



# 色谱分离技术 在多农药残留分析领域的应用 (1)

广州太玮生物科技有限公司  
市场·技术部

[leoz@techway-gz.com](mailto:leoz@techway-gz.com)

020-62807236/62807938

2015年6月

色谱柱  
标准品  
前处理

关键实验耗材一站式服务商

# 纲要

多农药残留分析概览

样品前处理方法介绍

GC技术在多农药残留检测的应用

LC技术在多农药残留检测的应用

热点农残案例介绍

多农残分析的注意事项

## 多农药残留分析概览



各种农药的广泛使用，对提高农业产量做出了巨大的贡献，减轻了农业生产的劳动强度，丰富了我们的餐桌。



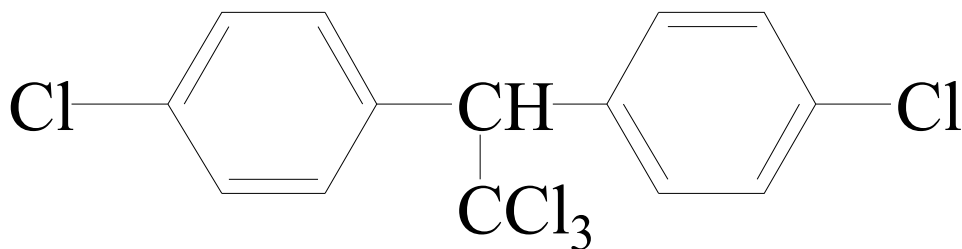
不可避免的，各种农药残留在我们的食物中……



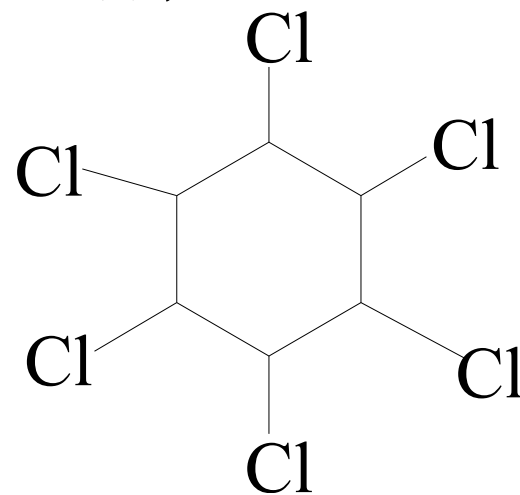
使我们的身体健康受到严重威胁，特别是对儿童的影响关乎人类的未来！

## 种类1: 有机氯杀虫剂

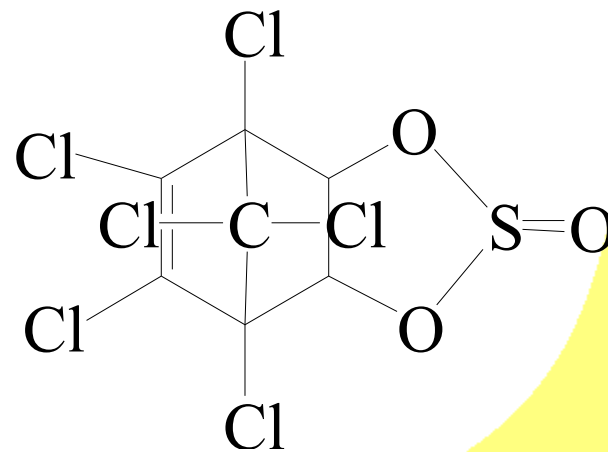
- 1、水溶性差，脂溶性强
- 2、环境中稳定
- 3、某些成分碱性介质易水解



滴滴涕



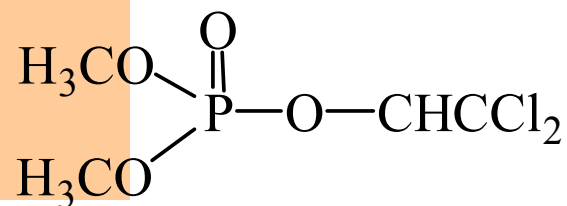
六六六



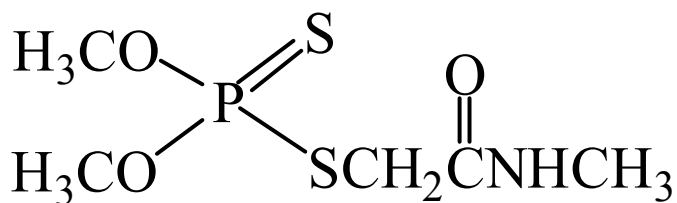
硫丹

## 种类2: 有机磷农药

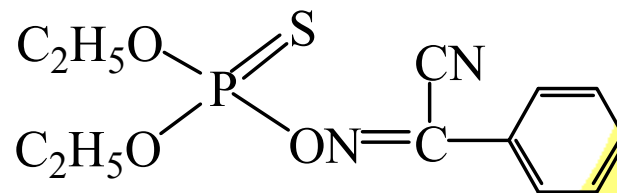
- 1、个别药物水溶性好, 总体水溶性比有机氯大
- 2、易水解 (pH<1或pH>7)
- 3、对热不稳定
- 4、对光不稳定
- 5、易氧化
- 6、化学稳定性差



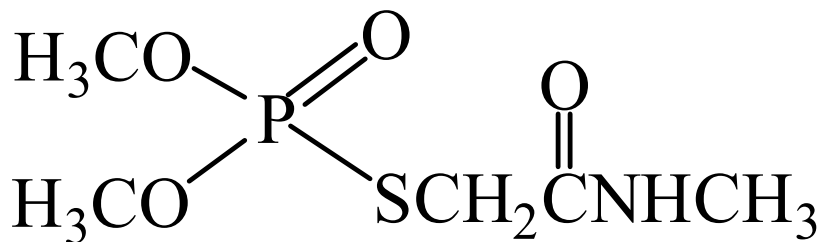
敌敌畏



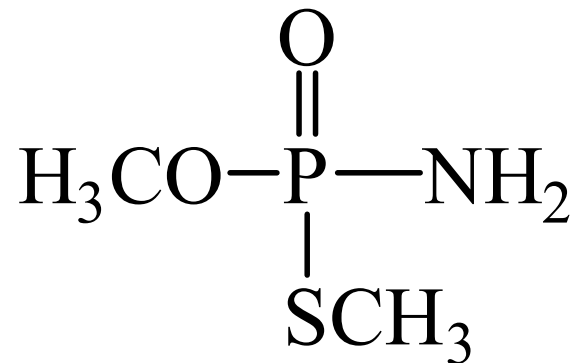
乐果



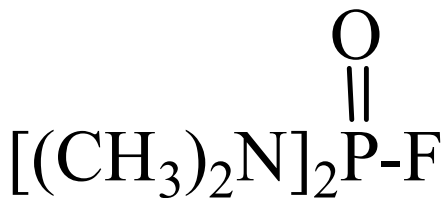
辛硫磷



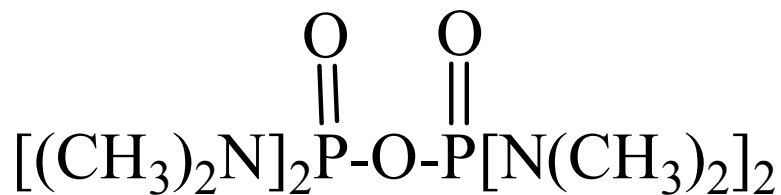
氧乐果



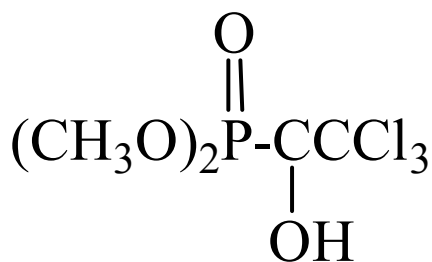
甲胺磷



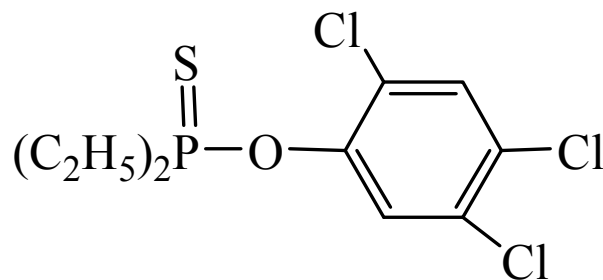
甲氟磷



八甲磷



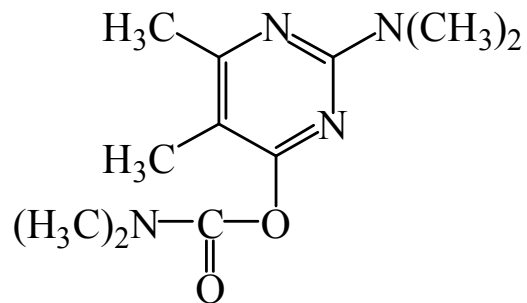
敌百虫



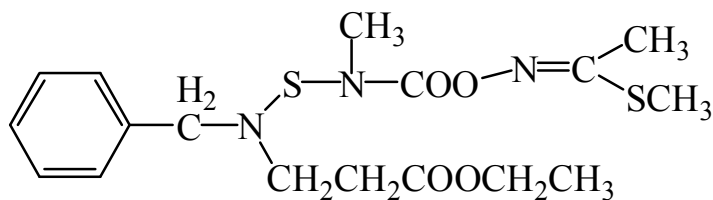
氯壤磷

## 种类3: 氨基甲酸酯类

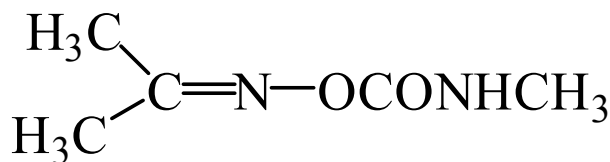
- 1、大多数品种在水中的溶解度低
- 2、易水解 (pH>7)
- 3、热不稳定



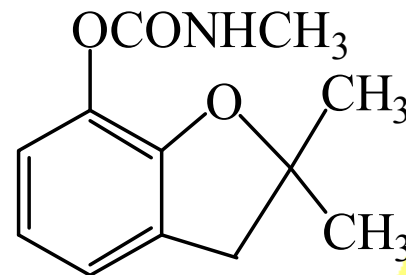
抗蚜威



棉铃威



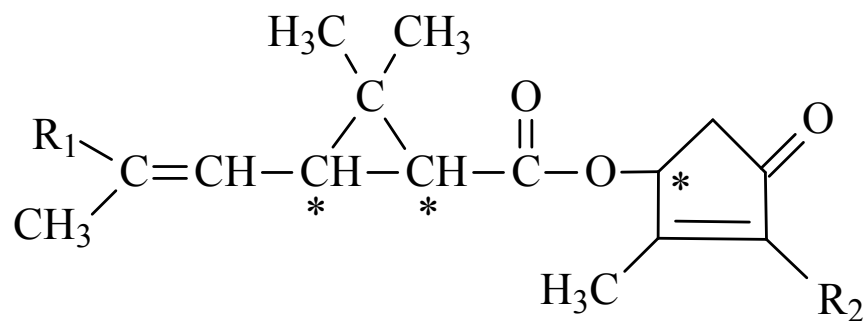
灭多威



克百威

## 种类4：除虫菊酯类杀虫剂

- 1、对光不稳定
- 2、光学异构体多
- 3、化学不稳定

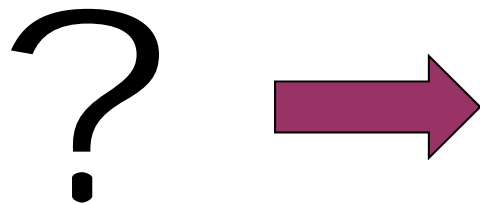


除虫菊素化学结构



## 多农药残留分析概览

- 1、农业生产中，包括杀虫剂、除草剂、植物激素等几百种农药正在广泛使用；
- 2、我们不得不建立可靠的筛查和检测方法，力求不遗漏任何一种潜在的危害；
- 3、不同的国家和地区有不同的检测范围和方法要求；
- 4、为适应农药技术的发展，我们的检测方法也需要及时更新；
- 5、检测难度和硬件要求越来越高！



## 多农药残留分析概览

国内现行相关标准:

- 《GB 2763-2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》
- 《NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》
- 《GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》
- 《GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》
- 《GB/T 5009.19 食品中有机氯农兽药多组分残留量的测定》
- 《GB/T 5009.20 食品中有机磷农兽药残留量的测定》
- 《SN/T 1923 进出口食品中草甘膦残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》
- .....

# 多农药残留分析概览

## 一般 检测流程

乙腈提取  
提取液加NaCl

C18 SPE 小柱净化  
乙腈层

有机磷分析  
样品溶液

有机氯和氨基甲酸酯类：  
继续净化  
SPE Florisil/NH<sub>2</sub>

分析：  
GC/MS, GC/ECD,  
GC/FPD, LC/MS

## QuEChERS

Quick, Easy, Cheap, Effective,  
Rugged, and Safe

乙腈提取  
加入 NaCl / MgSO<sub>4</sub>

分层  
取乙腈层

d SPE 净化

分析：  
GC/MS, GC/ECD,  
GC/FPD, LC/MS,  
etc

## 样品前处理

面对挑战:

样品基质非常复杂（以蔬菜、水果为例）

含糖类、蛋白质、脂肪、细胞其他组成物质

含大量其他有机成分（如黄酮类、苯丙素等）

含有机污染物（如PAHs、PCBs等）

需要同时使用多种前处理方法净化样品

液-液萃取 SPE QuEChERS 等

净化过程可能会引起残留农药损失严重

通常农药需要分组处理和测定

对仪器和色谱柱要求更高

农药降解、代谢物值得更多关注

## 样品前处理

### 样品提取:

取样的代表性

提取溶剂的选择

乙腈最常用，也可用正己烷、二氯甲烷等有机溶剂  
可以去除大部分糖类、蛋白、各种无机物质等  
根据目标农药的特性，有时需加酸、碱提高提取率

取足够样品量冷冻后匀浆提取，避免降解

其他提取方法：索氏提取、超声提取、涡旋振荡等  
样品留样，低温密封保存

## 样品前处理

常用的净化技术:

高速离心 (有时需低温)

液-液萃取净化技术

SPE

QuEChERS

GPC

过滤

.....

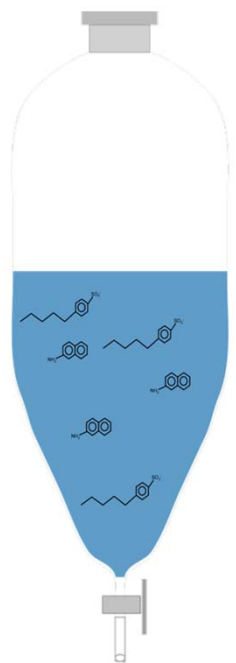


微波萃取



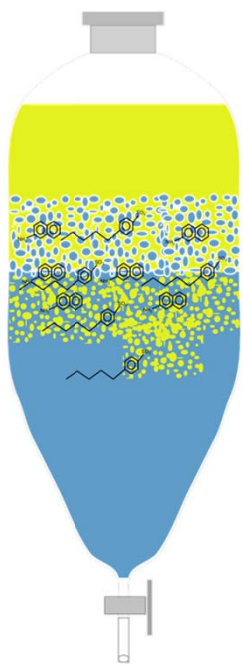
加速溶剂萃取

## 液-液萃取净化技术



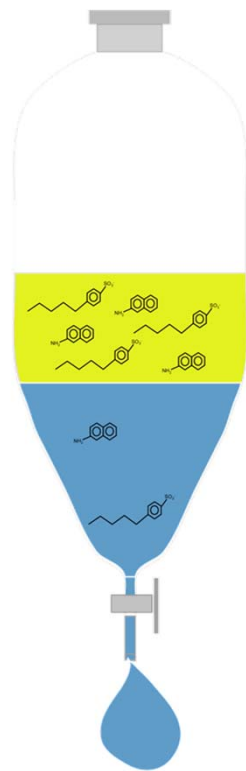
萃取过程:

1) 加入样品, (调节pH等)

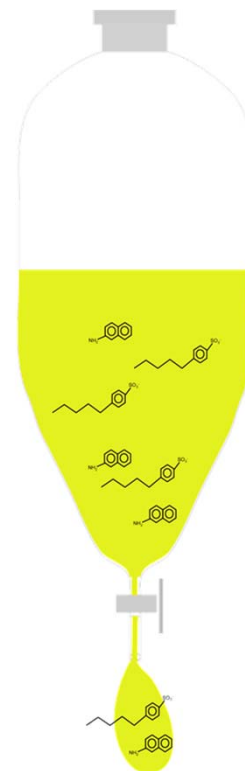


2) 加入非互溶性有机溶剂萃取

3) 用力振摇。乳层和两相间的物质传递开始出现。



4) 弃去废弃层 (非100% 萃取)



5) 放出有机萃取溶剂或重复萃取

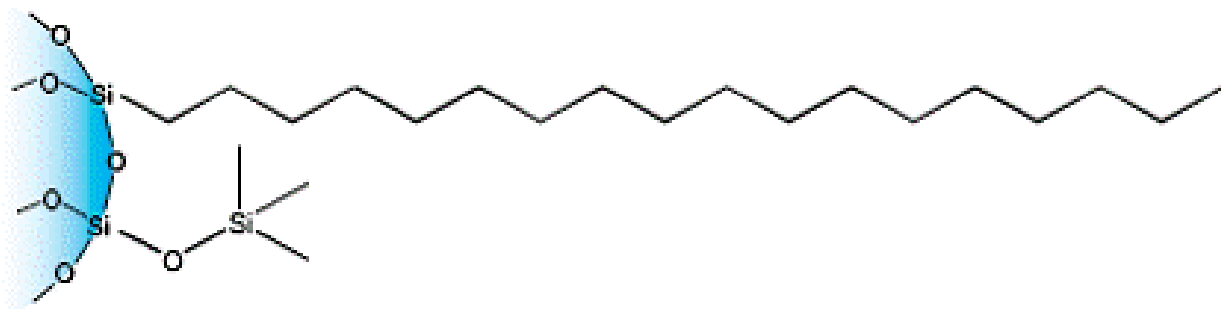
## SPE 固相萃取净化技术

### 反相模式

一般以水溶液为主的样品净化选择

可以保留有机物质，不保留大极性物质，吸附脂肪等强疏水性物质

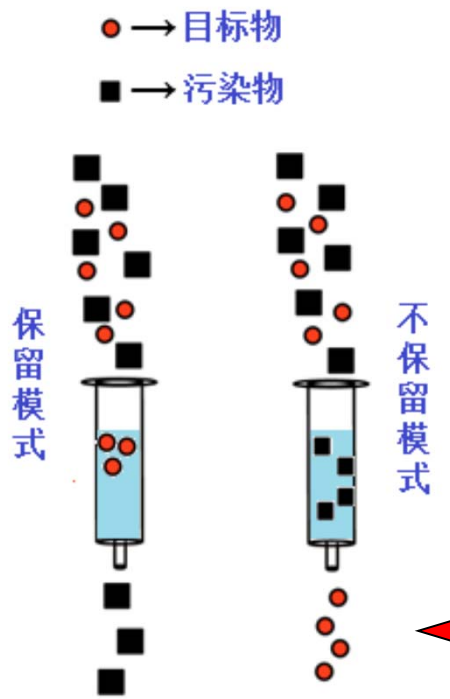
有机磷农残分析常用非保留机制，去除强疏水性物质



典型吸附剂：C18 粒径~50um



# 传统模式 Vs 不保留模式



上样:  
污染物保留而分析物流出  
与“滤过”非常相似

上样时  
分析物没有保留

色谱柱  
标准品  
前处理

## 实际案例1

### GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法

#### 7.2 净化

7.2.1 将 Envi-18 柱放入固定架上,加样前先用 10 mL 乙腈预洗柱,下接鸡心瓶,移入上述 20 mL 提取液,并用 15 mL 乙腈洗涤柱,将收集的提取液和洗涤液在 40℃ 水浴中旋转浓缩至约 1 mL,备用。

利用非保留机制,将脂肪等强疏水性杂质吸附于C18小柱中,待测目标物没有保留,随乙腈全部被洗脱,进入下一步净化程序。

## SPE 固相萃取净化技术

正相模式:

典型脂溶性有机溶剂溶液样品净化选择  
利用极性基团作用保留农药成分  
净化样品适合直接GC分析

典型吸附剂:

硅胶: 适合脂肪族和芳香族化合物

氨基: 适合去除脂肪酸

Florisil: 适合去除强疏水物质

## 实际案例2

### GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法

7.2.2 在 Envi-Carb 柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠,将该柱连接在 Sep-Pak 氨丙基柱顶部,将串联柱下接鸡心瓶放在固定架上。加样前先用 4 mL 乙腈+甲苯(3+1)预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,迅速将样品浓缩液(7.2.1)转移至净化柱上,再每次用 2 mL 乙腈+甲苯(3+1)三次洗涤样液瓶,并将洗涤液移入柱中。在串联柱上加上 50 mL 贮液器,用 25 mL 乙腈+甲苯(3+1)洗涤串联柱,收集所有流出物于鸡心瓶中,并在 40℃水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。每次加入 5 mL 正己烷在 40℃水浴中旋转蒸发,进行溶剂交换二次,最后使样液体积约为 1 mL,加入 40 μL 内标溶液,混匀,用于气相色谱-质谱测定。

## 实际案例3

### NY/T 761-2008 之 有机氯和拟除虫菊酯类农药多残留的测定

#### 6.3 净化

从 100 mL 具塞量筒中吸取 10.00 mL 乙腈溶液,放入 150 mL 烧杯中,将烧杯放在 80°C 水浴锅上加热,杯内缓缓通入氮气或空气流,蒸发近干,加入 2.0 mL 正己烷,盖上铝箔,待净化。

将弗罗里矽柱依次用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0 mL 正己烷预淋洗,条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,用 5 mL 丙酮+正己烷(10+90)冲洗烧杯后淋洗弗罗里矽柱,并重复一次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上,在水浴温度 50°C 条件下,氮吹蒸发至小于 5 mL,用正己烷定容至 5.0 mL,在旋涡混合器上混匀,分别移入两个 2 mL 自动进样器样品瓶中,待测。

## 实际案例4

### NY/T 761-2008 之 氨基甲酸酯类农药多残留的测定

#### 6.3 净化

从 100 mL 具塞量筒中准确吸取 10.00 mL 乙腈相溶液,放入 150 mL 烧杯中,将烧杯放在 80℃ 水浴锅上加热,杯内缓缓通入氮气或空气流,将乙腈蒸发近干;加入 2.0 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)溶解残渣,盖上铝箔,待净化。

将氨基柱用 4.0 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)预洗条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即加入上述待净化溶液,用 15 mL 离心管收集洗脱液,用 2 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)洗烧杯后过柱,并重复一次。将离心管置于氮吹仪上,水浴温度 50℃,氮吹蒸发至近干,用甲醇准确定容至 2.5 mL。在混合器上混匀后,用 0.2  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,待测。

非保留机制正相SPE净化



## SPE 固相萃取净化技术

### 离子交换模式

适合带酸、碱基团成分

专属性更强

依靠调节pH控制保留或是洗脱

### 典型吸附剂:

SAX: 适合弱酸

SCX: 适合弱碱

WCX: 适合强酸

WAX: 适合强碱

## QuEChERS净化技术

什么是QuEChERS?

Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe  
快速 简单 经济 高效 耐用 可靠/安全

目前美国广泛采用，其他地区正在推广。

优点：快速、简单、经济、高效、耐用、可靠  
非常适合多组分筛查分析



# QuEChERS净化技术

## 步骤 1: 冷冻均质样品



## QuEChERS净化技术

### 步骤2: 萃取-分离



称取10-15 g  
匀浆样品,



加入10 mL  
乙腈



加入内标



加入萃取盐



振摇~1-2 min

## QuEChERS净化技术

### 步骤3: 分散 SPE



离心 ~ 5 min



取一部分



加至 dSPE  
管



振摇 1-2 min



离心  
~ 5 min

## QuEChERS净化技术

### 步骤4: 分析



GC + LC  
分析

## QuEChERS净化技术

产品形式:

### 萃取管

- 1) AOAC 最初的 (2002):
  - 硫酸镁
  - 氯化钠
- 2) AOAC 修改的 (2007.1)
  - 硫酸镁
  - 醋酸钠
- 3) EN 15562
  - 硫酸镁
  - 氯化钠
  - 柠檬酸钠
  - 柠檬酸氢二钠

### dSPE 管

一般

- 1) 硫酸镁, 除水
- 2) PSA (伯仲胺), 除有机酸、脂肪酸、糖类

可选

- 3) 石墨化碳, 去除色素和甾醇
- 4) C18, 去除脂肪和甾醇

# QuEChERS净化技术

## 用于 QuEChERS 方法的吸附剂

材料	应用	典型基质
硫酸镁	去除多余水分	水果、蔬菜
PSA (一级、二级胺)	去除有机酸、脂肪酸、糖类	水果
C18	去除脂类和甾醇	牛奶、肉、鱼
GCB(石墨化炭黑)	去除色素和甾醇	酒类、绿色蔬菜、胡萝卜

## 产品选择

基质类型	实例	吸附剂
一般基质	苹果 黄瓜 甜瓜	硫酸镁、PSA
脂肪基质	牛奶 谷物 鱼	硫酸镁、PSA、C18
色素基质	生菜 胡萝卜 酒类	硫酸镁、PSA、C18、GCB
高色素基质	菠菜 红辣椒	硫酸镁、PSA、C18、GCB

**ThermoFisher**可以提供所有产品，产品资料备索

## 过滤净化技术

微孔过滤膜过滤是上机仪器分析前最后的前处理手段，选择合适的针式过滤器是成功分析的最后一个环节。选择相关产品时，应注意：

避免溶出

避免吸附

初滤液和续滤液

过滤效率

规格选择

滤材选择



### 农药残留样品推荐滤膜材质

**尼龙：**最常用的过滤膜，具有广泛的兼容性，与水性膜和天然有机亲水膜兼容；可萃取物含量极低；处理大多数样品基质时流速表现优异；不可用于强酸或强碱！

**PTFE：**强酸强碱样品溶液

# 过滤净化技术

## Thermo Scientific 注射器和过滤器

### Titan3 和 Target2 注射式过滤器

采用 Thermo Scientific™ Titan3™和 Thermo Scientific™ Target2™ 注射式过滤器进行样品制备可获得稳定和可靠的实验结果。这两种产品均提供了高品质的过滤解决方案，适合多种样品和应用。高品质的 Titan3 系列产品具有稳健设计特点 (30mm 产品耐高压达 120psi)，为分析提供了更高的可信度，其采用了预过滤器 (大部分 30mm 产品均配备) 的设计，以颜色编码垫方便选择不同款式过滤膜，实现了净化度更高的提取结果。

#### Thermo Scientific Titan3 Chromatography Syringe Filters





## 过滤净化技术

### TECHWAY系列针式过滤器——高性价比之选

- 采用进口滤膜，稳定可靠的品质，确保一致的实验结果
- 极低有机/微粒残留，极低的有机吸附，出色的滤过效率
- 用于HPLC/GC/IC进样前的样品和溶剂高效过滤、溶出度试验快速取样、UV测定前样品过滤等分析实验
- 延长色谱柱寿命，减小分析仪器维护



#### 根据样品量选择针式过滤器规格

选择针式过滤器时，要考虑样品的体积，通常样品量小于 2ml 时，选用 4mm 直径的微型过滤器；样品量在 2-10ml 之间，选用 13mm 直径的过滤器，当样品量大于 10ml 时，选用 25mm 直径的针式过滤器。

用于处理 HPLC 样品和流动相时，如果使用的色谱柱粒径 $\geq 5\mu\text{m}$ ，可使用孔径 0.45 $\mu\text{m}$  的针式过滤器和滤膜；如果使用的色谱柱粒径 $\leq 3.5\mu\text{m}$ ，则推荐使用孔径 0.22 $\mu\text{m}$  的针式过滤器和滤膜。过滤有机-水混合溶剂时，要使用有机系的针式过滤器和滤膜。50mm 直径的滤膜过滤溶剂建议不要超过 1L，过滤缓冲盐不要超过 0.5L。

初滤液一定要弃去，以 13mm 直径的过滤器微粒，建议前 0.5ml 的要弃去。

未完待续.....

现正促销：点击了解详情

1、ThermoFisher SPE小柱买10送10

2、买ThermoFisher色谱柱送保护柱



# 公司简介

广州太玮生物科技有限公司是一家专注于为色谱实验室提供关键性消耗品的专业公司。我们的骨干员工均有行业主流公司关键岗位的工作经历，对各知名品牌的产品都有更深入的了解，可以更准确地为我们的客户推荐最合适的产品。

## 代理品牌

**ThermoFisher 色谱产品华南最大授权代理商**

Waters, Shimadzu, Merck, Agilent, Alltech, YMC ,  
Sigma (Supelco)

USP、EP、BP、中检院、DR. E、Accustandard 、TRC 、  
Witega 、Chem Service、NIST 、 Chiron

# 公司简介

## 提供服务：

免费技术咨询、免费分析方法开发、定期《色谱讲堂》  
上门的技术培训（免费、收费）、上门的实操培训（收费）  
色谱技术交流群：263163524（色谱那些事）

当前位置：首页 > 最新资讯 > 色谱讲堂

### 色谱讲堂栏目

- HPLC流动相的设计(2)-流动相pH的选择
- HPLC在线混合器精度测试方法
- HPLC流动相的设计(1)
- JADE-PAK色谱柱在中国药典一部的应用(3)
- JADE-PAK色谱柱在中国药典二部的应用(2)
- 糖精钠“假超标”问题解决方案分享
- JADE-PAK色谱柱在中国药典二部的应用(1)

- JADE-PAK色谱柱在中国药典一部的应用(2)-黄酮类和蒽醌...
- JADE-PAK色谱柱在中国药典一部的应用(1)
- 同时检测防腐剂、甜味剂和色素方案
- 美国药典(USP) C18色谱柱评价体系解读
- 高通量分离技术介绍(1)
- 大极性化合分析最佳解决方案
- 氨基硅胶键合相色谱柱的应用焦点问题探讨
- 反相色谱柱的清洗、维护保养建议(2)
- 反相色谱柱的清洗、维护保养建议(1)
- 碱性化合物拖尾解决方案(5)



# 公司简介

提供的产品：

- ★ HPLC/UPLC色谱柱、GC色谱柱、薄层板等色谱耗材；
- ★ SPE前处理小柱、散装SPE填料、针头式过滤器和微孔滤膜等样品前处理耗品；
- ★ 标准品和对照品；
- ★ 样品瓶、顶空瓶、氙灯、进样针、密封垫、石墨卡套、衬管等色谱仪器配件；
- ★ 移液器、电子天平、离心机等小型仪器设备；
- ★ 培养基等。

色谱柱  
标准品  
前处理

关键实验耗材一站式服务商



# 公司简介

签约合作物流： 顺丰快递



最及时供货速度：

广州市区和珠三角城区当天到达（上午10:00前下单）

华南地区、华东地区、环渤海地区、省会城市24小时到达

其他地区36小时到达



# 公司简介

自主品牌产品:

JADE-PAK 系列色谱柱: **可能是您最称手的色谱柱**

美国公司制造, 通用性强, 性能卓越

分离度和峰对称性的完美平衡

10种固定相, 质谱、分析、制备等规格可供

药物分析和食品分析大量代表性应用案例

[点击浏览: JADE-PAK色谱柱技术和应用资料](http://www.techway-gz.com/introduct/nav_4_57.aspx)

[http://www.techway-gz.com/introduct/nav\\_4\\_57.aspx](http://www.techway-gz.com/introduct/nav_4_57.aspx)

**促销火热进行中……**

广州太玮生物科技有限公司  
服务宗旨：

专业、高效、诚信、  
责任、品质、价值、服务、  
急客户所需、一站式优质服务

感谢您的支持与信赖！

技术信息反馈和咨询：[technical@techway-gz.com](mailto:technical@techway-gz.com)

销售咨询：[sales@techway-gz.com](mailto:sales@techway-gz.com) QQ: 2864334418