

(1) 作用原理:

硅胶基质的 PSA, aminopropyl 等固相萃取柱在农残, 食品安全分析中被广泛应用!

许多食品及畜禽饲料中有大量脂肪, 磷脂等。这些物质对液质联用和气质联用做定量分析有非常严重的干扰!

PSA, aminopropyl 固相萃取柱的作用原理是吸附大量的杂质, 清洁背景, 让中性和碱性检测化合物(例如: 蔬菜水果等农作物及其他食品及畜禽饲料中残留农药, 兽残)穿过。PSA 的化学结构如下:



因为 PSA 对脂肪, 磷脂, 糖类等物质的清除效果比 aminopropyl 好得多, PSA 正日益增多地取代 aminopropyl 作为农残分析最重要的固相萃取柱(参考文献 1-2)。

(2) 溶剂萃取:

5 克或 5 毫升蔬菜水果等农作物及其他食品例如乳品和奶制品通常使用乙腈萃取, 在一些应用例如肉类, 肝脏, 腰花等破碎均匀化后首先用正乙烷清除大半脂肪, 然后使用乙腈(或酸化的乙腈)萃取。乙腈萃取中加食盐, 无水硫酸钠或无水硫酸镁除水。其他文献中通常使用的溶剂例如丙酮, 乙酸乙酯, 丙酮: 正乙烷混合剂, 萃取清除效果远不如乙腈(参考文献 2-6)。一些残留农药例如 dicofol, captan, folpet, dichlofluanid, fenthion, chlorothalonil 在其他溶剂萃取时没有足够的稳定性(参考文献 4)。其他溶剂也严重削弱 PSA 对脂肪, 磷脂, 糖类等物质的清除效果。



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

(3) PSA 固相萃取柱使用方法

500mg/3cc PSA 固相萃取柱先用 5 毫升乙腈冲洗平衡, 然后 5mL 萃取液上样, 最后用 12 毫升乙腈冲洗回收所有的检测化合物例如残留农药(pesticides)。干燥后用 GC-MS 或 LC-MS/MS 做“全盲”检测和定量分析。

绝大多数残留农药在上述条件下有很好的回收率, 但也有少数残留农药例如 dicofol, captan, chlorothalonil, flubenzimin 因为在碱性条件下不稳定等原因没有满意的分析结果。做“全盲”检测要求所有的检测化合物“无一漏网”。因此, 第二根 500mg/3cc PSA 固相萃取柱先用 5 毫升乙腈(包含 1%醋酸)冲洗平衡, 然后 5mL 萃取液酸化上样, 最后用 12 毫升乙腈((包含 1%醋酸)冲洗回收所有的检测化合物例如残留农药(pesticides)。干燥后用 GC-MS 或 LC-MS/MS 做“全盲”检测和定量分析。

萃取使用的农作物量可以适当调整。另一方面, 对高脂肪食品, PSA 固相萃取柱的尺寸可适当增大, 避免脂肪类杂质超载穿透。

另一点是使用真空旋转蒸发器在 45°C 干燥样品, 避免使用 Zymark 等氮气吹干仪。雀巢公司研发中心反馈说氟苯灭(flubenzimin)回收率差, 而且数据不重复。最终我们查明一部分氟苯灭在氮气吹干过程中遗失。

(4) 为什么选择 Innovation™ 硅胶基质的 PSA 固相萃取柱而不是其他公司的类似产品?

Innovation™ 硅胶基质的 PSA 固相萃取柱是新一代产品。和 Varian, IST, Supelco, Agilent 系列产品相比, 它的优点是:

(a) 所有现在的硅胶基质固相萃取产品用无定形的无机硅胶制备, 重金属含量高; Innovation™ 硅胶基质固相萃取系列产品用球形有机 B 类硅胶制备, 重金属含量低。在相同重量条件下, Innovation™ 硅胶基质固相萃取系列产品的床体积是其他



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

产品的 50 - 65%。Innovation™ 硅胶基质固相萃取系列产品压力降小，萃取样品无需真空，仅用重力自然流出 (gravity flow)。固相萃取柱而不是其他公司的类似产品也可以用重力自然流出，但压力降高，床体积大，流速较慢，为了让一些弱吸附的检测化合物流出回收需要大量 (甚至不切实际的) 解吸溶剂。

(b) 许多残留农药在无定形无机硅胶制备的 PSA, aminopropyl 等弱阴离子吸附剂上有吸附，导致它们的回收率差，而且数据不重复。

Fillen et al. 发现大量 (甚至不切实际的) 解吸溶剂需要用于在 aminopropyl 固相萃取柱上回收 acephate, bromophos-ethyl, captan, chlorthiophos, coumaphos, dichlofluanid, hexachlorobenzene, iodofenphos, leptophos, pyrazophos, quintozone, simetryn, tetrasul and tolylfluanid (参考文献 7)。

Pang et al. 使用 GCB/aminopropyl 双层固相萃取柱处理蜂蜜，水果汁，酒 (参考文献 8)。他(她)们发现在调查的 450 种农药残留中，35 种回收率为 59-70%。农残分析可接受范围是 70-110%。此外，13 种相对标准偏差为 25-30.4% (参考文献 8)。Pang et al. 也发表了其他重要的农残分析论文 (参考文献 9-11)。

我们查明，而且经美国 FDA，美国农业部，雀巢公司等客户确认，最主要的一个原因是无定形无机硅胶中的重金属活化了硅胶表面，导致了亲水正相，螯化等副作用，因此上述的残留农药回收率差，而且数据不重复。

使用 Innovation™ 硅胶基质的 PSA 固相萃取柱，这个问题完满解决，而且数据重复率明显要好 (请参阅我们的产品手册中详细的数据和客户反馈)。

(5) 固相萃取柱联用方法

文献中报导了几种固相萃取柱联用方法。我们从科学及经济的观点给予点评：



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

土壤、蔬菜水果等农作物及其他食品中残留农药的萃取，联用 Innovation™ C₁₈ 固相萃取柱和 Innovation™ PSA 固相萃取柱，雀巢公司发现比其他方法好得多(参考文献 12)！

瑞士雀巢公司惊讶发现 Innovation™ C₁₈ 吸附大量的杂质例如脂肪及色素，明显地增强清除效果。

这可能是农残分析中最好的样品预处理方法！为了节约成本并改善工作效率，应该使用 C18/PSA 双层固相萃取柱！使用方法和上述的 PSA 固相萃取柱完全相同，用乙腈冲洗平衡，农作物萃取液穿过，用乙腈淋洗回收所有的检测化合物。

(b) QuEChERS 方法(参考文献 13, 14)

美国农业部 Lehotay et al. 发展的 QuEChERS 方法(参考文献 13, 14) 是最经济的萃取方法！它的作用原理就是将 C₁₈ 和 PSA 固相萃取吸附剂及盐直接加在农作物中帮助乙腈萃取，因此省略了柱萃取步骤。

这方法是切实可行的，但是清除效果明显较差，而且明显增加仪器维修保养次数和费用！

(c) GCB, PSA(或 aminopropyl), SAX 固相萃取柱联用方法

GCB/PSA (或 aminopropyl) 双层固相萃取柱是当前很流行的用于农残分析的样品预处理手段(参考文献 2, 7, 15-17)。少许客户更进一步地使用 GCB/SAX/PSA(或 aminopropyl) 三层固相萃取柱(参考文献 16, 18)。

研究查明，石墨碳黑的作用主要是脱色。色素对 GC-MS 定量分析没有干扰(参考文献 16, 19)！它仅仅沉积在毛细管气相色谱柱的柱头，可以定期切去。联用石墨碳黑不但明显地增加成本，而且通常将简单的任务变复杂！为了消除芳香环



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

化合物在碳黑平面上的 $p-\pi$ 相互作用，乙腈：甲苯(3:1) 不得不用来取代乙腈担当

洗提溶剂。甲苯严重地缩减了 PSA 清除脂肪，磷脂等的的能力。甲苯也需要较长时间

间较高温度干燥。即使这样，几个残留农药例 thiabendazole, coumaphos, cyprodinil and chlorothalonil 难被回收(参考文献 16, 19)。

He and Liu 估价了 Varian, IST 和我们的 PSA 固相萃取柱(参考文献 3)。他(她)们得出结论我们的 PSA 固相萃取柱好得多(参考文献 3)。他(她)们提出一个 PSA 固相萃取柱和石墨碳黑固相萃取柱分开使用的方法：



500mg/3cc PSA 固相萃取柱置于石墨碳黑可颠倒固相萃取柱的上方。GCB/PSA (或 aminopropyl) 双层固相萃取柱中石墨碳黑 500mg, 太多。在可颠倒固相萃取柱加 200mg 石墨碳黑已足够。用 5 毫升乙腈冲洗平衡，然后 5mL 萃取液上样，最后用 12 毫升乙腈冲洗回收所有的检测化合物例如残留农药(pesticides)。丢弃 PSA 固相萃取柱。将石墨碳黑固相萃取柱翻转。Thiabendazole, coumaphos, cyprodinil 和 chlorothalonil 等留在柱头，翻转后用 8 毫升乙腈：甲苯(3:1) 冲洗回收(参考文献 17)。

乙腈冲洗回收液和乙腈：甲苯(3:1) 冲洗回收液合起来干燥。干燥后用 GC-MS 或 LC-MS/MS 做“全盲” 检测和定量分析(参考文献 3)。



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

CHROM
MATRIX

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码：214174

电话：(86) -0510-83596276

传真：(86) -0510-83596176

美国免费电话：4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

这方法发表后收到广泛的喝彩！几个独特的优点将让它日益增多地取代 GCB/PSA（或 aminopropyl）双层固相萃取柱：

(a) 大部分的样品不需要用石墨碳黑脱色。PSA, C18 也有脱色功能。只有菠菜等叶绿素富集的样品需要用石墨碳黑脱色。

(b) 500mg/3cc PSA 固相萃取柱置于石墨碳黑可颠倒固相萃取柱的上方将 PSA 清除脂肪，磷脂等的的能力被削弱。

(c) 石墨碳黑可颠倒固相萃取柱保证了 thiabendazole, coumaphos, cyprodinil 和 chlorothalonil 的回收率。Innovation™ 石墨碳黑可颠倒固相萃取柱外观也干净。

SAX 固相萃取柱已证实没有明显的清洁背景(参考文献 19)。为什么要增加花费和劳工？

传统的方法例如凝胶渗透色谱，Luke II 费时费力，溶剂耗量大而且有毒。

(6) 一些原始的数据

(a) 只有菠菜等叶绿素富集的样品需要用石墨碳黑脱色

在下图中，0 号瓶来自菠菜乙腈液。1 号瓶来自 Innovation™ 石墨碳黑可颠倒固相萃取柱和 PSA 固相萃取柱联用。2, 3 号瓶来自竞争对手的石墨碳黑/PSA 双层固相萃取柱。



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

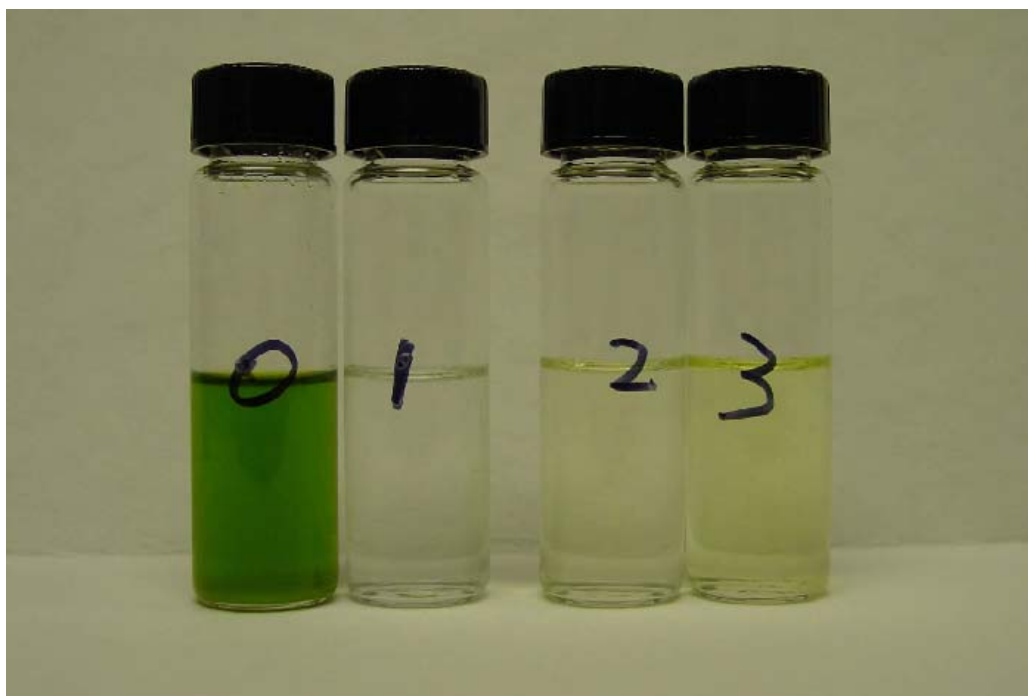
无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码：214174

电话：(86) -0510-83596276

传真：(86) -0510-83596176

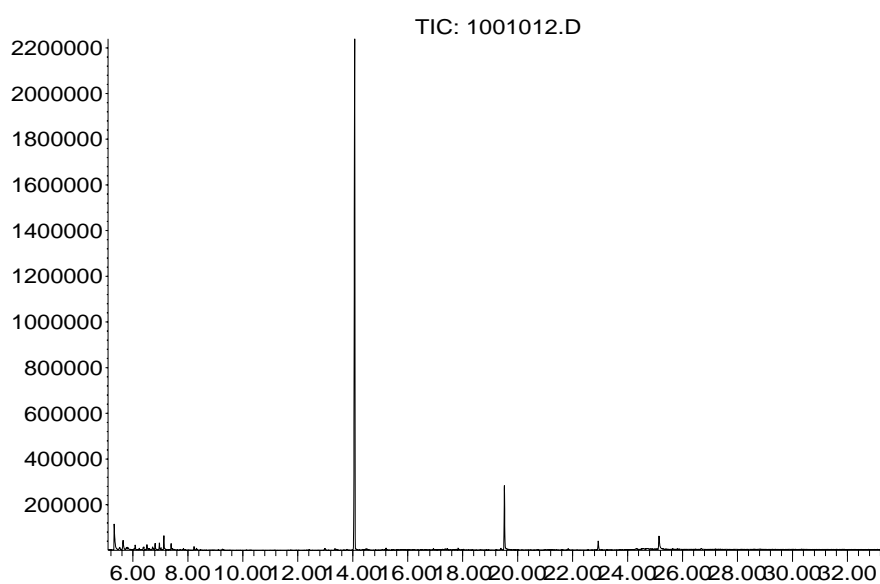
美国免费电话：4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com



1 号瓶 GC-MS 全扫描背景:

Abundance



Time-->



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

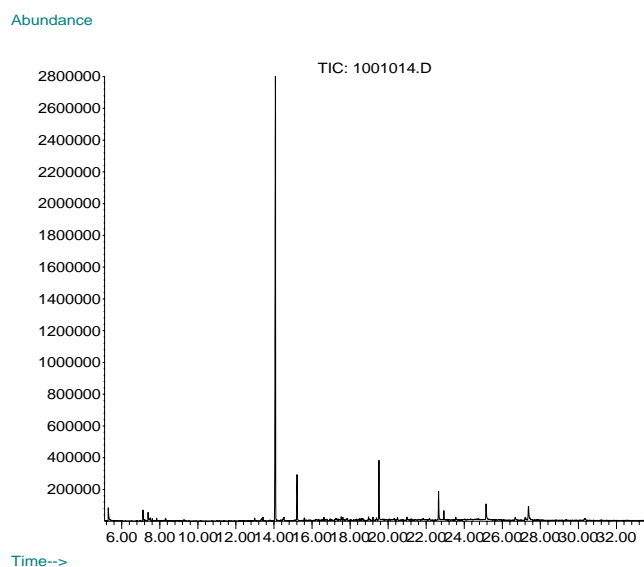
电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

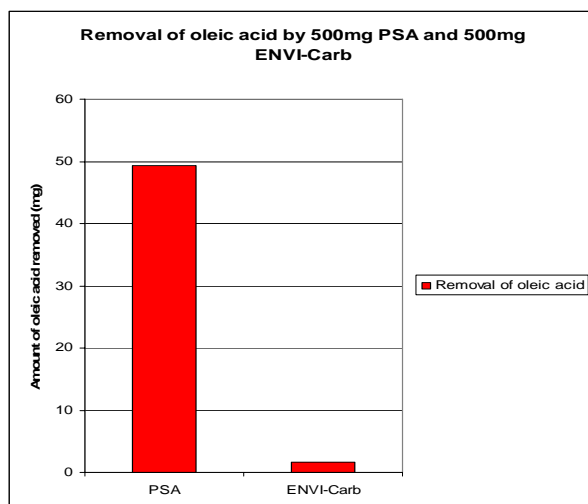
美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

2 号瓶 GC-MS 全扫描背景:



(b) 石墨碳黑没有除脂肪酸的能力



Breakthrough Technologies for Better SeparationsTM

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

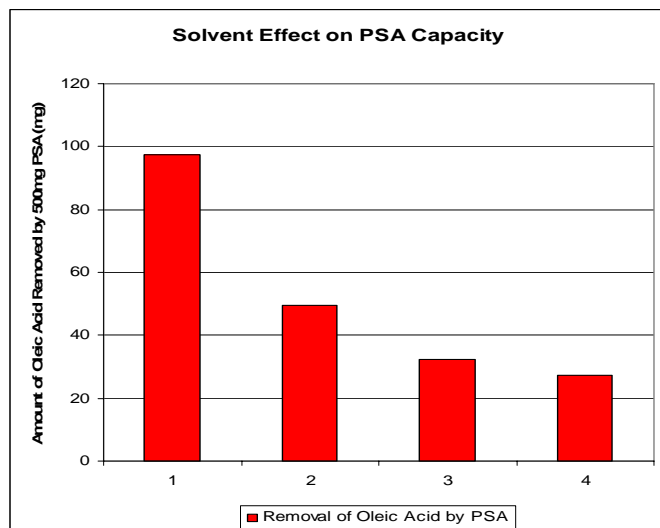
传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

使用乙腈：甲苯(3:1) 冲洗，500mg PSA 除去大约 50mg 油酸，500mg ENVi-Carb 除去 1.6mg。

(c) 乙腈是最好的冲洗溶剂



使用乙腈冲洗，500mg PSA 除去大约 95mg 油酸。

使用乙腈：甲苯(3:1) 冲洗，500mg PSA 除去大约 50mg 油酸。

使用丙酮：正乙烷(1:1) 冲洗，500mg PSA 除去大约 32mg 油酸。丙酮可能和 PSA 形成 Schiff 碱，不推荐使用。

使用乙腈：甲苯：醋酸(74:25:1)，500mg PSA 除去大约 27mg 油酸。

几个残留农药不能使用乙腈冲洗 PSA 回收。使用乙腈：醋酸(99:1) 或乙腈：甲苯：醋酸(74:25:1) 作补偿构建了“全盲”条件下食品安全分析非常完全、清晰的图像。

(a) Innovation™ PSA GC-MS 全扫描背景干净



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

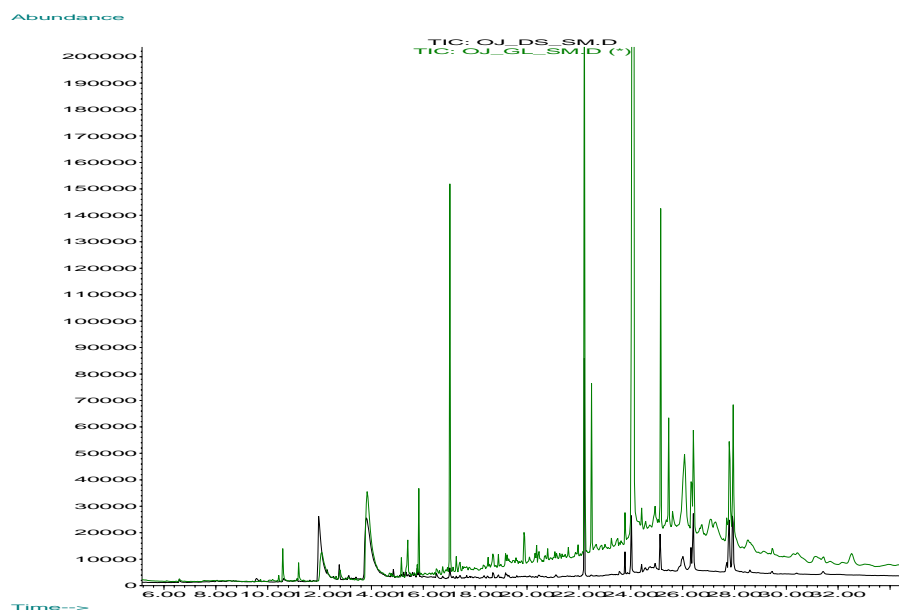
无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码：214174

电话：(86) -0510-83596276

传真：(86) -0510-83596176

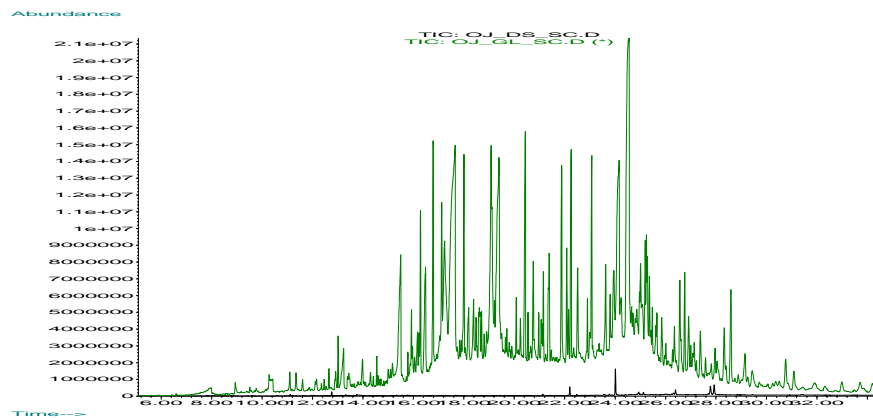
美国免费电话：4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com



处理 5mL 牛奶萃取液。绿色部分是一种 PSA 固相萃取柱的处理结果。黑色部分是 Innovation™ PSA 固相萃取柱的处理结果。Innovation™ PSA 比同类产品处理干净。

(d) Innovation™ 石墨碳黑可颠倒固相萃取柱和 PSA 固相萃取柱联用比 Carbon/PSA 好



CHROM
MATRIX

Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

处理 5mL 橘子汁萃取液。绿色部分是一种 carbon/PSA 双层固相萃取柱的处理结果。黑色部分是 Innovation™ 石墨碳黑可颠倒固相萃取柱和 PSA 固相萃取柱联用的处理结果。

(e) 一个顾客发表的结果(参考文献 3)

Compound	Pesticide Recovery from			Pesticide Recovery from		
	ENVI-Carb/PSA (%)			Competitor (%)		
Metamidophos			86			82
Dichlorvos			83			75
Acephate			83			64
Trifluralin			91			80
Diazinon			99			83
Chlorothalonil			59			33
Dimethipin			99			77
Vinclozoline			107			72
Methyl parathion			100			88
Methyl primophos			107			91
Triadimenol-1			104			148
DDE			104			93
Cypermethrin-3			103			132
Difenoconazole-1			114			132
Difenoconazole-2			107			160
Imibenconazole			104			142

GC-MS SIM chromatogram for multi-pesticides:



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

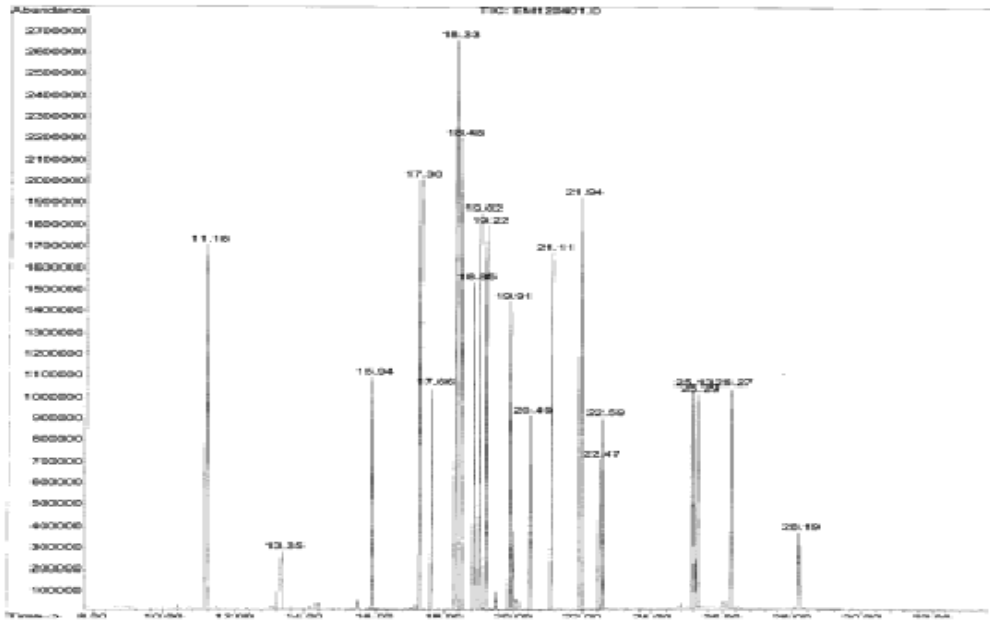
无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

PSA

键合相分析数据

技术参数	参数范围
碳含量(%)	> 6.5
氮含量(%)	> 3
键合密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	> 2
PSA 硅烷泄漏 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	<3
GC 清洁度	<0.001%
乙酰甲胺磷回收率(%)	> 85
菠菜脱色(和石墨碳黑联用)	成功



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

Innovation™ PSA 固相萃取柱编号:

床体积	重量	编号
1 毫升	50 毫克	310101-U
1 毫升	100 毫克	310102-U
3 毫升	300 毫克	310303-U
3 毫升	500 毫克	310304-U
6 毫升	500 毫克	310605-U
6 毫升	1 克	310606-U
12 毫升	2 克	311207-U
20 毫升	5 克	312008-U

Innovation™ PSA 固相萃取 96-well 盘编号:

每孔吸附剂重量	编号
25 毫克	963101-U
50 毫克	963102-U
100 毫克	963103-U



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com

Innovation™ C18/PSA 双层固相萃取柱编号:

床体积	每种吸附剂重量	编号
1 毫升	50 毫克	310109-U
1 毫升	100 毫克	310110-U
3 毫升	300 毫克	310311-U
3 毫升	500 毫克	310312-U
6 毫升	500 毫克	310613-U
6 毫升	1 克	310614-U
12 毫升	2 克	311215-U
20 毫升	5 克	312016-U

Innovation™ 石墨碳黑可颠倒固相萃取柱编号:

床体积	重量	编号
1 毫升	N/A	310117-U
2 毫升	N/A	310118-U
3 毫升	N/A	310119-U



Breakthrough Technologies for Better Separations™

Chrom-Matrix 无锡公司

无锡市惠山区文惠路 18-1 号 邮政编码: 214174

电话: (86) -0510-83596276

传真: (86) -0510-83596176

美国免费电话: 4006768015 (4006768016, 4006768017), 分机号 8991159872

Email: yyang@chrom-matrix.com