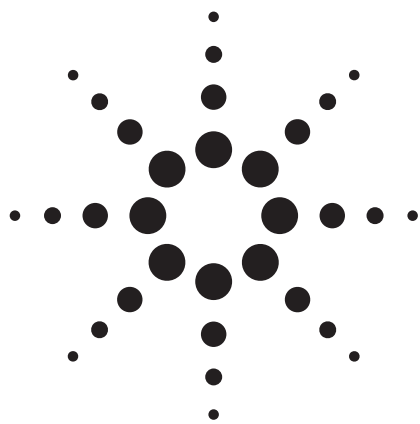




应用 Agilent SFC-MS/MS (6490QQQ) 超临界色谱-质谱联用系统分析乳制品中污染物的双氰胺含量

应用

SFC-MS 食品安全乳制品

作者

孟颖 李建中

摘要

本研究采用 Agilent 1260 Infinity SFC 超临界色谱系统与配置 iFunnel 离子漏斗技术的 6490QQQ 串联四极杆质谱联用系统,结合 Zorbax Rx-SIL 色谱柱优化建立了乳制品中污染物双氰胺快速分析方法。由于双氰胺极性较强,在反相 C18 色谱柱上保留较弱,所以通常需采用 HILIC 机理对其进行分析。采用超临界色谱与串联四极杆质谱 (SFC-MSMS) 对双氰胺进行分离检测,方法简便,色谱保留良好,分析速度快。SFC-MSMS 联用技术不仅分析效率高,满足高通量样品分析要求,同时大大减少了有机相的使用量,在经济社会从高耗能高污染向低碳绿色环保转型的大背景下,SFC-MS 分析技术将逐渐成为满足时代发展的必然选择。



Agilent Technologies

前言

双氰胺又名二氰二氨、氰基胍，是化工原料的一种，其应用领域涉及化肥工业，用作氮肥增效剂和长效复合肥料添加剂；医药生产用于合成磺胺嘧啶和巴比妥类药物；还可用于多种染料的合成及加工黏合剂和塑料工业中的固化剂。而且近年来，其应用领域还在不断扩展。2013 年 1 月，享誉全球的新西兰牛奶及奶制品被检测出含有低含量的有毒物质双氰胺，新西兰政府已经下令禁售含有双氰胺的奶类产品。美国食品和药物管理局 (FDA) 也将双氰胺添加到了安全性待检测物质名单。目前对乳制品中污染物双氰胺分析报道多采用 HPLC 和 LCMS 技术，其中 HPLC 技术受限于检测灵敏度的要求，而 LCMS 联用技术不能采用离子对色谱解决色谱分离和保留的问题，一般采用 HILIC 机理的色谱柱分离保留，但样品前处理较复杂，色谱保留较差和需要消耗大量有机溶剂以及色谱柱平衡慢等缺点仍然不可避免。

Agilent 1260 Infinity SFC 超临界色谱 (SFC) 技术是分离科学的一个全新类别，它结合了成熟的 UHPLC 技术以及 Agilent 在 CO₂ 压缩、传输、温度和压力控制方面的专业技术和创新，使新一代 SFC 的性能达到了传统 SFC 所无法达到的高度，无论是方法灵敏度还是稳定性均可与常规 LC 媲美。Agilent 1260 Infinity SFC 可与 Agilent 不同类型的 MS 系统联用，解决了样品制备中溶剂兼容的问题，且溶剂加载量小，分辨率高，峰形窄，分离快，因此是 MS 的最佳入口技术。

实验部分

仪器

Agilent Infinity 1260 Analytical SFC 系统，其中包括 SFC 控制模块，二元泵，自动进样器、二极管阵列检测器、真空在线脱气机和安装有六柱切换阀的柱温箱。

Agilent 6490 QQQ 质谱系统，MassHunter B 6.0 采集软件和数据处理软件。

试剂

试剂	来源	备注
甲醇	DikmaPure	HPLC 级
CO ₂	北京市北温气体制造厂	99.999%
乙腈	DikmaPure	HPLC 级
试样标准品		
双氰胺		

标样制备

取双氰胺标准品适量，用甲醇配制成浓度分别为 1 ng/ml, 5 ng/ml, 10 ng/ml, 50 ng/ml 和 100 ng/ml 的标准品溶液。

样品制备

取牛奶 5 ml，加入 20 ml 乙腈，离心，过滤。

实验条件

色谱柱	ZORBAX Rx-sil 3.0 × 100 mm 1.8 μm
流动相	A: CO ₂ B: 甲醇: 水 = 98:2
梯度	0-2 min B 5%-20%
流速	3 ml/min
BPR	160 bar
柱温	45 °C
进样量	5 μl
补偿泵	0.2 ml/min
补偿泵流动相	20 mM 甲酸铵甲醇

质谱条件:

极性:	正离子模式 (JetStream ESI)
干燥气温度:	325 °C
干燥气流量:	8 L/min
雾化器压力:	40 psi
毛细管电压:	4000 V
鞘气温度:	350 °C
鞘气流量:	11 L/min
扫描模式:	MRM

保留时间	化合物名称	母离子	碎裂电压 (V)	定量离子	定量碰撞能量 (V)	定性离子	定性碰撞能量 (V)
2.95	双氰胺 (DCD)	85	80	68	20	43	20

结果与讨论

采用 SFC-MS/MS 方法分析双氰胺，灵敏度可与 LC-MS/MS 媲美。下图为 1 ppb 双氰胺标准品的色谱图，信噪比良好，远远超出定量限。

除灵敏度外，还考查了方法的重现性，连续进样 6 针，对双氰胺的保留时间和峰面积进行了 RSD% 计算，保留时间的 RSD 为 0.3%，峰面积的 RSD 为 2.1%，完全可以满足定性定量要求。

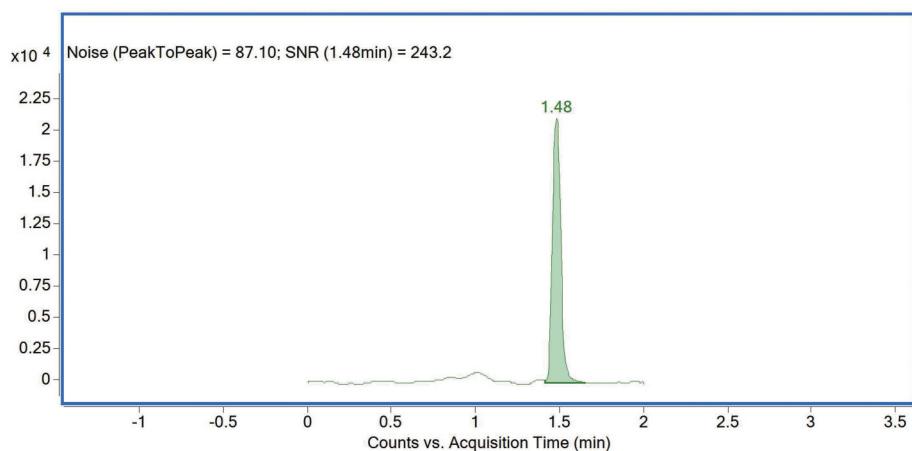


图 1. 双氰胺标准品 1 ppb 的 SFC-MS/MS 分析色谱图

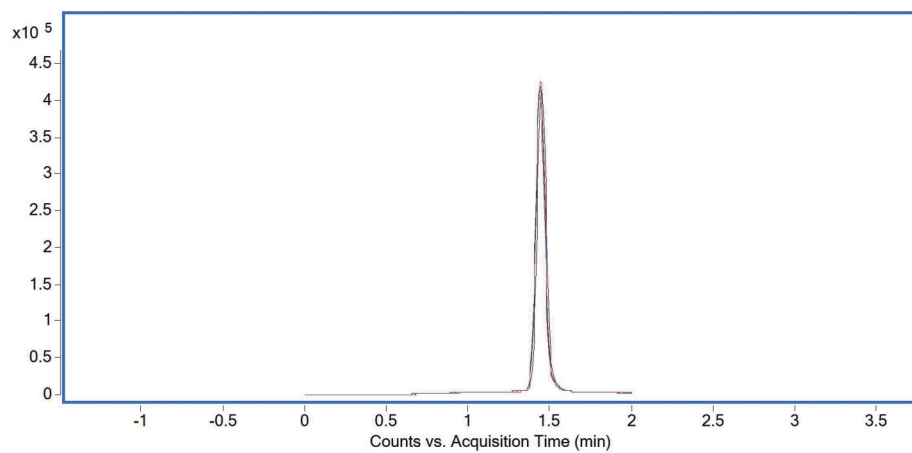


图 2. 双氰胺标准品多次进样的重叠色谱图

本方法使用浓度分别为 1 ng/ml, 5 ng/ml, 10 ng/ml, 50 ng/ml 和 100 ng/ml 的标准品来生成校正曲线, 相关系数 R^2 为 0.999, 并定量检测了牛奶样品中的双氰胺。

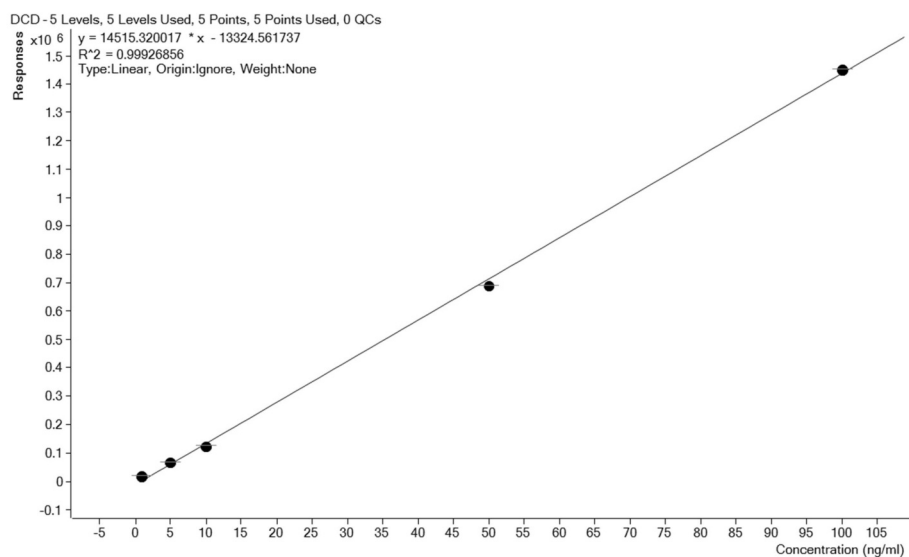


图 3. 双氰胺标准品校正曲线图

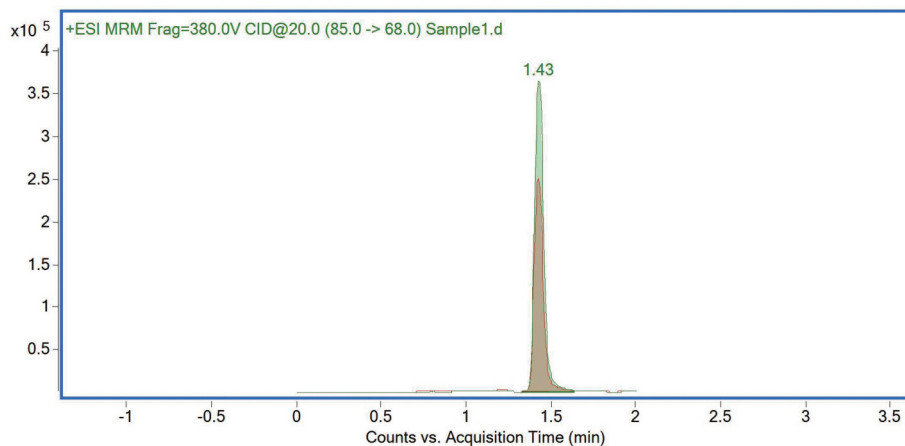


图 4. 牛奶样品添加双氰胺色谱图 (定量离子定性离子重叠)

结论

本研究建立的 SFC-MSMS 分析方法,即使用 Agilent 1260 Infinity Analytical SFC 系统, 6490 iFunnel 串联质谱和 Zorbax Rx-SIL 色谱柱对乳制品中污染物双氰胺进行快速检测分析, 解决了之前常规反相 HPLC 系统分离保留差和 HILIC 模式分离消耗大量有机相的问题, 方法快速, 样品前处理简单, 灵敏度高, 重现性和线性结果均可与常规 LC-MS/MS 媲美, 且运行成本大大降低, 可以作为常规液相色谱串联质谱 (LC-MS) 分析乳品中双氰胺的一个很好替代方法。

更多信息

本文仅代表典型的结果。更多有关我们产品和服务, 请访问我们的网站: www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014
2014 年 1 月 6 日，中国印刷
5991-3828CHCN



Agilent Technologies