

# 固相萃取法用于白菜中吡啶类除草剂残留量的测定

## 1 前言

氯氟吡氧乙酸、氟硫草定等吡啶类除草剂作为各种高活性除草剂品种开发与合成的重要原料与中间体而被广为使用，同时也作为活性除草剂而被直接开发并应用。主要用于防除一年生与多年生阔叶杂草，其茎叶喷雾后由叶片吸收，积累在叶片与根分生组织内，导致植物生长受抑制，植株凋萎并死亡。本文用 SPE400 全自动机械臂固相萃取仪对白菜中吡啶类除草剂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、液相色谱-质谱/质谱仪、粉碎机、离心机、涡旋混合器、氮吹仪、0.22um 有机相型微孔滤膜

### 2.2 试剂及耗材

乙腈、氯化钠、C18 固相萃取小柱 ( 3ml , 填充物 500mg )

## 3 实验方法

### 3.1 实验步骤

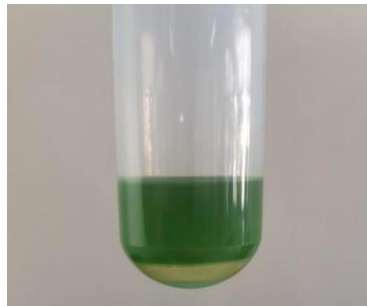
#### 3.1.1 取样

白菜样品用组织捣碎机加工成浆状，混匀备用。



### 3.1.2 提取

称取 5g (精确至 0.01g) 样品于 100mL 的离心管中，加入适量去离子水浸润片刻。加入 10mL 乙腈，在涡旋混合器上混匀 3min，于 5000r/min 离心 5min，将上层清液转移至另一支离心管。分别用 10mL、5mL 乙腈重复以上提取过程，合并提取液。加入适量氯化钠，充分振荡，于 5000r/min 离心 3min。取上层 5mL 乙腈提取液至 10mL 样品管，于 40°C 吹氮浓缩至约 2mL，充分混匀待净化。



(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	乙腈	5mL	3mL/min	0s	2mL	1
上样		2mL	3mL/min	0s	2mL	1
润洗上样	乙腈	2mL	60mL/min	5s	3mL	2
洗脱	乙腈	4mL	3mL/min	5s	5mL	1

将收集的洗脱液置于 40°C 下氮气流吹至近干。用 0.1% 甲酸-甲醇 (50+50) 定容于 1mL，旋涡混匀后过 0.22um 的微孔滤膜，供液相色谱-质谱/质谱分析备用。

### 3.1.4 液相色谱测定条件

色谱柱：ACQUITY BEH C<sub>18</sub> 色谱柱，50m\*2.1mm (内径)，膜厚 1.7um，或相当者；

柱温：40°C；

流速：0.3mL/min

进样量：20uL；

流动相及梯度洗脱条件见下表：

流动相及梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	0.1%甲酸水溶液	甲醇
0	0.3	80	20
6	0.3	0	100
7.5	0.3	80	20

### 3.1.5 质谱测定条件

离子化模式：电喷雾电离正离子模式 (ESI<sup>+</sup>)；

分辨率：单位质量分辨率；

毛细管电压 (kv)：3.00；

源温度 (°C)：105；

脱溶剂气温度 (°C)：350；

脱溶剂气流速 (L/hr)：750；

监测方式：多反应监测 (MRM)。

### 3.1.6 色谱测定与确证

按照上述条件测定样品和混合基质标准溶液，样品中待测物质的保留时间与基质标准溶液的保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内；定性离子对的相对丰度与浓度相当的混合基质标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过下表的规定，则可判断样品中存在相应的被测物。在仪器最佳工作条件下，对基质混合标准工作溶液进样，以峰面积为纵坐标，基质混合工作溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线，用标准工作曲线对样品进行定量，样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内。

定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	> 50%	> 20%至 50%	> 10%至 20%	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

## 4 结果与讨论

4.1 国标要求整个萃取净化过程的流速不超过 1 滴/s。

4.2 上样开始收集全部流出液，约 10mL。

4.3 用固相萃取法净化白菜中吡啶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 23200.36-2016 食品安全国家标准 植物源食品中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

## 注意事项

- 1、将 5mL 上层乙腈层直接放入样品管内浓缩，避免了样品转移过程中样品的损失。
- 2、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。
- 3、活化过程设置较小的空气助推保证上样时柱体湿润同时提高净化效率。
- 4、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。
- 5、实验中用到有毒有害试剂，应当于通风橱内进行，同时实验人员需做好防护措施。