

固相萃取法用于苹果中丙炔氟草胺残留量的测定

1 前言

丙炔氟草胺具有水溶性,是一种含 N-苯基邻氨甲酰亚胺类除草剂,用于幼芽和叶片吸收,作土壤处理可有效防除一年生阔叶杂草和部分禾本科杂草,用量少,活性高,效果好。但该药物在其作物上的残留会对人和环境造成影响和污染,因此需要高效快速的样品前处理技术对其进行检测前的净化。本文用 SPE400 全自动机械臂固相萃取仪对苹果中丙炔氟草胺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-质谱仪:配有电子轰击源(EI)、高速组织捣碎机、离心机、氮吹仪、旋涡混合器、10 μ L 微量注射器

2.2 试剂及耗材

乙酸乙酯、乙腈、甲苯、无水硫酸钠、氨基固相萃取小柱(3mL,填充物 500mg)

乙腈-甲苯(3+1)溶液:取 300 mL 乙腈,加入 100 mL 甲苯,摇匀备用

3 实验方法

3.1 实验步骤

3.1.1 取样

苹果切成小块,用高速组织捣碎机将样品匀浆,备用。

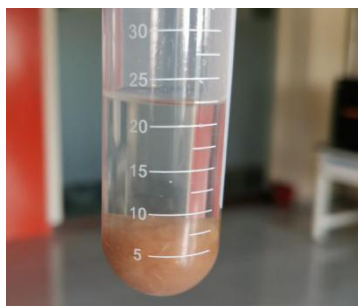


3.1.2 提取

称取 5g 试样（精确到 0.01g）于 100mL 离心管中，加入 5g 无水硫酸钠，用 15mL 乙酸乙酯提取，充分振荡 3min，于 5000r/min 离心 3min，重复上述操作两次，合并上层清液到 100mL 锥形瓶中，在 45℃ 水浴中减压浓缩至近干，加入 2mL 乙腈-甲苯（3+1）溶解残渣，待净化。



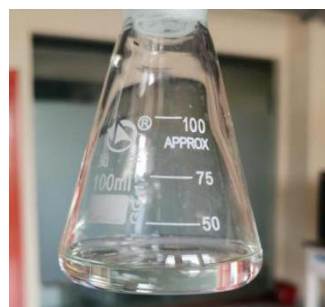
（加入提取液）



（振荡后）



（离心后）



（上清液）

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-甲苯（3+1）	5mL	3mL/min	0s	2mL	1
上样		5mL	2mL/min	0s	2mL	1
润洗上样	乙腈-甲苯（3+1）	5mL	60mL/min	5s	5mL	2
洗脱	乙腈-甲苯（3+1）	6mL	3mL/min	5s	5mL	2

将收集的洗脱液置于 45℃下氮气吹去溶剂。最后用甲苯溶解并定容至 1mL，供气相色谱-质谱测定。

3.1.4 气相色谱测定条件

色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，30m*0.25mm(id)*0.25um，或相当者；

载气：氦气（纯度 > 99.995%），恒流模式，流速 1mL/min；

色谱柱程序升温条件：60℃保持 2min，以 15℃/min 上升至 300℃，保持 10min；

进样口温度：320℃；

进样方式：无分流进样，1min 后开阀；

进样量：2uL；

3.1.5 质谱测定条件

离子源温度：230℃；

传输线温度：300℃；

电离方式：EI；

电离能量：70ev；

选择监测离子（m/z）：259，287，325，354。

3.1.6 定性测定

在上述色谱条件下，丙炔氟草胺的保留时间约为 19.9 min，待测样品中化合物色谱峰的保留时间与标准溶液相比变化范围应在±0.25 min 之内。在扣除背景后的样品质谱图中，选择监测离子的丰度比与丙炔氟草胺标准样品相关离子的相对丰度应一致，相似度在允差之内，见下表。

化合物定性离子 (m/z)	相对丰度比 (%)	允许的相对偏差 (%)
354.00	100	/
325.00	10	±50
287.00	33	±25
259.00	18	±30

3.1.7 定量测定

本方法采用外标法定量，定量离子为 $m/z354$ ；为减少基质对定量的影响，需用空白样液来配制所使用的基质标准工作溶液，根据样液中丙炔氟草胺出峰情况，选定响应值相近的基质标准工作溶液进行定量，标准工作液和样液等体积参插进样测定，标准工作溶液和样液中丙炔氟草胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

4 结果与讨论

固相萃取法净化苹果中丙炔氟草胺残留量的净化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 23200.31-2016 食品安全国家标准 食品中丙炔氟草胺残留量的测定 气相色谱-质谱法

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、蒸干后的样品用溶剂溶解转移至 10mL 样品管后，需用 3mL 相同的溶剂充分润洗锥形瓶，并将洗液一同倒入样品管作为上样溶液。
- 3、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。
- 4、活化步骤的流速保持适中，保证活化液充分湿润填料。上样和洗脱过程流速应当适当慢一些，以使目标物尽量多的保留在柱内以及最后可以完全将其洗脱。
- 5、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。
- 6、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。
- 7、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。