

固相萃取法用于玉米中二苯醚类除草剂残留量的测定

1 前言

二苯醚类除草剂为原卞啉原氧化酶抑制剂，现使用的多为高活性的含氟品种，采用喷雾或毒土进行芽前或芽后早期处理。广泛应用于防除谷物等作物的杂草。虽然除草剂的应用对于提高粮食作物的产量有很大的帮助，但大量使用之后农药残留会对人及环境造成影响和污染，因此需要对其残留量进行检测。净化技术是农药残留检测前处理的核心，本文用 SPE400 全自动机械臂固相萃取仪对玉米中二苯醚类除草剂残留量的整个检测过程中的净化环节进行了实验。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

SPE400 全自动机械臂固相萃取仪、气相色谱-质谱联用仪，配电子轰击源、组织捣碎机、离心机、氮吹仪、涡旋混合器

2.2 试剂及耗材

乙腈、丙酮、正己烷、无水硫酸钠、佛罗里硅土固相萃取小柱（3ml，填充物 500mg）

3 实验方法

3.1 实验步骤

3.1.1 取样

玉米样品粉碎混匀后备用。



3.1.2 提取

称取 5g (精确至 0.01g) 样品于 100mL 离心管中, 加入 2mL 水和 20mL 乙腈, 再加入 2g 无水硫酸钠, 在涡旋混匀器上混匀 3min, 于 5000r/min 离心 5min, 将上层 10mL 乙腈转入 10mL 样品管中, 于 40°C 水浴中吹氮至干, 用正己烷定容至 1mL。



(提取液)

3.1.3 固相萃取小柱净化

过程	试剂名称	用量	速度	等待时间	空气助推	次数
活化	丙酮	6mL	3mL/min	0s	2mL	1
	正己烷	6mL	3mL/min	10s	2mL	1
上样		1mL	3mL/min	0s	2mL	1
润洗上样	正己烷	1mL	60mL/min	5s	5mL	2
洗脱	正己烷+丙酮 (6+4)	5mL	3mL/min	5s	5mL	1

将收集的洗脱液置于 40°C 下氮气流吹至干。最后用正己烷定容 1mL，并过 0.45um 有机相滤膜，供气相色谱-质谱测定和确证。

3.1.4 气相色谱-质谱测定条件

色谱柱：HP-5MSI 石英毛细管柱，30m*0.25mm（内径），膜厚 0.25um，或相当者；

色谱柱温度：70°C 保持 2min，50°C/min 上升至 180°C，10°C/min 上升至 200°C，2°C/min 上升至 220°C，10°C/min 上升至 280°C，保持 10min；

进样口温度：270°C；

载气：氦气（纯度 > 99.999%），1mL/min；

进样量：1uL；

进样方式：无分流进样，1.5min 后开阀；

离子源温度：230°C；

传输线温度：280°C；

电离方式：EI；

电离能量：70ev；

离子源温度：150°C；

测定方式：选择离子监测（SIM）；

溶剂延迟：5min。

3.1.5 色谱测定与确证

根据样液中二苯醚类除草剂残留的含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中二苯醚类除草剂残留的响应值均应在仪器的检测线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积参差进样测定。如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱中，在相同保留时间

有色谱峰出现，同时所选择离子的丰度比与标准样品相关离子的相对丰度一致，相似度在允差之内见下表，根据选择离子对其进行外标法定量。

使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大容许误差

相对丰度（基峰）	> 50%	> 20%至 50%	> 10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

4 结果与讨论

4.1 国标要求上样和洗脱过程的流速控制在 1 滴/s。

4.2 用固相萃取法净化玉米中二苯醚类除草剂残留量的过程实现自动化处理，减少人力的消耗，实验过程中使用的有机溶剂采用密封处理，降低了对人体的伤害且仪器能精准的控制活化、上样、洗脱等溶剂流速，使样品净化的更为充分。

参考文献

[1] GB 23200.2-2016 食品安全国家标准 除草剂残留量检测方法 第 2 部分：气相色谱-质谱法测定 粮谷及油籽中二苯醚类除草剂残留量

注意事项

- 1、实验过程中用到的无水硫酸钠需在 650°C 灼烧 4h 后备用。
- 2、正己烷活化过程流速缓慢需设置适当的等待时间。
- 3、将 10mL 乙腈层直接转移至样品管内浓缩，避免了样品转移过程中样品的损失。
- 4、上样后应当对样品管进行 2 次润洗，60mL/min 的润洗速度可实现喷淋润洗，充分将样品管壁上残留的样品溶液洗下后过柱，防止残留的样品液对后续检测结果造成影响。
- 5、目标物洗脱时将仪器空气助推适当增加，保证残留在柱内的洗脱液完全流出。