

根据工艺要求,我们对主电机与3台拖辊电机增加了电子齿轮功能,并通过SimoLink专纤通讯提高了同步精度,对3台加辅料电机只需速度控制即可达到要求。

3台拖辊电机与主电机的角同步控制采用虚拟主轴而不是主轴实际值作为同步控制信号,这样伺服控制器可同时得到命令信号,不存在时间延迟,理论上可实现轴间完全同步。

3 结论

在新一代高速滤棒成形机的开发过程中采用了许

多最新的控制技术。这些新技术代表着今后自动化的发展趋势,不仅保证了高速滤棒成形机电控系统的先进性与可靠性,而且使该设备的机械结构得到简化,增加了设备的柔性,便于设备的调整和维护。

同时,该机电控系统既能满足设备本身的性能指标,又能满足用户的操作维护、生产管理、信息集成等方面长远发展的要求,对开发其它类型烟草机械有一定的参考价值。

一种分析烟草中作物保护剂的新方法

【关键词】作物保护剂;加速溶剂萃取;农药;残留量;烟草;气相色谱/质谱法;高效液相色谱法

【摘要】研究出分析烟草中作物保护剂(Crop Protection Agent, 缩写为 CPA)的新方法。研究的目的是:大幅度提高实验室处理样品的数量;需要时,可将该法扩大到其它 CPA 的分析。因此,根据 2 种主要原则确定一种新的分析方法,即样品准备的自动化和采用串联质谱仪对样品进行选择性检测。本研究采用加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, 缩写为 ASE)技术从物料(样品)中萃取出分析物,即以丙酮作溶剂,在高温高压(一般为 100 和 150MPa)下萃取烟草样品,得到的萃取物用 Vortex 蒸发仪进行浓缩,而后,再根据待分析有效成分(A. I.)的化学性质,选用不同的固相萃取(SPE)方法对浓缩物进行萃取,得到了 3 种测试样品。前 2 种样品用毛细管气相色谱仪/串联质谱仪分别在正、负离子模式下进行分析,测定了大部分 A. I.,如有机氯类、有机磷酯类、2,6-二硝基苯胺类和酰基丙氨酸类,用装有荧光检测器的高效液相色谱仪分析 N-甲基氨基甲酸酯类。讨论了本法的效率及未来对其它作物保护剂分析的潜力。

【中图分类号】S481⁺.8 【文献标识码】B 【文章编号】1002-0861(2002)09-0037-03

1 引言

随着人们健康意识的日益增强,农作物中的 CPA 残留量已引起公众的普遍关注,许多国家都纷纷制订了限制农作物(包括烟草)中 CPA 残留量的法规,目前,已有 25 项以上的国家法规规定了烟草和/或烟草制品中 CPA 最大允许残留量(MRL)。由于在这些法

规中低至 10^{-9} 范围的 A. I. 的数目增多,且 A. I. 属于不同种类的 CPA: 有机氯类、有机溴类、有机磷类、有机硫类、拟除虫菊酯类、二硝基苯胺类、N-甲基氨基甲酸酯类和二硫代氨基甲酸酯类等,因而,这就给 CPA 残留量的分析造成了较大的困难。为了处理和分析大量的化合物,许多实验室都依靠多残留物分析法。目前,分析烟草中 CPA 残留量的方法有: ISO 标准 4389、6466、4876 和基于或类似于 DFG S - 19 法的各种分析方法。核心分析法的主要操作步骤有: 液体萃取; 纯化[3 次 LLP(液-液分配)、离心分离、浓缩、GPC(凝胶渗透色谱法)、浓缩、多次 SPE]; 用几种 HPLC 和

【收稿日期】2002-04-10

【责任编辑】刘立全

GC 仪进行测定(采用各种色谱柱/专用检测器的组合,以便达到所需要的选择性和灵敏度);用质谱法对所检测的残留物进行确认。为了适应菲莫公司的需要和各种法规的规定,必须达到下列要求:处理的样品数多;分析的 A. I. 多;低检测限下的精确度和准确性高。为此,我们开发出一种新型分析方法。

2 新型分析方法概述

新型分析方法基于如下 3 种主要思路: 分析多种残留物; 样品制备自动化,包括萃取:加速溶剂萃取(ASE);浓缩:Vortex 蒸发;纯化:自动化 SPE; 高选择性检测:串联质谱法(MS)。

2.1 分析多种残留物

为了使分析方法简便实用,应尽可能地采用普通处理步骤。本法采用的处理步骤如图 1 所示。

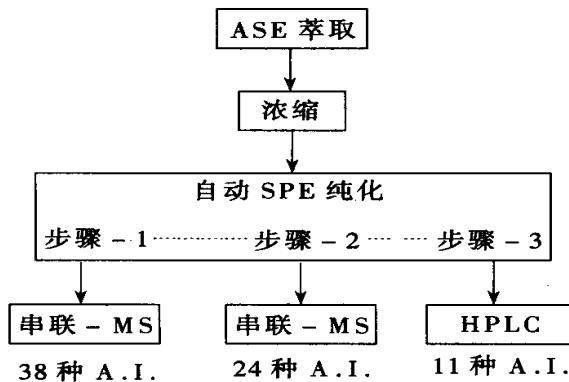


图 1 烟草中 CPA 的处理与分析步骤

2.2 样品制备自动化

2.2.1 加速溶剂萃取(ASE)

(1) 萃取方法。采用最新萃取原理对固体样品进行萃取,即用有机溶剂在高温(50~200)高压(6.89~13.78MPa)下萃取。具体萃取步骤(见图 2)为:将7.5g 干燥的烟粉与 3g 含水基料(硅藻土)的混合物装入 33ml 的萃取池中,用 100%丙酮作溶剂,在 9.646MPa 和 100 下加热萃取 5min,静置 3min,用 40% 丙酮洗涤,N₂ 吹扫 60s,萃取 3 次。这种萃取条件提高了分析物的可溶性和萃取的动力学特性。

(2) ASE 效率的评估。测定了污染和添加有机氯类农药的醇化烟叶样品中的回收率、灵敏度和选择性,结果(表 1)显示,ASE 法的选择性、回收率和精确度都较高,检测限较低,略优于索氏萃取法。

2.2.2 浓缩:Vortex 蒸发

(1) Vortex 蒸发步骤。样品浓缩采用的是多样品蒸发器(TurboVapLV),在每个盛有萃取物的 ASE 萃取

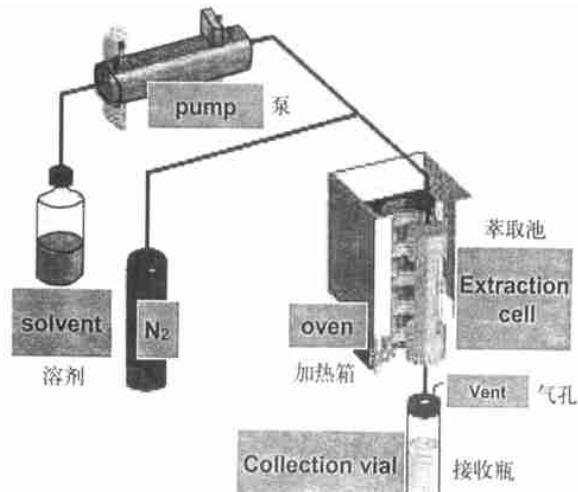


图 2 加速溶剂萃取步骤

表 1 ASE 法与索氏萃取法选择性、回收率、精确度和检测限比较

	ASE	索氏萃取法
选择性	无干扰	无干扰
回收率	76% ~ 94%	66% ~ 102%
异狄氏剂(极性较大的农药)的回收率	82% ±4%	66% ±8%
精确度	1% ~ 8%	3% ~ 8%
检测限	$2.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-8}$

瓶中加入 1mL 甲苯(保护剂)后,于空气压强 68.9kPa 和浴槽温度 55 下进行浓缩,蒸发时间 50min;把溶剂蒸至约 1mL 即可。

(2) Vortex 蒸发方法的确认。测定了 74 种 CPA 在纯溶剂和烟草中的回收率。测试了不同实验条件 T(温度)和 t(时间)下物料中 CPA 的回收率,得到了除挥发性 EDB 外所有化合物回收率的测定数据。测定结果(表 2)表明,蒸发温度 55, 蒸发时间 50min 的蒸发条件比较适宜。

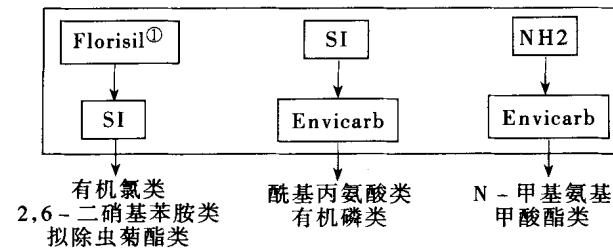
表 2 蒸发温度和蒸发时间对 CPA 回收率的影响

蒸发温度 (°)	蒸发时间 (min)	回收率 (%)	
		EDB	DBCP
55	50	~ 10	~ 100
50	70	~ 10	~ 70
45	90	~ 7	~ 50
40	140	~ 5	~ 50

注: 采用 D₄ 标记的 EDB 作为一种专用的内标物,可使计算出的 EDB 的蒸发回收率达 100% ±15%。

2.2.3 纯化:自动化的 SPE

(1) 自动 SPE。SPE 是一种已经过验证的良好的样品纯化技术,仪器技术的最新进展为 SPE 的自动化铺平了道路,本实验所用的 SPE 自动纯化仪采用 96 个微塔板技术,适用于最优化所需要的非常复杂的样品(浓缩的烟草萃取物)的纯化。为了克服分析物化学性质的差异,开发了 3 种不同的 SPE 纯化过程(图 3),每个纯化过程均由 2 个连续的 SPE 分离步骤组成。一次操作可以自动纯化所有样品。



注:①Florisil 为合成硅酸镁载体。

图 3 3 种不同的 SPE 纯化过程

(2) SPE 过程的确认。将一定量的 CPA 标样加入待纯化的浓缩的烟草萃取物中,然后分别用 3 种不同的 SPE 进行纯化,并用 GC/MS 和 HPLC 进行分析。结果(表 3)显示,3 种纯化过程的回收率均在 85% 以上,变异系数均 < 15%,说明本研究采用的 SPE 纯化效率高,重复性好。

表 3 SPE 纯化过程的回收率和变异系数

处理过程	回收率(%)	CV(%)
1	85~100	<15
2	92~100	<10
3	94~100	<10

2.3 高选择性检测

2.3.1 串联质谱法

在 CPA 的定量分析领域,串联质谱仪(Tandem-MS)现在仍然是一种新兴的技术,该仪器具有多种选择和通用检测器。反应选择性检测可检测特定前体/产物离子的转变,这就使其滤除效果比 SIM(离子选择性检测)高。因而,反应选择性检测的特点是选择性高,S/N(信噪比)大。采用反应选择性检测的优点是:

减少了纯化步骤;勿需严格的色谱分离条件;勿需进一步确认。

2.3.2 2 种 GC/MS/MS 操作

采用 2 种 GC/MS/MS 操作(2 种 GC/MS 的硬件完全相同,惟独离子化模式不同,操作条件如表 4 所示)

方式进行分析,获得了最佳的效果。

表 4 2 种 GC/MS/MS 的操作条件比较

	NCI 模式	EI 模式
电子能量	200eV	70eV
反应气体	甲烷(533.3Pa)	—
CAD 气体与补偿电压	Ar(0.133Pa, 12V)	Ar(0.133Pa, -20V)
化合物	有机卤化物 拟除虫菊酯类; 二硝基苯胺类	EDB, DBCP, 甲氧基氯; 酰基丙氨酸类; 有机硫类; 有机磷类

注: NCI 模式对于负电化合物更适合,灵敏度更高; 离子化效率随着选择性的转变而变化; 采用加标样的物料进行最佳定标。

2.4 本法的特点

本法的特点是,检测限(定性): $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-7}$; 测定限(定量): $4.0 \times 10^{-12} \sim 3.0 \times 10^{-7}$; 回收率(在 5.0×10^{-8} 的质量分数下):71%~100%(包括异狄氏剂); 重复性(在 5.0×10^{-8} 的质量分数下):CV 约为 3%~18%(n=6); 选择性:适合于所有主要的烟草类型和检测的最终产品; 溶剂总消耗量:减少 70%; 确认要求:无; 添加多种 A.I.: 相当简单。

3 新方法与现有方法的比较

用本研究开发的新方法和现有的方法同时分析了 4 种含有 CPA 残留物的烟草样品,结果是:当所有 CPA 的残留量都低于 2 种方法的 LOQ 时,2 种方法都检测不到 61 种 A.I.; 当所有 CPA 的残留量都大于 2 种方法的 LOQ 时,2 种方法均能检测到这些 CPA 的 A.I., 并能进行定量测定。

总之,与现有方法相比,新方法分析的样品量大,每周分析的样品数达 100 个,可分析 74 种 A.I., 分析的样品量比现有方法增大 6 倍。新方法采用 MS/MS 技术的主要贡献是:使纯化步骤简化,用 1 个自动化阶段取代了 3 个劳动强度大的阶段;勿需完全的色谱分离,分离色谱法的数目由 5 种减少到 3 种,GC 运行时间缩短一半;检测的残留物勿需进一步确认。

(刘立全根据 2001 年 CORESTA 烟气与工艺联席会议宣读的论文摘要及 Powerpoint ST10 编译,洗可法校)