

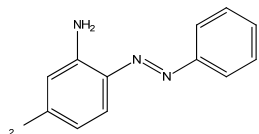
# 离子阱 - 飞行时间串联质谱定性分析辣椒粉中违法添加染料

## LCMS-IT-TOF-028

**摘要:** 本文使用岛津超快速液相色谱仪 UFLCXR 和离子阱 - 飞行时间串联质谱仪 LCMS-IT-TOF 联用定性检测辣椒粉中违法添加染料碱性橙 II。对碱性橙 II 的多级质谱结果进行分析, 使用分子式预测软件对目标离子进行了预测。通过碱性橙 II 标准样品和辣椒粉样品的多级质谱结果分析比较, 判定被检测的辣椒粉样品中含有碱性橙 II。

**关键词:** 碱性橙 II 辣椒粉超快速液相色谱仪离子阱 - 飞行时间串联质谱仪

碱性橙 II (Basic Orange 2) 是一种偶氮类碱性工业染料, 分子式  $C_{12}H_{12}N_4$ , 结构式如下:



碱性橙 II 俗名“王金黄”、“块黄”等, 主要用于纺织品、皮革制品及木制品的染色。由于碱性橙 II 比其他水溶性染料如柠檬黄、日落黄等更易于染色且不易褪色, 因此一些不法商贩用碱性橙 II 对豆腐皮、黄鱼、辣椒等进行染色, 以次充好, 以假冒真, 欺骗消费者。该物质被列入卫生部 2008 年发布的《食品中可能违法添加的非食用物质名单(第一批)》之中。本文使用岛津超快速液相色谱仪和离子阱 - 飞行时间串联质谱仪联用定性检测辣椒粉中违法添加染料碱性橙 II, LCMS-IT-TOF 同时具备多级质谱功能和高分辨率高质量数准确度, 因此特别适合含量较低或受基质干扰较严重的样品的准确性。该方法快速、便捷、结果可靠性高, 供相关检测人员参考。

### 实验部分

#### 1.1 仪器

本实验使用岛津超快速液相色谱仪 (UFLCXR) 与离子阱 - 飞行时间串联质谱仪 (LCMS-IT-TOF) 联用系统。具体配置为 LC-20AD $\times$ 2(输液泵), DGU-20A3(在线脱气机), SIL-20AC(自动进样器), CTO-20AC(柱温箱), CBM-20A(系统控制器), LCMS-IT-TOF(离子阱 - 飞行时间串联质谱仪), LCMSsolution Ver. 3.6(色谱工作站)。

#### 1.2 分析条件

##### 液相色谱条件

分析仪器: UFLCXR 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm $\times$ 75 mm, 2.2  $\mu$ m)

流动相: A 相: 0.1% 甲酸水溶液

B 相: 甲醇

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10  $\mu$ L

柱温: 40 $^{\circ}$ C

洗脱方式: 等度洗脱 A 相/B 相 = 30/70 (V/V)

##### 质谱条件

分析仪器: LCMS-IT-TOF

离子源: ESI, 正离子扫描

扫描范围: MS1: m/z 100-300;

MS2: m/z 60-210

加热模块温度: 200 $^{\circ}$ C

CDL 温度: 200 $^{\circ}$ C

雾化气流速: 1.5 L/min

干燥气流速: 10 L/min

离子源电压: +4.5 kV

检测器电压: 1.70 kV

离子累积时间: 30 ms

CID 参数: 碰撞能量 40%, 碰撞气 40%

校准方法: 自动调谐优化电压, 外标法校准质量数

#### 1.3 样品制备

辣椒粉样品按《GB/T 23496-2009 食品中禁用物质的检测 - 碱性橙染料 - 高效液相色谱法》中的规定进行前处理。

## 结果讨论

### 2.1 碱性橙 II 标准样品分析结果

碱性橙 II 标准品的总离子流图如图 1 所示，提取离子流图如图 2 所示。

碱性橙 II 的保留时间为 0.67 min。

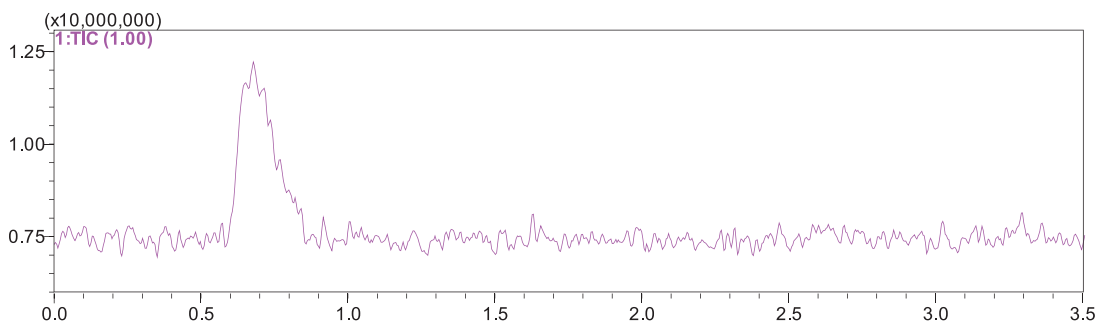


图 1 碱性橙 II 的总离子流色谱图

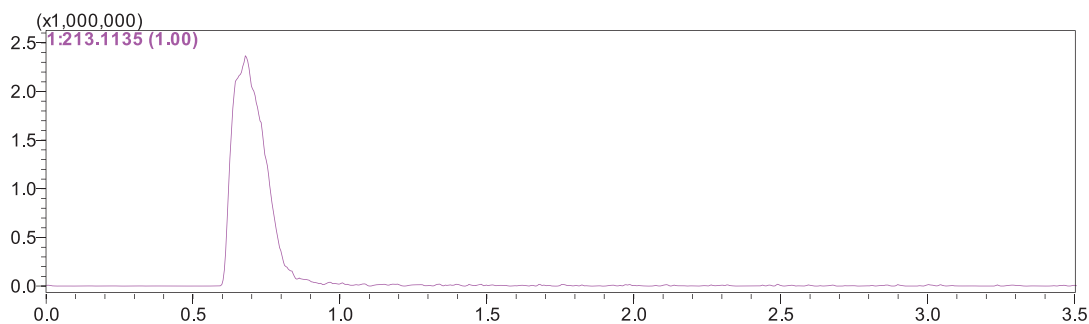


图 2 碱性橙 II m/z 213.1135 的提取离子流色谱图

### MS1 碱性橙 II 质谱结果

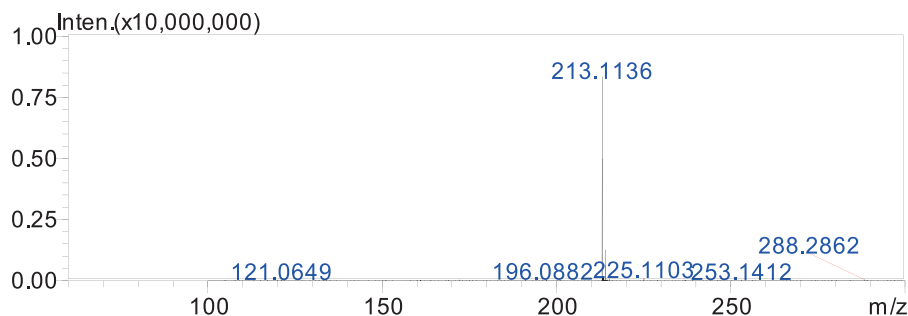


图 3 碱性橙 II 的一级质谱图

### MS2 前体离子 m/z 213.1135

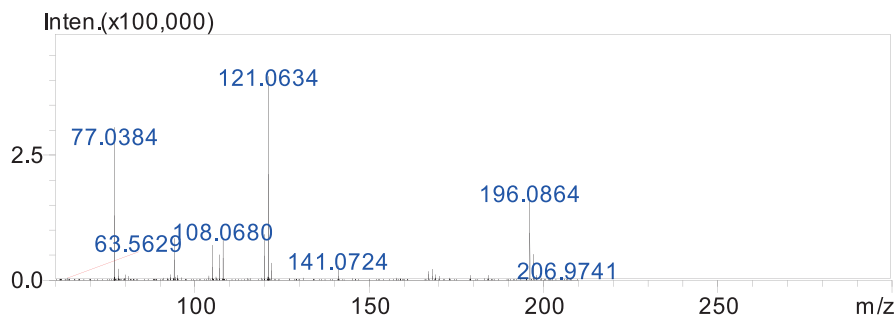


图 4 碱性橙 II 的二级质谱图

根据质谱图来预测化合物分子式。在分子式预测软件中设定元素组成为 C、H、N，原子最大个数分别是 100、100、10。设定质量数偏差范围 5 ppm，并使用不饱和度、氢碳比、氮规则和二级质谱信息来预测分子式，质量数偏差为 0.47 ppm。结果如下图 5 所示。

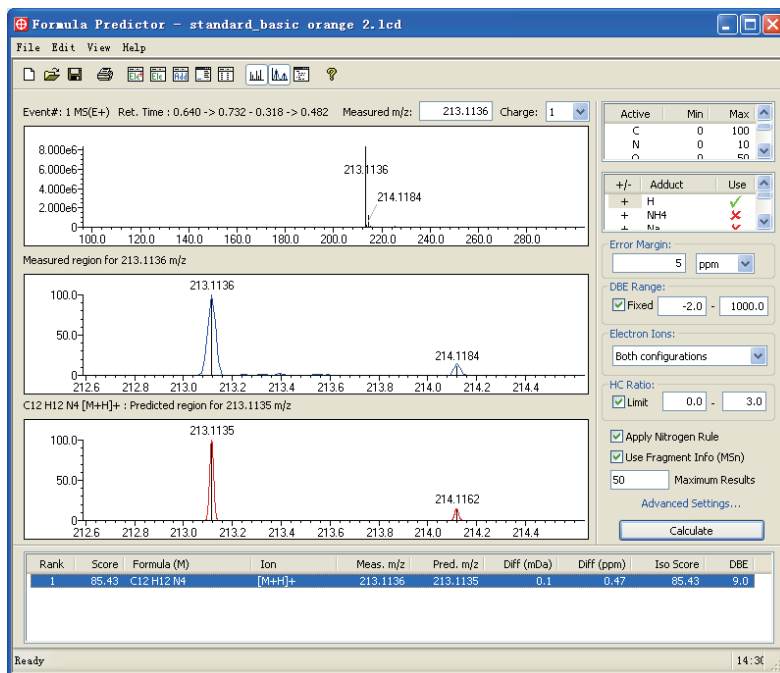


图 5 碱性橙 II 的分子式预测结果

根据二级质谱结果推测碱性橙 II 可能的裂解规律，如下图所示：

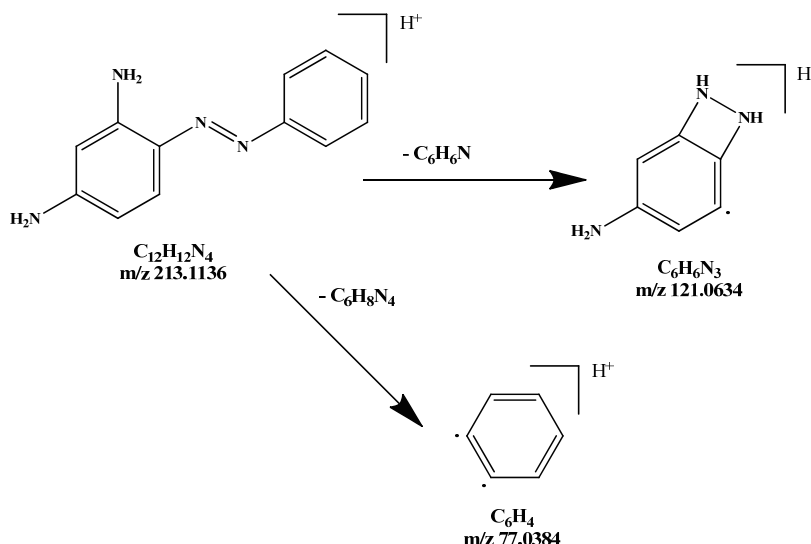


图 6 碱性橙 II 可能得裂解规律

## 2.2 辣椒粉样品分析结果

空白样品、辣椒粉样品的色谱图如下图 7- 图 9 所示：

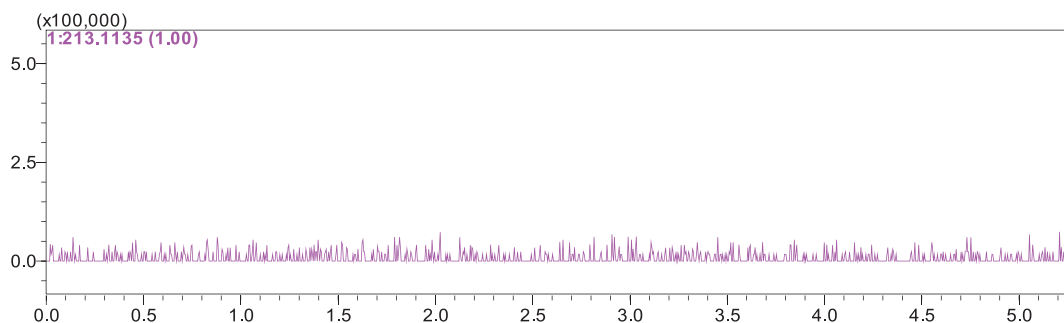


图 7 空白样品 m/z 213.1135 的提取离子流色谱图

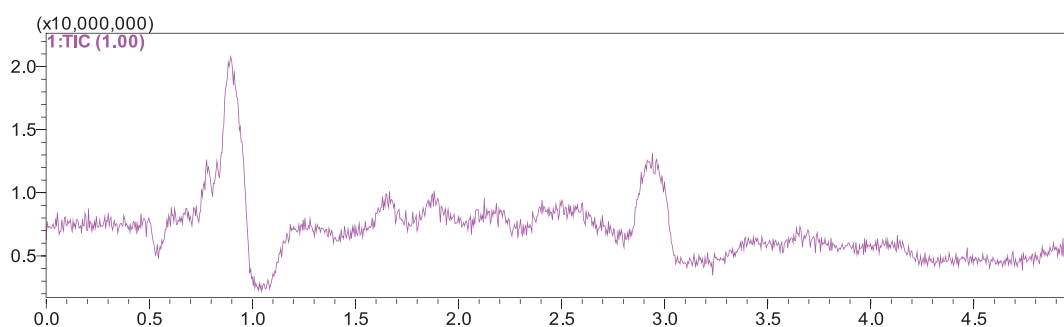


图 8 辣椒粉样品的总离子流图

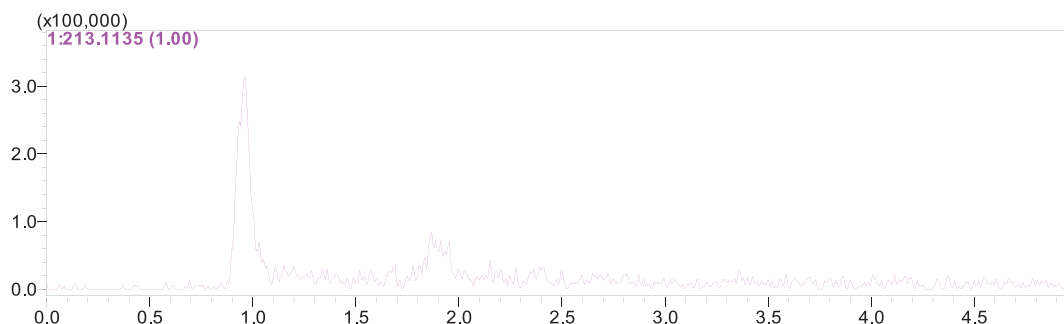


图 9 辣椒粉样品 m/z 213.1135 的提取离子流色谱图

辣椒粉样品 m/z 213.1135 的提取离子流色谱图中，在保留时间 0.95 min 处有一明显响应。对 0.95 min 的峰进行质谱分析，结果如下：

MS1

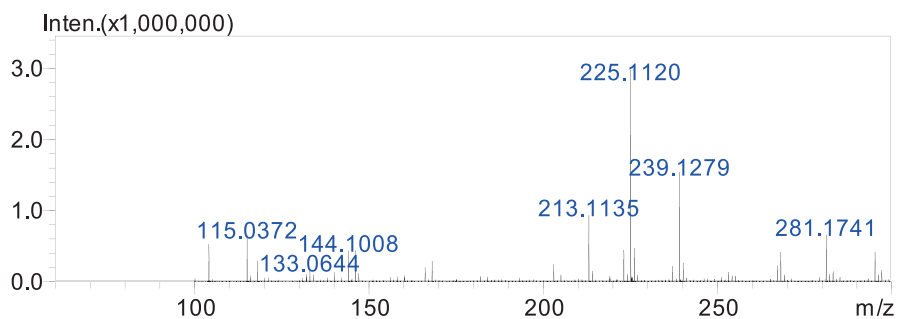


图 10 辣椒粉样品的一级质谱图

MS2 前体离子  $m/z$  213.1135

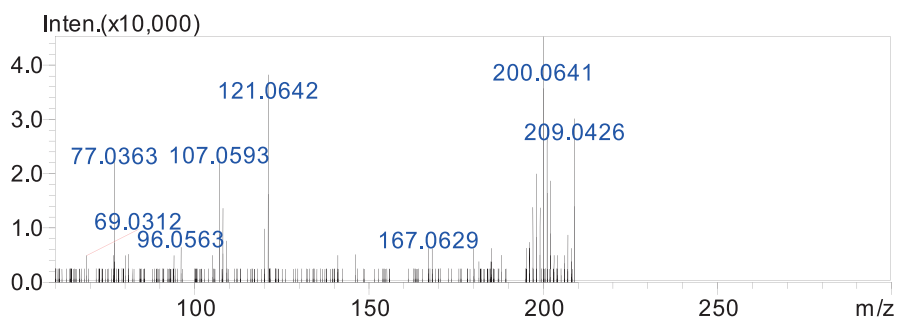


图 11 辣椒粉样品的二级质谱图

将辣椒粉样品分析结果与碱性橙 II 标准样品结果进行比较，辣椒粉样品由于受到基质的影响的保留时间与标准样品相比有少许偏差，但分析质谱结果两者几乎一致，因此判定被检测的辣椒粉样品中含有违法添加物碱性橙 II。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

使用岛津超快速液相色谱仪和离子阱 - 飞行时间串联质谱仪联用定性检测辣椒粉中违法添加染料碱性橙 II。在被检测得辣椒粉样品中测得违法添加染料碱性橙 II。该方法方便、快速，尤其在定性分析中 LCMS-IT-TOF 的多级质谱功能和每一级都具备高质量数准确度的特点，大大提高了定性分析结果的可靠性。