

### 使用 SMCI 法分析不饱和脂肪酸甲酯中双键位置

脂肪酸是食品、生物等多种领域中需要检测的一类化合物。通过甲酯化使具有高挥发性的脂肪酸惰化，进而可以使用高分辨气相色谱仪来进行分析。但是，使用质谱仪很难分析不饱和脂肪酸甲酯的双键位置，造成研究方面的局限性。

因此，研究人员开发出使用乙腈的化学电离分析方法<sup>1)</sup>，扩大了位置分析的可能性。溶剂介导化学电离（SMCI）法是使用有机溶剂的软电离方法，可以将乙腈导入到离子源中，并对双键位置进行分析。

本篇应用为您介绍使用 SMCI 法分析不饱和脂肪酸甲酯的双键位置。关于详细内容及实际试样的分析，请参见技术报告 C146-0396、C146-0397。

R. Kitano

#### ■ 试样和分析条件

配置 50 ng/mL 油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯的混标。使用 SMCI 法，按照表 1 所示的条件进行测定。

表 1 使用设备和分析条件

使用装置	
GCMS	: GCMS-TQ™ 8040 NX
自动进样器	: AOC-20i+s
色谱柱	: BPX-70 (L: 25 m, df: 0.25 μm, ID: 0.22 mm)
衬管	: Split-less Deactivated Liner w/Low Wool
GC 条件	
气化室温度	: 250 °C
进样量	: 1 μL
进样模式	: 不分流
载气控制模式	: 线速度 (46.2 cm/sec)
柱温箱温度	: 80 °C → (15 °C /min) → 170 °C (4 min) → (7 °C /min) → 240 °C (10 min)
MS 条件	
接口温度	: 240 °C
离子源温度	: 230 °C
离子源	: SMCI (乙腈)
测定模式	: 扫描、产物离子扫描 (CE = 6 V)
间隔时间	: 0.5 秒

#### ■ 扫描质谱

使用传统的 CI 法时，主要确认源于分子量 +1 的峰 [M+1]，而在使用乙腈的 SMCI 法中，需要确认与乙腈相互作用而产生的反应离子添加峰 [M+54]。该反应离子选择性附着在双键上，如图 1 所示，从而可以确认不饱和脂肪酸甲酯的质谱图。分析双键的位置时，针对该 [M+54] 的离子进行产物离子扫描分析。

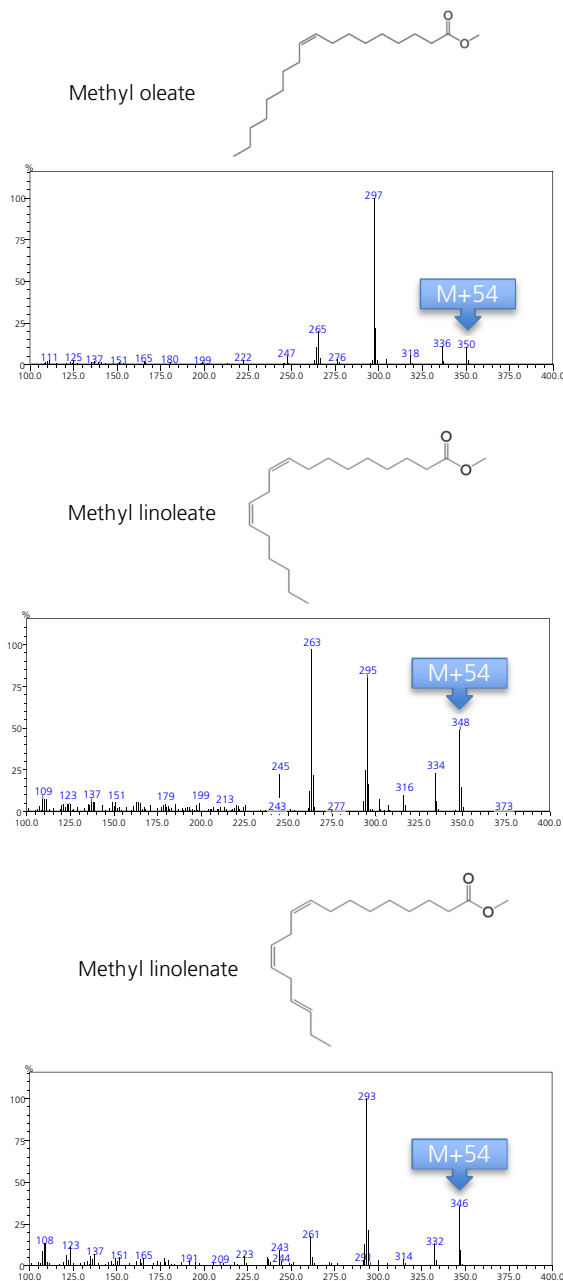


图 1 SMCI 扫描质谱

## 产物离子扫描质谱

将图 1 中确认的  $[M+54]$  作为前体离子，进行产物离子扫描，结果如图 2 所示。可以在每个不饱和脂肪酸甲酯中找出两个特征离子，通过这两个特征离子可以判定出双键位置。将源自乙腈的反应离子结合到双键上，同时相关位置通过 CID 发生裂解。反应离子双向添加，因此，可以确认两个特征离子。即，在质谱图内用红字表示的峰。

1 价和 2 价的不饱和脂肪酸甲酯，是双重结合，可以确认夹在双键位置的离子。3 价时是二重结合配位，会在双键之间打发生裂解。如上所述，可以确认双键数和他们的配位从而确定对应的特定离子。

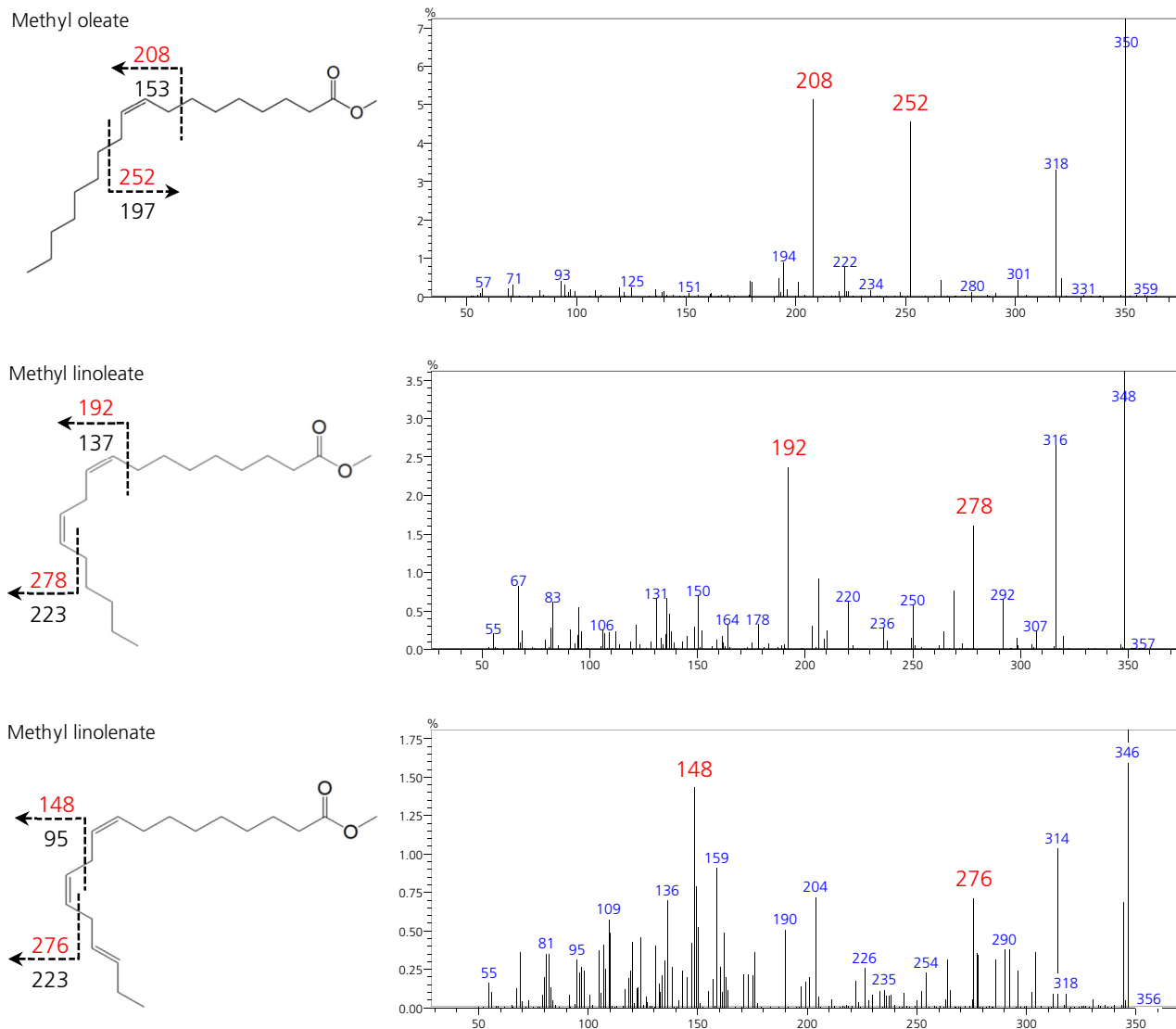


图 2 SMCI 产物离子扫描质谱

(结构式中所示的红字 (上部数值) 是反应离子添加的值, 黑字 (下部数值) 是结构上的值。)

## 总结

使用 SMCI 法不仅可以确认分子量, 而且还可以确定不饱和脂肪酸甲酯的双键位置, 以前确认双键位置需要进行特殊的衍生化处理, 而且分析非常困难。该方法同样适用于没有标准试样的化合物, 可进行未知化合物的结构分析。

### < 参考文献 >

- 1) Van Pelt, C.K. and J.T. Brenna, *Acetonitrile chemical ionization tandem mass spectrometry to locate double bonds in polyunsaturated fatty acid methyl esters*. Anal Chem, 1999. 71(10): p. 1981-9.

岛津应用云



GCMS-TQ 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



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: 2020 年 3 月