

Application News

No. L497

超临界流体色谱
 Supercritical Fluid Chromatography

使用 Nexera UC 在线 SFE-SFC-MS 系统分析农产品中的残留农药

Using the Nexera UC Online SFE-SFC-MS System to Analyze Residual Pesticides in Agricultural Products

Nexera UC 在线 SFE-SFC-MS 系统是将超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction: SFE) 和超临界流体色谱 (Supercritical Fluid Chromatography: SFC) 在线组合的系统, 能够全自动地对目标成分进行萃取至分析等一系列操作。在 SFE 和 SFC 中, 通过在超临界二氧化碳流体中添加极性有机溶剂 (改性剂), 即可对具有宽极性范围的成分进行萃取和分析。

日本于 2006 年颁布执行了肯定列表制度。该制度对 800 种以上的农药规定了最大残留限量标准。因此, 需要进行包括样品前处理在内的具有性质各异的多农残同时分析。

本文向您介绍使用 Nexera UC 在线 SFE-SFC-MS 系统, 对农产品中残留的农药进行分析的示例。

■ 在线 SFE-SFC-MS 系统

Online SFE-SFC-MS System

图 1 是 Nexera UC 在线 SFE-SFC-MS 系统的运行原理。由图可知, 将填充样品的萃取容器固定在 SFE 单元中, 调节温度使容器达到 40 °C (图 1A)。向萃取容器中注满超临界二氧化碳流体。在输液泵停流状态下静态萃取目标成分 (图 1B)。然后边向萃取容器注入超临界流体, 边进行动态萃取 (图 1C)。在动态萃取时, 将萃取物导入分析柱中。但是, 因为农产品中含有大量杂质, 如果将萃取物全部导入色谱柱或仪器中, 可能导致色谱柱劣化或污染仪器。为了解决上述问题, 在本系统的动态萃取时, 仅将部分萃取物分流导入分析柱。动态萃取后, 超临界流体只通过分析流路, 在分析柱上完成分离和后续的目标化合物质谱检测 (图 1D)。

■ 制备样品

Sample Preparation

作为农产品残留农药分析的预处理方法, QuEChERS 法操作简便、快速, 因此得到广泛应用。但是, 该方法包含多个步骤, 像添加试剂、溶剂萃取、分散固相萃取净化、离心分离。而本系统

仅需将搅拌机粉碎的农产品 1 g 与脱水剂*1 g 混合, 再填入萃取罐即可 (图 2)。由此不仅提高了分析效率, 降低了环境负荷, 而且也避免了预处理中的人为失误。另外, 使用专用的换架器, 还能够进行最多 48 个样品的连续萃取和分析。

* "Miyazaki Hydro-Protect" 专利第 3645552 号

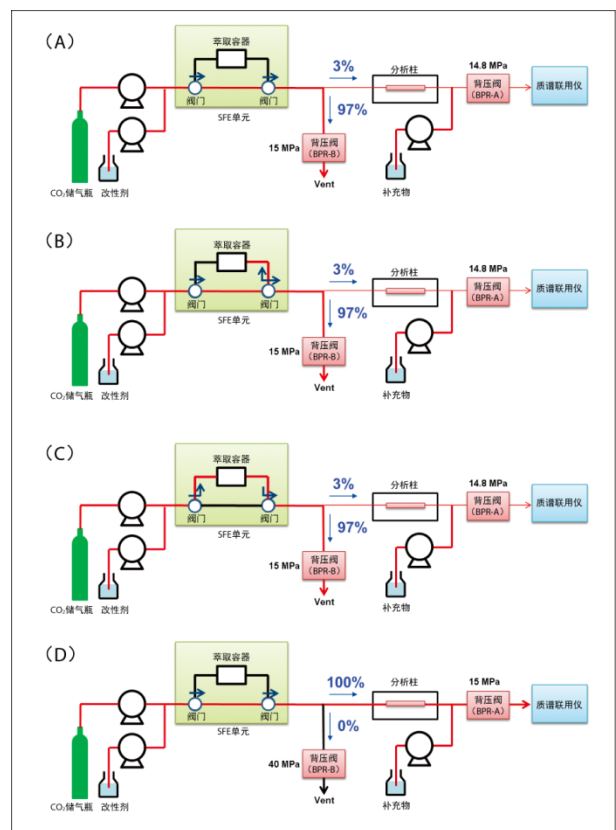


图 1 在线 SFE-SFC 的分析流程
 Flow of On-Line SFE-SFC-MS Analysis

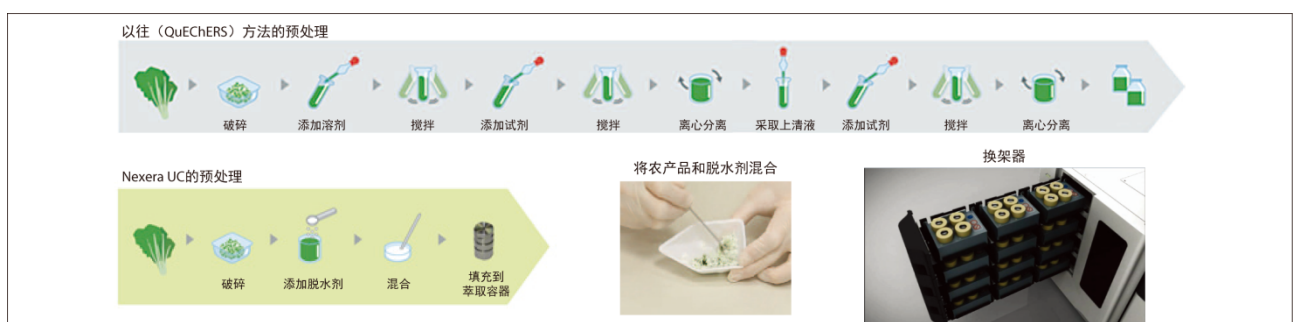


图 2 制备样品
 Sample Preparation

表 1 分析条件
Analytical Conditions

[SFE]	[SFC]
溶剂 : A) 超临界 CO ₂ 流体 B) 0.1% 甲酸铵 / 甲醇	色谱柱 : Shim-pack UC-RP (250 mm L. × 4.6 mm I.D., 5 μm)
流速 : 5 mL/min	流动相 : A) 超临界 CO ₂ 流体 B) 0.1% 甲酸铵 / 甲醇
萃取 : 0-3 min 静态模式(B. Conc. 5%) 3-6 min 动态模式(B. Conc. 5%)	时间程序 : B. Conc. 0% (0 min.) → 10% (11 min.) → 30% (14 min.) → 40% (14.01-17 min.)
萃取容器温度 : 40 °C	流速 : 3 mL/min
背压调节器压力 : A) 14.8 MPa, B) 15 MPa (分流比: 3%)	补偿溶剂 : 0.1% 甲酸铵 / 甲醇 (0.1 mL/min.)
补偿溶剂 : 0.1% 甲酸铵 / 甲醇 (0.4 mL/min)	柱温 : 40 °C
	背压调节器压力 : A) 15 MPa, B) 40 MPa
	检测器 : LCMS-8050 MRM 模式

■ 农药混合标准样品分析

Analysis of Standard Mixture of Pesticides

将含有 510 种农药的混合标准样品添加脱水剂后进行分析。表 1 为分析条件；图 3 为分析结果。由此可知，从萃取至分析的一系列操作均在约 45 分钟内完成。其中 327 种成分在 1~100 ng/g 的浓度范围内具有良好的重复性（在各浓度中，峰面积的相对标准偏差 %RSD 小于 30%）和良好的线性（相关系数 R² = 0.99 以上）。由表 2 可知，对宽极性范围的农药能够得到良好的重复性和线性。

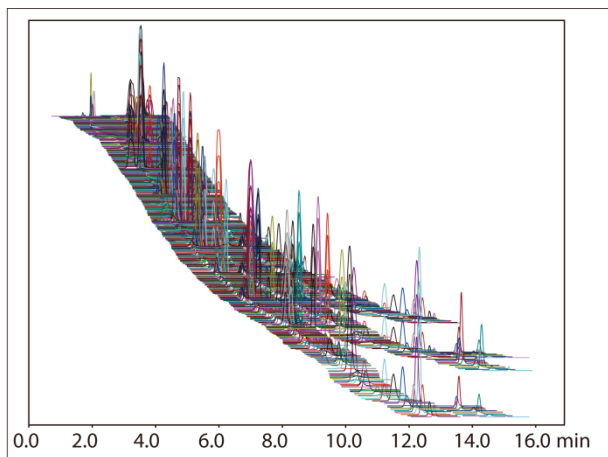


图 3 农药混合标准溶液的质谱图
Mass Chromatogram of Standard Pesticide Mixture Solution

表 2 典型农药的重复性和线性
Repeatability and Linearity for Representative Pesticide

Compounds	LogPow	Repeatability (%RSD, n=5)	Range (ng/g)	R ²
Ethofenprox	6.9	6.1	1-100	0.9991
Hexaflumuron	5.68	6.8	1-100	0.9992
Benzofenap	4.69	1.4	2-200	0.9990
Mepronil	3.66	4.6	1-100	0.9993
Prometryn	3.34	2.7	1-100	0.9994
Fenamidone	2.8	3.0	2-200	0.9991
Ethylchlozate	2.5	3.0	1-100	0.9996
Imazosulfuron	1.6	6.2	1-100	0.9998
Bensulfuron methyl	0.79	8.1	1-100	0.9996
Primisulfuron methyl	0.2	5.5	1-100	0.9994
Halosulfuron methyl	-0.02	5.5	1-100	0.9996
Azimsulfuron	-1.4	4.2	1-100	0.9998

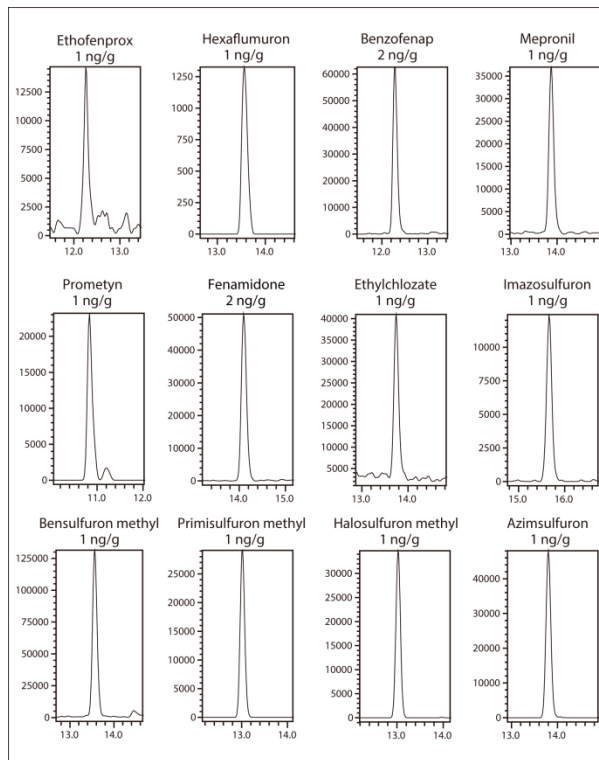


图 4 典型农药的 MRM 色谱图
MRM Chromatograms of Representative Pesticides

■ 番茄分析

Analysis of Tomato

向番茄中添加了 10 ng/g 浓度的 510 种成分的农药进行分析。根据所得结果可知，248 种成分具有良好的重复性（峰面积的相对标准偏差 %RSD 小于 20%）和良好的回收率（70~120%）。图 5 为 LogPow 和回收率的示意图。由图可知，宽极性范围的农药分析具有良好的回收率。

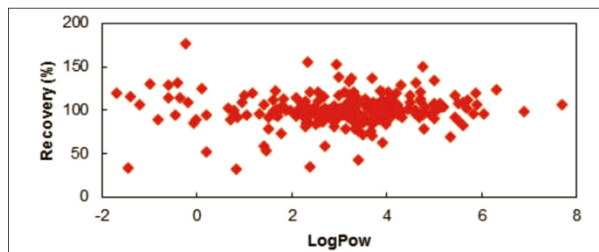


图 5 番茄分析中的 LogPow-回收率
LogPow vs. Recovery Rate for Tomato Analysis

<鸣谢>

本应用报告得到大阪大学、神户大学、宫崎县综合农业试验场与 JST（国立研究开发法人科学技术振兴机构）的研究成果展开项目“尖端计测分析技术和设备开发程序”中设备开发型成果的大力赞助。在此对各位的协助深表感谢。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

※ 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
※ 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2015 年 12 月