

气相色谱质谱法测定蜂蜜中的双甲脒及代谢物的含量

GCMS-132

摘要：本文建立了蜂蜜中双甲脒及其代谢物含量的气相色谱质谱联用方法。在 2~400 ng/mL 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 R^2 大于 0.998。且面积重现性良好，RSD 小于 6%。该方法操作简单，检出限为 1.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。样品在 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度时的加标回收率为 79.2~86.3%。

关键词：气相色谱质谱联用仪 蜂蜜 双甲脒 代谢物

双甲脒 (Amitraz) 是一种广谱性杀螨剂，对螨、若螨和螨卵都有很强的触杀作用，主要用于果树、蔬菜、茶叶等作物的螨害防治。双甲脒对于治疗狄瓦氏螨引起的蜂病有较好的防治效果，近年来被国内蜂农大量用于防治蜂螨。但由于双甲脒及其代谢物 (2, 4- 二甲基苯胺) 对人体具有潜在的危害，目前世界上多数国家对蜂蜜中的双甲脒及其代谢物的残留都有严格限制。如欧盟规定双甲脒及其代谢物 (以双甲脒计) 在蜂蜜中的最高残留限量不得超过 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。但由于双甲脒价格便宜，近年来国内蜂农合用双甲脒防治蜂螨的趋势逐年增加，造成蜂蜜中双甲脒残留量严重超标，影响到我国的蜂蜜出口贸易和人身健康。

本文参照农业部 781 号公告 -8-2006，建立了一种蜂蜜中双甲脒及其代谢物 2,4- 二甲基苯胺的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，适用性强。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 参数：

色谱柱：Rtx-5MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (2min) _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 150 $^{\circ}\text{C}$ (0min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 280 $^{\circ}\text{C}$ (6min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

柱流量：1.0 mL/min

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

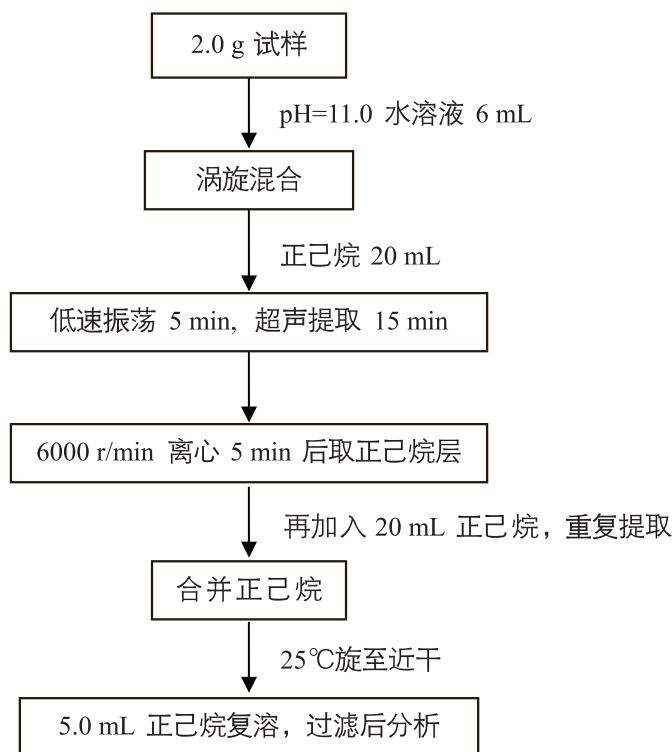
离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式：EI

采集方式：Scan 和 SIM

采用全扫描 SCAN 方式进行定性分析

采用 SIM 方式进行定量分析



结果讨论

2.1 标准谱图

双甲脒和 2,4- 二甲基苯胺总离子流图如图 2 所示。

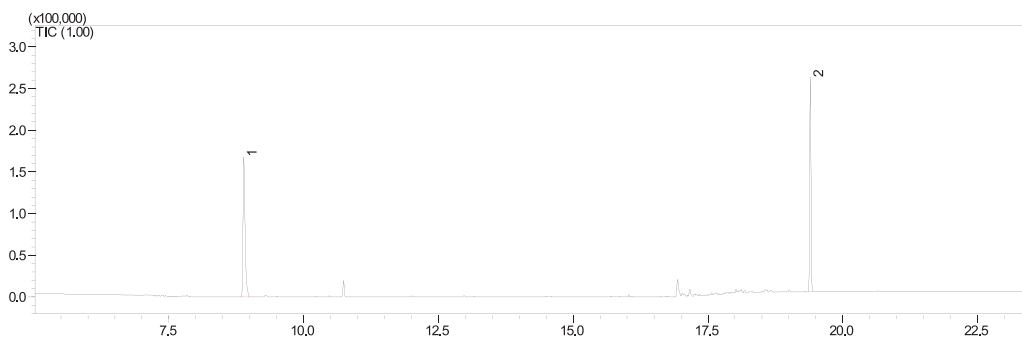


图 2 双甲脒和 2,4- 二甲基苯胺混标总离子流图 (2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

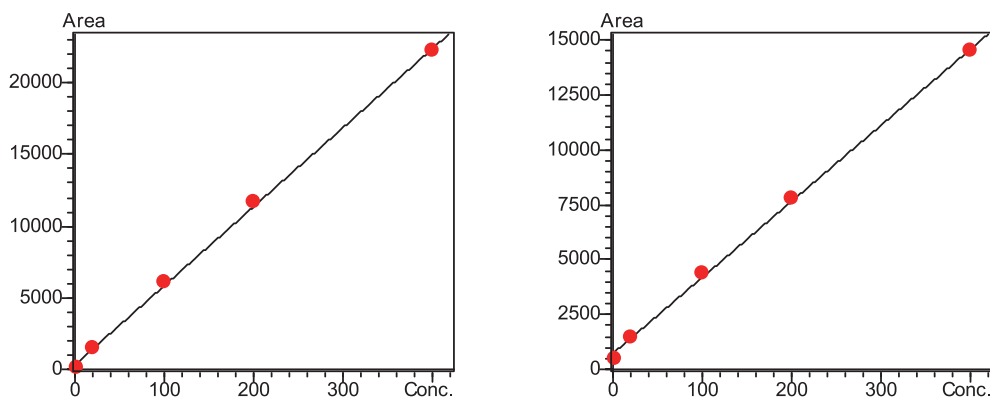
表 1 标准溶液保留时间和特征离子

No.	保留时间 (min)	化合物名称	特征离子
1	8.892	2,4-二甲基苯胺	121*, 106, 120, 77
2	19.400	双甲脒	121*, 162, 132, 293

注：带 * 号为定量离子

2.2 标准曲线

将双甲脒和 2, 4- 二甲基苯胺浓度为 2, 20, 100, 200, 400 ng/mL 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制工作曲线。结果表明，在此范围内，线性关系良好，具体见表 2。



2, 4- 二甲基苯胺双甲脒

表 2 双甲脒和 2, 4- 二甲基苯胺的标准曲线

化合物	标准曲线	相关系数 R^2
2,4-二甲基苯胺	$Y = 55.27X + 329.66$	0.9989
双甲脒	$Y = 34.72X + 729.61$	0.9988

2.3 重现性

取 20 ng/mL 的 2, 4- 二甲基苯胺和双甲脒标准溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重现性结果如表 3 所示，说明仪器精密度良好。

表 3 双甲脒和 2,4- 二甲基苯胺的保留时间和峰面积重现性 (n=6)

	双甲脒		2,4-二甲基苯胺	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	19.427	1,868	8.930	1,484
2	19.416	1,782	8.913	1,399
3	19.429	1,716	8.929	1,544
4	19.427	1,831	8.927	1,466
5	19.426	1,623	8.927	1,383
6	19.426	1,649	8.929	1,393
平均值	19.425	1,745	8.926	1,445
RSD%	0.024	5.664	0.072	4.424

2.4 检测限

根据 2 ng/mL 标样, 以 3 倍信噪比计算其检测限, 双甲脒和 2, 4- 二甲基苯胺的检测限分别为 0.58 和 0.47ng/mL。根据蜂蜜样品的前处理方法, 得出该方法中, 双甲脒和 2, 4- 二甲基苯胺在蜂蜜中的检测限分别为 1.46 和 1.18 μ g/kg, 满足农业部标准中在蜂蜜中的检测限为 20 μ g/kg 的要求。下图为蜂蜜加标 20 μ g/kg 双甲脒和 2,4- 二甲基苯胺图。

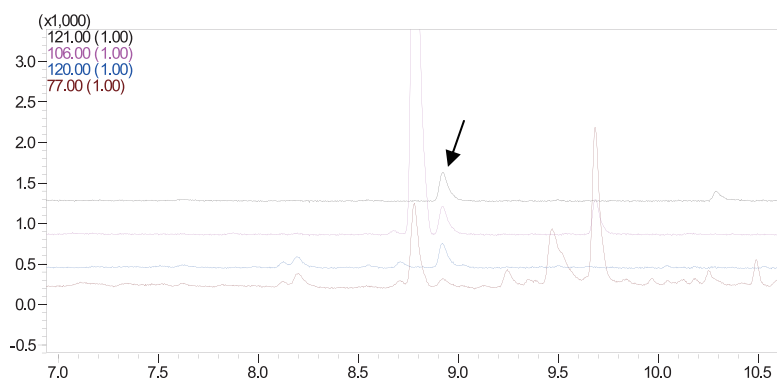


图 3 蜂蜜样品加标 20 μ g/kg 2,4- 二甲基苯胺

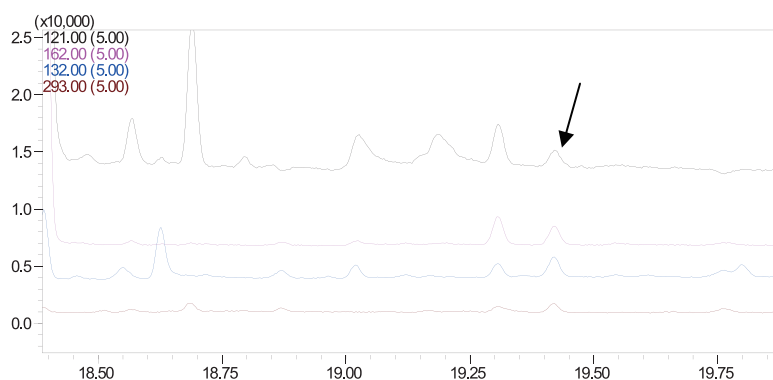


图 4 蜂蜜样品加标 20 μ g/kg 双甲脒

2.5 回收率

在空白蜂蜜中加入双甲脒和 2, 4- 二甲基苯胺混标, 添加浓度为 20 μ g/kg, 分别平行处理 3 份, 加标回收率 (3 次平行样平均回收率及 RSD%) 结果见表 4, 满足农业部标准中加标浓度为 20 μ g/kg 时回收率大于 70% 的要求。

表 4 加标回收率

No.	化合物名称	加标20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		平均回收率	RSD%
1	双甲脒	79.2	8.39
2	2,4-二甲基苯胺	86.3	6.98

2.6 实际样品检测

考察市售蜂蜜中双甲脒和2,4-二甲基苯胺的含量, 色谱图如图5和图6所示, 未检测出双甲脒及其代谢物。

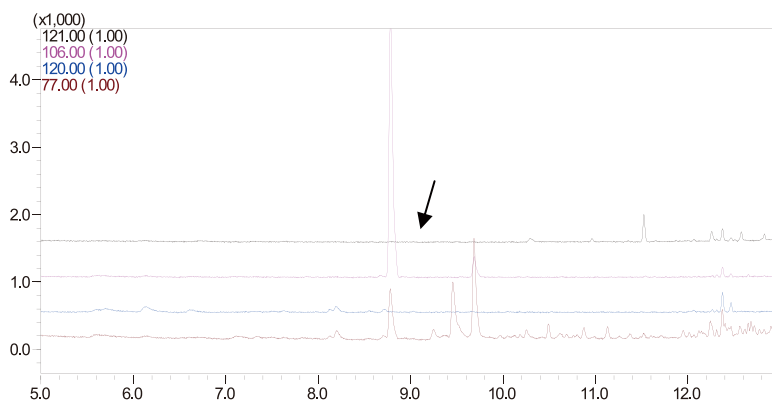


图 5 市售蜂蜜样品图

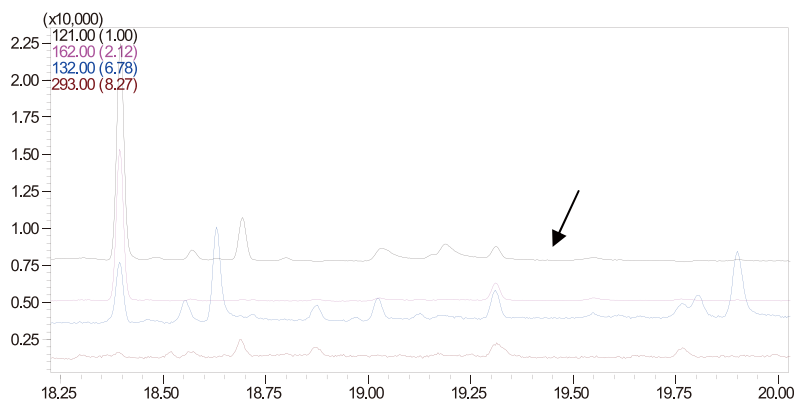


图 6 市售蜂蜜样品图

结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪分析蜂蜜中的双甲脒及代谢物 2,4-二甲基苯胺, 方法前处理简单, 组分分离良好, 连续 6 针进样峰面积 RSD 小于 6%。标准曲线线性良好, 相关系数大于 0.998。两组分检出限分别为 1.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 低于农业部标准中 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的水平, 可以用于蜂蜜样品中双甲脒及代谢物 2,4-二甲基苯胺的日常检测。