

磁固相萃取-气相色谱-质谱法测定饮料中罂粟碱

田洁¹, 曹淑瑞^{2*}, 苏泓滔¹, 巫端浩¹, 刘正宏¹

(1. 西南政法大学鉴定中心, 重庆 401120)

(2. 西南政法大学鉴定中心, 刑事侦查学院, 重庆 401120)

摘要: 该研究基于磁性固相萃取-气相色谱-质谱 (Magnetic Solid Phase Extraction - Gas Chromatography-Mass Spectrometry, MSPE-GC-MS) 建立了饮料中罂粟碱的测定方法, 成功地合成了一种具有良好吸附性能的磁性氧化石墨烯纳米复合材料, 对该纳米复合材料进行了多种表征。采用单因素实验和响应面优化法 (Response Surface Methodology, RSM) 设计实验优化了样品吸附和解吸条件 (吸附时间、吸附剂用量、溶液 pH 值、洗脱溶剂和解吸时间), 确定最优实验条件为: 磁性氧化石墨烯用量 15 mg, 溶液 pH 值 7, 吸附时间 30 min, 解吸剂 (甲醇:氨水=99:1), 解吸剂体积 2 mL, 解吸时间 6 min。结果表明在优化的条件下, 在 0.10~2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内, 所得的罂粟碱线性关系良好, 其相关系数 $R^2 > 0.999$ 。利用该方法测定了 3 种饮料中罂粟碱的含量, 在 3 个不同添加水平 (0.10、1.00 和 2.00 $\mu\text{g/mL}$) 的加标回收率在 98.43%~105.00% 范围内, 相对标准偏差在 0.61%~3.50% 范围内。磁性氧化石墨烯作为固相萃取材料, 结合气相色谱-质谱 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS), 既能简便快速提取目标物质, 又能准确定量, 回收率高, 重现性好, 适用于饮料中罂粟碱的检测。

关键词: 磁性固相萃取; 气相色谱-质谱; 罂粟碱; 检测

文章编号: 1673-9078(2023)08-311-318

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.8.1020

Magnetic Solid Phase Extraction-gas Chromatography-mass Spectrometry for Analysis of Papaverine in Beverages

TIAN Jie¹, CAO Shurui^{2*}, SU Hongtao¹, WU Duanhao¹, LIU Zhenghong¹

(1. Forensic Identification Center, Southwest University of Political Science and Law, Chongqing 401120, China)

(2. Forensic Identification Center and Criminal Investigation School, Southwest University of Political Science and Law, Chongqing 401120, China)

Abstract: An effective method to detect papaverine in beverages was established based on magnetic solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry (MSPE-GC-MS). A nanocomposite of magnetic graphene oxide with excellent adsorption properties was successfully synthesized, and its properties were analyzed. The adsorption and desorption conditions (adsorbent dosage, adsorption time, solution pH, elution solvent, and desorption time) were optimized using single-factor experiments, Box-Behnken design (BBD) experiments, and response surface methodology (RSM). The optimal experimental conditions were as follows: magnetic graphene oxide dosage, 15 mg; pH of solution, 7; adsorption time, 30 min; elution solvent, 2 mL methanol ammonium hydroxide (99:1); and desorption time, 6 min. Under optimal conditions, a good linear detection of papaverine was obtained in the range of 0.10~2.00 $\mu\text{g/mL}$ ($R^2 > 0.999$). The content of papaverine in three beverages was determined using the proposed method. The spike recovery rates of papaverine at three different levels (0.10, 1.00, and 2.00 $\mu\text{g/mL}$) were 98.43%~105.00%, with relative standard

引文格式:

田洁, 曹淑瑞, 苏泓滔, 等. 磁固相萃取-气相色谱-质谱法测定饮料中罂粟碱[J]. 现代食品科技, 2023, 39(8): 311-318

TIAN Jie, CAO Shurui, SU Hongtao, et al. Magnetic solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry for analysis of papaverine in beverages [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(8): 311-318

收稿日期: 2022-08-15

基金项目: 成渝地区双城经济圈建设“科技创新项目 (KJCXZD2020016); 重庆市教委项目 (KJZD-K202100301); 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2021jcyj-msxmX0715); 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2021jcyj-msxmX0715); 重庆市渝北区科技局项目 (2021 (农社) 13); 西南政法大学人才引进项目 (2021-XZRCXM005)

作者简介: 田洁 (1992-), 女, 中级, 研究方向: 物证技术与毒品毒品检验, E-mail: 670202178@qq.com

通讯作者: 曹淑瑞 (1981-), 女, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 纳米材料与毒品毒品检验, E-mail: caoshurui@yeah.net

deviations of 0.61%–3.50%. Solid-phase extraction using magnetic graphene oxide combined with GC-MS is a suitable approach for the detection of papaverine. This method not only facilitates efficient and rapid extraction of the target substances, but also ensures quantitative accuracy, with a high recovery rate and excellent reproducibility.

Key words: magnetic solid-phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry; papaverine; detection

罂粟壳俗称大烟，是罂粟的干燥成熟果壳。虽然具有药用价值，例如敛肺、涩肠和止痛等，但久服产生依赖性和成瘾性^[1]。罂粟碱是罂粟壳的主要生物碱之一，其分子结构见图1。长期食用会产生精神失常，出现幻觉，甚至因呼吸停止而引起死亡^[2]。饮料作为大众消费品，在国内占有很大市场，不法商贩为谋取利益在饮料中添加过量的罂粟碱，长期低剂量饮用会有成瘾性和依赖性，大剂量服用甚至危及生命^[2]。

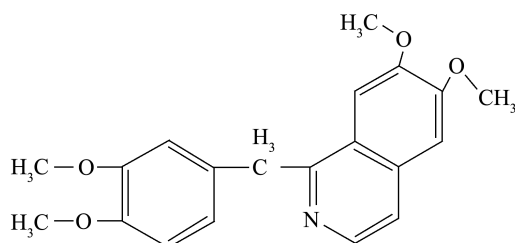


图1 罂粟碱的分子结构

Fig.1 Molecular structure of papaverine

在国内，检测罂粟碱的方法有气相色谱法^[3,4]、高效液相色谱法^[5]、液相色谱-质谱法^[6-8]等。对罂粟碱样品进行分析检测前均需要对样品提取、净化、浓缩等操作。磁性固相萃取（MSPE）属于固相萃取法中的一种新型方法。其原理是将磁性吸附剂添加到样品溶液中，目标组分经分子扩散快速地从溶液中被吸附到吸附剂中，然后利用外部磁场，目标组分同吸附剂一同被迁移，最终选取合适洗脱溶剂洗脱目标组分，实现分离^[3]。与传统的固相萃取法相比，MSPE 既具有磁性强，可重复利用，萃取操作简单等特点，而且可以避免繁琐的离心等操作^[9,10]。此外，气相色谱-质谱法具有灵敏度高、回收率好的优点。二者联用对样品进行分析，可使分析过程更加简单快速，准确。

吸附剂材料是磁性固相萃取技术的重要组成部分之一。目前磁性纳米材料有壳聚糖^[11]、离子液体^[12]、聚多巴胺^[13]、氧化石墨烯（Graphene Oxide, GO）^[14]等。其中，GO 具有大比表面积和丰富的官能团，可以使目标物固定在结合位点上^[15,16]，通过 π - π 相互作用和氢键作用吸附芳香族有机分子。 Fe_3O_4 基纳米材料由于其优异的磁性能而备受关注，其除了具有磁性的优良特性外，还具有隧道效应、小尺寸效应以及表面效应等特点^[17]。 Fe_3O_4 与 GO 的复合使得 GO 的结合位点充分暴露且具有磁性，有利于目标分子的选择性吸附和分离。在复合材料的合成过程当中，修饰特

定的官能团，与目标物通过非共价键作用实现高效吸附，再通过选择合适的洗脱溶剂从而实现高效分离。本研究旨在合成一种磁性强、吸附性能好的磁性氧化石墨烯材料（ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ ），通过单因素法和响应面法优化实验中的吸附和解吸条件，再结合 GC-MS 法检测；从而建立饮料中罂粟碱的快速高效的 MSPE-GC-MS 检测方法。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

氧化石墨烯（GO），山东利特纳米技术有限公司；罂粟碱标准品，纯度 99.8%，CFW Laboratories Inc；HCl、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH，成都市科隆化学制品有限公司；甲醇、乙醇、乙腈，霍尼韦尔（中国）有限公司。

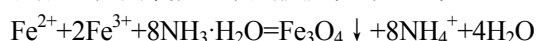
主要仪器：ISQ 7000 气相色谱-质谱仪，美国赛默飞世尔科技有限公司；S-024 氮吹仪，上海仪电科学仪器股份有限公司；Quanta Q400 扫描电子显微镜、FEI TECNAI G2 F20 透射电子显微镜，美国 FEI 公司；IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪，日本岛津有限公司；HR800 拉曼光谱仪，法国 JobinYvon 公司；MPMS（SQUID）XL-7 振动样品磁强计，美国量子设计公司。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 的制备

采用化学共沉淀法制备材料。具体制备过程如下：溶液 A：称取 0.15 g 的 GO 粉末于 100 mL 的超纯水中，超声处理 1 h 得到均匀分散的 GO 分散液。溶液 B：在氮气流下，将 1.8 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分散在装有 50 mL 超纯水的三颈烧瓶中。再将溶液 A 快速加入到装有溶液 B 的三颈烧瓶中，在 80 °C 下用磁力搅拌器剧烈搅拌 1 h 后，加入 10 mL 8 mol/L 的氨水，剧烈搅拌 30 min 后等待自然冷却。所得黑色产物用外部磁体进行收集并用乙醇和超纯水多次洗涤以除去未反应的化学物质，然后在 60 °C 的烘箱中干燥样品。所得产物为磁性氧化石墨烯（ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ ）。

合成磁性四氧化三铁的反应如下（式 1）：



(1)

1.2.2 磁性固相萃取过程

量取 2 mL 的含罂粟碱待测液于 10 mL 的离心管中,用适量浓度的盐酸和氢氧化钠溶液调节 pH 值至 7,加入 15 mg 的 Fe₃O₄@GO 纳米材料,水平振荡仪振荡 30 min,通过外部磁场收集溶液中的磁性材料,弃除上清液,向离心管中加入 2 mL 解吸溶液,振荡解吸 6 min,用永久磁铁吸引富集,移取所有上清液进行氮吹操作;近干后用 2 mL 正己烷溶液进行复溶,最后样品溶液用 0.22 μm 滤膜过滤后再上机检测。

1.2.3 GC-MS 检测条件

色谱柱: TG-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm);
升温程序: 起始温度 70 ℃保持 1 min,然后升温至 280 ℃(升温速率 20 ℃/min)保持 5 min,再升温至 300 ℃(30 ℃/min)保持 2 min。

仪器条件: 温度的设定为进样口 260 ℃,传输线 250 ℃,离子源 300 ℃;进样量 2.0 μL;不分流进样;扫描方式: SIM。

1.2.4 Fe₃O₄@GO 的表征

使用扫描电子显微镜、透射型电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、振动样品磁强计及拉曼光谱仪对磁性吸附剂 Fe₃O₄@GO 的形貌、官能团及磁化性质进行表征。

1.2.5 吸附条件的优化

以罂粟碱回收率为指标,考察单因素对测定罂粟碱的回收率的影响,考察的因素水平如表 1 所示。

表 1 单因素实验设计

Table 1 Single factor experimental design

考察因素	水平				
pH 值	4	5	6	7	8
Fe ₃ O ₄ @GO 用量/mg	5	10	15	20	25
萃取时间/min	5	10	20	30	40 50 60
解吸时间/min	2	5	10	15	20

1.2.6 响应面优化实验

根据单因素优化实验的结果,以 pH 值(A)、萃取剂剂量(B)、解吸时间(C)为变量,以罂粟碱的回收率为考察指标,设置三因素三水平的设计实验,见表 2。

表 2 响应面优化实验表

Table 2 Response surface optimization experiment

水平	因素		
	A	B	C
-1	6	10	2
0	7	15	5
1	8	20	10

1.2.7 样品回收率的分析

在过滤后的待测样品溶液中,加入 1 mL 已知浓度的罂粟碱溶液,混合均匀后再经过萃取净化。回收率的计算方法(式 2):

$$R = \frac{(C - C')V}{C_0V_0} \times 100\%$$
 (2)

式中:

- R——加标回收率, %;
- C₀——加标浓度, μg/mL;
- V₀——加标体积, mL;
- C——加标后测定浓度, μg/mL;
- C'——加标前浓度, μg/mL;
- V——加标后总溶液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄@GO 的表征分析

2.1.1 扫描电镜分析

从图 2a 可观察到 GO 呈片状二维结构,表面伴有许多褶皱。这些褶皱能够使磁性纳米粒子(Fe₃O₄)更容易负载在其结构中。由图 2c 可观察到 GO 表面结合了很多粒径较小的纳米粒子,结合图 2b 可知是这些粒子正是 Fe₃O₄,可以表明 Fe₃O₄ 已经成功负载于氧化石墨烯上,磁性氧化石墨烯纳米材料(Fe₃O₄@GO)被成功合成。

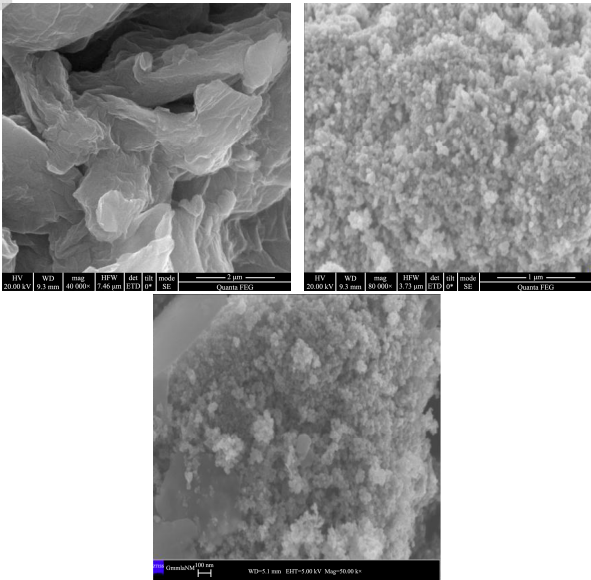


图 2 扫描电镜图 (a) GO, (b) Fe₃O₄, (c) Fe₃O₄@GO

Fig.2 SEM (a) GO; (b) Fe₃O₄; (c) Fe₃O₄@GO

2.1.2 透射电镜分析

由图 3a 可清楚地观察到 Fe₃O₄@GO 中氧化石墨烯的片层结构和褶皱,图中颜色较深的粒子为 Fe₃O₄

纳米粒子,透射电镜分析再次证明了 Fe_3O_4 纳米粒子已经成功负载在氧化石墨烯中,其粒径约为 10~20 nm。

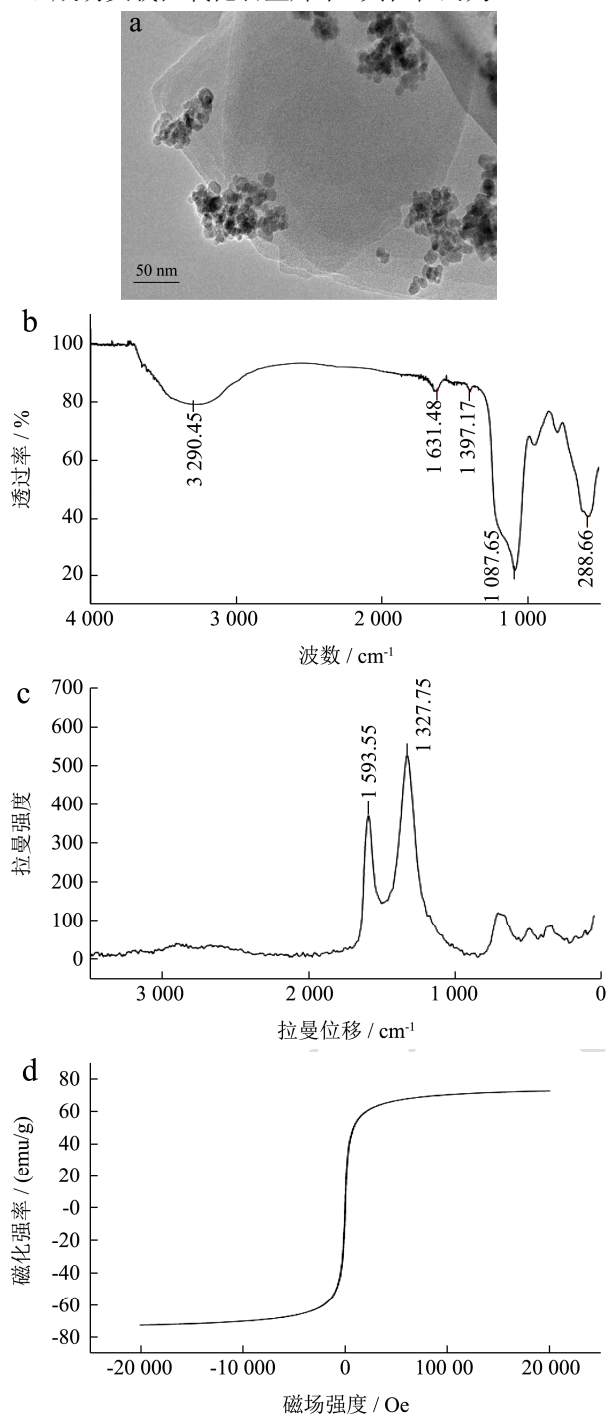


图3 (a)透射电镜图、(b)红外光谱图、(c)拉曼光谱图、(d)磁滞回线

Fig.3 (a) TEM; (b) FT-IR; (c) Raman; (d) VSM

2.1.3 红外光谱分析

红外光谱作为材料常见的表征方法之一,从红外图谱中可以获取有关化学键合和官能团的相关信息。由图 3b 可知,GO 和 H_2O 中羟基的伸缩振动显示在 3290 cm^{-1} 宽峰处^[18], 1631 、 1397 、 1087 cm^{-1} 分别是芳香基 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰^[19],说明

GO 结构中含有 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等官能团。在 588 cm^{-1} 处为 $\text{Fe}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[20],说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 已成功合成。

2.1.4 拉曼光谱分析

由图 3c 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 的拉曼光谱图中在波长为 1327 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 位置出现两个峰。在 1327 cm^{-1} 处出现的为 D 吸收峰, 1593 cm^{-1} 的峰为 G 吸收峰。D 峰为一种非对称性的声学振动峰,是由 sp^3 杂化的碳原子呼吸振动产生的,用来表示物质内部的结构缺陷情况^[21]; G 峰的对称性高,是因为碳原子的 sp^2 杂化,其表示结构的对称性^[22]。D 峰的出现表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 具有一定的缺陷结构。

2.1.5 振动样品磁强计

图 3d 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 的磁滞回线。磁滞回线通过并以原点为中心,呈光滑的 S 形,零矫顽力,无剩磁现象。其饱和磁化强度为 72.5 emu/g , 强的磁化强度说明制备的材料具有强磁性,能够满足磁性分离的要求。

2.2 萃取条件的优化

为了能够高效率的实现吸附剂对样品溶液的解吸和萃取,本实验对吸附剂用量、溶液 pH 值、萃取时间、解吸时间四个条件进行了优化。

2.2.1 吸附剂用量的优化

吸附剂用量的影响是吸附过程中需要考虑的主要因素。在不改变其他条件的情况下,设计 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 用量分别为 5、10、15、20、25 mg,按照 1.3.2 方法进行实验。如图 4a 所示,结果表明,罂粟碱的回收率会随着吸附剂用量的增加而增大,最终当用量增加到 15 mg,回收率基本稳定。这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 纳米吸附材料提供了更多的活性吸附位点,萃取回收率随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 纳米吸附剂的增加而增加。而当进一步增加 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 吸附剂的用量,由于活性位点的饱和,罂粟碱的回收率没有显著提高。因此,确定吸附剂用量为 15 mg。

2.2.2 溶液 pH 值的优化

由于溶液的 pH 值对分析物的存在形式(质子化或去质子化)和吸附剂表面的电荷密度有很大影响,因此溶液的 pH 值在吸附过程中对萃取效率起着关键作用^[23]。通过 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节溶液 pH 值来考察 pH 值对萃取结果的影响。通过查阅文献可知,最佳 pH 值在呈中性左右^[24,25],因此实验只考察 pH 值在 4~8 的范围内对罂粟碱回收率的影响,如图 4b 所示, pH 值为 7 时吸附性能最佳,当 pH 值从 4 增加到 7 时,回收率增大;当 pH 值进一步增加时,回收率又逐渐降低。

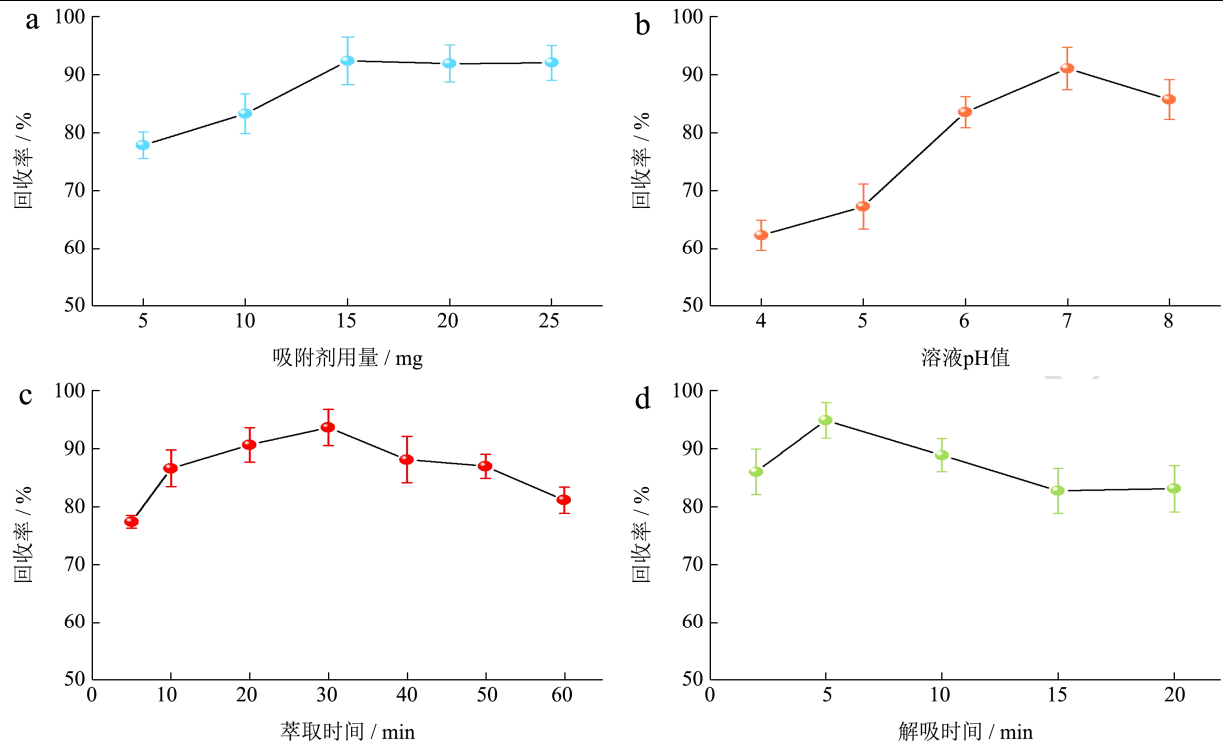


图4 萃取条件的影响 (a) 吸附剂用量 (b) 溶液 pH 值 (c) 萃取时间 (d) 解吸时间

Fig.4 The influence of extraction conditions (a) adsorbent dosage; (b) solution pH; (c) extraction time; (d) desorption time

2.2.3 萃取时间的优化

要达到良好的萃取效果需要足够的时间。其余实验条件不变，选择振荡时间分别为从 5、10、20、30、40、50、60 min。按 1.3.2 实验方法，实验结果如图 4c 所示，萃取时间在 30 min 时回收率最大，说明此时吸附剂与目标组分之间吸附达到动态平衡。随后延长吸附时间，回收率反而略有下降。这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 吸附位点已被完全占据，在 30 min 时获得饱和吸附量，之后有少量分析物因为吸附不牢固从而从吸附剂表面脱离重新进入样品溶液。因此，为使罂粟碱在吸附剂上吸附完全，选择 30 min 为最佳吸附时间。

2.2.4 解吸时间的优化

解吸时间也是影响萃取效率的重要因素。根据查阅相关文献^[26,27]，含有一定的氨的解吸剂有利于提高罂粟碱的回收率，所以甲醇:氨水=99:1 被选为解吸剂。为了促进罂粟碱的转移和均匀分布，采用振荡技术从 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 吸附剂中分离罂粟碱。其余实验条件不变，在 2~20 min 范围内检测振荡时间对回收率的影响。结果图 4d 表明，在 5 min 时解吸效率最佳，随后随着时间的增加，效率开始降低，因此选择 5 min 为最佳解吸时间。

2.3 响应面优化

综合分析单因素实验结果，以 pH 值 (A)、吸附剂剂量 (B) 和解吸时间 (C) 3 个因素为自变量，以

罂粟碱的回收率为响应值，进行响应面优化。响应面实验结果见表 3。

表 3 响应面实验设计及结果

Table 3 The experimental design and results of response surface optimization

序号	A pH 值	B 吸附剂剂量/mg	C 解吸时间/min	回收率/%
1	-1	-1	0	92.62
2	1	0	1	86.41
3	0	0	0	102.98
4	-1	0	1	80.32
5	0	-1	-1	99.03
6	1	-1	0	90.49
7	0	-1	1	98.92
8	0	1	1	98.61
9	-1	1	0	89.00
10	0	0	0	96.13
11	-1	0	-1	86.64
12	0	0	0	98.47
13	0	0	0	99.28
14	1	0	-1	73.88
15	0	0	0	98.34
16	0	1	-1	84.52
17	1	1	0	94.18

2.3.1 方差分析

根据表 3 结果，进行方差分析，结果见表 4。对

实验数据进行拟合,建立回归模型,其线性方程(式3):
$$Y=99.03-0.43A-1.85B+2.52C+1.81AB+4.71AC+3.55BC-10.47A^2+3.00B^2-6.79C^2$$
(3)

表4 方差分析

Table 4 Analysis of variance						
方差来源	平方和	自由度	均分	F 值	P 值	显著性
模型	938.78	9	104.31	10.13	0.003 0	**
A	1.46	1	1.46	0.14	0.717 5	
B	27.31	1	27.31	2.65	0.147 5	
C	50.80	1	50.80	4.93	0.061 8	
AB	13.10	1	13.10	1.27	0.296 5	
AC	88.74	1	88.74	8.62	0.021 9	*
BC	50.55	1	50.55	4.91	0.062 3	
A2	461.61	1	461.61	44.83	0.000 3	**
B2	37.88	1	37.88	3.68	0.096 6	
C2	194.15	1	194.15	18.85	0.003 4	**
残差	72.08	7	10.30			
失拟项	46.98	3	15.66	2.50	0.198 9	
纯误差	25.10	4	6.27			
总和	1 010.86	16				

注: **差异极显著 ($P<0.01$); *差异显著 ($P<0.05$)。

该模型的 P 值小于 0.01, 表明差异极显著, 此次建模成功, 可以被利用。失拟项 P 值为 0.198 9, 表明差异不显著, 进一步说明所得建立的回归模型方程与实际实验过程中拟合中的非正常误差所占比例较小, 可以用该回归方程取代实验中的真实点对实验结果进行建模分析。

2.3.2 各因素交互作用分析

图5是根据回归分析结果作出的有关溶液 pH 值、磁性纳米材料用量、解吸时间 3 因素对罂粟碱回收率影响的响应面图和等高线图, 展现了各因素交互作用对回收率的影响。由图 5a~b、e~f 可看出, pH 值与吸附剂剂量、吸附剂剂量与解吸时间的响应面图不呈凸形曲面且分别对曲线最高点影响均较小, 等高线图交互作用都不显著。而图 5c~d 曲面较为陡峭且等高线图呈现出椭圆形的形态, 表明解吸时间和 pH 值对回收率的交互作用较为明显, 方差分析佐证交互关系显著。

表5 线性方程、相关系数、线性范围、相对标准偏差和检测限

Table 5 Regression equation, correlation coefficient, linear range and detection limits					
目标组分	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)	回归方程	相关系数 R^2	平均相对标准偏差 RSD ($n=6$)/%	检出限/($\mu\text{g/mL}$)
罂粟碱	0.10~2.00	$Y=1\ 138.8X-92.675$	0.999 3	1.96	0.038

2.5 实际样品分析

在实际样品分析中, 按照建立的检测方法对所购买的三种饮料(冰红茶、脉动、红牛)进行分析检测。

通过统计软件 Design-Expert 对所模拟的模型进行优化和求解, 得到检测液体中罂粟碱的最佳实验条件是: 溶液 pH 值为 7, 磁性纳米材料用量为 15 mg, 解吸时间为 6 min。

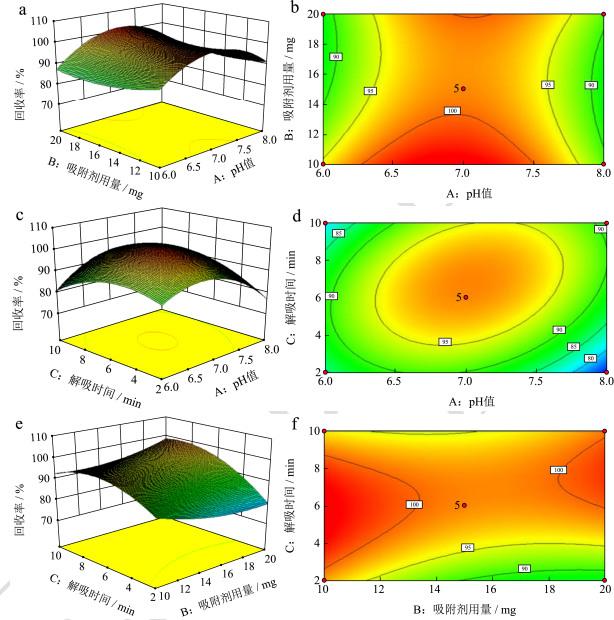


图5 溶液 pH 值与吸附剂剂量 (a、b)、溶液 pH 值与解吸时间 (c、d)、吸附剂剂量与解吸时间 (e、f) 交互作用对罂粟碱回收率的响应面图及等高线图

Fig.5 The response surface plot and contour map of the interaction between solution pH and adsorbent dosage (a, b), solution pH and desorption time (c, d), adsorbent dosage and desorption time (e, f) on the recovery rate of papaverine

2.4 标准工作曲线、相对标准偏差及检出限

在最优条件下: 溶液 pH 值为 7, 磁性纳米材料用量为 15 mg, 萃取时间 30 min, 解吸时间 6 min, 评估所建立的方法。实验结果总结在表 5。在 0.10~2.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 罂粟碱的峰面积与浓度有着良好的线性关系, R^2 为 0.999 3。以 3 倍信噪比计算检测限, 检测限为 0.038 $\mu\text{g/mL}$; 质量水平 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 进行 6 次重复实验, 获得的方法回收率在 97%~103% 范围内, RSD 为 1.96%, 表明该方法准确度和重复性良好。

每个样品平均做 3 次, 均未检测出罂粟碱。为了验证方法的准确度, 在这三种饮料中分别加入浓度为 0.1、1.0、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的罂粟碱标液进行分析。检测结果总结于表 6, 其加标回收率在 98.4%~105.0% 范围内, 相

对标准偏差为 0.6%~3.5%，表明此方法具有良好的准确度和，可以用于检测饮料中罂粟碱的含量，能够满足实际检测需求。

表 6 实际样品测定结果表

Table 6 The actual sample measurement results (n=3)					
样品	罂粟碱含量/(μg/mL)	加标量/(μg/mL)	回收量/(μg/mL)	回收率/%	RSD/%
冰红茶	ND	0.10	0.102	102.03	1.72
		1.00	0.984	98.43	1.26
		2.00	1.972	98.58	2.47
脉动	ND	0.10	0.101	101.13	1.65
		1.00	0.998	99.82	1.06
		2.00	1.998	99.91	2.83
红牛	ND	0.10	0.105	105.00	1.85
		1.00	1.013	101.32	0.61
		2.00	1.996	99.83	3.50

3 结论

采用简单的化学共沉淀法制备了磁性氧化石墨烯复合纳米材料，材料具有良好的磁性，可以实现快速分离，是一种良好的吸附剂。本研究将 Fe₃O₄@GO 作为吸附剂，萃取饮料中的罂粟碱，再结合气相色谱-质谱进行测定，最终实验方案为：样品溶液 pH 值 7、吸附剂用量为 15 mg、萃取时间 30 min、甲醇:氨水=99:1（V/V）、解吸剂体积 2 mL、解吸时间 6 min。结果表明，建立的方法具有良好的重复性和准确度。该方法不仅操作简单，快速准确，而且灵敏度较高，回收率满足检测的要求。有望应用于实际，为质检部门对食品监管、打击食品中非法添加物和禁毒工作提供一定的技术参考。

参考文献

[1] 李欣,张明童,马潇.不同产地罂粟壳、罂粟籽中吗啡含量的测定[J].海峡药学,2022,34(2):60-63.

[2] 杨雯笠,殷耀,张睿,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定火锅底料中罂粟碱、吗啡、那可丁、可待因和蒂巴因等五种非法添加物[J].环境化学,2016,35(6):1321-1324.

[3] 李艳,郭小桢,陆艺炜,等.磁固相萃取-气相色谱联用法测定火锅底料中的罂粟碱[J].山东化工,2017,46(16):73-75.

[4] 范翔,冯家力,陈东洋,等.双柱分离-气相色谱法测定火锅底料中罂粟碱[J].2015,25(14):2296-2298,2301.

[5] 黄红梅,苏菊,王芳,等.HPLC 法同时测定咳速停糖浆中 5 个生物碱的含量[J].药物分析杂志,2018,38(4):688-695.

[6] 卫星,李小红,董曼曼,等.LC-MS/MS 法测定火锅食品中 5 种罂粟壳生物碱的不确定度评定[J].食品与机械,2019,35(8):77-82,154.

[7] 范忠刚,孙海新,孙丕春,等.熟肉制品中罂粟壳成分的液相

色谱-串联质谱检测方法研究[J].中国食品添加剂,2017,3: 157-161.

[8] 刘敏敏,张朝正,李延志,等.液相色谱-串联质谱法检测火锅底料中罂粟壳[J].食品研究与开发,2013,34(1):91-94.

[9] 吴静娜,杨秀娟,韦璐阳,等.磁性固相萃取液质联用法测定植物油中的黄曲霉毒素[J].食品安全质量检测学报,2021, 12(4):1487-1494.

[10] LI Shuangying, ZHOU Boyao, TONG Yayan, et al. Magnetic solid phase extraction and determination of polychlorinated biphenyls in beverages utilizing C₆₀ modified magnetic polyamido-amine dendrimers in combination with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133683.

[11] LI Qiulin, GUO Shuangfeng, ZHANG Yan, et al. Silver-organic coordination networks for magnetic solid-phase extraction of trihalomethanes from environmental water samples: experimental and theoretical calculation study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122741.

[12] ZHAO Minghu, ZHAO Jiling, HUANG Zhen, et al. One pot preparation of magnetic chitosan-cystamine composites for selective recovery of Au(III) from the aqueous solution [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 721-731.

[13] Tian Yao, Du Kaifeng. Simultaneous determination of sulfonamides in milk: In-situ magnetic ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC [J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127342.

[14] ZHU Xiangyang, WANG Wenjie, XING Huifang, et al. Facile synthesis of magnetic recyclable Fe₃O₄@PDA@MoS₂ nanocomposites for effectively hydrocracking of residue [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):

- 106839.
- [15] ZHANG Qiulan, LIU Linghong, NI Yongnian. Magnetic reduced graphene oxide (MrGO) nanocomposites as nano carries for loading and transferring of 10-hydroxycamptothecin [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 362: 119680.
- [16] LI Ying, CHU Jia, QI Jingyao, et al. An easy and novel approach for the decoration of graphene oxide by Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6059-6062.
- [17] 朱广谦,何青科,刘长庚,等. Fe_3O_4 磁性纳米粒子的制备及其表面修饰[J].湖南师范大学自然科学学报,2016,39(3): 46-55,74.
- [18] Nguyen V T, Vo T D, Nguyen T B, et al. Adsorption of norfloxacin from aqueous solution on biochar derived from spent coffee ground: Master variables and response surface method optimized adsorption process [J]. Chemosphere, 2022, 288(2): 132577.
- [19] Hassan H M A, El-Aassar M R, El-Hashemy M A, et al. Sulfanilic acid-functionalized magnetic GO as a robust adsorbent for the efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 361: 119603.
- [20] Pelalak R, Heidari Z, Khatami S M, et al. Oak wood ash/ $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(3): 102991.
- [21] LI Jinxiao, HAN Kuihua, WANG Dong, et al. Fabrication of high performance structural N-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors [J]. Carbon, 2020, 164: 42-50.
- [22] JIANG Hao, GU Jinxing, ZHENG Xisheng, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1): 322-333.
- [23] CHEN Quan, ZHENG Jiewei, XU Jianchang, et al. Insights into sulfamethazine adsorption interfacial interaction mechanism on mesoporous cellulose biochar: Coupling DFT/FOT simulations with experiments [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 341-349.
- [24] 覃弘毅,刘小玲.超高效液相色谱-串联质谱法结合全自动固相萃取测定螺蛳粉中 5 种罂粟壳生物碱[J].食品科技, 2021,46(10):284-289.
- [25] 李艳,郭小桢,陆艺炜,等.磁固相萃取-气相色谱联用法测定火锅底料中的罂粟碱[J].山东化工,2017,46(16):73-75.
- [26] 刘翠梅,白燕平.超声辅助固相萃取-HPLC 法测定不同地区缴获鸦片样品中生物碱[J].中国司法鉴定,2013,2:31-34.
- [27] 周迎春,杨盛茹,华向美,等.QuEChERS-UPLC-MS/MS-内标法测定肉制餐饮食品中 5 种罂粟壳生物碱[J].肉类研究, 2021,35(12):31-37.