

解决方案

蜂蜜中的杀虫脒及其代谢产物的测定

关键字

全自动固相萃取；高效液相色谱-串联质谱；杀虫脒

介绍

杀虫脒是一种高效广谱有机氮农业杀虫药和杀螨药，对有机磷、有机氯和氨基甲酸酯类杀虫药有抗药性的虫类均有效。杀虫脒在水中溶解度小，强酸中比较稳定，而在弱酸和弱碱溶液中迅速水解。2019年12月27日，杀虫脒被列入食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单。

对于蜂蜜中杀虫脒残留量的检测现主要依据GB 23200.96-2016 《蜂蜜中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定 液相色谱-质谱 质谱法》。本方法参考上述标准，样品用氢氧化钠水溶液提取，固相萃取柱净化，最后用30%的乙腈水溶液复溶，经高效液相色谱-串联质谱进行检测。

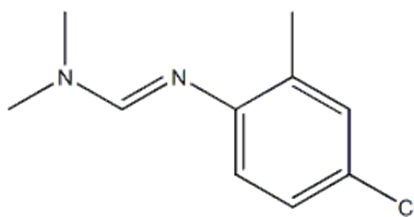


图-1.杀虫脒的结构式

1. 仪器和耗材

仪器

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Agilent 1260+6410MSD 高效液相色谱-串联质谱

Raykol Auto EVA mini 全自动平行浓缩仪

耗材

HLB 固相萃取柱 (RayCure HLB, 60mg/3mL, 货号: RC-204-36473)

试剂

甲醇 (优级纯)

硫酸 (优纯级)

乙腈 (优级纯)

30% 乙腈水溶液: 将 30 mL 乙腈与 70 mL 水混合

氢氧化钠 (优级纯)

合

2. 样品制备

准确称量 1 g (精确至 0.01g) 样品装于 15 mL 离心管中, 加入 10 mL 0.02mol/L 氢氧化钠溶液,

涡旋混匀, 待净化。

2.1 净化

用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化 HLB 固相萃取柱, 上样弃去流出液, 用 3 mL 水清洗样品管, 过柱。然后用 3 mL 水和 1 mL 10mmol/L 硫酸溶液淋洗小柱, 弃去流出液后吹干小柱。用 2 mL 乙腈洗脱柱子, 收集洗脱液于 5 mL 离心管中。将洗脱液于室

温下用 Auto EVA mini 全自动平行浓缩仪吹至近干, 然后准确加入 1 mL 30%乙腈水溶液溶解残渣, 过 0.22 um 滤膜经 LCMSMS 分析。具体的固相萃取方法见图 3。

2.2 固相萃取净化条件

全自动固相萃取仪	Raykol Fotector Plus
固相萃取柱	HLB (RayCure, 60mg/3mL)
活化	甲醇、水
洗脱	乙腈



Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

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	甲醇				2.8
2	活化	甲醇	有机废液	2	3	1.9
3	活化	水	废水	2	3	1.9
4	上样		废水	2	11	6.4
5	清洗样品瓶	水	废水	60	3	2.3
6	淋洗	水	废水	2	3	1.9
7	淋洗	10 mmol/L硫酸	废水	1	1	1.3
8	气推		废水	80	30	2.2
9	清洗注射泵	乙腈		60	5	0.5
10	洗脱	乙腈	收集	1	2	2.4
11	气推		收集	1	2	2.4
12	气推		收集	30	5	0.7
13	结束					

Fotector Plus 固相萃取方法

3. 液质检测条件

3.1 液相条件

Column 色谱柱	Eclipse SB C18, 50mm × 2.1mm, 1.8 μm
Column oven 柱温	30° C
Flow rate 流速	0.5 mL/min
Injection volume 进样量	10μL

3.2 液相梯度洗脱条件

时间/min	流动相 A (0.1%甲酸溶液)	流动相 B (乙腈)
0.0	70%	30%
2.0	70%	30%
4.0	5%	95%
7.0	5%	95%
7.1	70%	30%
13.0	70%	30%

3.3 质谱仪器参数

离子源	电喷雾源
电离模式	多离子反应监测 (负) 模式
喷雾针压力	45 psi
喷雾加热区电压	1500V
干燥气 (氮气) 温度	325 °C
干燥气流速	5L/min
鞘气温度	350°C
鞘气流速	10L/min
毛细管电压	4000V
增益电压	600V

3.4 MRM 参数

No. 序号	Compound Name 化合物名称	Precursor Ion 母离子	Product Ion 子离子	Dwell 离子监测时间	Fragmentor 裂解电压	Collision Energy 碰撞能量
1	杀虫脒	197.1	117.1*	50	130	29
			125	50	130	33
2	4-氯邻甲苯胺	142	125*	50	118	21
			106.7	50	118	21

4. 结果与讨论

为了验证该方法的回收率, 本实验向百花蜜样品 (1 g) 中加入杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺标准品进行加标回收验证 (n=4), 数据如表-2 所示。加标回收

率在 84.0-103.5% 之间, RSD 值控制在 10% 以内。说明该方法能够很好地运用于百花蜜样品中杀虫脒及其代谢物的检测。

表-2. 百花蜜样品的加标回收率及 RSD 值

序号	化合物	添加浓度 ug/kg	回收率 (%) 样品-1	回收率 (%) 样品-2	回收率 (%) 样品-3	回收率 (%) 样品-4	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	杀虫脒	10	94.3%	86.6%	92.4%	84.0%	89.3%	5.4%
2	4-氯邻甲苯胺	10	88.1%	103.5%	93.9%	90.7%	94.1%	7.2%

5. 总结

本解决方案操作方便、提取和浓缩效率高、回收率好。符合 GB 23200.96-2016《蜂蜜中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定 液相色谱-质谱 质谱法》要求。

Auto EVA mini 全自动平行浓缩仪可以自动完成至多 96 个小体积样品的浓缩，独特的氮气加热模式可实现离心管（PP 材质）中溶液的快速浓缩，

对于 2 mL 色谱瓶和 1-2 mL 离心管中溶液的浓缩也能很好的支持；Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪采用全自动操作，可以排除人员操作带来的误差，从活化到上样、洗脱一步到位，六通道同时进行；同时 Fotector Plus 能够实现高通量处理，最多一天能够处理 180 个样品，省时省力，真正为批量检测提供帮助。



全自动平行浓缩仪
浓缩



高通量全自动固相萃取仪
净化



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

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 10 月版