

岛津 MD-GCMS/GCMS 系统在食品领域中应用举例

GCMS-190

摘要：本在原有 MDGCMS 的基础上，实现了 MD-GCMS/GCMS 系统的连接，对进样口压力及切割压力进行了对比优化，最终建立了农药残留及脂肪酸甲酯的分析方法。

关键词：MD-GCMS/GCMS 农药 脂肪酸甲酯

上世纪 60 年代发展起来的多维色谱技术在分离复杂基质中同分异构体等结构类似的化合物方面有明显的优势。

截至目前，多维气质联用技术主要应用于石油、食品、

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津多维气质联用仪：MD-GCMS/GCMS

1.2 农药残留

食品中农药残留的检测手段主要以气相色谱、气相色谱、质谱联用技术为主。但是动

物源性等食品具有基质多样和复杂的特点，基质往往会对检测结果产生干扰。

多维气相色谱质谱 (MDGCMS) 由于峰容量和分离效率大大提高，成为应用于多组分分析的强有力手段。

烟草、香精等行业。而国内公开发表的相关文献不足 80 篇，主要集中在石油行业，食品领域应用报道较少。本文通过两个简单例子来阐述多维气质联用技术在食品领域中的应用。

但 MDGCMS 系统一维检测器为 FID、FPD 等气相色谱检测器。这些检测器无法像质谱检测器那样同时满足通用性、灵敏度以及可谱库检索定性这三方面的优势。

综上，本试验对 MDGCMS 系统进行改进，一维与二维色谱柱共用一个质谱检测器 (图 1)，既可对一维分不开的组分切割至二维进一步分离，又可对所有组分进行谱库检索定性，从而实现复杂基质中的多残留分析。

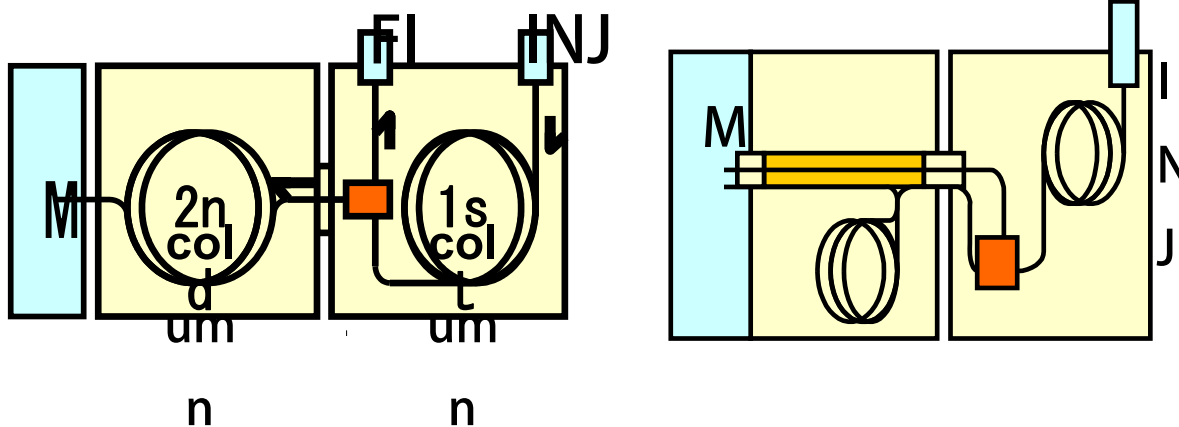
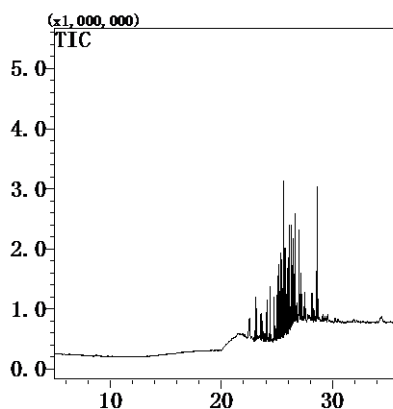


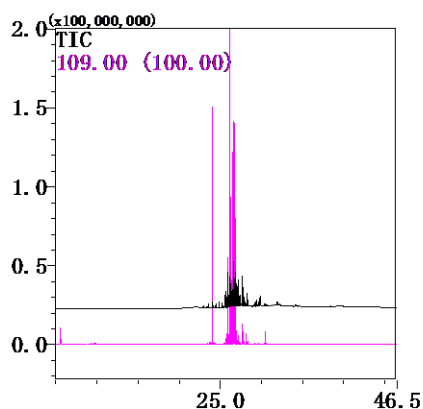
图1 MDGCMS 系统 (左) 与 MD-GCMS/GCMS 系统

表1 仪器分析条件

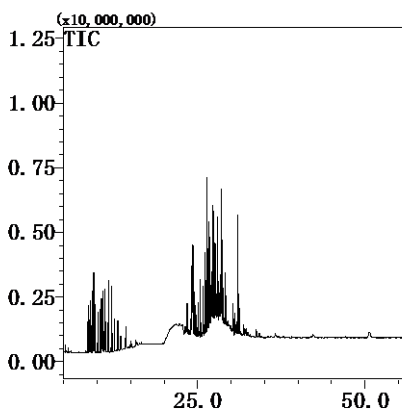
分析仪器	MD-GCMS/GCMS、Multi Deans Switching切割系统、MDGCsolution色谱工作站、GCMSsolution工作站
一维分析条件	色谱柱: Rtx-5MS (30m,0.25mm ID,0.25 μ m df) 升温程序: 100 $^{\circ}$ C (3min)_ 20 $^{\circ}$ C/min_ 300 $^{\circ}$ C (7min) 进样口温度300 $^{\circ}$ C、分流进样(5: 1)、恒压进样(267.7kPa)、进样量1 μ L Restrictor of FID: 0.95m x 0.15mmID、FID: 300 $^{\circ}$ C、氢气: 40mL/min、空气: 400mL/min、尾吹: 5mL/min Switching压力为130kPa
二维分析条件	色谱柱: DB-17MS(30m,0.25mm ID, 0.25 μ m df) 升温程序: 50 $^{\circ}$ C (16min) _ 40 $^{\circ}$ C/min_ 180 $^{\circ}$ C_ 10 $^{\circ}$ C/min_ 300 $^{\circ}$ C (8.75min). 离子源温度230 $^{\circ}$ C、接口温度300 $^{\circ}$ C、检测器电压相对于调谐结果+0.1kV 扫描范围: 45~500



进样口: 300 kPa, switching: 220kPa



进样口: 300 kPa, switching: 130kPa



进样口: 267.7 kPa, switching: 70kPa

图2 不同进样口压力及切割压力下农残混标(约60种)色谱图(未切割)

利用 MD-GCMS/GCMS 系统建立农药组分分析方法, 需要优化进样口压力以及 switching 压力, 防止在不切割时组分直接穿过一维进入二维, 而切割组分时能将其百分之百的切割至二维(图2)。

由图2可知, 在条件1下, 所有农残穿过一维直接进入二维; 在降低切割压力(条件2)情况下, 除少量组分(敌敌畏等, 特征碎片离子 109.00)在一维外, 大部分农残直接进入二维;

进一步提高进样口压力与切割压力差（条件3）后，所有农药组分部分一维二维均有出峰。

如上，反复摸索进样口压力及切割压力，最终确定表1中的参数作为分析农药残留的方法参数。利用该方法对农药混标进行切割试验，结果见图3、4。

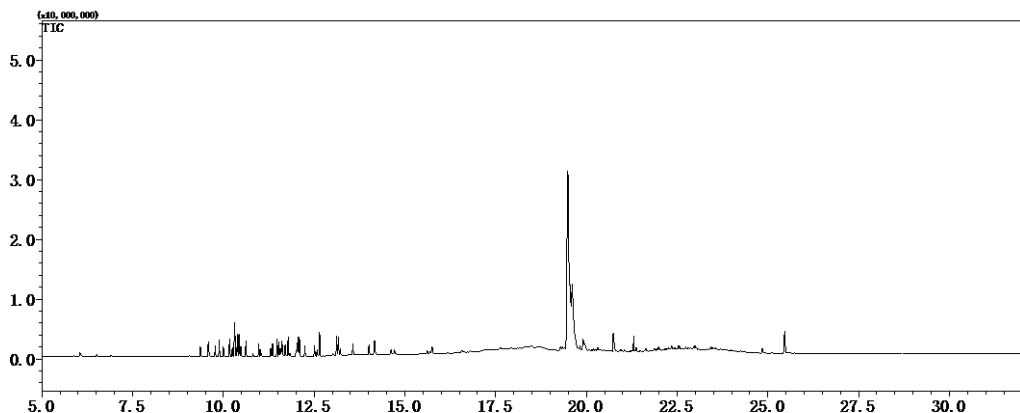


图3 60 余种农药色谱图（未切割）

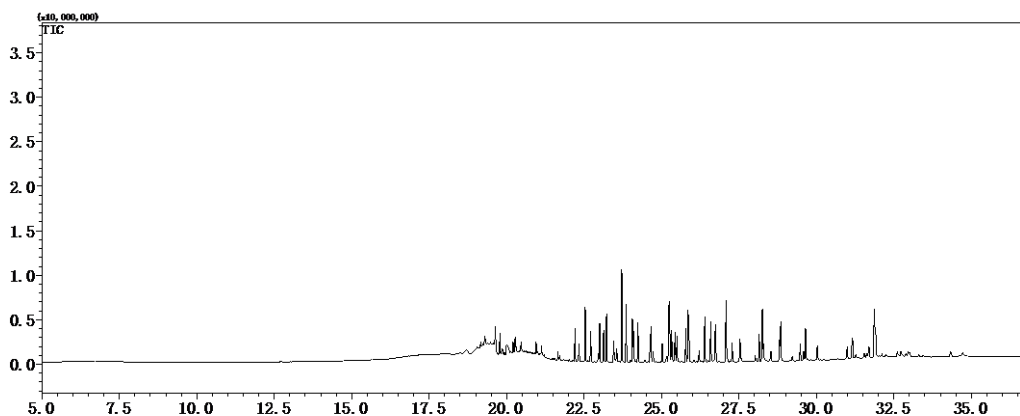


图4 60 余种农药色谱图（全切割）

1.3 脂肪酸甲酯

脂肪酸对人体新陈代谢及某些疾病可产生积极或消极的影响，是当前研究热点之一。脂肪酸甲酯化后可经气相分析。传统的 GC-FID 法依靠延长柱长度在一定程度上改善饱和脂肪酸异构体在复杂基质中的分离度，分析时间较长。MDGCMS 法将在一维非极性柱上分不开的组分切割至二维极性柱上再次分离。方法分离度更高，但分析时间仍较长，且一个样品对应两个数据文件，不便于批量样品的数据处理。GCxGC 技术具有极高的峰容量，能够很好的将脂肪酸异构体基线分离。但成本较高，分析时间较长。

采用 MD-GCMS/GCMS 系统分离脂肪酸甲酯，较短时间内即可较好的分离脂肪酸甲酯异构体，且其同一检测器的响应因子相同，便于进行归一化处理研究其构成。

表1 仪器分析条件

分析仪器	MD-GCMS/GCMS、Multi Deans Switching切割系统、GCMS-QP2010 Plus、MDGCSolution工作站 GCMSsolution工作站
一维分析条件	色谱柱: Rtx-5MS(30m,0.25mm ID, 0.25 μ m df) ; 50 $^{\circ}$ C(2min)_20 $^{\circ}$ C/min_300 $^{\circ}$ C(7min) 进样口温度300 $^{\circ}$ C、分流进样(5:1)、恒压进样(200kPa)、进样量1 μ L Restrictor of FID: 0.95m x 0.15mmID、FID:300 $^{\circ}$ C、氢气:40mL/min、空气:400mL/min、尾吹:5mL/min、Switching压力为130kPa
二维分析条件	色谱柱: DB-17MS(30m,0.25mm ID, 0.25 μ m df) ; 50 $^{\circ}$ C(16min)_40 $^{\circ}$ C/min_180 $^{\circ}$ C_10 $^{\circ}$ C/min_300 $^{\circ}$ C(8.75min) 离子源温度230 $^{\circ}$ C、接口温度300 $^{\circ}$ C、检测器电压相对于调谐结果+0.1kV 扫描范围:45~500

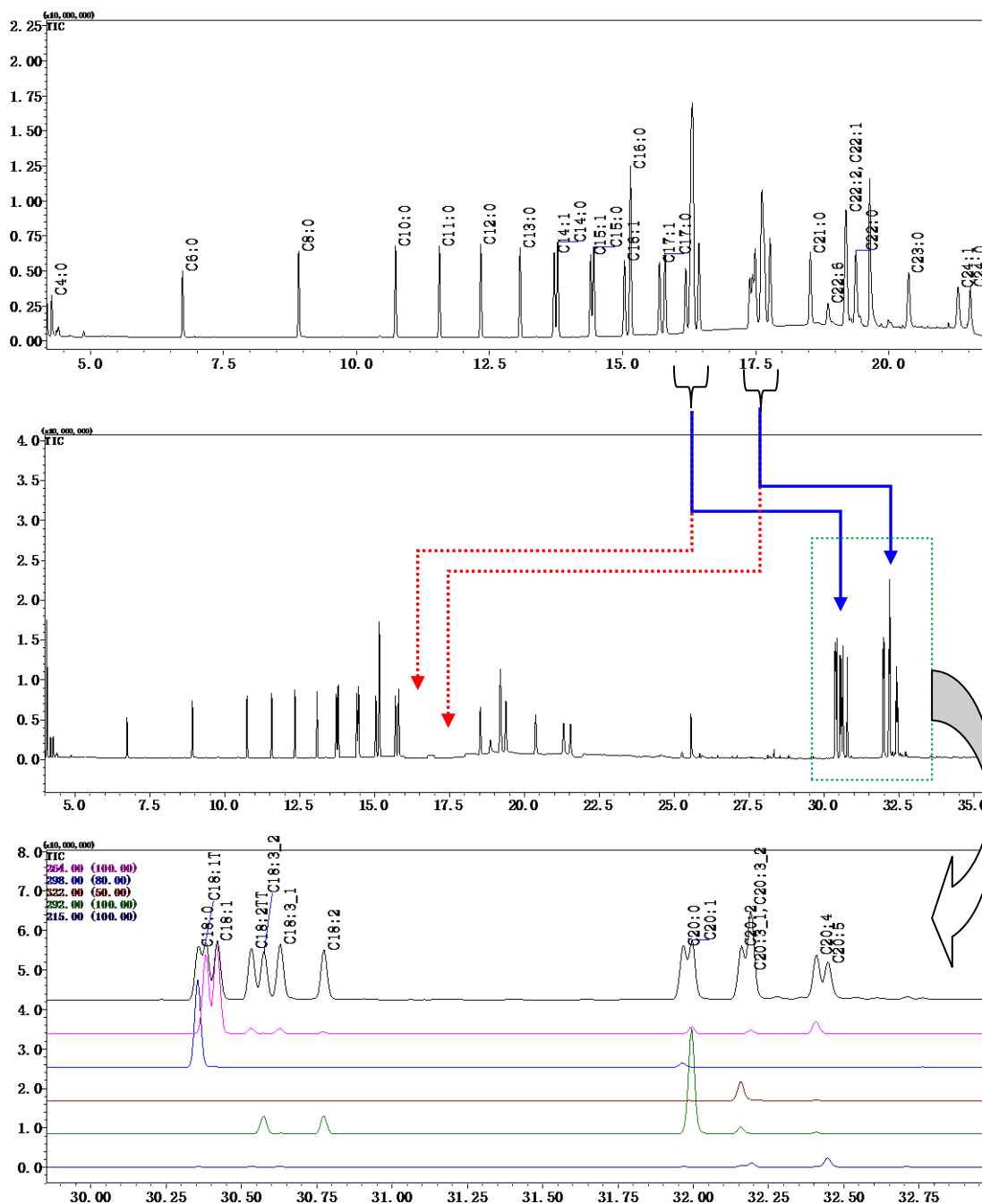


图2 37 种脂肪酸甲酯色谱图

由图 2 可见，将一维分不开的 C18 与 C20 的脂肪酸甲酯异构体切割至二维，通过选取不同特征碎片离子，可实现有效分离与准确积分。方法 40min 内即可完成分析，大大缩短了分析时间。

■ 结论

在原有 MDGCMS 的基础上，将一维色谱柱与二维色谱柱连接至同一质谱检测器中，代替原有的气相色谱检测器，提高了一维的定性能力及灵敏度。同时，利用该系统分别建立优化了多种农药残留及脂肪酸甲酯的分析方法。