值及相对标准偏差汇总于表 3。3 个加标水平的偏差在-3.70%~3.41%之间, 结果表明, 该方法的精密度及准确度较好。

量分析。此方法已经用于日常进口乳粉氟乙酸钠的监测。

参考文献

[1] Eason C. Sodium monofluoroacetate (1080) risk assessment and risk communication [J]. Toxicology, 2002, 12(27): 523-530.

[2] 陈学国, 朱昱, 张婷, 等. 液相色谱电喷雾离子阱质谱联用测定氟乙酸钠[J]. 中国法医学杂志, 2010, 25(4): 268-269.

Chen XG, Zhu Y, Zhang T, et al. Determination of sodium fluoroacetate by liquid chromatography electrospray ion trap mass spectrometry [J]. Chni J Forensic Med, 2010, 25(4): 268-269.

[3] 谢珍茗, 施文兵, 刘岚, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定生物检材

- 中的氟乙酸钠[J]. 分析测试学报, 2007, 26(2): 228–231.
- Xie MZ, Shi WB, Liu L, *et al.* Determination of sodium monofluoroacetate (1080) in biological samples with fluorescent precolumn derivatization by HPLC [J]. J Instrum Anal, 2007, 26(2): 228–231.
- [4] Luciana CC, Fernando P, Luciana RC, *et al.* Isolation and characterization of sodium 2-fluoroacetate from *Mascagnia rigida* using chromatography and infrared spectroscopy[J]. Toxicon, 2012, 60: 329–332.
- [5] 杨萍, 施文兵, 周海云, 等. 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 P, Shi WB, Zhou HY, *et al.* Determination of sodium monofluoroacetate in human blood and food samples by ion chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2004, 22(2): 177–180.
- [6] Brower A, Struthers J, Schmidt J. Sodium fluoroacetate toxicity: a case report of malicious poisoning in dogs across a Phoenix, Arizona neighborhood [J]. Forensic Sci Med Pathol, 2017, 13(4): 450–453.
- [7] 陈礼明, 杜书明, 陈娜, 等. 生物样品中氟乙酸钠的气相色谱分析法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24(5): 302–303.
- Chen LM, Du SM, Chen N, *et al.* Determination of sodium fluoroacetate in biological samples by gas chromatography [J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis. 2006, 24(5): 302–303.
- [8] 黄会秋, 黄逊, 余惊筭, 等. 气相色谱-质谱法同时快速测定血清中 5 种剧毒灭鼠剂[J]. 色谱, 2015, 33(3): 323–328.
- Huang HQ, Huang X, Yu JS, *et al.* Simultaneous determination of five hypertoxic rodenticides in serum by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chi J Chromatogr, 2015, 33(3): 323–328.
- [9] Xu XM, Cai ZX, Zhang JS, *et al.* 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]. J Chromatogr B, 2016, (1027): 131–138.
- [10] Srinivasan MS, Suren A. Tracking 1080 (sodium fluoroacetate) in surface and subsurface flows during a rainfall event: A hillslope-scale field study [J]. Aus J Water Resour, 2018, 1(22): 71–77.
- [11] Michelle C, Lynn B, Phil C, *et al.* Stability of bird repellents used to protect kea (*Nestor notabilis*) during aerial 1080 cereal operations [J]. J Ecol, 2016, (1): 1–7.
- [12] 荣维广, 刘华良, 陈蓓, 等. 气相色谱-串联质谱法测定饮用水、酱油和食醋中四种杀鼠剂[J]. 分析试验室, 2013, 32(1): 73–77.
- Rong WG, Liu HL, Chen B, *et al.* Determination of four rodenticides in foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(1): 73–77.
- [13] 李青, 崔勇, 郭金芝, 等. 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 Y, Cui Y, Guo JZ, *et al.* Determination of sodium fluoroacetate in food poisoning samples by solid phase extraction-ion chromatography [J]. J Hyg Res, 2010, 39(6): 758–759.
- [14] 张晶, 卢丽彬, 杨奕, 等. 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 J, Lu LB, Yang Y, *et al.* Rapid determination of fluoroacetic acid in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(3): 660–664.
- [15] Tong L. Determination of sodium monofluoroacetate in dairy powder by gas chromatography tandem mass spectrometry(GC Ms'MS) [J]. Asure Qual Limit-Wellingt Lab, 2015, 1(WC-324): 1–19.
- [16] Joseph G. Determination of sodiun monofluoroacetate (MFA) in Milk by LC-MS/MS using carbodiimide derivatisation [J]. J AOAC Int, 2015, 98(4): 1121–1126.
- [17] 赵善贞, 伊雄海, 时逸吟, 等. 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 SZ, Yin XH, Shi YY, *et al.* Determination of sodium fluoroacetate in milk powder by hydrophilic interaction chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(4): 397–400.
- [18] 张秀尧, 蔡欣欣, 张晓艺, 等. 离子色谱-三重四极杆质谱联用法测定奶粉中氟乙酸钠[J]. 质谱学报, 2019, (40): 90–96.
- Zhang XR, Cai XX, Zhang XY, *et al.* Determination of sodium monofluoroacetate in dairy powers by ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2019, (40): 90–96.
- [19] 张文旭, 胡雪, 高玉杰, 等. UPLC-MS/MS 法测定婴幼儿乳制品中的氟乙酸钠[J]. 中国酿制, 2015,(34): 150–153.
- Zhang WX, Hu X, Gao YJ, *et al.* Determination of sodium fluoroacetate in infant dairy products by UPLC-MS/MS [J]. China Brew, 2015, (34): 150–153.
- [20] Guan FY, Wu HF, Luo Y. Sensitive and selective method for the determination of sodium monofluoroacetate by capillary zone electrophoresis [J]. Chromatogr A, 1996, (719): 421.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



李克静, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: likejing@caiqtest.com



李晓娟, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。
E-mail: lixiaojuan@caiqtest.com