

# Application News

## No. C164

LC/MS

### LDTD-MS/MS 对奶粉中三聚氰胺的超高速分析

人为将三聚氰胺混入奶粉和宠物食品现已成为一个重大的社会问题。若食物中含有高浓度的三聚氰胺，则可能会与三聚氰胺生产过程中生成的氰尿酸一同引发肾结石和肾衰竭。通常添加三聚氰胺的目的多在于伪装产品，因此添加浓度通常非常之高。为了断绝此类的伪装，需要一种能简单地与样品制备相结合的高速筛选分析。作为奶粉中三聚氰胺的分析方法，在经过除去夹杂成分的前处理后使用 LCMS 和 GCMS 的方法已得到了广泛报道。本文中，我们在分析奶粉中的三聚氰胺时，通过将 LDTD (Laser Diode Thermal Desorption) 离子源与 LCMS-8060 相结合，实施了无需使用色谱柱进行分离的超高速分析。

LDTD 离子源是由加拿大的 Phytronix 公司 (<https://phytronix.com/>) 研发的用于超高速筛选分析的离子源可通过激光照射进行样品蒸发化，然后通过 APCI 离子化，在短短几秒内完成质谱分析。可通过将样品置于 96 孔板中，连续对 10 张板进行分析。通过 LDTD 离子源和本公司的 LCMS-8060 相结合，可在将 LDMS 离子源连接到 LCMS-8060 上的情况下，通过下载方法文件，便可分开使用采用柱分离的 LC/MS 分析和 LDTD 的直接分析 (图 1)。由此，可通过 LCMS-8060 对待分析化合物进行 MRM 优化，并使用确定的 MRM 定量离子和定性离子对进行 LDTD 的超高速分析。与之相对的，也可通过 LDTD 的超高速分析进行多个样本的分析筛选，并在接收分析结果后对特定样品进行 LC/MS 分析。像这样，通过结合使用 LDTD 离子源和 LCMS-8060，便可根据使用目的在两种完全不同的分析方法之间来回切换。

在本文中，我们连接 LDTD 离子源，通过 DUIS (Dual ionsource、ESI 和 APCI) 对三聚氰胺进行了 MRM 优化，并将所得的 MRM 定量离子和定性离子对供于了 LDTD-MS 的超高速分析。关于 LDTD-MS 的超高速分析，我们向奶粉中添加了三聚氰胺，并以此作为样品，通过液体萃取回收三聚氰胺，之后使用了 LDTD 离子源与 LCMS-8060 相结合的质谱系统。在本文中，我们将介绍通过切换 LCMS 和 LDTD-MS 两个分析系统来分析奶粉中三聚氰胺的实例。

#### ■ 通过与 LDTD 系统连接的 LC-MS 进行的 MRM 优化

首先，我们使用三聚氰胺标准品在 DUIS 模式下进行了 MRM 的优化。优化过程中，将一般 FIA (Flow Injection Analysis) 的 MRA 优化条件作为 LC 条件。在 DUIS 模式下优化三聚氰胺时获得的 MS/MS 谱 (CE-25V) 如图 2 所示。在该条件下确认的 MRM 定量离子和定性离子对 ( $m/z$  126>85、127>68、127>43) 中，使用 LDTD-MS 分析中背景较低的 MRM 定量离子和定性离子对 ( $m/z$  127>68)，通过 LDTD-MS 对奶粉中的三聚氰胺进行了分析。

T. Nakanishi

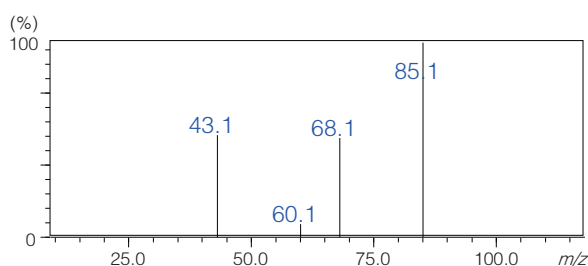


图 2 DUIS 模式下的三聚氰胺的 MS / MS 谱图



为在区分使用 ESI、APCI、DUIS 3 种离子化法的同时顺利开始 LDTD 的超高速分析，可对目标成分进行 MRM 优化，若分析样品较为复杂，还可在 LDTD 分析后再次通过 LC/MS 进行详细解析。

由于能将样品简单地置于 LDTD-MS 用的 96 孔板中，因此可通过 LDTD-MS 实现多种成分的超高速分析 (4 秒内离子化)。

图 1 通过 LC-MS 和 LDTD-MS 进行的两种分析方法

## 奶粉中三聚氰胺的提取

称取 125 mg 市售奶粉，转移到 1.5 mL 的 Eppendorf 管中接着加入 0.5 mL 超纯水和 0.5 mL 乙腈，仔细搅拌 1 分钟。然后，将预先制备的 0、5、10、25、50、100、500 和 1000  $\mu\text{g/mL}$  的三聚氰胺溶液各取 12.5  $\mu\text{L}$  加入奶粉悬浮液中。其在奶粉中的浓度相当于 0、0.5、1、2.5、5、10、50、100 ppm。为使加入的三聚氰胺充分混合，再次仔细搅拌一分钟。通过离心（14,000 g，室温，5 min）沉淀出奶粉成分，收集含有三聚氰胺的 200  $\mu\text{L}$  上清液，转移到新的 Eppendorf 管中。然后加入加入 200  $\mu\text{L}$  碳酸钠缓冲液（饱和 NaCl，pH10）搅拌均匀，再加 1mL 乙酸乙酯，充分搅拌。此时水层和有机层会分离，因此进行离心，从含有三聚氰胺的有机层中取 4  $\mu\text{L}$  分注于 LASWELL 板（96 孔）中，并干燥。将 LazWell 板设置于 LDTD 离子源中，对各样品进行了批次分析。

表 1 LDTD-MS 的分析条件  
LDTD 分析条件

激光模式	: 65 % 激光功率、2 秒
气体流量	: 3.0 L/min
MS 分析条件	
模式	: MRM ( pos )
离子源	: APCI
DL 温度	: 250 $^{\circ}\text{C}$
加热块温度	: 400 $^{\circ}\text{C}$

## 奶粉中三聚氰胺的 LDTD-MS 分析

LDTD-MS 分析条件的总结如表 1 所示。图 3 显示了添加到奶粉中的三聚氰胺的 MRM 色谱图（在奶粉中的浓度与 0.5、5、50 ppm 相当）。根据 LDTD 离子源，可知三聚氰胺在短短 6 秒内（0.1 分钟内）完成了离子化。此外，以  $n = 3$  分析添加了各浓度的三聚氰胺样品时，均成功确认了如图 3 所示的良好再现性。这表明通过 LDTD-MS 分析进行的超高速分析具有压倒性的通量，并且可以执行能确保与 LCMS 分析同等高重现性的定量分析。接下来，我们基于添加了三聚氰胺的各浓缩样品的分析结果，绘制了各添加浓度的峰面积值（图 4）。根据该分析结果成功确认了  $R^2 = 0.998$  的线性。根据上述结果，探明了即使是含有大量三聚氰胺夹杂物的样品，也可通过 LDTD-MS 实现具有高再现性和线性的超高速定量分析。

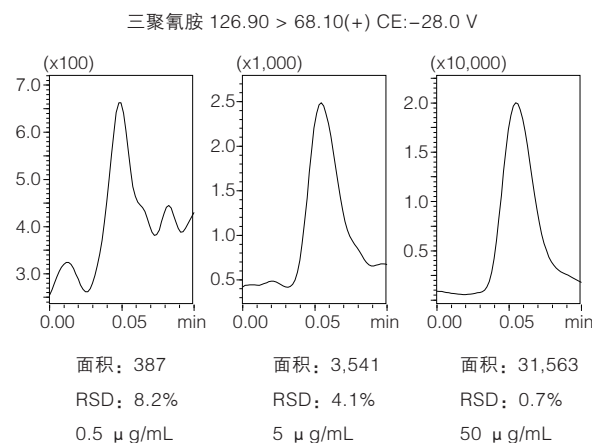


图 3 添加到奶粉中的三聚氰胺的 MRM 色谱图

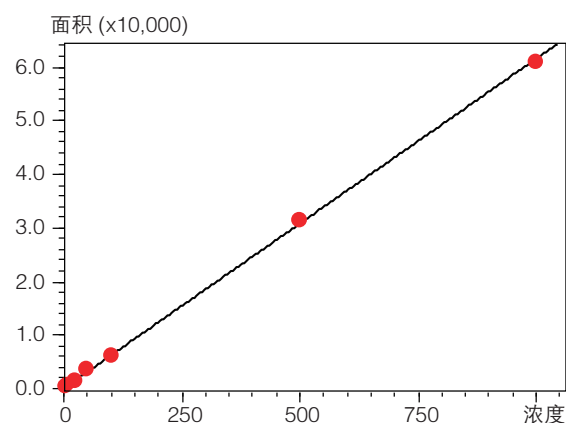


图 4 添加到奶粉中的三聚氰胺的线性

在本文中，在通过 LCMS-8060 的 DUIS 模式进行 MRM 优化后，我们对添加到奶粉中的三聚氰胺进行了 LDTD-MS 的超高速分析，确认了其具有较高的重现性和线性。像这样，LCMS-8060 和 LDTD 离子源的组合可以根据分析目的轻松切换分析系统，因此可通过 LCMS 进行多成分的优化，或是通过 LDTD 进行简单地超高速筛选分析。在接收分析结果后对复杂的分析样品执行 LCMS 分析，可以使用两种独具特征的分析方法。



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：2017 年 9 月