

固相萃取法用于土壤中磺酰脲类除草剂残留量的测定

1 前言

磺酰脲类除草剂是一种能有效防除阔叶杂草的除草剂，它具有低毒和高选择性的优点。但残留药害十分突出，容易影响地表水的水质，所以，其在生态方面尤其是土壤中的安全性受到人们的高度重视。土壤中微量的磺酰脲类除草剂残留就可对当茬及后茬作物造成药害，且对环境带来的污染和生态毒性也十分严重。因此，对磺酰脲类除草剂在土壤中环境行为进行研究具有重要意义。本文用 SPE400 全自动机械臂固相萃取仪对土壤中磺酰脲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，有效的缩短了样品中目标物的固相净化所需要的时间，提高了工作效率，也节约了人力。

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-质谱仪；超声波清洗机；离心机；涡旋混合器

2.2 试剂及耗材

乙腈（色谱纯）、磷酸二氢钾、磷酸（83%）、氢氧化钠、冰乙酸

农药标准物质：纯度≥96%

C₁₈柱，6ml，填充物 500mg

磷酸缓冲溶液：0.038mol/L 的磷酸二氢钾溶液用氢氧化钠调节 pH 至 7.8；

磷酸缓冲活化液：磷酸缓冲溶液用磷酸调节 pH 至 2.5；

乙腈+磷酸缓冲溶液 (2+8) : 20mL 乙腈和 80mL 磷酸缓冲溶液充分混匀后备用 ;

乙腈+磷酸缓冲溶液 (9+1) : 90mL 乙腈和 10mL 磷酸缓冲溶液充分混匀后备用。

3 实验方法

3.1 实验步骤

3.1.1 取样

土壤样品经过研磨过 1mm 筛后备用。

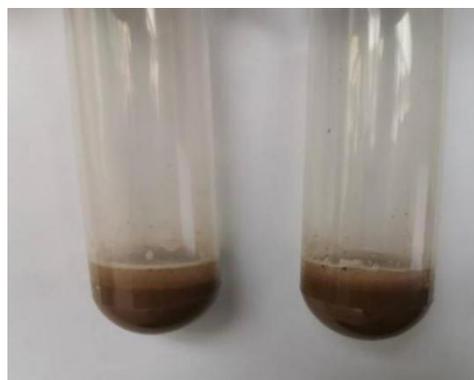


3.1.2 提取

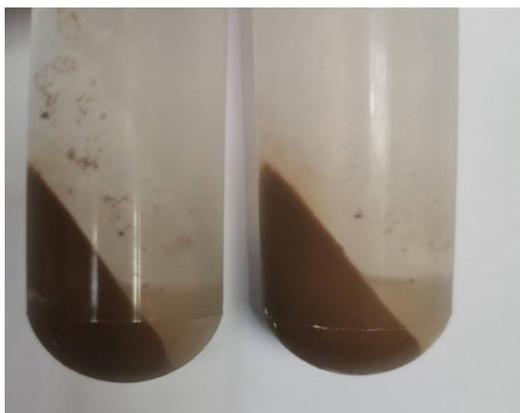
精确称取过筛后的土壤样品 10g 于聚四氟乙烯离心管中 ,加入 10mL 的乙腈+磷酸缓冲溶液 (2+8) , 在涡旋混合器中剧烈涡旋 1min 后超声提取 5min , 再在 4000r/min 下离心 5min , 提取步骤重复 3 次 , 每次提取液均为 10mL。合并 3 次提取并离心后的上清液于 20mL 样品管中 , 加入约 1mL 磷酸 (83%) 调节溶液 pH 至 2.5 ± 0.1 , 待净化。



(称样后)



(加入提取液后)



(离心后)

3.1.3 固相小柱净化

| 过程 | 试剂名称 | 用量 | 速度 | 等待时间 | 氮吹时间 | 空气助推 | 次数 |
|------|--------------------|------|----------|------|------|------|----|
| 活化 | 乙腈 | 5mL | 5mL/min | 0s | 0s | 2mL | 1 |
| | 磷酸缓冲溶液 | 5mL | 5mL/min | 0s | 0s | 2mL | 1 |
| 上样 | | 13mL | 2mL/min | 0s | 600s | 2mL | 1 |
| 润洗上样 | 乙腈+磷酸缓冲溶液 (9+1) | 13mL | 60mL/min | 0s | 0s | 2mL | 2 |
| 洗脱 | 乙腈+磷酸缓冲溶液 (9+1) | 3mL | 3mL/min | 5s | 0s | 2mL | 1 |

收集的洗脱液于氮吹仪上吹干后，用 1mL 乙腈定容供色谱测定。

3.1.4 色谱测定条件

色谱柱：C₁₈

柱温箱温度：30°C

进样体积：10uL

检测波长：254nm

流动相组成

| 时间 (min) | 水 (0.2%冰乙酸) 的体积分数 (%) | 乙腈的体积分数 (%) | 甲醇的体积分数 (%) |
|----------|-----------------------|-------------|-------------|
| 0.00 | 80 | 10 | 10 |
| 14.00 | 10 | 45 | 45 |
| 16.00 | 4 | 48 | 48 |
| 18.00 | 80 | 10 | 10 |

3.1.5 质谱条件

采用正电子电离方式，扫描范围 m/z 100~500，碎裂电压为 2.75V，喷雾电压为 3.5kV，雾化气压力为 40psi，干燥气 (N_2) 流速为 6mL/min，温度为 350°C，碰撞气为氦气。9 种磺酰脲类除草剂的质谱检测结果参照其国标标注。

3.1.6 色谱测定

定性测定：保留时间及质谱提取离子定性，如果此方法不能确证，可以采用以下方式，将前处理后的样品按照一定倍数浓缩后或者按照进样量重新进样。

定量测定：分别吸取 10uL 混合标准溶液及样品净化液注入色谱仪中，以试样的提取离子峰面积与标准峰对应提取离子峰面积比较，外标法定量。

4 结果与讨论

4.1 活化步骤的流速保持适中，保证活化液充分湿润吸附剂即可。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。

4.2 上样步骤里国标要求样品溶液全部过柱后抽真空 10-15min，因仪器采用的全部是正压上样，故可以设置为氮吹 10min 代替抽真空。

4.3 润洗上样中 60mL/min 的润洗速度可实现喷淋润洗，减少样品溶液的残留比。

4.4 洗脱步骤里因洗脱液流出小柱较为缓慢需设置一段等待时间，以保证足量的洗脱液可以充分将目标物洗脱。

4.5 整个实验流程里默认的空气助推即可将管路里的试剂全部排出，此外再设置一较小体积的空气助推有助于将小柱底部残留的试剂排出。

4.6 结论

用固相萃取法净化土壤中磺酰脲类除草剂残留量的过程实现自动化，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] NY/T 1616-2008 土壤中 9 种磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱法

注意事项

磷酸缓冲溶液调节 pH 时建议使用较高浓度（如 0.5mol/L）的氢氧化钠，避免加入的氢氧化钠量过多影响缓冲溶液的浓度。