

固相萃取-高效液相色谱检测鸡蛋中氟虫腈及其代谢物

龚震, 张瑞琪, 王铁峰, 王震, 苏萍, 张春婷*, 杨屹*

(北京化工大学化学学院, 环境有害化学物质分析北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: **目的** 建立固相萃取-高效液相色谱法测定鸡蛋中氟虫腈农药及其主要的代谢物氟虫腈砜、氟虫腈亚砜、氟甲腈的分析方法。**方法** 选用含 1%甲酸的乙腈溶液(V:V)为提取溶剂, 用石墨化碳黑/氨基固相萃取小柱萃取净化, 用乙腈作洗脱剂, 并在以甲醇-水(67:33, V:V)为流动相的条件下进行高效液相色谱检测。**结果** 该方法的线性范围为 0.3~10.0 $\mu\text{g/g}$, 4 种目标物的检测限均在 0.05~0.10 $\mu\text{g/g}$ 之间。通过对实际鸡蛋样品加标检测, 得到加标回收率在 80.9%~115.8%之间, 相对标准偏差均小于 6.2%。**结论** 该方法精密度较高、稳定性良好、操作简便, 可用于鸡蛋样品中氟虫腈及其 3 种代谢物的测定。

关键词: 固相萃取; 氟虫腈及其代谢物; 高效液相色谱法; 鸡蛋

Determination of fipronil and its main metabolites in eggs by solid phase extraction-high performance liquid chromatography

GONG Zhen, ZHANG Rui-Qi, WANG Tie-Feng, WANG Zhen, SU Ping, ZHANG Chun-Ting*, YANG Yi*

(College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of fipronil and its main metabolites residue involving fipronil sulfone, fipronil sulfide and fipronil desulfinyl in eggs by solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography. **Methods** The target chemicals were extracted from the eggs by acetonitrile containing 1% (V:V) formic acid, and then cleaned by a PestiCarb/ NH_2 solid phase extraction cartridge using acetonitrile as eluent. Subsequently, high performance liquid chromatography equipped with a photo-diode array detector was performed for the residue determination with methanol-water (67:33, V:V) as mobile phase. **Results** The linear range of the method was 0.3–10.0 $\mu\text{g/g}$. The detection limits of the 4 targets were between 0.05 and 0.10 $\mu\text{g/g}$. The established method was successfully used to determine the 4 targets in egg samples, and the recoveries ranged from 80.9% to 115.8% with the relative standard deviations less than 6.2%. **Conclusion** This method has high precision, good stability and is easy to operate. It can be applied for the determination of fipronil and its 3 kinds

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0204303)、中央高校基本科研业务费项目(JD1916)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Plan (2016YFF0204303), and the Fundamental Scientific Research Business of Central Universities (JD1916)

***通讯作者:** 张春婷, 工程师, 主要研究方向为分析化学。E-mail: zhangct@mail.buct.edu.cn

杨屹, 教授, 主要研究方向为分析化学。E-mail: yangyi@mail.buct.edu.cn

***Corresponding author:** ZHANG Chun-Ting, Engineer, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, Beijing 100029, China. E-mail: zhangct@mail.buct.edu.cn

YANG Yi, Professor, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, Beijing 100029, China. E-mail: yangyi@mail.buct.edu.cn

of metabolites in actual egg samples.

KEY WORDS: solid phase extraction; fipronil and its metabolites; high performance liquid chromatography; egg

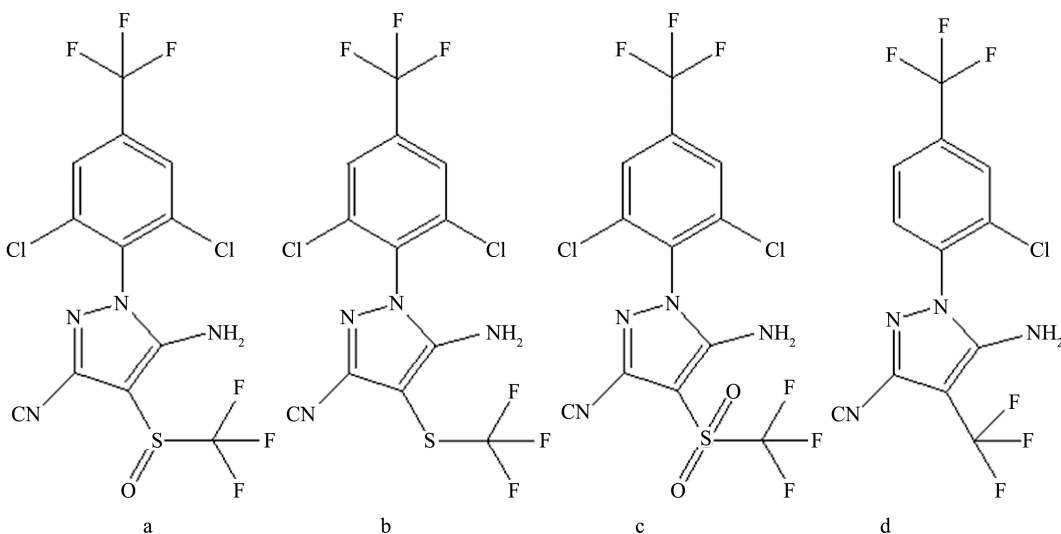
1 引言

氟虫腴(fipronil)又称芬普尼,商品名为锐劲特,是法国罗纳-普朗克公司于1987年研发的一种广谱、长效、高活性的苯基吡唑类杀虫剂^[1]。氟虫腴可用于杀灭鳞翅目、直翅目害虫和土壤中鞘翅目害虫的幼虫,也可杀灭对菊酯类、氨基甲酸酯类和环戊二烯类杀虫剂产生抗性的害虫,其杀虫效果良好,已在各个领域内广泛使用^[2]。

氟虫腴性质较活泼,在水体和土壤中会发生水解、光解和还原作用,降解产生氟甲腴(fipronil desulfinyl)、氟虫腴砜(fipronil sulfone)、氟虫腴亚砜(fipronil sulfide)等生物毒性极高的代谢产物^[3,4](结构见图1)。联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, UNFAO)和世界卫生组织(World Health Organization, WHO)农药残留联席会议(Joint Meeting of Pesticide Residues, JMPR)制定的氟虫腴人体安全摄入量(acceptable daily intake, ADI)为每天不超过0.0002 mg/kg体重^[5]。短期内,大量氟虫腴或其代谢物的摄入会损害神经系统功能,而长期摄入会对肝脏、肾脏和甲状腺等器官和腺体产生不良影响^[6]。氟虫腴虽已被禁用,但仍存在隐性添加的情况。2017年8月,荷兰等欧洲国家的养殖场因使用含氟虫腴杀虫剂,被鸡摄入体内后所产的鸡蛋中含有氟虫腴残留,导致了“毒鸡蛋”事件^[7,8]。因此,建立高效易行的分析检测生物体和环境中氟虫腴及其代谢物残留量的方法尤为重要。

由于鸡蛋基质本身成分复杂,含有多种杂质,不能直接检测,需要做必要的前处理。常见的氟虫腴及其代谢物的前处理方法有固相萃取法(solid phase extraction, SPE)^[1,6,9,10]、固相微萃取法(solid phase microextraction, SPME)^[4,11]、液相微萃取法(liquid phase microextraction, LPME)^[12,13]、磁固相萃取法(magnetic-solid phase extraction, MSPE)^[14]、QuEChERS^[15-17]等。其中,固相萃取法对样品的消耗量少,萃取效率高,分离过程简单且易于操作^[18-20],在众多样品前处理技术中应用最为广泛。氟虫腴及其代谢物的常见检测方法有气相色谱与质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[9,17,21]、高效液相色谱与质谱联用法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)^[15,22]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[4,6]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[23-26]等。高效液相色谱法具有高速、高效、高灵敏度、检测结果准确等特点,广泛用于农残和药物分析^[27,28]。

本研究通过溶剂提取、固相萃取净化对生物样品中的氟虫腴及其代谢物氟虫腴砜、氟虫腴亚砜和氟甲腴残留进行前处理,首次将吸附效率高、对有色杂质净化效果明显的石墨化碳黑/氨基 SPE 小柱用于净化鸡蛋样品,采用高效液相色谱法检测,并优化 SPE 和 HPLC 条件,对方法进行考察。以期提供一种可行性较高的检测禽蛋类生物样品中农药残留的途径,体现固相萃取法的优势,具有较好的应用前景。



注: a. 氟虫腴; b. 氟虫腴亚砜; c. 氟虫腴砜; d. 氟甲腴。

图 1 氟虫腴及其 3 种代谢物的结构

Fig.1 Structure of fipronil and its three metabolites

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

Shimadzu 20A Prominence 超快速液相色谱仪(日本岛津公司); Shimadzu InertSustain-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm, 日本岛津公司); PestiCarb/NH₂ 固相萃取柱(500 mg/6 mL, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); Cleanert SPE 反相 C₁₈ 固相萃取柱(1000 mg/6 mL, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); Cleanert DEHP-SPE 固相萃取柱(500 mg/6 mL, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); Oasis HLB 固相萃取柱(20 mg/mL, 美国沃特世公司); 100M-MC2 蠕动泵(保定微锐泵业有限公司); SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); BS124S 电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); Kylin-Bell VORTEX-5 型涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); H2050R 高速冷冻离心机(湖南长沙湘仪离心机仪器有限公司); MDK200-2N 型 MIULAB 氮吹仪(杭州米欧仪器有限公司); 0.22 μm 滤膜(天津津腾实验设备有限公司)。

纯净水(杭州娃哈哈启力饮料有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 北京百灵威科技有限公司); 乙酸乙酯、无水乙醇(分析纯, 北京化工厂); 50%甲酸溶液(上海霍尼韦尔贸易有限公司); 农药标准品: 氟虫腈(99.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)、氟虫腈砒(99.9%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)、氟虫腈亚砒(99.6%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)、氟甲腈(99.2%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 氮气(纯度 99.999%, 北京东元气体有限公司)。

新鲜鸡蛋购自北京某超市。

2.2 实验方法

2.2.1 标准样品储备液的制备

分别准确称取一定量的 4 种农药(氟虫腈、氟虫腈砒、氟虫腈亚砒、氟甲腈)固体标准样品, 加入适量乙腈溶解并定容, 配制成 100 μg/mL 的混标储备液, 在 4 °C 下密封保存。使用时可根据需求逐级稀释成适当浓度的标准工作液。

2.2.2 鸡蛋样品的前处理

准确称取 2.0 g 搅拌均匀的鸡蛋液, 置于 50 mL 洁净干燥离心管中, 加入 10 mL 纯净水, 涡旋 1 min。再取 10 mL 含有 1%甲酸的乙腈溶液(V:V), 加入上述鸡蛋样品中, 涡旋 1.5 min。分别称取 4.0 g 无水 Na₂SO₄ 和 1.0 g NaCl, 依次加入到上述混合液中, 每次加入后涡旋 1 min。将上述混合物在 4 °C 下, 以 7800 r/min 的转速离心 10 min, 离心结束后, 取 5 mL 上清液, 置于 10 mL 洁净干燥离心管中, 待净化。

2.2.3 固相萃取净化

活化 SPE 小柱: 向石墨化碳黑/氨基(PestiCarb/NH₂)

复合小柱中缓缓引入 5 mL 乙腈, 控制真空泵降低气压, 使乙腈以 1 mL/min 的流速通过固相萃取柱, 除去小柱中可能存在的杂质, 并使填料溶剂化。

净化: 以相同的流速缓缓引入 5 mL 目标物样品, 用洁净干燥离心管收集流出液。用 7 mL 乙腈分 2 次在相同流速下进行洗脱, 并收集全部洗脱液。

浓缩富集: 将合并在一起的净化流出液和洗脱液在 30 °C 下经 N₂ 吹扫至干, 保存于 4 °C 的冰箱中, 待检测。

2.2.4 高效液相色谱检测

复溶: 向 N₂ 吹干的样品中加入 500 μL 甲醇, 均匀涡旋使其复溶并用孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤, 用高效液相色谱-二极管阵列检测器(high performance liquid chromatography-photo-diode array, HPLC-PDA)进行检测。

进样条件: 检测波长 202 nm, 流动相为甲醇-水(67:33, V:V), 流速为 1.0 mL/min, 进样体积 10 μL, 柱温为 30 °C。

3 结果与分析

3.1 高效液相色谱条件的选择

氟虫腈农药及其代谢物在 180~280 nm 的范围内均有紫外吸收, 本研究选择在 202 nm 波长下通过 HPLC-PDA 进行检测; 并选用甲醇和水作为流动相, 最终确定甲醇-水(67:33, V:V)为流动相条件。

综合考虑分析时间和效果等因素, 在适宜的 HPLC 检测条件下, 4 种目标物可在 20 min 内实现高效分离。

3.2 提取溶剂的优化

本研究分别选用了乙腈、含 1%甲酸的乙腈溶液(V:V)、甲醇、乙酸乙酯作为提取溶剂来提取鸡蛋样品中的目标物, 提取后按照 2.2.3 中的步骤用 PestiCarb/NH₂ 固相萃取小柱进行净化, 通过 HPLC-PDA 分析检测, 得到结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 用含 1%甲酸的乙腈溶液(V:V)提取样品时, HPLC 对目标物的响应更强, 得到的色谱峰面积更大, 表明检测结果相对更好。因此, 选用含 1%甲酸的乙腈溶液(V:V)作为提取溶剂。

3.3 固相萃取条件的优化

本研究最初采用乙腈作为提取溶剂, 用 C₁₈ SPE 小柱进行净化, 用 4 mL 乙腈进行洗脱。在后续研究中, 分别考察了不同填料的固相萃取小柱和洗脱剂体积对萃取效果的影响, 并通过 HPLC-PDA 进行检测, 确定适宜的固相萃取条件。

3.3.1 固相萃取小柱种类的优化

本研究考察了 C₁₈ 小柱、石墨化碳黑/氨基小柱、HLB 小柱和 DEHP 小柱对氟虫腈及其 3 种代谢物的净化能力, 实验结果如图 3 所示。C₁₈ 小柱净化效率和灵敏度较高, 但易洗脱出较多杂质, 会影响目标物的检测; HLB 小柱具有选择范围广、吸附能力强、重现性好、回收率高等特点, 但

相较于其他 3 种小柱, 对此 4 种目标物的净化效果不甚理想; DEHP 小柱易被蛋液中的黏性物质堵塞, 导致萃取效率降低; 氨基 SPE 柱常用于农残萃取, 在此基础上设计的石墨化碳黑/氨基小柱对有色基质的净化效果更佳。因此, 本研究最终选择石墨化碳黑/氨基固相萃取小柱。

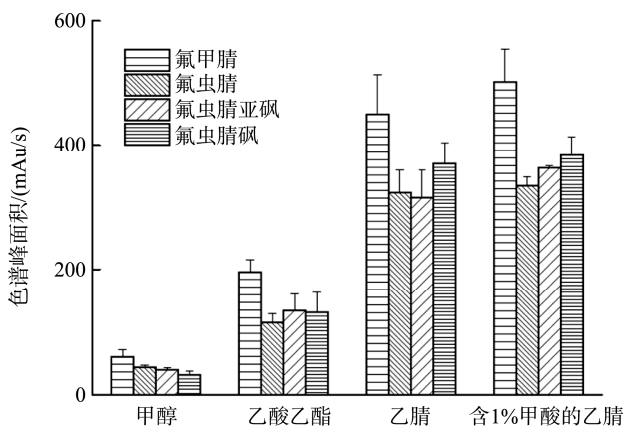


图 2 提取溶剂的选择
Fig.2 Selection of extraction solvent

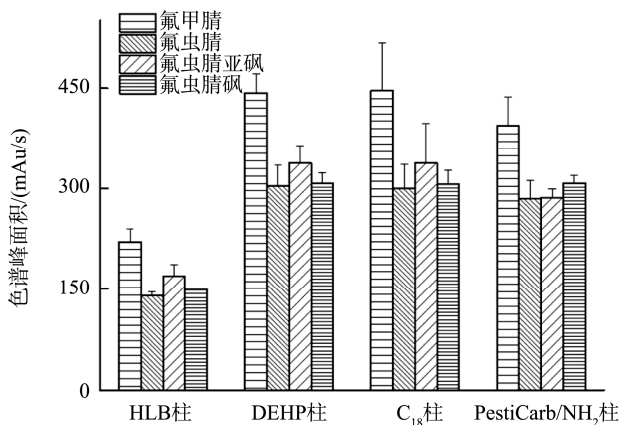


图 3 固相萃取小柱的选择
Fig.3 Selection of solid phase extraction column

3.3.2 洗脱剂用量的优化

洗脱剂的用量也是影响固相萃取效果的主要因素之一, 通常在保证达到较好洗脱效果的前提下, 还要尽可能节约用量。本研究根据石墨化碳黑/氨基小柱的性质, 选用乙腈为洗脱剂, 考察了其用量分别为 1、4、7、10 mL 时

氟虫腈及其代谢物加标样品的萃取净化效果, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着洗脱剂用量的增加, 4 种目标物的液相色谱峰面积逐渐增大, 洗脱剂用量为 7 mL 时, 色谱峰面积达较大值, 表明已取得较好的洗脱效果。增大洗脱剂用量到 10 mL, 色谱峰面积只有微小变化。因此, 以 7 mL 为乙腈洗脱剂的适宜用量。

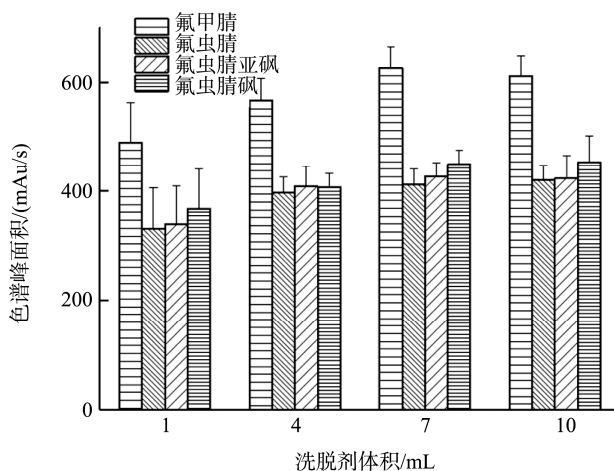


图 4 洗脱剂体积的选择
Fig.4 Selection of elution volume

3.4 方法学考察

为考察所建立的方法用于检测实际样品的可行性, 本研究绘制了氟虫腈及其 3 种代谢物的工作曲线。用 4 种农药混标储备液的系列乙腈稀释液(浓度为 0.3、0.5、1.0、1.5、2.5、5.0、10.0 $\mu\text{g/mL}$), 在上述适宜条件下, 用 HPLC-PDA 进行分析检测, 得到相应的工作曲线, 分别根据 3 倍信噪比和 10 倍信噪比算得检测限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ), 表 1 给出了 4 种农药工作曲线的相关参数。同时, 用 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 4 种农药混标的乙腈溶液, 通过重复性实验考察了该方法的日内和日间精密度, 并计算了相应色谱峰面积的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。实验结果表明, 4 种目标物的液相色谱峰面积在 0.3~10.0 $\mu\text{g/g}$ 范围内呈良好的线性关系, 而且检测限较低, 日内精密度小于 3.6%, 日间精密度小于 6.2%, 以上结果说明该方法可以用于氟虫腈及其 3 种代谢物的定量分析。

表 1 氟虫腈及其 3 种代谢物工作曲线的相关参数
Table 1 Working curve parameters of fipronil and its three metabolites

目标物	线性方程	相关系数 r^2	线性范围/ $(\mu\text{g/g})$	检测限 LOD/ $(\mu\text{g/g})$	定量限 LOQ/ $(\mu\text{g/g})$	相对标准偏差 RSD/(%, $n=3$)	
						日间	日内
氟甲腈	$Y=201.1X-14.07$	0.9997	0.3~10.0	0.05	0.20	0.8	6.2
氟虫腈	$Y=156.2X-19.07$	0.9994	0.3~10.0	0.08	0.27	3.2	4.3
氟虫腈亚砷	$Y=155.0X+5.07$	0.9993	0.3~10.0	0.06	0.20	1.1	2.3
氟虫腈砷	$Y=154.4X-13.73$	0.9996	0.3~10.0	0.10	0.30	3.6	5.0

3.5 实际样品的测定

本研究将建立的方法应用于实际鸡蛋样品中氟虫腈农药残留及其代谢物的检测。实际鸡蛋样品购自北京的某超市,原始样品中并未检测到氟虫腈农药残留及其3种代谢产物,如果检出,则参照GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》进行方法学验证^[28]。将鸡蛋样品加标并处理后通过固相萃取净化。用氟虫腈及其3种代谢物标准储备液配制加标浓度分别为0.6、2.0、8.0 μg/g的蛋液样品,经过固相萃取净化后,用HPLC-PDA检测,在优化的萃取和检测条件下,进行3次平行实验,结果如表2所示。氟甲腈、氟虫腈、氟虫腈亚砜和氟虫腈砜的加标回收率在80.9%~115.8%之间,相对标准偏差均小于6.2%。图5为实际鸡蛋样品的HPLC图,其中a代表加标浓度为8.0 μg/g的鸡蛋样品,b代表未加标的空白鸡蛋样品。由实验结果可知,该方法具有良好的重现性和精密度,可以用于实际鸡蛋样品中氟虫腈及其代谢物的分析检测。

表2 实际样中氟虫腈及其3种代谢物的加标回收率和相对标准偏差(n=3)

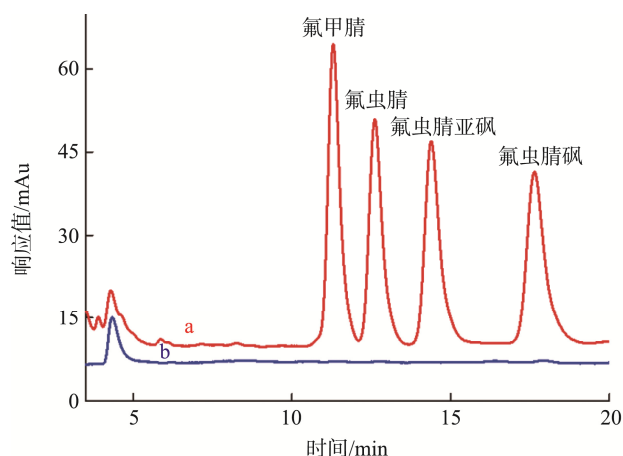
Table 2 Scaling recoveries and relative standard deviations of fipronil and its 3 metabolites in actual samples (n=3)

目标物	加标浓度/(μg/g)	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
氟甲腈	0.6	102.8	6.2
	2.0	80.9	3.2
	8.0	91.9	0.9
氟虫腈	0.6	115.8	3.9
	2.0	100.7	1.4
	8.0	102.7	1.5
氟虫腈亚砜	0.6	108.1	2.8
	2.0	106.7	0.5
	8.0	101.0	0.6
氟虫腈砜	0.6	95.9	4.7
	2.0	93.7	1.9
	8.0	88.9	0.4

4 结论

本研究通过分别对固相萃取条件和检测条件进行优化,成功建立了用含1%甲酸的乙腈溶液(V:V)提取、用石墨化碳黑/氨基固相萃取小柱净化,并用高效液相色谱法同时测定鸡蛋中氟虫腈农药残留及其3种代谢物氟虫腈砜、氟虫腈亚砜、氟甲腈的方法,最终成功用于实际鸡蛋样品中氟虫腈残留及其3种代谢物的检测。该方法总成本

较低,固相萃取效率高,线性范围良好,具有较高的精密度,且操作简便,重现性和稳定性良好。该方法的建立为检测禽蛋类生物样品中的农药残留提供了一种可行性较高的途径,体现了固相萃取法在化学分析方法中的优势,具有良好应用前景。



注: a. 加标浓度为8.0 μg/g的鸡蛋样品; b. 空白鸡蛋样品。

图5 实际鸡蛋样品的HPLC图

Fig.5 HPLC plot of egg samples

参考文献

- 郭德华, 时逸吟, 李优, 等. 固相萃取-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查禽蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1216-1223.
- Guo DH, Shi YY, Li Y, *et al.* Rapid screening of fipronil and its metabolites in egg and egg products by solid phase extraction-liquid chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(12): 1216-1223.
- Kartheek RM, David M. Assessment of fipronil toxicity on wistar rats: a hepatotoxic perspective [J]. *Toxicol Rep*, 2018, 5: 448-456.
- Vasconcelos AM, Daam MA, Dos Santos LR, *et al.* Acute and chronic sensitivity, avoidance behavior and sensitive life stages of bullfrog tadpoles exposed to the biopesticide abamectin [J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(3): 500-509.
- 周昱, 徐敦明, 陈达捷, 等. 固相微萃取-气相色谱法和气相色谱-质谱法测定茶叶中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 色谱, 2011, 29(7): 656-661.
- Zhou Y, Xu DM, Chen DJ, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in tea by solid phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(7): 656-661.
- Hermine R, Giuseppe A, Triacchini. Occurrence of residues of fipronil and other acaricides in chicken eggs and poultry muscle/fat [J]. *Eur Food Saf Auth J*, 2018, 16(5): 51-64.
- 叶倩, 邓育才, 梁应坤, 等. 气相色谱-质谱法(GC-MS)测定蔬菜水果中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 农药, 2017, 56(3): 203-206, 212.
- Ye Q, Deng YC, Liang YK, *et al.* Determination of fipronil and metabolite residues in vegetable and fruits by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) [J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(3): 203-206, 212.
- 沈伟健, 柳茜, 张睿, 等. 气相色谱-负化学源质谱法测定禽蛋及蛋制

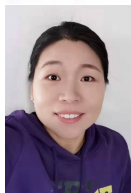
- 品中氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1224–1228.
- Shen WJ, Liu H, Zhang R, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in eggs and egg products with gas chromatography-negative chemical ionization–mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(12): 1224–1228.
- [8] Jimenez JJ, Bernal JL, Nozal MJ, *et al.* Sample preparation methods to analyze fipronil in honey by gas chromatography with electron–capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1187: 40–45.
- [9] Zhang C, Manicke NE. Development of a paper spray mass spectrometry cartridge with integrated solid phase extraction for bioanalysis [J]. *Anal Chem*, 2015, 87(12): 6212–6219.
- [10] Vilchez JL, Prieto A, Araujo L, *et al.* Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2001, 919(1): 215–221.
- [11] Araujo L, Troconis ME, Cubillán D, *et al.* Single drop microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of diflufenican, mepanipyrim, fipronil, and pretilachlor in water samples [J]. *Environ Monit Assess*, 2013, 185(12): 10225–10233.
- [12] 闫思月, 李兴海, 赵尔成, 等. 分散固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱质谱法测定玉米和大米中氟虫腈及其代谢物的残留[J]. *分析实验室*, 2016, 35(4): 386–389.
- Yan SY, Li XH, Zhao EC, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in corn and rice by combination of dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2016, 35(4): 386–389.
- [13] Chen HM, Liu SS, Yang HL, *et al.* Selective separation and enrichment of peptides for MS analysis using the microspheres composed of Fe₃O₄@nSiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell [J]. *Proteomics*, 2010, 10: 930–939.
- [14] 李晶, 马勤川, 王琢, 等. 液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中氟虫腈及其代谢物的残留量[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(1): 280–286.
- Li J, Ma QC, Wang Z, *et al.* Determination of the residues of fipronil and its metabolites in eggs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2019, 35(1): 280–286.
- [15] Zheng W, Park JA, Abd EA, *et al.* Development and validation of modified QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of cymiazole, fipronil, coumaphos, fluvalinate, amitraz, and its metabolite in various types of honey and royal jelly [J]. *J Chromatogr B*, 2018, 1072: 60–69.
- [16] Duhan A, Kumari B, Duhan S. Determination of residues of fipronil and its metabolites in cauliflower by using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *B Environ Contam Tox*, 2015, 94: 260–266.
- [17] Tamás K, Wachter-Kiss E, Kormány R. Hydrazine determination in allopurinol using derivatization and SPE for sample preparation [J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2018, 152: 25–30.
- [18] Hu B, Peng L, He M, *et al.* Analysis of metallothioneins by mass spectrometry-based hyphenated techniques [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2016, 51(2): 94–116.
- [19] Li N, Jiang HL, Wang XL, *et al.* Recent advances in graphene-based magnetic composites for magnetic solid-phase extraction [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2018, 102: 60–74.
- [20] 时逸吟, 李优, 伊雄海, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物的残留量[J]. *检验检疫学刊*, 2017, 27(5): 1–7.
- Shi YY, Li Y, Yi XH, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in egg and egg products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Inspect Quarant*, 2017, 27(5): 1–7.
- [21] Chen HP, Gao GW, Liu PX, *et al.* Development and validation of an ultra-performance liquid chromatography Q-Exactive Orbitrap mass spectrometry for the determination of fipronil and its metabolites in tea and chrysanthemum [J]. *Food Chem*, 2018, 246: 328–334.
- [22] Anum H, Iffat TA, Sajid I. Development and validation of an HPLC method for the simultaneous determination of fipronil, chlorfenapyr, and pyriproxyfen in insecticide formulations [J]. *J Aoac Int*, 2016, 99(5): 1185–1190.
- [23] Neagu M, Soceanu G, Bucur A, *et al.* Development and validation of a high performance liquid chromatography (HPLC) method for determination of fipronil and pyriproxyfen in a veterinary pharmaceutical product [J]. *Int J Pharmaceut Sci Drug Res*, 2015, 7(1): 123–125.
- [24] Lacroix MZ, Puel S, Toutain PL, *et al.* Quantification of fipronil and its metabolite fipronil sulfone in rat plasma over a wide range of concentrations by LC/UV/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878: 1934–1938.
- [25] Barchanska H, Rusek M, Szatkowska A. New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil. Comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine [J]. *Environ Monit Assess*, 2012, 184(1): 321–334.
- [26] 王玉玲, 史常春, 李自华, 等. 氟虫腈高效液相色谱分析方法优化 [J]. *农药*, 2014, 53(8): 577–578, 593.
- Wang YL, Shi CC, Li ZH, *et al.* Optimization on method of HPLC for fipronil [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(8): 577–578, 593.
- [27] 赵丽, 洪雪花, 荣国琼, 等. 气相色谱法测定水果中氟虫腈农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3921–3924.
- Zhao L, Hong XH, Rong GQ, *et al.* Determination of fipronil residues in fruit by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(10): 3921–3924.
- [28] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



龚震, 主要研究方向为分析化学。
E-mail: gongzhen@mail.buct.edu.cn



张春婷, 博士, 工程师, 主要研究方向为分析化学。
E-mail: zhangct@mail.buct.edu.cn



杨屹, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为分析化学。
E-mail: yangyi@mail.buct.edu.cn