

解决方案

植物源性食品中联苯菊酯的测定

关键字

全自动固相萃取；GC-MS；联苯菊酯

介绍

联苯菊酯（Bifenthrin，BF），又名氟氯菊酯，是拟除虫菊酯类农药。BF是上世纪80年代初开发的一种新型杀虫剂和杀螨剂，具有强大的胃毒和触杀作用，主要用于棉花、蔬菜、茶树等害虫的防治，但由于其对光和热稳定，不易分解，因此会引起环境和食品安全问题，给人类的健康带来危害。

本文参考SNT1969-2007《进出口食品中联苯菊酯残留量的检测方法 气相色谱-质谱法》，使用睿科全自动固相萃取仪对西芹、苹果、蘑菇、大米中联苯菊酯进行净化萃取，为联苯菊酯的测定提供了一种简单便捷的前处理方法，同时采用气相色谱-质谱法进行检测和验证，具有较好的灵敏度、准确度和重现性。

1. 仪器、试剂以及耗材

仪器

Raykol Fotector 08HT 高通量全自动固相萃取仪

Raykol Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站

耗材

弗罗里硅土柱(RayCure Florisil, 1g/6 mL, RC-204-16945)

试剂

正己烷: HPLC 级

丙酮: HPLC 级

乙醚: HPLC 级

联苯菊酯标准储备液: 100 $\mu\text{g/mL}$, 正己烷联苯菊酯基质工作溶液:

使用 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可进行联苯菊酯标准工作溶液的配制。将联苯菊酯标准储备液 (100 $\mu\text{g/mL}$) 通过工作站的有机配液模块进行配制: 储备液先直接稀释到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的中间使用液, 再通过中间液配制一条质量浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/L}$, 10.0 $\mu\text{g/L}$, 20.0 $\mu\text{g/L}$, 50.0 $\mu\text{g/L}$, 100.0 $\mu\text{g/L}$, 200.0 $\mu\text{g/L}$

Raykol MPE 高通量真空平行浓缩仪

Raykol AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪

GC-MS, Agilent 7890A/7000D 气相色谱/质谱联用仪

Agilent DB-5MS (30 m * 250 μm * 0.25 μm)

的标准工作曲线。具体配制方法如图-1 所示。

空白基质溶液用 AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪氮吹干后, 分别加入 1 mL 上述混合标准工作溶液复溶, 过 0.22 μm 的微孔滤膜配制成系列基质工作溶液, 供气相色谱-质谱联用仪测定。



序号	命令	源液位	源液浓度	源液体积(mL)	目标位	目标浓度	目标体积(mL)	溶剂	洗针溶剂
1	直接稀释	D42	100.00	1.00	D41	1.00	1.00	正己烷	正己烷
2	直接稀释	D41	1.00	1.00	D31	0.20	1.00	正己烷	正己烷
3	直接稀释	D41	1.00	1.00	D32	0.10	1.00	正己烷	正己烷
4	直接稀释	D41	1.00	1.00	D33	0.05	1.00	正己烷	正己烷
5	直接稀释	D41	1.00	1.00	D34	0.02	1.00	正己烷	正己烷
6	直接稀释	D41	1.00	1.00	D35	0.01	1.00	正己烷	正己烷
7	方法结束								
8									
9									

图-1 Auto Prep 200 联苯菊酯溶液配制方法

2. 样品前处理

提取

西芹、苹果和蘑菇

称取 5 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中, 准确加入 15 mL 正己烷-丙酮 (1:1, V:V) 混合溶液, 在 10000 r/min 均质 0.5 min, 加入 4 g 氯化钠混匀后, 再于 4000 r/min 转速下离心 3 min, 吸取上层有机相于 50 mL 浓缩杯中,

大米

称取 2 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 2 g 氯化钠和 6 mL 水, 涡旋混匀 1 min, 静置 30 min, 准确加入 10 mL 正己烷-丙酮 (1:1, V:V) 混合溶液, 以 10000 r/min 均质 0.5

残渣再加入 15 mL 正己烷-丙酮 (1:1, V:V) 混合溶液重复提取一次, 合并上层有机相, 在 MPE 真空平行浓缩仪中浓缩至近干, 准确加入 5 mL 正己烷, 待净化。

min, 于 4000 r/min 转速下离心 3 min, 吸取上层有机相于 50 mL 浓缩杯中, 残渣再加入 10 mL 正己烷-丙酮 (1:1, V:V) 混合溶液重复提取一次, 合并上层有机相, 在 MPE 真空平行浓缩仪中浓缩

至近干，准确加入 2 mL 正己烷，待净化。

步骤	目标真空值	持续时间(hh:mm:ss)
1	600 mbar	00:01:00
2	500 mbar	00:01:00
3	490 mbar	00:01:00
4	480 mbar	00:01:00
5	470 mbar	00:01:00
6	460 mbar	00:01:00
7	450 mbar	00:01:00
8	430 mbar	00:xx:xx

图-2 MPE 浓缩方法

净化

净化过程采用佛罗里硅土柱（1g/6 mL）进行富集净化，具体方法如下：

清洗样品通道：用正己烷-丙酮（1:1，V:V）清洗；

活化：在小柱上方装填约 1 cm 高的无水硫酸钠，用 5 mL 正己烷混合溶液进行活化；

上样：采用 1 mL/min 的流速进行上样 1 mL；

淋洗：采用正己烷淋洗小柱；

洗脱：用正己烷-乙醚（95:5，V:V）混合溶液进行洗脱，收集溶液；

气推：将柱子里溶液进行气推，收集溶液。

将收集液用 Auto EVA-60 氮吹至近干，用正己烷定容 1 mL，混匀后过 0.22 μm 滤膜用气质检测。详细的前处理步骤如图-3。

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	清洗样品通道	正己烷: 丙酮 (1:1)				2.8
2	活化	正己烷	有机废液	5	5	1.5
3	上样		有机废液	1	1	1.4
4	清洗样品瓶	正己烷	有机废液	60	3	3.9
5	淋洗	正己烷	有机废液	5	5	1.5
6	洗脱	正己烷: 乙醚 (95:5)	收集	1	5	5.5
7	气推		收集	20	2	0.5
8	结束					

图-3 Fotector 08HT 联苯菊酯固相萃取方法

3. 检测条件

气相色谱质谱联用条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析，SIM 选择离子模式进行定量分析。GC-MS 检测条件：

进样口温度 270 °C，不分流进样，隔垫吹扫流量为 3 mL/min，进样量 2.0 μL；

载气为高纯 He 气，恒流模式，流速为 1.0 mL/min；

气质联用谱图

电子轰击电离源（EI），离子源温度 280 °C，接口（传输线）温度 280 °C。

升温程序：初温 60 °C 保持 2 min，以 15 °C/min 升温到 150 °C 保持 11 min，再以 10 °C/min 升温到 220 °C，以 20 °C/min 升温到 300 °C 保持 5 min。

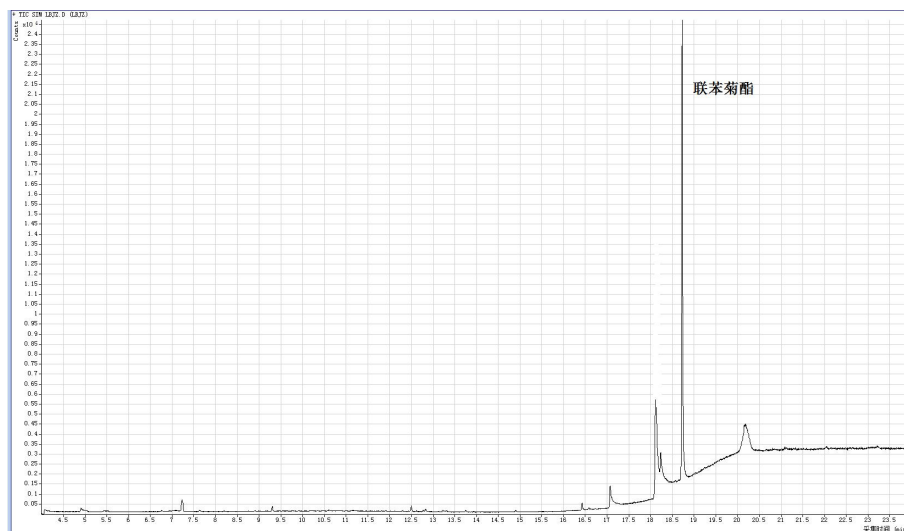


图-4 联苯菊酯 TIC 图 (100 µg/L)

4. 样品测试

基质标准工作曲线

选择定量离子的峰面积作为纵坐标，浓度作为横坐标，做相关曲线，曲线为线性回归，各点

权重相等，拟合出工作曲线，要求 $R^2 > 0.99$ ；此曲线两周需要重新配制一次。

基质加标回收实验

取西芹、苹果、蘑菇和大米 4 种样品，在低、中、高 3 个加标水平下对联苯菊酯进行样品加标

回收验证，回收率和 RSD 结果见下表-1。

表-1 回收率和相对标准偏差 (n=4)

检测项目	基质	加标水平 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
腐霉利	西芹	0.02	84.8-98.7	4.3
		0.04	82.3-95.4	5.1
		0.10	87.7-103.1	1.6
	苹果	0.02	89.4-100.9	4.7
		0.04	94.6-97.4	2.6
		0.10	93.6-112.7	2.4
	蘑菇	0.02	82.1-88.7	3.7
		0.04	80.9-106.1	8.2
		0.10	85.0-97.1	3.9
	大米	0.02	76.5-96.1	2.2
		0.04	74.6-105.0	4.8
		0.10	87.7-101.9	1.9

5. 总结

由于联苯菊酯的极性较弱，在弗罗里硅土小柱上的保留不强，因此选择正己烷清洗样品瓶和淋洗小柱，尽可能用正己烷将非极性杂质除去后再用正己烷+乙醚（95+5）洗脱。

本方法采用 MPE 高通量真空平行浓缩仪对提取液进行浓缩，在精准的真空控制和水浴加热模式下，实现批量样液的快速平行浓缩；对预浓缩后的样液采用全自动固相萃取仪进行净化，萃取

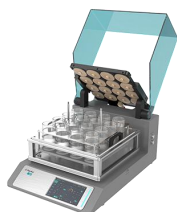
过程从活化、上样、淋洗、洗脱等步骤实现自动化，从而达到对试样中联苯菊酯简便高效的富集净化；

再使用 AutoEVA-60 全自动浓缩仪进一步氮吹浓缩洗脱液，氮吹针自动跟随液面的高度，加快浓缩效率，节约氮气成本；

最后搭配 Auto Prep 200 全自动液体样品处

理工作站，可以协助实验员进行自动化配制标准工作曲线，且避免高浓度有机物的危害。

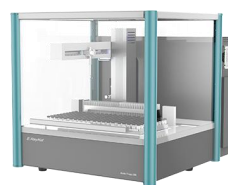
本实验为食品中联苯菊酯的测定提供高效便捷、自动化的解决方案，真正为批量样品的前处理提供帮助，同时获得较好的加标回收率和相对标准偏差，回收率在 74.6~112.7%，相对标准偏差在 1.6~8.2%。



高通量真空平行浓缩仪
预浓缩



全自动平行浓缩仪
浓缩



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

自动化样品前处理解决方案领先供应商

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2020 年 5 月版