



赛默飞色谱及质谱客户解决方案系列

食品安全色谱耗材应用文集

目录

1. 农药残留

GB 2763-2021 QuEChERS 前处理结合 LC-MS/MS 用于农药多残留检测	3
NY/T 1380-2007 洋葱中的多农残检测	5
GB 23200.113-2018 植物源性食品中 208 种农残及代谢物的测定	7
GB 23200.121-2021 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定	9
TG-5LPGCMS 色谱柱用于食品中多农残的测定	11
LC-MS/MS 一针进样快速分析葡萄酒中多种农药残留	13
QuEChERs 前处理结合 GC-MS/MS 检测鸡蛋中的氟虫腈及其代谢物	15
GB/T 23380-2009 柑桔原料及其成品中多菌灵残留检测	17
NY/T 1680-2009 果蔬中多菌灵和甲基硫菌灵残留的测定	19
茶叶中草甘膦和氨甲基磷酸的测定	20
液质联用同时检测食品中的敌草快和百草枯	22

2. 兽药残留

动物源性食品中多兽药的残留筛查	24
鸡肉中利巴韦林的检测	26
农业部 783 号公告 -1-2006 小龙虾等水产品中硝基咪唑类药物的检测	28
GB/T 22286-2008 动物源性食品中 β - 受体激动剂类药物残留的测定	30
SN/T 2222-2008 动物源性样品中糖皮质激素的检测	32
GB 31658-2021 猪肉中 4 种氯霉素类化合物的 LC-MS/MS 检测	34

3. 食品添加剂

GB/T 22388-2008 乳制品中三聚氰胺的检测	36
GB 5009.32-2016 食品中抗氧化剂的检测	37
GB 5009.35-2016 食品中 9 种合成着色剂的测定	39
GB 5009.120-2016 面包和糕点中丙酸钙（钠）的测定	41
GB/T 21915-2008 食品中的纳他霉素检测	43
BJS 201602 小麦粉中硫脲的测定	45
GB 5009.121-2016 食品中脱氢乙酸的检测	47
GB 5009.28-2016 食品中安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠和脱氢乙酸的测定	49
白酒中甜味剂的检测	51
GB 5009.247-2016 食品中纽甜的测定	52
GB 5009.263-2016 食品中阿斯巴甜和阿力甜的测定	54

4. 营养成分

GB 5009.82-2016 食品中维生素 ADE 的测定	56
在线二维液相色谱法快速测定婴幼儿配方奶粉中维生素 A, D 和 4 种 VE 异构体的含量	58
GB 5009.86-2016 食品中抗坏血酸的检测	60

GB 5009.168-2016 食品中脂肪酸的检测	62
GB 5009.168-2016 食品中脂肪酸的检测快速方案	64
GB 5009.8-2016 食品中乳糖、果糖、麦芽糖、葡萄糖和蔗糖的检测	66
GB 5009.279-2016 食品中木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇、赤藓糖醇的测定	67
保健食品中异麦芽低聚糖、低聚果糖、大豆低聚糖的测定	68
啤酒中糖类的 HILIC-MS/MS 检测	69
GB 5009.157-2016 食品中有机酸的检测	71
DB34/T 2003-2013 发酵奶粉和固体酵素中有机酸的测定	72
GB 5009.83-2016 食品中 α 和 β 胡萝卜素的检测	74
GB 5009.124-2016 母乳中氨基酸的检测	75
高效液相色谱法非衍生化测定 19 种氨基酸	77
葡萄酒中的 17 种游离氨基酸的 HILIC-MS 检测	78
GB 5413.40-2016 奶粉和母乳中十种核苷和核苷酸的检测	80
TCSIQ 77001-2020 乳制品中 α -乳白蛋白含量的测定	82
白酒中的风味物质的 GC-MS/MS 法测定	84
5. 有机污染物	
GB 5009.271-2016 食品中邻苯二甲酸酯类的检测	85
GB 5009.271-2016 白酒中塑化剂的检测	87
GB 5009.265-2021 食品中多环芳烃的检测	88
GB 5009.26-2016 食品中亚硝胺 -NDMA 的检测	90
SPE-GCMS 非衍生法分析薯片中的丙烯酰胺	91
食品中丙烯酰胺的测定	93
SPME-GC-MS/MS 快速分析葡萄酒的烟雾污染	95
GB5009.223-2014 酒中氨基甲酸乙酯的测定	97
GB/T 34266-2017 黄酒中氨基甲酸乙酯的含量测定	99
食品中多溴二苯醚的测定	101
BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定	103
6. 真菌毒素	
QuEChERS 样品前处理结合 LC-MS/MS 测定粮谷中的 16 种真菌毒素	105
GB 5009.24-2016 奶粉中黄曲霉毒素 M1 的测定	107
GB 5009.22-2016 花生酱中黄曲霉毒素 B1,G1,B2,G2 的测定	108
GB 5009.96-2016 食品中赭曲霉毒素 A 的测定	106
GB 5009.185-2016 鲜榨果汁中展青霉素的检测	111
食品国标配置方案	112
样品前处理选择指南	120
食品行业常用耗材列表	122

前言

民以食为天，食以安为先！

随着经济全球化进程的不断加快和科学技术的进步，食品安全问题并没有减小的趋势，国内外的食品安全恶性事件接连不断的发生。国内三聚氰胺、地沟油等事件，国外毒奶粉，毒鸡蛋事件，还有近两年来，薯片中检出的丙烯酰胺，亚硝酸盐中毒，土坑酸菜等事件也是屡见不鲜，食品安全问题成为一个全球性的大问题。它关系到人们的健康和生命的安全，关系到食品行业能否健康稳定的发展，因此食品安全受到各国政府的高度重视。我国对这个问题也越来越关注，食品安全法从 2009 年 2 月 28 日第十一届全国人民代表大会常务委员会第七次会议通过，到 2021 年 4 月 29 日第二次修订，对食品安全提出了越来越高的要求，相关法规和食品标准也随之做了调整，具体表现为基质更复杂多样、化合物数目的增加、检测限量的降低，这给分析工作者带来了巨大的挑战。

本文集不仅提供现有标准的解决方案，还旨在为客户提供一种更可靠、更快速、更经济的检测方案。方案不局限于目前已有的检测方案，还着力于潜在威胁健康物质的检测方案开发，内容涵盖了农药残留、兽药残留、添加剂、营养成分、有机污染物、毒素污染等各种项目检测。赛默飞丰富的色谱质谱耗材产线在各种检测项目中有都卓越的表现，其中作为样品必不可少的前处理手段，赛默飞前处理产品 Hypersep QuEChERS 提供了便捷高效的方法，特别在食品农残领域表现优异；Hypersep SPE 有硅胶和聚合物两种骨架的小柱形式，提供多种体积和柱床规格，是除杂质和痕量富集的理想选择；值得一提的是随着自动化的发展，人们越来越多的考虑开发在线前处理的手段，HyperSEP 在线 SPE 提供常规反相、离子交换和极性保留的石墨化碳的小柱，为样品在线制备和预浓缩提供便利，且兼容大部分液相系统。而作为色谱分析的核心，赛默飞 5 大经典液相色谱柱 Hypersil GOLD、Accucore、Acclaim、Synchronis 和 Hypercarb 在各个方案中各显神通。

Hypersil GOLD 采用致密键合技术，有效降低了硅胶表面硅醇基的数量，减少了化合物与硅醇基的相互作用，保证了峰型对称，尤其是对碱性化合物。具有出峰快，峰宽窄，灵敏度高的特点。特别是 1.9 μm 的填料 (-V) 经过优化的硅胶性能和改进的装填技术使得色谱柱拥有高达 1500 bar 的压力耐受能力，为更快的分析速度提供可能。

Accucore 采用增强实心核专利技术 Core Enhanced Technology™ 研制而成，具有超短扩散路径，可以实现低压下的快速、高效分离，是维生素、快速农残及兽残分析的理想选择。

Acclaim 采用金属含量极低的超纯硅胶，尽可能减少拖尾并获得对称峰形；独特的化学键合可获得出色的表面覆盖效果，提供不受次级相互作用影响，创新的双混合 Mixed-Mode 和三混合 Trinity 模式的色谱柱为极性化合物分析提供更广阔的思路，满足百草枯草快、草甘膦、高氯酸盐、有机酸等具有挑战性的分离需求。

Synchronis 采用金属含量极低的超纯硅胶、极佳表面覆盖效果，较小次级相互作用及两次封端提供了更大的表面覆盖率和对碱性化合物的惰性作用。两性离子 HILIC 的键合相提供了对带电和中性极性化合物的增强保留。

Hypercarb 作为赛默飞“黑科技”产品，是由碳原子排列成片状六边形进而形成的独特固定相，以吸附和电荷诱导的极性分析物与可极化石墨表面之间的相互作用为作用机理，对高极性分析物具有出色的保留能力，非常适合核苷酸、氨基酸、草甘膦、丙烯酰胺等有挑战的化合物分析。

同样赛默飞气相色谱 TraceGOLD 和 Trace 产线在 GC 方案中也不遑多让，TraceGOLD 系列色谱柱以优异的低流失高惰性性能征服了多数化合物，而 Sil 系列色谱柱更是以更低的柱流失和惰性为更低的检出限量提供了可能；TraceGOLD 和 Trace 系列中丰富的应用型色谱柱如 Pesticide、PAH、PBDE、Dioxin、VMS、FAME 等为农药残留、持久性有机污染物、挥发半挥发性化合物等提供更优异的峰型和更低的检出限和定量限。

赛默飞世尔科技拥有知识丰富的员工、创新的产品及全面的解决方案，致力于更健康、更清洁、更安全的世界！

赛默飞色谱耗材应用团队编写

2022 年 6 月

至真至简 效率非凡



Vanquish™ Core
HPLC

专为常规分析实验室设计而成，拥有出色的分析精密度和操作简便性，可靠且耐用：

- 700 bar 耐压的 HPLC，二元 / 四元 / 等度可选，结合阀切换可以实现在二维、多中心切割等拓展应用
- 支持定期系统健康检查，保障设备长时间运行
- 升级版自定义进样程序，方法编辑更简单
- 预压缩的智能进样功能技术，有效改善压力波动
- 连续可调梯度延迟体积功能，可对所有常见 HPLC 系统的方法进行无缝方法转移
- Vanquish 触摸屏（选配），持续了解系统状态，可抗腐蚀且支持戴手套操作
- 溶剂监测系统（选配），对流动相余量及废液水平进行主动测量



Vanquish™ Flex
UHPLC

完全生物兼容，从常规 HPLC 到 UHPLC，方法转换灵活，擅长从方法开发到日常分析。

- 灵活的二元和四元系统可选，高压二元体系提供更强大分离能力，四元体系提供更多的溶剂选择
- 最高 耐压 1034 bar (15,000psi)，流速高达 8 mL/min
- 智能样品预压缩，样品处理准确度、进样精度更高
- 生物兼容的流路和 UHPLC 压力范围，确保最大的应用灵活性
- 更加有效地控制分离，2 种温控模式，拥有主动式预加热功能
- 更灵敏地进行检测，使用 LightPipe 技术二极管阵列检测器，线性范围宽
- 支持 Vanquish 触摸屏和溶剂监测系统新功能



TSO Fortis™ 三重四极杆
质谱仪

卓越可靠性和耐用性提高了目标定量实验室的分析效率

- 简单易用，能帮助不同专业级水平的用户获得高质量数据，并提高分析结果的可靠性。
- Tracefinder 软件可用于所有应用（从方法开发到报告生成）。因此，所有专业水准的用户都能获得高质量的数据。



Q Exactive™ UHMR 组合型四
极杆 Orbitrap™ 质谱仪

能在结构生物学和生物制药研究中执行最高质量的非变性完整蛋白质谱和自上而下的分析。

- 能可靠地分辨较小的质量差异
- 节省珍贵的样本
- 能快速地对非变性蛋白进行自上而下的 MS 分析
- 能表征完整的天然蛋白复合物，包括膜蛋白

Exactive™ Plus Orbitrap™
质谱仪

革命性 Quantification 概念，从可靠的定性 / 定量筛查研究到完整单克隆抗体的表征。

- 卓越定量能力
- 完整蛋白质的分析能力
- 增强极为可靠的结果

Q Exactive™ 组合型四极
Orbitrap™ 质谱仪

可以快速可靠地识别、定量和确认更多化合物。

- 快速得到高度可靠的结果
- 更加可靠地应用于药物发现和代谢组学研究



TRACE™ GC 1600 系列
气相色谱

TRACE GC 1600 系列气相色谱，是业内唯一能实现用户可直接更换的模块化进样口和检测器的气相色谱仪。重新定义了气相色谱在常规分析及高通量实验室中的适用性，给您带来突破性的仪器性能，极大提高分析效率。



ISQ™ 7610 单四极杆
GC-MS 系统

ISQ 7610 GC-MS 单四极杆系统，拥有高稳定性和卓越灵敏度，大幅提高实验室效率及生产力，满足客户最具挑战性的分析需求。



TSQ™ 9610 三重四极杆
GC-MS/MS 系统

TSQ 9610 GC MS/MS 三重四极杆气质联用仪旨在通过其超高的灵敏度，选择性和易用性，全面提升实验室的生产力，并保证用户在实验中均能一直获得稳定的最佳结果。

QuEChERS 前处理结合 LC-MS/MS 用于农药多残留检测

——参考标准：GB 2763-2021 国家食品安全标准 食品中农药最大残留限量

1. 实验背景

《GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》已于 2021 年 9 月 3 日正式实施。

为帮助客户应对新的挑战，根据 GB 2763 中农药的化学性质将其分类，选择合适的仪器检测方法，赛默飞专门针对开发了目前市场上唯一的集 LC-MS/MS、GC-MS/MS、IC-MS/MS 三大技术平台于一体的整体解决方案。该方案采用 QuEChERS 方法最大程度地简化了样品前处理过程，在 UHPLC、GC、IC 对复杂样品强大的分离能力基础上，结合三重四极杆质谱多反应监测（SRM）模式高选择性和高灵敏度，实现了高效快速的农药多残留检测。该方案涵盖了限量标准中超过 85% 的农药及其代谢物，为您提供从样品到结果的全流程支持服务。未涵盖的农药品种，或是需要衍生化后再经色谱方法检测、或是需要采用比色法等非色谱的检测方法。本文介绍赛默飞基于 LC-MS/MS 平台的 GB 2763 多农残整体解决方案。



图 1. LC-MS/MS 方案流程

2. 样品前处理

2.1 QuEChERS 操作流程

水果、蔬菜类样品：称取 10 g 已均质好的试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈，充分混匀后，加入包含 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠的萃取包（PN: S1-10-EN-POT），盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，4500 r/min 离心 5 min。吸取 1 mL 上清液到内含 150 mg 硫酸镁、25 mg PSA 的塑料离心管中（PN: S2-2-GFV-EN-KIT），涡旋混匀 1 min，4500 r/min 离心 5 min，吸取上清液过 0.2 μm PTFE 滤膜（Thermo Scientific™ Titan3™ PTFE, PN: 42213-NP）上机测定。

茶叶样品：称取 2 g 已粉碎的试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀，静置 30 min。加入 10 mL 1% 醋酸乙腈溶液，充分混匀后，再加入包含 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠的萃取包（PN: S1-15-AOAC-POT），盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后 4500 r/min 离心 5 min。吸取 1 mL 上清液加到内含 150 mg 硫酸镁、50 mg PSA、50 mg C18 的塑料离心管中（PN: S2-2-FW-AOAC-KIT），涡旋混匀 1 min。4500 r/min 离心 5 min，吸取上清液过 0.2 μm PTFE 滤膜，上机测定。

大米样品：称取 5 g 已粉碎的试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀，静置 30 min。加入 10 mL 1% 醋酸乙腈溶液，充分混匀后，再加入包含 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠的萃取包（PN: S1-15-AOAC-POT），盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后 4500 r/min 离心 5 min。吸取 1 mL 上清液加到内含 150 mg 硫酸镁、50 mg PSA 的塑料离心管中（PN: S2-2-GFV-AOAC-KIT），涡旋混匀 1 min。4500 r/min 离心 5 min，吸取上清液过 0.2 μm PTFE 滤膜，上机测定。

2.2. 基质匹配标准溶液的配制

取空白样品，安装样品前处理方法制备空白样品基质溶液，用此溶液配制基质匹配系列标准溶液。

3. 仪器条件

3.1. 仪器

Thermo Scientific™ Vanquish™ Flex Binary 超高效液相色谱系统
Thermo Scientific™ TSQ Quantis™ 三重四极杆质谱仪，配 HESI 源
Thermo Scientific™ TraceFinder™ 软件用于数据处理

3.2. 液相色谱方法

色谱柱：Acclaim™ RSLC 120 C18, 2.1x150mm, 2.2 μm (PN:071399)

柱温：40℃；进样量：2 μL；进样器温度：4℃；洗针溶液：50% 甲醇水溶液；

流动相组成：A 相为水，B 相为甲醇，A 相和 B 相均含有 2.5 mM 甲酸铵和 0.05% 甲酸。

表 1. 梯度洗脱程序

Time (min)	Flow (mL/min)	A%	B%
0.0	0.3	98	2
0.5	0.3	98	2
1.0	0.3	50	50
19.0	0.3	0	100
19.1	0.4	0	100
22.4	0.4	0	100
22.5	0.4	98	2
24.9	0.4	98	2
25	0.3	98	2

3.3 质谱方法

表 2. 离子源及质谱采集参数设置

电离模式	加热电喷雾电离（HESI）
扫描类型	timed-SRM
极性	正 / 负离子切换
喷雾电压	3500 V (+) / 3000 V (-)
鞘气压力	40 Arb
辅助气压力	8 Arb
离子传输管温度	300 °C
雾化器温度	350 °C
碰撞诱导解离气体压力	2 mTorr
循环时间	0.4 s
Q1 分辨率 (FWHM)	0.7
Q3 分辨率 (FWHM)	0.7

4. 实验谱图

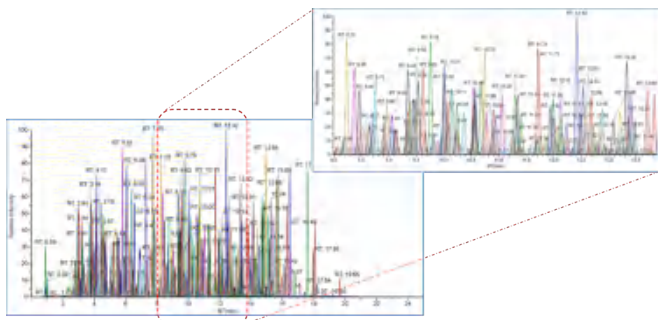


图 2. 苹果基质中 >460 种农药的 LC-MS/MS 色谱图

图 2 显示了 10 µg/kg 苹果基质加标溶液的 LC-MS/MS 色谱图（进样量为 2 µL）。约 460 余种农药在 25 min 内得到很好的分离效果，所有的化合物均保持了良好的峰形。

5. 实验数据

5.1 线性、回收率和精密度

Thermo Scientific™ TSQ 增强型双模式离散打拿极检测器，在扫描范围内提供极致的线性范围及动态范围，同时延长电子倍增器使用寿命，保证长时间有效工作！如图 3 所示，农药在基质样品中轻松获得优异的线性关系，即使在 1~5 µg/kg 低浓度范围，也实现了良好的拟合，保证了在整个线性范围内定量的准确性。

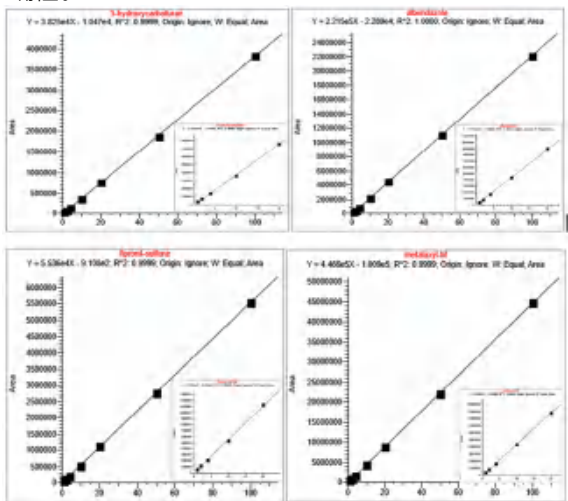


图 3. 基质标准曲线

LC-MS/MS 方法包括优化的 SRM 离子对参数、保留时间等，有效地克服基质和其他化合物的干扰，保证方法优异的回收率和重复性，灵敏度满足 GB2763 规定的农药最大残留限量 (MRL) 要求。经过在多种基质中的严格验证，该方法具有良好的可靠性和耐用性。图 4、图 5 展示了苹果基质中 1 µg/kg 的

加标水平下，超过 80% 的农药品种的回收率和重现性可以满足欧盟最新的 SANTE 12682/2019 的苛刻要求；10 µg/kg 的加标水平下，超过 95% 的农药品种回收率在 70~120% 之间，RSD<20%。

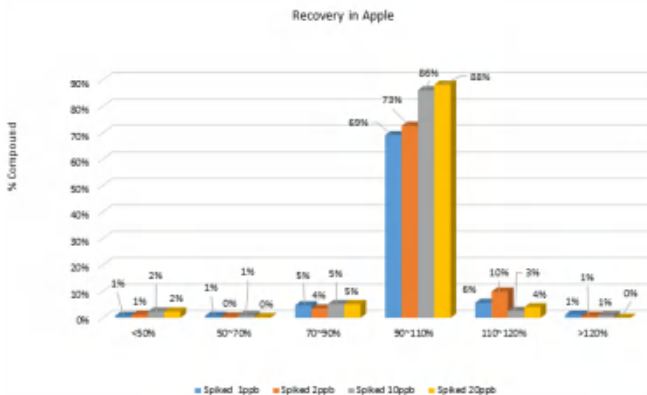


图 4. 苹果样品中加标回收率分布

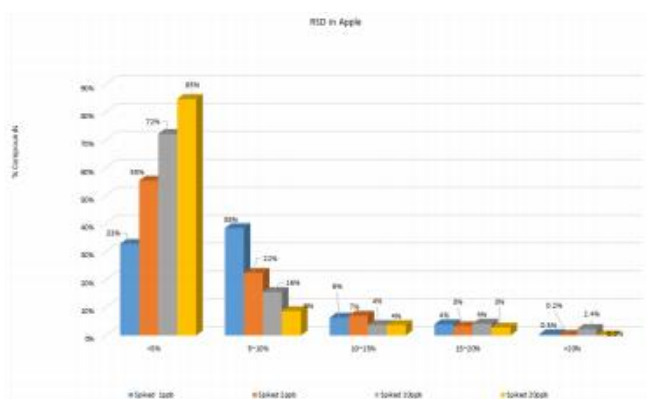


图 5. 苹果样品中加标回收 RSD 分布

6. 结论

针对国家标准 GB 2763，赛默飞推出了市场上唯一的集 LC-MS/MS, GC-MS/MS 和 IC-MS/MS 三大技术平台的整体解决方案。本文介绍了基于 LC-MS/MS 的工作流程。本方案通过一套简单的 QuEChERS 样品前处理流程，利用 Vanquish 超高效液相色谱系统对复杂样品强大的分离能力，加上 TSQ 三重四极杆质谱无与伦比的扫描速度（600 SRM/秒）、灵敏度和稳定性，实现了一个前处理、一针进样正负同时分析超过 460 种农药，其中近 400 种为 GB 2763 监管的农药，只需一天便可得出分析结果，大大节省了人力、物力和成本，从而使高效快速地农药多残留检测成为可能。

洋葱中的多农残检测

——参考标准：NY/T 1380-2007 蔬菜、水果中 51 种农药多残留的测定 气相色谱 - 质谱法

1. 实验背景

随着社会发展进步，人们对饮食的要求逐步提高，农药残留问题越来越受到人们的关注。我国 2004-03-01 实施的农业行业标准 NY/T761-2004 应用较为广泛，2007 年出台 NY/T1380-2007，均要求对蔬菜中的农残做色谱分析定量。

目前参考 NY/T1380-2007 标准，选择分散固相萃取法结合 GC-MS 的方法对多农残进行分析，该标准前处理选择了散装的填料，需要称量，易出现回收率不稳定等现象。

本文选择洋葱这种多挥发油的蔬菜做为被提取物，使用 Thermo Scientific™ 成品 QueChERS 提取及净化包，分析 45 种农残，净化效果好，回收率高。同时配合低流失高惰性的中等极性 TG-35MS 色谱柱，使得分析结果更加准确。

2. 样品前处理

15 g 样品，加入 15 mL 含 1% 醋酸的乙腈溶液，缓慢加入 Thermo Scientific™ QueChERS 提取填料 (PN:S1-15-AOAC-POT)，剧烈震荡 5 min，室温 3000 rpm 离心 5 min，取上层 11 mL。

初级净化：

上层 11 mL 溶液加入 QueChERS initial clean-up 管中，剧烈震荡 2 min，室温下 3000 rpm 离心 5 min。取上清液 5 mL(PN: S2-15-FW-TCN-KIT)，40℃下氮气吹干 1 小时。残留重溶在 1 mL 正己烷 / 丙酮 9:1 中。

4. 实验谱图

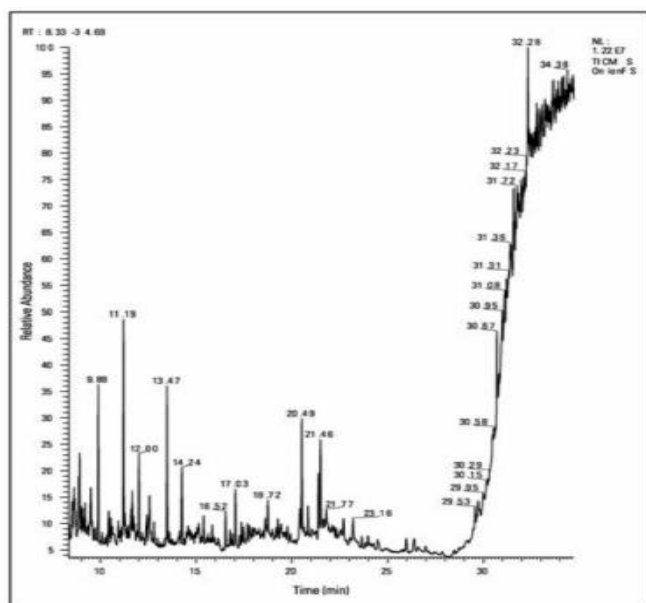


图 1 洋葱基质添加 50ng/g 农残样品全扫总离子流图

再次净化

取 1 mL 溶液，加入 QueChERS final clean-up 管，剧烈震荡 5 min，室温下 3000 rpm 离心 5 min，取上层液体进样 (PN: S2-2-GFV-AOAC-KIT)。

3. 色谱条件：

色谱柱： TG-35MS GC 色谱柱 30m x0.25mm x 0.25μm (PN: 26094-1420)

进样口： SSL 290℃，不分流

流速： 恒流模式 1 mL/min

升温程序： 40℃ (保持 1.5min)，25℃ /min 到 150℃，5℃ /min 到 225℃ (保持 7.5min)，25℃ /min 到 290℃ (保持 12min)。

检测器： MS

进样量： 1 μL

载气： He

仪器： AI1310 Autosampler +TRACE 1300/ISQ

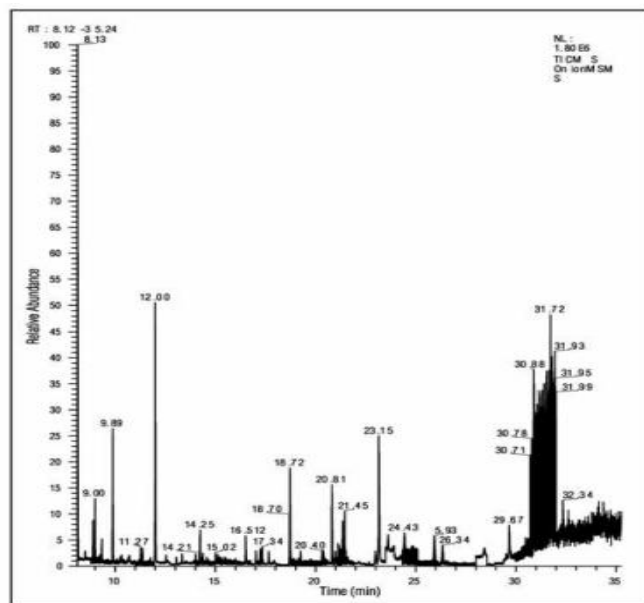


图 2 洋葱基质添加 50ng/g 农残样品 MS/MS 离子流图

5. 实验数据

LOQ: 45 种农残在洋葱中的 LOQ 在 5-78ng/g。

Component	Ave. Conc. (ng/g)	Std. Dev.	% Recovery	%RSD	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Japan ¹	US-EPA ²	EU ³	EU ³	WHO ⁴
							MRL (ng/g)	MRL (ng/g)	MRL (ng/g)	LOD ³	MRL (ng/g)
Dichlorvos	63	3.00	126	5	8	30	100		100		
EPTC	22	1.95	86	9	6	20	40				
Mevinphos	48	3.84	96	8	11	38	100		100		
Etridazole	34	2.46	135	7	7	25	100				
Molinate	6	0.62	123	10	2	6	20				
Trifluralin	31	1.55	126	5	4	16	50				
Cyanophos(Thionazin)	27	3.16	108	12	9	32	50				
Ethoprophos	28	1.90	111	7	5	19	20				
Di-allate	31	2.47	125	8	7	25	50		50	50	
Propazine	66	6.47	132	10	18	65	100				
Atrazine	12	1.56	116	13	5	16	20		100	100	
Diazanone	15	0.88	149	6	3	9	50	750			50
Gamma-BHC (Lindane)	12	1.40	121	12	4	14	2000	1000	10	10	
Disulfoton	15	1.81	152	12	6	18	50		20	20	
Heptachlor	5	1.21	92	26	4	12	30		10	10	
Vinclozolin	13	1.03	130	8	3	10	1000	1000	1000	50	1000
Prometryn	60	7.45	120	12	21	74	50				
Metaxyl	22	3.04	88	14	9	30	2000	3000	500	50	2000
Metribuzin	30	2.54	120	8	7	25	500				
Triadimefon	28	2.24	111	8	6	22	500		500	100	
Thiobencarb	30	3.00	120	10	8	30	200				
Dursban (Chlorpyrifos)	15	2.07	102	13	7	21	50	300	200	50	200
Sevin (Carbaryl)	23	2.45	92	11	7	25	3000		100		
Malathion	29	4.41	114	15	12	44	8000	8000	3000		1000
Methiocarb	26	2.63	103	10	7	26	50				500
Parathion	31	2.45	124	8	7	24	300		50	50	
Heptachlor-2,3-epoxide	4	1.08	79	27	3	11		30			
Cyprodinil	32	4.17	128	13	12	42	50	600			300
Cyanazine	27	3.40	108	13	10	34	50				
trans-Chlordane	3	0.84	54	31	3	8	20				
Terbufos Sulfone	14	2.20	138	16	7	22	50				
cis-Chlordane	5	0.55	99	11	2	5	20				
Endosulfan A	26	3.24	103	13	9	32	200				
Tetrachlorvinphos (Stirofos)	34	2.26	136	7	6	23	300				
p,p-DDE	29	2.74	116	9	8	27		500			
Thiabendazole	28	3.54	111	13	10	35	2000				
Dieldrin	28	2.58	114	9	7	26		50			
Chlorobenzilate	14	1.20	138	9	4	12	20		20	20	
Endrin	5	0.96	104	18	3	10	10		10	10	
Endosulfan B	31	2.37	125	8	7	24	200		50	50	
p,p-DDT	40	2.09	159	5	6	21	500				
Endosulfan Sulfate	40	7.77	79	20	22	78	200				
Bifenthrin	33	3.15	134	9	9	32	50		50	50	
Methoxychlor	7	2.12	135	31	7	21	10		10	10	
cis-Permethrin	60	5.32	120	9	15	53	3000*	100*	50*	50*	
trans-Permethrin	13	3.091	133	23	10	31					
Average			116	12	8	27					

回收率: 45 种农残的提取回收率在 87 到 125% 之间。

Component	Avg Conc	Theo Conc	%Recovery	%Difference	%RSD
Dichlorvos	241	200	107	7.12	16.64
EPTC	112	100	112	12.33	24.48
Mevinphos	193	200	96	-3.54	19.36
Etridazole	112	100	112	11.94	17.12
Molinate	120	100	120	20.00	19.34
Trifluralin	80	100	80	-19.51	19.09
Cyanophos(Thionazin)	101	100	101	1.36	21.82
Ethoprophos	114	100	114	13.87	20.90
Di-allate	111	100	111	10.67	21.27
Propazine	229	200	114	14.50	20.42
Atrazine	257	200	128	28.36	24.38
Diazanone	228	200	114	14.10	22.53
Gamma-BHC (Lindane)	223	200	111	11.39	20.86
Disulfoton	247	200	123	23.47	22.14
Heptachlor	124	100	124	24.06	22.85
Vinclozolin	233	200	116	16.31	22.60
Prometryn	193	200	96	-3.74	20.98
Metaxyl	77	100	77	-23.22	25.68
Metribuzin	99	100	99	-1.21	22.83
Triadimefon	86	100	86	-13.68	23.48
Dursban (Chlorpyrifos)	364	300	121	21.17	22.38
Thiobencarb	110	100	110	9.75	21.79
Sevin (Carbaryl)	98	100	98	-2.21	24.95
Malathion	117	100	117	17.00	25.17
Methiocarb	90	100	90	-10.14	23.42
Parathion	87	100	87	-12.96	22.42
Heptachlor-2,3-epoxide	125	100	125	25.23	24.25
Cyprodinil	108	100	108	7.56	26.09
Cyanazine	94	100	94	-5.90	22.36
trans-Chlordane	104	100	104	3.98	17.04
Terbufos Sulfone	209	200	105	4.67	25.76
cis-Chlordane	109	100	109	8.94	23.67
Endosulfan A	106	100	106	5.61	23.16
Tetrachlorvinphos (Stirofos)	107	100	107	7.03	23.07
p,p-DDE	102	100	102	2.00	21.46
Thiabendazole	99	100	99	-0.62	24.37
Dieldrin	102	100	102	2.27	22.48
Chlorobenzilate	160	200	80	-19.79	27.40
Endrin	93	100	93	-7.26	25.35
Endosulfan B	94	100	94	-5.52	23.00
p,p-DDT	97	100	97	-2.74	20.85
Endosulfan Sulfate	203	200	102	1.57	28.03
Bifenthrin	105	100	105	4.57	22.49
Methoxychlor	100	100	100	0.34	24.71
cis-Permethrin	189	200	95	-5.34	20.97
trans-Permethrin	197	200	99	-1.32	19.13
Average			104		22

6. 结论

本方法中 45 种农残在洋葱中的 LOQ 在 5-78ng/g; 45 种农残的提取回收率在 87 到 125% 之间。其中前处理部分使用商品化的 Quechers 提取和净化包, 能有效减少杂质对目标物的干扰, 有效提高方法回收率。该方法操作简单, 重复性好, 回收率高。45 种农残采用 TG-35MS 色谱柱, 惰性好, 低流失, 使方法定量结果准确, 减少了对离子源的污染。



植物源性食品中 208 种农残及代谢物的测定

——参考标准：GB 23200.113-2018 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定

1. 实验背景

中国是农药生产和使用大国，农药广泛用于农业生产中，同时农药滥用和不规范使用现象比较普遍，所以在食品中农药残留情况也是比较突出。日常检测中，农残检测的任务也相当繁重，当前我国对于农残检测的方法标准主要集中在 GC、GC-MS 等，随着气相色谱三重四极杆质谱的普及，GC-MS/MS 的检测方法以其高选择性、高灵敏度、高通量特点越来越受检测工作者的欢迎，为此农业部在 2017 年发布了《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》，该标准也已新增至 GB 2763《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》。赛默飞应用团队基于此国标方法，开发了应对不同基质中农残前处理方式，以及配套的仪器方法和数据处理方法，以满足农残检测快速、准确、高通量的要求。

基于 QuEChERS 前处理技术，我们开发了上海青、大米、花生油、茶叶四种具有代表性的样品基质的提取净化方法，基于 TSQ 9000 的 Time-SRM 扫描方式建立了一针检测 208 种农药的仪器方法 (Instrument Method)，依托 TraceFinder 软件开发了对应的数据处理方法 (Master Method)。对样品基质进行了不同浓度的加标回收测算，经过基质标准曲线定量计算，大部分的化合物回收率在 80-120% 之间，基质标准曲线浓度在 0.01-0.2 mg/kg 范围内，所有化合物的线性相关系数均在 0.99 以上，定量限都能做到 0.01 mg/kg。

2. 样品前处理

根据不同的样品基质类型，前处理有如下四种基本配置（具体前处理操作流程详见应用报告 CCS-SP-214）：

序号	适用样品	提取盐包	净化管
1	 蔬菜、水果 (典型样品： 上海青)	4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠 (PN: S1-10-EN-POT)	900 mg 硫酸镁、150 mg PSA 及 15 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中 (PN: S2-15-P-EN-KIT)
2	 谷物、油料、坚果类 (典型样品：大米)	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠 (PN: S1-15-AOAC-POT)	1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA 及 400 mg C18 的 15 mL 塑料离心管中 (PN: S2-15-FW-AOAC-KIT)
3	 茶叶类 (典型样品：普洱茶)	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠 (PN: S1-15-AOAC-POT)	1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C18 及 400 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中 (PN: S2-15-PF-AOAC-KIT)
4	 食用油 (典型样品：花生油)	直接乙腈 (正己烷饱和) 提取	1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA 及 400 mg C18 的 15 mL 塑料离心管中 (PN: S2-15-FW-AOAC-KIT)

2.1 上海青 (适用于蔬菜、水果和食用菌类)

称取 10 g 已均质好的试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈，充分混匀后，放入 -20℃ 冰箱冷冻 10 min，再加入 S1-10-EN-POT，盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，9000 r/min 离心 6 min。吸取 6 mL 上清液到 S2-15-P-EN-KIT 中，涡旋混匀 1 min，9000 r/min 离心 6 min，吸取 1 mL 上清液于进样瓶中，待上机测定。

2.2 大米 (适用于谷物、油料和坚果类)

称取 5 g 已粉碎的试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀，静置 30 min。加入 10 mL 1% 醋酸乙腈溶液，充分混匀后，放入 -20℃ 冰箱冷冻 10 min，再加入 S1-15-AOAC-POT，盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后 9000 r/min 离心 6 min。吸取 6 mL 上清液加到 S2-15-FW-AOAC-KIT 中，涡旋混匀 1 min。9000 r/min 离心 6 min，吸取 1 mL 上清液于进样瓶中，待上机测定。

2.3 普洱茶 (适用于茶叶和香辛料类)

称取 2 g 已粉碎的试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀，静置 30 min。加入 10 mL 1% 醋酸乙腈溶液，充分混匀后，放入 -20℃ 冰箱冷冻 10 min，再加入 S1-15-AOAC-POT，盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后 9000 r/min 离心 6 min。吸取 6 mL 上清液加到 S2-15-PF-AOAC-KIT 中，涡旋混匀 1 min。9000 r/min 离心 6 min，吸取 1 mL 上清液于进样瓶中，待上机测定。

2.4 花生油 (适用于食用油类)

称取 2 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 正己烷饱和的乙腈，剧烈震荡 1 min 后 9000 r/min 离心 6 min。吸取乙腈层加到 S2-15-PF-AOAC-KIT 中，涡旋混匀 1 min。9000 r/min 离心 6 min，吸取 1 mL 上清液于进样瓶中，待上机测定。

样品基质溶液：

选取空白样品，用 2.1-2.4 前处理方式得到的空白基质溶液。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：TR-Pesticide II 30 mx0.25 mmx0.25 μm with 5m guard (PN: 26RD142F)

程序升温：40℃ 保持 1.5 min，以 25℃ /min 升至 90℃，保持 1.5 min，再以 25℃ /min 升至 180℃，保持 1.5 min，以 5℃ /min 升至 280℃，最后以 10℃ /min 升温到 300℃，保持 5 min

SSL 进样口： 温度 270 °C
 进样模式： 不分流进样
 不分流时间： 1 min
 载气： 氦气

质谱条件：

传输线温度： 280 °C
 离子源温度： 300 °C
 离子源： EI
 采集方式： Time-SRM
 分辨率： FWHM0.7Da(Q1 和 Q3)

化合物离子对信息来源于 Thermo 农残数据库 CDB 以及 AutoSRM。

4. 实验谱图

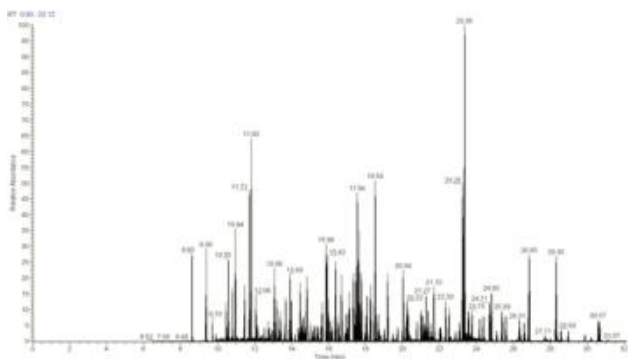


图 1 大米基质中 0.2µg/mL 农残混标 TIC 图

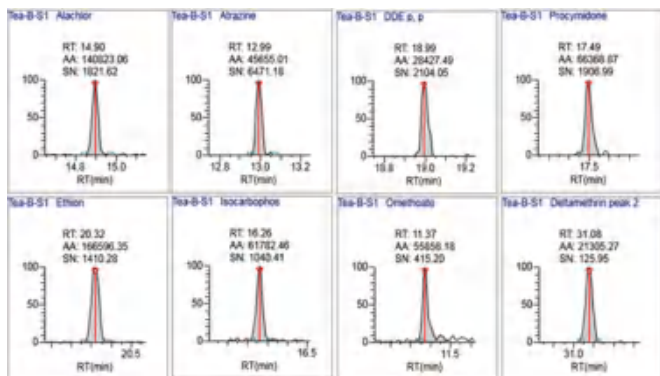


图 2 茶叶基质中 0.01µg/mL 部分农药色谱图

5. 实验数据

5.1 国标方法定量限要求

208 种农药针对不同的样品基质，定量限有所不同，总体分布要求如下：

- a) 蔬菜、水果、食用菌 (0.01mg/kg)
- b) 谷物、油料、坚果 (0.01-0.02mg/kg)

c) 茶叶和 香辛料 (0.01-0.05mg/kg)

d) 食用油 (0.01-0.02mg/kg)

5.2 标准曲线及检出限

以 4 种样品空白基质配制 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200 mg/L 的混标溶液，建立标准曲线，相关系数 R² 均大于 0.99。根据国标的要求，定量限最低的要求做到 0.01 mg/kg，茶叶基质中混合农药的谱图如图 2 所示。在本实验方案中，所有化合物定量限能达到 0.01 mg/kg，该实验方案的检出限水平远超国标方法的要求。

5.3 回收率及稳定性

根据 4 种样品基质，我们分别做了加标回收率实验，在特定的加标浓度下，大部分化合物回收率在 80-120% 之间，回收率统计见表 1。茶叶基质中 40ppb 浓度的农残，连续进样 10 针，RSD 统计情况如图 3。

表 1 4 种样品基质加标回收情况统计

序号	样品基质	加标量 (ug/mL)	回收率 80-120% 化合物数量	回收率 80-120% 化合物占比
1	上海青	0.05	188	90.4%
2	大米	0.025	187	89.9%
3	花生油	0.04	190	91.4%
4	茶叶	0.04	190	91.4%

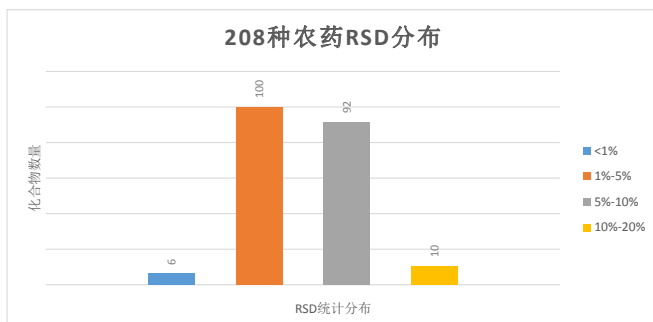


图 3 40ppb 茶叶基质中农残 RSD 统计分布 (n=10)

6. 结论

本实验采用 QuEChERS 前处理方案，Thermo Fisher 全新一代三重四极杆质谱 TSQ 9000，同时配备 Pesticide II 色谱柱分离，在 Time-SRM 的扫描方式下，让仪器方法管理更加智能方便，使 208 种农药及代谢物在 36min 内一针完成分析，基于 TraceFinder 软件一站式的数据处理，一站式完成 208 种农残的全流程分析检测。该实验室方案具有前处理流程简单、快速、准确、有效，仪器操作简便，方法性能具有卓越的灵敏度和出色的稳定性的特点，完全满足新国标对于农残检测的要求。

植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定

(QuEChERS-LC/MSMS)

——参考标准：GB 23200.121-2021 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定
液相色谱 - 质谱联用法

1. 实验背景

2021 年 3 月，国家卫生健康委员会、农业农村部、国家市场监督管理总局联合发布 GB 23200.121-2021《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱 - 质谱联用法》，该标准采用 QuEChERS 前处理方法及 LC/MS/MS 检测方法。相较于之前的 NY/T761 和 GB/T 20769 等检测方法，新标准的最大特色在于它充分引入了 QuEChERS 前处理方法，大大简化了实验前处理流程，提高了分析效率。新推出的 GB23200.121-2021 法和 2018 年推出的 GB23200.113-2018 法双谱合璧，将成为今后质谱法多农残分析的金标准。

本文基于 Thermo Scientific 串联三重四极杆串联质谱平台，采用 QuEChERS 法对植物源性食品进行前处理。按照 GB23200.121-2021 规定的提取盐包对常见的食品进行盐析除水提取，提取后离心得到的上清液用标准对应的 QuEChERS 净化包进行净化。色谱条件以 Acclaim Vanquish C18 色谱柱进行分离，用甲醇 - 水体系（均含 0.1% 甲酸，2.5 mM 甲酸铵）作为流动相进行梯度洗脱。质谱采用 ESI 源，正负切换模式同时采集，SRM 分段扫描检测；采用基质匹配外标法定量。所有化合物在 2.5-100 ng/mL 范围内呈良好线性关系，五种样品基质中 375 种农药均能够满足定量限的需求。该方法前处理快速高效，可重复性强，可为果蔬、谷物以及茶叶等植物源性食品中多农残的检测提供借鉴。

2. 样品前处理

根据不同的样品基质类型，前处理有如下四种基本配置（具体前处理操作流程详见应用报告 CCS-SP-214）：

序号	适用样品	提取盐包	净化管
1	 蔬菜，水果，食用菌和糖料	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 1 g 柠檬酸钠，带 50mL 离心管和陶瓷均质子 (PN: S1-10-EN-CH-KIT)	25mg PSA, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 塑料离心管 (PN: S2-2-GFV-EN-KIT) 针对颜色较深样品: 25mg PSA, 2.5mg GCB, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 塑料离心管 (PN: S2-2-P-EN-KIT)
2	 谷物，油料，坚果	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠，带 50mL 离心管和陶瓷均质子 (PN: S1-15-AOAC-CH-KIT)	50mg PSA, 50mg C18, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 塑料离心管 (PN: S2-2-FW-AOAC-KIT)
3	 茶叶和香辛料	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠，带 50mL 离心管和陶瓷均质子 (PN: S1-15-AOAC-CH-KIT)	150mg MgSO ₄ , 50mg C18, 50mg PSA, 25mg GCB, 2 mL 塑料离心管 (PN: 60105-380-B)
4	 植物油	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 1 g 柠檬酸钠，带 50mL 离心管和陶瓷均质子 (PN: S1-10-EN-CH-KIT)	50mg PSA, 50mg C18, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 塑料离心管 (PN: S2-2-FW-AOAC-KIT)

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Acclaim Vanquish C18, 2.1x150mm, 2.2 μm (PN: 071399-V)；

柱温：40 °C；

进样量：2 μL；

流动相：A 为 0.1% 甲酸水溶液（含 2.5mM 甲酸铵）；

B 为 0.1% 甲酸甲醇（含 2.5mM 甲酸铵）；

梯度洗脱程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

时间	A%	B%	流速 mL/min
0.0	98	2	0.3
0.5	98	2	0.3
1.0	50	50	0.3
19.0	0	100	0.3
19.1	0	100	0.4
22.4	0	100	0.4
22.5	98	2	0.4
24.9	98	2	0.3
25.0	98	2	0.3

质谱条件:

可加热电喷雾电离源 (HESI), 正负离子切换扫描模式; 扫描方式: Timed-SRM; 喷雾电压 (+/- 模式): 3500V; 离子传输管温度: 325 °C; 鞘气压力 40 arb; 辅助气压力 10 arb; 反吹气: 1 arb; 离子源温度: 350 °C; 碰撞气压力: 2 mTorr; 选择反应监测离子对信息详见应用报告 CCS-SP-214

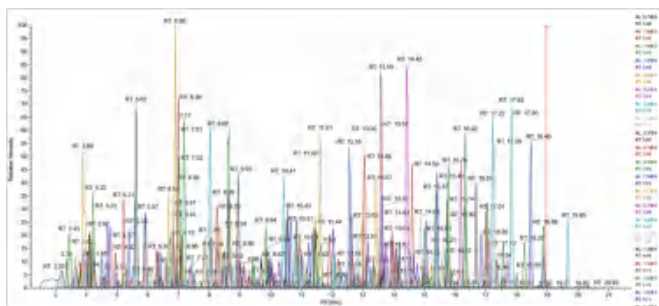
4. 实验谱图

图 1 黄瓜基质中 375 种农药的 TIC 图 (5.0 ng/mL)

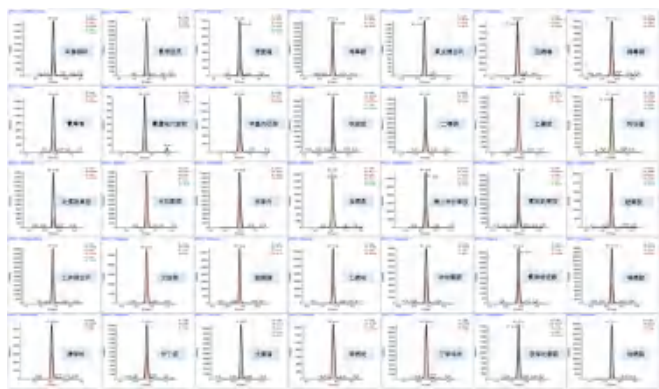


图 2 基质曲线 5.0 ng/mL 浓度下部分化合物的定量定性离子叠图

5. 实验数据**5.1 方法灵敏度, 线性及范围**

通过五种植物源性样品空白基质, 进样浓度在 2.5-200 ng/mL 的范围内的 7 个校准级别的标准品得到校正曲线, 分别对五种植物源性样品中的农药残留进行定量分析。结果表明在基质标曲条件下, 待测所有的农残组分的线性相关系数 R^2 均大于 0.99, 线性关系良好。方法中 375 种农残的定量限均可以达到 GB23200.121 中规定的五种基质对应的定量限要求, 能够满足常规多农残留检测的需求。

5.2 方法精密度和回收率

分别在五种样品基质的定量限添加水平下进行了加标回收率的测试, 考查了赛默飞三重四级杆平台对 375 种农药的稳定性。结果表明, 除了茶叶以外 (86.4%), 其他四种样品基质 90% 以上的农残均可以实现回收率在 70-120% 之间, 见表 2。

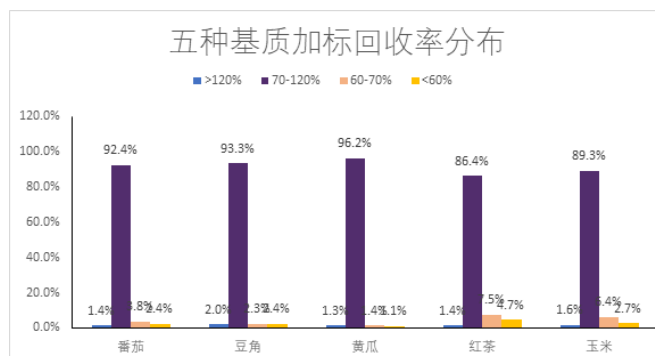


表 2 5 种样品基质加标回收情况统计

6. 结论

本文根据最新的农残检测标准 GB 23200.121 法, 介绍了一个高灵敏且可重现的检测流程, 对黄瓜、番茄、芸豆、玉米粉和红茶等五种植物源性基质中的 375 种农药残留进行快速、可靠的定量分析。按照国标的规定, 使用赛默飞 QuEChERS 提取盐包和净化包, 对上述五种样品基质进行快速、高效、重现性好的前处理制备。结合使用赛默飞 Thermo Scientific Vanquish Flex 超高效液相色谱仪与 Thermo Scientific 三重四级杆液质联用系统, 通过 Acclaim Vanquish C18 色谱柱在 25 min 内液相色谱梯度法为所有目标分析物提供了良好的色谱分离。采用基质曲线进行数据分析, 本方法不仅具有优异的灵敏度和线性范围, 可满足各类植物源性食品农药残留的检测。Thermo Scientific 三重四级杆提供快速极性切换功能, 且易于维护, 可实现长时间, 高效的运行。

TG-5LPGCMS 色谱柱用于食品中多农残的测定

1. 实验背景

随着社会发展进步，人们对饮食的要求逐步提高，农药残留问题越来越受到人们的关注。为保证食品安全，国家职能部门也会进行一些市场监管型抽查，如市场监管总局每年发布的食品抽检计划和细则。

2022年新版的《国家食品安全监督抽检实施细则》（以下简称国抽）已发布，食品类别与2021年相同，仍是33大类。在检测指标方面，2022年国抽涉及农残共76种农药，适用三重四极杆气质GCMSMS的有49种，分为两个方法开展。然而，较长的分析时间（GB23200.113-2018约需38min）分析较少的农残，这对于追求效率的客户实验室来讲，严重限制了样品通量，降低了投入产出比。

本文参考2022年《国家食品安全监督抽检实施细则》的有关要求，采用赛默飞TG-5LPGC-MS色谱柱技术结合EI源的TSQ 9610三重四极杆气质建立了茶叶中农残检测的8min快速分析方法，提高了约4倍的通量。LPGC色谱柱运用进样口0.18mm内径惰性限流柱、0.53mm分析柱及0.53mm惰性质谱传输线的特殊的设计，结合利用质谱的真空加速分析，从而实现相同程度的分离。

2. 仪器条件

样品前处理：

参照标准GB 23200.113—2018，采用赛默飞QuEChERS前处理包进行处理。称取2g试样（精确至0.01g）于50mL塑料离心管中，加10mL水涡旋混匀，静置30min。加入15mL乙腈-醋酸溶液、提取盐包（内含6g无水硫酸镁、1.5g醋酸钠；PN:S1-15-AOAC-CH-KIT），剧烈震荡1min后4200r/min离心5min。吸取8mL上清液加到净化管中（内含1200mg硫酸镁、400mgPSA、400mgC18及400mgGCB；PN:S2-15-PF-AOAC-KIT），涡旋混匀1min。4200r/min离心5min，准确吸取2mL上清液于10mL试管中，40℃水浴中氮气吹至近干。加入20μL的内标溶液（浓度为5mg/L），加入1mL乙腈复溶，过微孔滤膜，加入30μL保护剂，用于测定。

标准曲线配置：

将49种农药标液分为24+25两组混标。参照标准GB 23200.113—2018方法配制标准工作液：精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用乙腈释成质量浓度为0.005mg/L、0.01mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L和0.5mg/L的标准工作溶液。

空白基质溶液氮气吹干，加入20μL内标溶液（浓度为5mg/L），分别加入1mL上述标准工作溶液复溶，过微孔滤膜后加入30μL保护剂，配制成系列基质混合标准工作溶液，供气相色谱-质谱联用仪测定。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：TG-5LPGC-MS 16m×0.53mm×1.0μm with 5m×0.18mm Guard column（PN：21098-2865）

进样口：SSL，280℃，不分流

流速：氦气，恒流1.6mL/min

进样量：1μL

程序升温（24种化合物）：100℃保持0.5min；35℃/min升温到320℃，保持4min

程序升温（25种化合物）：65℃保持0.5min；35℃/min升温到320℃，保持4min

仪器：Trace 1610

质谱条件

离子源温度：320℃

传输线温度：280℃

扫描方式：TSQ EI，T-SRM模式

4. 实验谱图

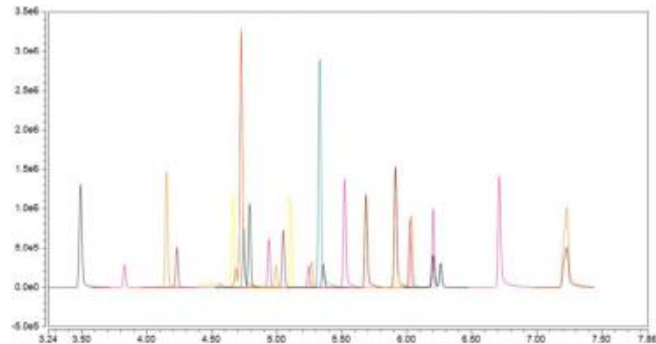


图1 基质样品加标（24种）100μg/L的TIC图

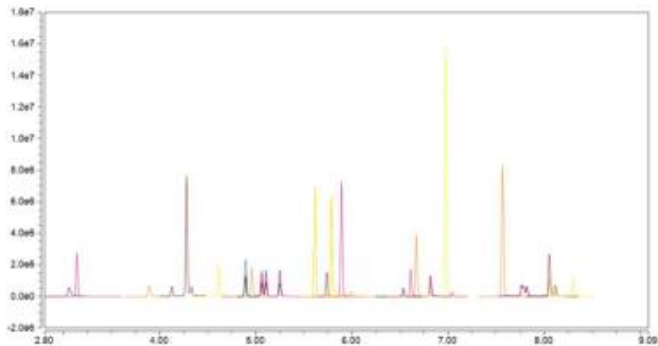


图2 基质样品加标 (25 种) 100 µg/L 的 TIC 图



图3 两序列基质标曲中最低点 (0.005 mg/L) 重复进样 10 次 RSD% 比较

5. 结论

本方法用 TG-LPGC-MS 色谱柱可在 10 分钟内完成分析，且方法学指标符合标准要求，可以作为国抽农残检测的常规分析方法，3-4 倍分析效率的提升可显著增加样品通量，节省不必要的载气、电量等消耗。同时也可避免待测样品的等待时间，减小农残降解或反应变化的概率。



LC-MS/MS 一针进样快速分析葡萄酒中多种农药残留

1. 实验背景

杀虫剂是一种化学或生物制剂，可以驱赶、破坏或减轻被认为是害虫的植物或动物。它们的好处包括提高生产力和防止作物损失。然而，如果这些化合物被滥用或不加区别地使用，它们可能会对人类健康产生不利影响。因此，红酒中农药残留的定性和定量是日常质量控制的重要组成部分。

GB/T 23206-2008 针对果酒中多农残的检测标准方法使用 QuEChERS 提取加上 SPE 净化两步前处理方案，将农药分成 7 组进行进样分析，方法前处理和进样分析均较为耗时。

本应用介绍了 Thermo Scientific™ Pesticide Explorer II 解决方案，可快速、可靠、准确且可重复地定量超过 400 种农药，低于 EU SANTE/11813/2017 指南要求的最大残留限值。Accucore™ aQ C18 内嵌极性基团色谱柱对极性农药有较强的保留，对所有农药提供更对称的峰形和更高柱效。LC-MS/MS 系统配合简单的 QuEChERS 前处理流程，能够一次进样完成红酒样品分析，提高了方法稳健性和实验通量。

2. 样品前处理

样品提取

将 10 mL 葡萄酒加入 50 mL 聚丙烯离心管，然后加入 10 mL 乙腈。将管盖上盖子，用力摇晃约 1 分钟。打开管盖，加入 QuEChERS 提取盐包 (PN 60105-344)。然后剧烈震荡约 1min，并以 4000 rpm 的转速离心 5min。接下来，将 1.5 mL 上清液通过 Target2 45 μm 再生纤维素滤头 (PN F2500-7) 过滤至 HPLC 小瓶中，进行 LC/MS 分析。

3. 仪器条件

液相色谱条件:

色谱柱: Accucore aQ C18, 100 × 2.1 mm, 2.6 μm

(PN 17326-102130)

流动相: A: 含 5 mM 甲酸铵和 0.1% 甲酸的水

B: 含 5 mM 甲酸铵和 0.1% 甲酸的甲醇

流速: 300 μL/min

柱温: 25°C

进样量: 1 μL

仪器: Vanquish Flex/TSQ Quantis

梯度条件

时间, min	B, %
0.0	2
1.0	2
2.0	50
9.0	98
12.0	98
12.1	2
15.0	2

质谱条件:

电喷雾电离源 (ESI), 正、负切换模式

选择反应监控 (SRM) 扫描模式

喷雾电压: 3500 V (正模式), 2500 V (负模式),

离子传输管温度: 290°C

4. 实验谱图

图 1 显示了含有 400 多种 10 ppb 农药的白葡萄酒基质匹配液图谱。在整个运行过程中发生正负极性切换，每个峰的扫描次数足以进行准确且可重复的定量。5.37min 的峰值为甲烷苯并噻唑隆，显示定量离子有超过 15 次扫描。

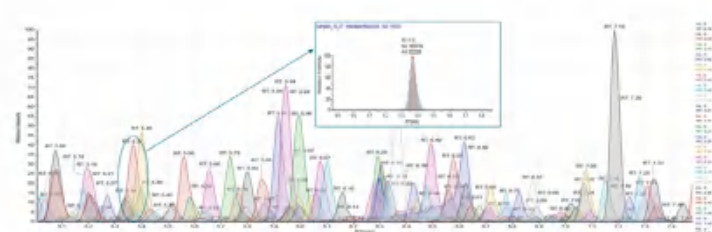


图 1 白葡萄酒 10 ppb 的基质匹配液。

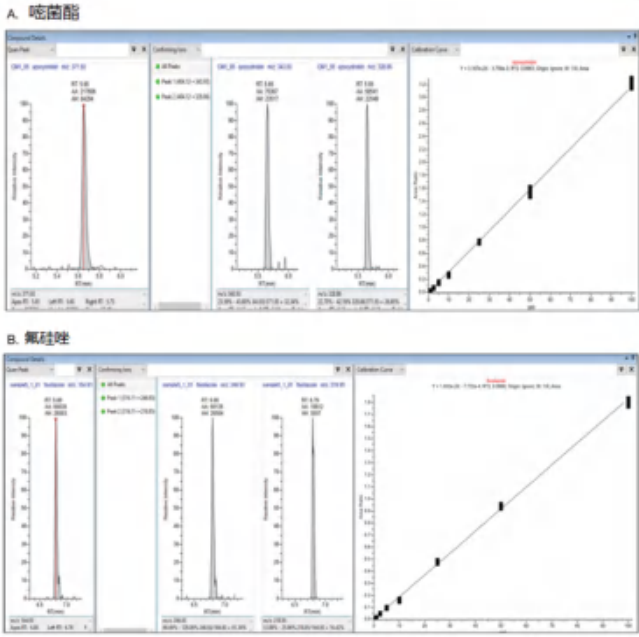


图 2 显示了一些典型农药：唑菌酯 (a) 和氟硅唑 (B) 基质曲线结果，线性范围为 0.5-100 ppb。并显示 1 ppb 浓度下该农药的确认离子，绿色表示通过离子比标准

5. 实验数据

回收率：葡萄酒基质中农药残留在 LOQ 水平的回收结果如下表。

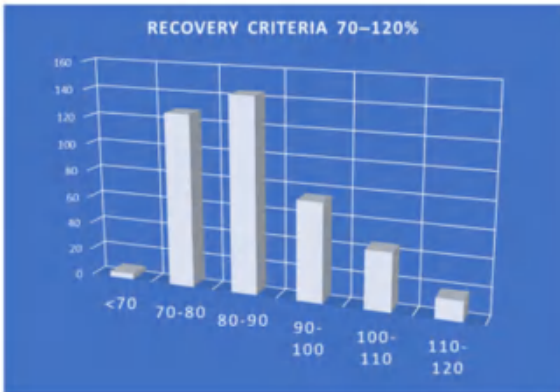


表 1 在 LOQ 水平的回收结果

化合物保留时间，离子参数，LOQ 和回收率的数据如下表（部分）

Compound	Retention time (min)	Polarity	Precursor (m/z)	Product (m/z)	Product (m/z)	Product (m/z)	MES LOQ (µg/kg)	Average % recovery at LOQ (µg/kg) (n=6)
Benzylmethylcarbamoylbenzimidazolium chloride	7.33	Positive	305.307	67.909	90.857	213.083	2.5	89
Benzylmethylcarbamoylbenzimidazolium chloride	8.05	Positive	361.370	57.029	90.843	289.095	1	87
Benzylmethylcarbamoylbenzimidazolium chloride	8.27	Positive	333.339	58.000	90.786	241.167	2.5	87
Bifenoxate	6.19	Positive	301.154	151.929	170.900	197.857	10	94
Bifenthrin-NH ₂ ⁺	6.51	Positive	440.098	155.083	196.125	181.125	10	82
Bisulfethion	7.05	Positive	353.105	82.845	112.809	134.857	0.5	80
Bromobutrin	5.99	Positive	330.195	127.946	142.829	170.929	0.5	87
Bofenoxystrobin	8.34	Positive	323.085	154.917	218.815	246.845	2.5	80
Brufenol	5.83	Positive	343.039	270.940	271.970	306.845	10	73
Bromfenoxystrobin	8.25	Positive	323.080	177.917	255.970	294.854	5	89
Bromfenoxystrobin	7.01	Positive	402.900	96.702	154.845	169.762	5	87
Bromobutidin	8.30	Positive	312.085	82.889	118.829	193.774	10	88
Bromoxynil	4.93	Negative	275.800	78.762	80.762	166.752	10	72
Bupirimate	6.25	Positive	317.164	166.929	209.940	237.012	2.5	86
Bupirimate	7.90	Positive	306.163	105.857	115.845	203.857	0.5	89
Butafenoxystrobin-NH ₂ ⁺	6.17	Positive	492.575	179.815	330.774	348.845	2.5	73
Butamifos	7.09	Positive	333.103	95.801	151.807	179.857	0.5	89
Butyltin	8.90	Positive	296.160	131.929	221.857	239.929	2.5	77
Butyltin	7.75	Positive	215.157	56.929	69.929	156.012	100	89
Butylbenzyl dimphate	7.95	Positive	313.143	90.970	148.917	254.857	10	83
Calcunite	7.41	Positive	271.064	130.762	158.845	214.845	0.5	100
Carfenthiotrifluron	4.55	Positive	252.086	114.929	125.929	144.929	2.5	90
Carfenthiotrifluron	4.02	Positive	237.123	117.929	119.845	191.845	1	84
Carfenthiotrifluron	4.34	Positive	232.112	76.929	122.845	164.929	10	100
Carfenthiotrifluron	6.73	Positive	412.043	345.774	365.845	380.845	10	81
Chlorpyrifid	6.92	Positive	334.062	102.917	138.917	195.845	10	89

6. 结论

方法的稳健性在任何实验室的关键。在整个运行过程中正负极性切换，每个峰的扫描次数足以进行准确且可重复的定量筛选和定量。方法在 1000 次进样中显示出良好的重现性，即展示了一致的峰形和较长的柱寿命。

欧盟指南概述的基质加标回收标准规定在 70% 到 120% 之间。该方法 98% 的农药在规定内。使实验室能够快速定量样品，其置信度达到或低于欧盟多种农药的最大残留限量，从而增加客户对其产品安全性的信心。



QuEChERS 前处理结合 GC-MS/MS 检测鸡蛋中的氟虫腈及其代谢物

1. 实验背景

2017 年 8 月, 受杀虫剂氟虫腈污染的毒鸡蛋风波在欧洲愈演愈烈, 不但导致荷兰、比利时和德国的零售商下架数以百万计的鸡蛋, 英国、法国也通报发现了进口自荷兰的问题鸡蛋。

氟虫腈英文通用名为 Fipronil, 是一种苯并吡唑类新型高活性杀虫剂, 主要用于防治蔬菜、水稻等各类别的作物害虫以及卫生害虫。同时, 氟虫腈对人体也有一定的毒性作用, 人如大剂量食用可致肝功能、肾功能和甲状腺功能损伤, 它被世界卫生组织列为对人类有中度毒性的化学品, 联合国粮农组织和世界卫生组织农药残留联席会议 (JMPR) 建立的氟虫腈人体安全摄入量 (ADI) 为每天每公斤体重不超过 0.0002 mg。另外, 氟虫腈在外界环境中能够代谢生成毒性更高的氟虫腈砒和氟虫腈硫醚等化合物, 最常见的为氟虫腈 (MB-46030)、氟甲腈 (MB-46513)、氟虫腈砒 (MB-46136)、氟虫腈硫醚 (MB-45950)。欧盟法规 (EU) No.1127/2014 规定, 氟虫腈不得用于人类食品产业链的畜禽养殖过程, 在食品中的氟虫腈残留不能超过 0.005 mg/kg; 在 GB 2763-2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中明确了氟虫腈在谷物、蔬菜中的最大残留限量, 对于其在蛋类和禽类中的最大残留限量没有做出规定。建立快速、灵敏、准确的鸡蛋中氟虫腈检测方法, 有着非常必要的现实意义。

本文建立了一种运用 QueChERS 前处理结合三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 分析鸡蛋中的氟虫腈及其代谢物的快速检测方法。该方法用乙腈提取, 经盐包盐析, 净化管净化, Trace TR-Pesticide II 气相色谱柱分离, 仪器使用 TSQ 8000 Evo。结果表明, 该方法中氟虫腈及其代谢物在浓度 1.0 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 的范围内呈现良好线性, 线性相关系数 (R^2) 均大于 0.999, 检出限均为 1.0 $\mu\text{g/kg}$, 三个浓度水平的样品添加 (2 $\mu\text{g/kg}$ 、5 $\mu\text{g/kg}$ 、10 $\mu\text{g/kg}$), 回收率范围为: 85.8%~113.5%。该方法能满足鸡蛋中氟虫腈残留限量最严格的要求 0.005 mg/kg。

2. 样品前处理

称取 10 g 样品, 加 10 mL 乙腈, 均质机 25000 rpm 均质 0.5 min, 置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 10 min;

取出样品, 加入 QueChERS 法的盐包 (4 g MgSO_4 , 1 g NaCl , 0.5 g 柠檬酸二钠, 1 g 柠檬酸三钠, PN: S1-10-EN-POT), 涡旋震荡 1 min;

摇床 2500 rpm, 5 min;

离心, 9500 rpm, 5 min;

取上清液 1 mL 于 2 mL 净化管中 (150 mg MgSO_4 , 50 mg PSA, 50 mg C18; PN: S2-2-FW-AOAC-KIT), 涡旋 1 min;

离心 12000 rpm, 5 min;

取上清液过滤膜, 上机分析;

样品基质溶液: 按照样品前处理的程序处理鸡蛋样品, 得到基质溶液

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: TR-Pesticide II 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ (PN: 26RD142F);
升温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.0 min, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 170 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 260 $^{\circ}\text{C}$ (3 min);
进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$, 进样量: 1 μL ;
进样方式: 不分流进样, 不分流时间: 1.0 min;
载气流速: 1.2 mL/min (恒流);
隔垫吹扫: 恒定隔垫吹扫, 吹扫流量: 5.0 mL/min;

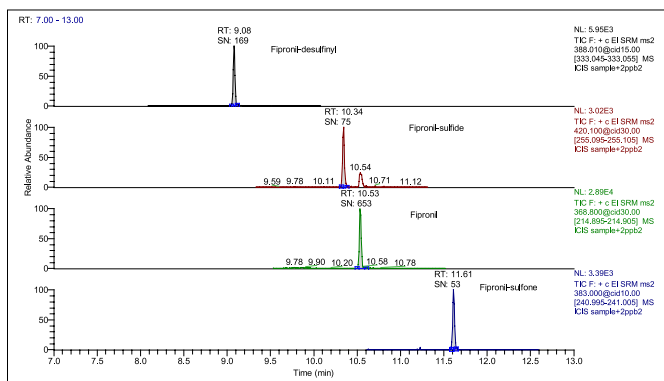
质谱条件

离子源温度: 300 $^{\circ}\text{C}$;
传输线温度: 280 $^{\circ}\text{C}$;
扫描方式: 采用 Acq position-Timed 方式, Time-SRM 扫描, 化合物保留时间及特征离子信息如表 1 所示。

表 1 氟虫腈类化合物的保留时间及离子信息

序号	英文名	中文名	RT (min)	Q1	Q3	CE
1	Fipronil-desulfinyl	氟甲腈	9.08	388.01	333.05	15
				333.05	231.03	15
				333.05	281.04	10
2	Fipronil-sulfide	氟虫腈硫醚	10.34	420.1	255.1	30
				351	255	15
				420.1	351.1	10
3	Fipronil	氟虫腈	10.54	368.8	214.9	30
				366.9	212.9	28
				366.9	244.9	20
4	Fipronil-sulfone	氟虫腈砒	11.6	383	241	10
				335	255	10
				383	255	15

4. 实验谱图



样品加标图 (2.0 µg/kg)

回收率:

对鸡蛋样品, 考察了三个加标水平 (2.0 µg/kg、5.0 µg/kg、10.0 µg/kg), 每个水平平行三份, 加标回收率在 85.8-113.5% 之间, 详见表 3:

6. 结论

本文采用 QueChERs 前处理方法, Trace TR-Pesticide II 气相色谱柱分离, 结合高性能的三重四极杆气质 TSQ 8000EVO 建立了鸡蛋中氟虫腈及其代谢物的检测方法, 样品只需简单的提取和净化, 该前处理技术与 LC-MS/MS 通用; 仪器分析采用 Time-SRM 的采集技术, GC-MS/MS 在 16 分钟内完成数据采集。该方法灵敏度高、回收率好、准确性高、方便快捷, 可以满足欧盟最严格的氟虫腈限量要求, 也优于我国现有的检测方法标准的要求。

5. 实验数据

方法的校正线性曲线和检出限

氟虫腈类化合物的线性相关系数均大于 0.999, 四种化合物的检出限分别如下表 2 所示:

表 2. 氟虫腈类化合物的线性方程及相关系数、检出限

序号	英文名	中文名	线性方程	线性范围	相关系数 (R ²)	检出限 (µg/kg)
1	Fipronil-desulfinyl	氟甲腈	Y=3.982e ³ X+2.115e3	1.0 µg/L~200 µg/L	0.9995	1.0
2	Fipronil-sulfide	氟虫腈硫醚	Y=1.549e ³ X+1.236e3	1.0 µg/L~200 µg/L	0.9997	1.0
3	Fipronil	氟虫腈	Y=1.815e ⁴ X+7.027e3	1.0 µg/L~200 µg/L	0.9991	0.5
4	Fipronil-sulfone	氟虫腈砜	Y=1.940e ³ X+1.801e3	1.0 µg/L~200 µg/L	0.9996	1.0

表 3. 样品加标回收

序号	Compound Name	中文名	加标测得浓度			回收率		
			(2 µg/kg)	(5 µg/kg)	(10 µg/kg)	(2 µg/kg) %	(5µg/kg) %	(10 µg/kg) %
1	Fipronil-desulfinyl	氟甲腈	1.87	4.76	10.60	93.5	95.2	106.0
			1.80	4.63	9.05	90.2	92.7	90.5
			1.96	4.82	9.73	98.0	96.4	97.3
2	Fipronil-sulfide	氟虫腈硫醚	2.17	4.29	9.48	108.5	85.8	94.8
			2.22	4.50	8.71	111.0	90.0	87.1
			2.08	4.38	9.22	104.0	87.6	92.2
3	Fipronil	氟虫腈	2.24	4.89	10.60	112.0	97.8	106.0
			2.27	5.12	9.32	113.5	102.4	93.2
			2.18	5.06	9.96	109.0	101.2	99.6
4	Fipronil-sulfone	氟虫腈砜	1.75	4.52	11.22	87.5	90.4	112.2
			1.84	5.02	9.35	92.0	100.4	93.5
			1.82	4.83	10.66	91.0	96.6	106.6

GB/T 23380-2009 柑桔原料及其成品中多菌灵残留检测

——参考标准：GB/T 23380-2009 水果、蔬菜中多菌灵残留的测定 高效液相色谱法

1. 实验背景

多菌灵 (Carbendazim) 是一种广泛使用的广谱苯并咪唑类杀菌剂,也是苯菌灵的代谢产物,又名棉萎灵、苯并咪唑 44 号。它常用于为谷物、柑橘属、蕉、草莓、凤梨等水果杀真菌。

美国 FDA 强化了对进口橙汁的监测力度,所有入境美国的橙汁产品均需进行多菌灵检测,多菌灵含量超过 10 ppb 的产品将被拒绝入境美国。GB 2763-2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量规定中的多菌灵小于 5 mg/kg。SN/T 1753-2016 出口浓缩果汁中甲基硫菌灵、噻菌灵、多菌灵和 2-氨基苯并咪唑残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法中采用质谱的方法,多菌灵的检测灵敏度为 1ppb,但是复杂的前处理和质谱联用使得检测成本比较高。SN/T 0162-2011 出口水果中甲基硫菌灵、硫菌灵、多菌灵、苯菌灵、噻菌灵残留量的检测方法, NY/T 1680-2009 蔬菜水果中多菌灵等 4 种苯并咪唑类农药残留量的测定和 GB/T 23380-2009 水果、蔬菜中多菌灵残留的测定都是使用高效液相色谱法,但是样品提取和前处理方法比较复杂。

本方案使用 TurboFlow Cyclone MCX 色谱柱和 Acclaim Polar Advantage II 色谱柱,使用双三元梯度系统,在线二维方法进行样品前处理和分析。多菌灵标准品在 1.0 $\mu\text{g/L}$ -20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性回归系数 $R^2=0.998$,实现了 5 个批次的糖水桔片和桔子原料中多菌灵的测定,都未检出多菌灵。

2. 样品前处理

标品配置

精密量取浓度为 100 mg/L 的多菌灵标准品溶液 1 mL,至 100 mL 量瓶中,加甲醇定容至刻度,制成浓度为 1 mg/L 的标准品储备溶液。再分别精密量取储备溶液适量,至 100 mL 量瓶中,加水稀释并定容,制成浓度分别为 1 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准品溶液。

样品提取

取桔片或成品适量,榨汁机捣碎后,取 10 g 样品,精密称定,至 100 mL 容量瓶中,以 pH=10 的氨水定容至刻度,摇匀后,过滤,取续滤液,0.45 μm 水膜过滤,进样分析。

3. 仪器条件

(液相) 色谱条件:

色谱柱一: TurboFlow Cyclone MCX 色谱柱, 1.0 \times 50 mm (PN: CH-952813)

色谱柱二: Acclaim PolarAdvantagell, 3 μm , 4.6 \times 150 mm(PN:063191)

上样净化泵: A, 甲醇; B, pH=10 氨水; C, 5% 醋酸

上样梯度条件:

上样净化泵 Leasing pump				
时间 (min) Time	流速 mL/min	A%	B%	C%
0	2.0	5	0	95
2.5	2.0	5	0	95
3.0	1.0	5	0	95
7.0	1.0	20	0	80
10	1.0	20	0	80
10.1	1.0	5	95	0
12	1.0	5	95	0
12.1	1.0	95	5	0
15	1.0	95	5	0
15.1	1.0	10	0	90
18.0	1.0	10	0	90
25	1.0	95	0	5
25.2	1.5	95	0	5
32	1.5	95	0	5
32.1	1.0	5	0	95
39.5	1.0	5	0	95
40.0	2.0	5	0	95
0	2.0	5	0	95

分析泵: A 乙腈

B 0.1mol/L 醋酸铵

分析梯度条件:

分析泵 Analytical pump				
时间 (min) Time	流速 mL/min	A%	B%	C%
0	0.2	5	95	0
15.0	0.2	5	95	0
15.1	0.8	5	95	0
18	0.8	5	95	0
18.1	0.8	25	75	0
28	0.8	25	75	0
30	0.8	85	15	0
30.2	1.0	85	15	0
35	1.0	85	15	0
35.2	0.8	5	95	0
40	0.8	5	95	0

流速：1.0 mL/min

检测器：UV 检测器，280 nm

柱温：35 °C

进样量：2000 μL

仪器：UltiMate DGP 3600 系列

4. 实验谱图

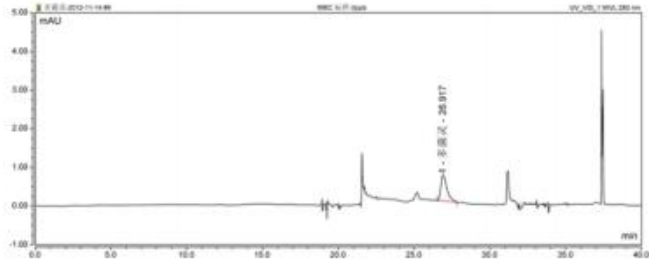


图 1 多菌灵标准品 2 ppb 进样量下谱图

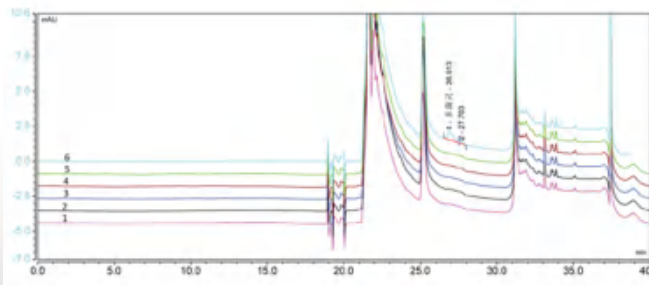


图 2 5 个批次糖水桔片与 2 ppb 加标样品对比谱图

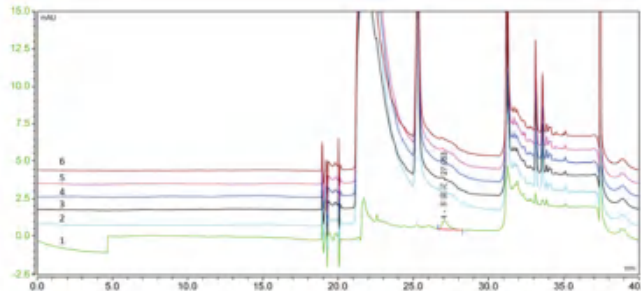


图 3 5 个批次桔子原料与 2 ppb 加标样品对比谱图

5. 实验数据

20 μg/kg 的多菌灵加标回收实验中回收率为 98%。

多菌灵标准品的线性范围为 1.0 μg/L-20 μg/L, $R^2=0.998$ 。

本实验中 5 个批次桔子原料和 5 个批次的桔子糖水中均未检出多菌灵，符合 GB 2763-2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量要求。

6 结论

本实验初步建立了 online-SPE-HPLC 方法快速测定多菌灵残留量的方法，与标准方法比较，提高了检出限和分析效率。

图 2 5 个批次糖水桔片与 2 ppb 加标样品对比谱图



NY/T 1680-2009 果蔬中多菌灵和甲基硫菌灵残留的测定

——参考标准：NY/T 1680-2009 蔬菜水果中多菌灵等 4 种苯并咪唑类农药残留量的测定高效液相色谱法

1. 实验背景

多菌灵 (Carbendazim) 是一种广泛使用的广谱苯并咪唑类杀菌剂, 也是苯菌灵的代谢产物, 又名棉萎灵、苯并咪唑 44 号。它常用于为谷物、柑橘属、蕉、草莓、凤梨等水果杀真菌。

GB 2763-2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量规定柑 / 桔 / 橙 / 苹果中的多菌灵小于 5 mg/kg。本文参考 NY/T 1680-2009 蔬菜水果中多菌灵等 4 种苯并咪唑类农药残留量的测定使用高效液相色谱法, 使用 Acclaim Polar Advantage II 色谱柱, 检测多菌灵和甲基硫菌灵标准品, 两者的分离度达到 13.2。

2. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Acclaim PolarAdvantage II, 5 μ m, 4.6 \times 250 mm (PN: 063199)

流动相: A: 离子对溶液: 甲醇 = 60: 40 (离子对溶液配置方法: 吸取 7.0mL 磷酸于 200mL 水中, 加入 1.0g 癸烷磺酸钠, 水浴超声溶解, 再加入 10.0mL 三乙胺, 用水稀释至 1000mL)

流速: 1.25 mL/min

检测器: UV 检测器, 275 nm 与 265 nm

柱温: 45 $^{\circ}$ C

进样量: 40 μ L

仪器: Vanquish Core

3. 实验谱图

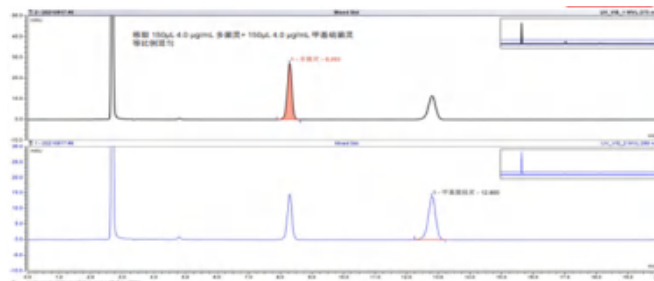


图 1 多菌灵和甲基硫菌灵标准品 2 ppb 进样量下谱图

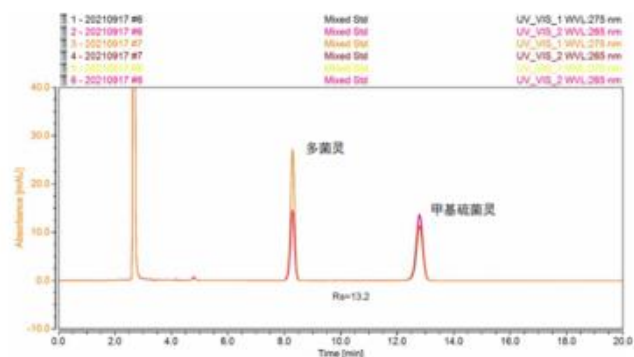


图 2 多菌灵与甲基硫菌灵六次进样重叠谱图

5. 实验数据

2 μ g/mL 的检测浓度下多菌灵与甲基硫菌灵可以实现高分辨率的分离, 标准品峰形尖锐, 方便检测。

6 结论

本实验使用 Acclaim PolarAdvantage II, 5 μ m, 4.6 \times 250 mm 色谱柱, 可以快速测定多菌灵和甲基硫菌灵残留量的检测, 经济方便。

茶叶中草甘膦和氨甲基磷酸的测定

1. 实验背景

草甘膦 (Glyphosate) 是一种有机磷除草剂。它是一种非选择性内吸传导型茎叶处理除草剂,其代谢物为氨甲基磷酸(AMPA)和甲氨基乙酸;草甘膦在植物体内具有高度的运转性能和高度的植物毒性,且降解缓慢;目前的食品安全法规要求需要检测其残留量。

由于草甘膦和氨甲基磷酸在溶液中以离子状态存在,因此,在反相色谱柱上没有保留,给检测带来了极大困难。现行国家标准通过衍生化方法,通过在草甘膦上接连非极性基团,以降低草甘膦的极性,从而使其在反相色谱上得到保留。该方法操作复杂,对结果的准确性带来极大的考验。SN/T 4655-2016 出口食品中草甘膦及其代谢物残留量的测定方法,采用氨基柱进行保留,流动相偏碱,无法保证色谱柱的寿命。

Acclaim Trinity Q1 基于 Nanopolymer Silica Hybrid(NSH) 技术,三重模式(WCX,WAX, RP) 机理,无需使用离子对试剂即可得到优异的峰型,与 LC-MS/MS 具有良好的兼容性。Hypercarb 小柱以 100% 多孔石墨化碳为基质,在整个 pH 范围内稳定,能够保留强极性化合物,非常适用于常规 SPE 应用中难以处理的分析物。本文建立了茶叶中草甘膦的非衍生检测方案,使用 Hypercarb 小柱,样品前处理简单,能够有效净化茶叶基质样品,对结果无干扰。Acclaim Trinity Q1 能够完美保留草甘膦及氨甲基磷酸,峰形对称,灵敏度远超国标要求 0.05mg/kg 水平。能够满足食品检测实验室对于草甘膦的分析需求。

2. 样品前处理

样品提取

准确称取 2g 茶叶样品于 50mL 离心管中,加入 10mL 水,于漩涡混合器上 2500r/min 充分混合 5min, 9000r/min 离心 5min, 收集所有上层清液(约 2mL)于 15mL 离心管中,用水定容至 10mL, 5000r/min 离心 5min, 取 5mL 上清液待过柱。

SPE 操作步骤

HyperSep Hypercarb SPE 小柱, 200mg/3mL PN: 60106-301

活化: 3mL 甲醇

平衡: 3mL 水(抽干)

上样: 5mL 提取液(弃去前面 3mL, 收集后 2mL)

取过柱后 1mL 溶液过 0.2um 亲水 PTFE 滤膜(PN:42213-NPL) 后至进样小瓶上机待测。

3. 仪器条件

色谱条件

色谱柱: Acclaim Trinity Q1, 3.0X100mm, 3µm

PN: 079715

流动相: A: 50 mM 甲酸铵(甲酸调节 pH=2.9) B:ACN

梯度条件:

Time/min	A/%	B/%
0	95	5
4	95	5
5	20	80
7	20	80
7.01	95	5
10	95	5

流速: 0.5mL/min

进样量: 20µL

柱温: 30°C

仪器: TSQ Altis

质谱条件

离子源类型: 电喷雾离子源(H-ESI), 负离子模式

监测模式: 选择反应监控(SRM)

喷雾电压: 3000V

鞘气压力: 30 Arb

辅助气压力: 20 Arb

蒸发温度: 300°C

离子传输管温度: 350°C

碰撞气压力: 1.5 mTorr

SRM 质谱采集参数:

Compound	Precursor (m/z)	Product (m/z)	CE (V)	RF Lens (V)
AMPA	110	63	19.2	48
		79	27.5	
Glyphosate	168	63	21.9	34
		150	9.8	
Glyphosate 13C2,15N	171	63	22	36
		153	9.9	

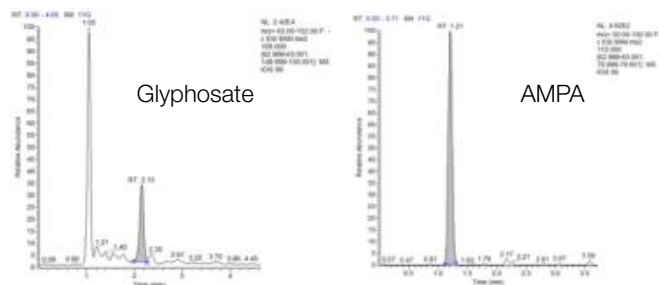


图 3 茶叶基质标准曲线 10 ng/mL SRM 谱图

4. 实验谱图

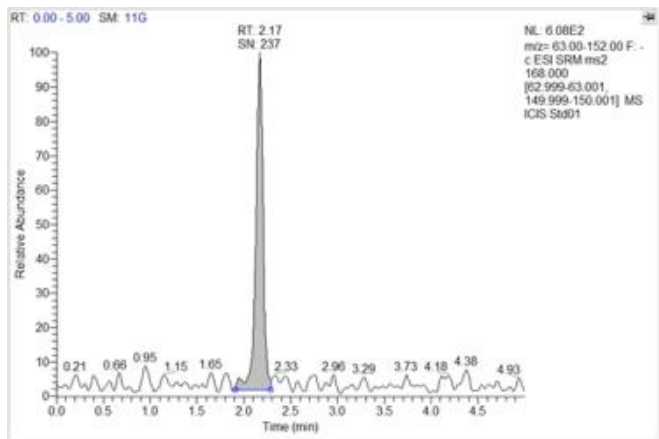


图 1 草甘膦 (Glyphosate) 1 ng/mL SRM 谱图

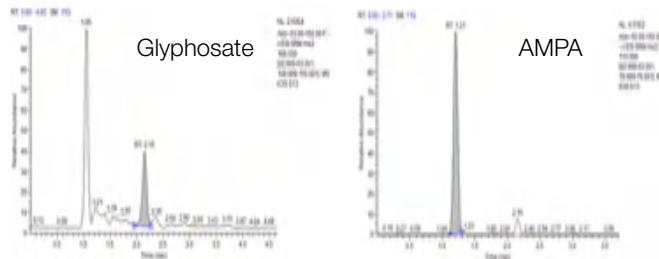


图 4 茶叶样品加标 0.05 mg/kg SRM 谱图

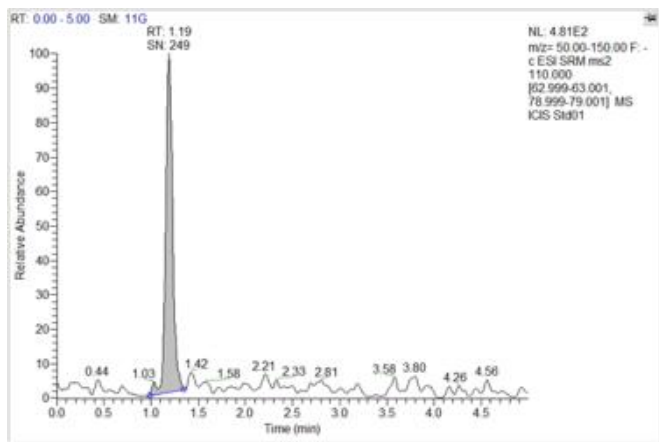
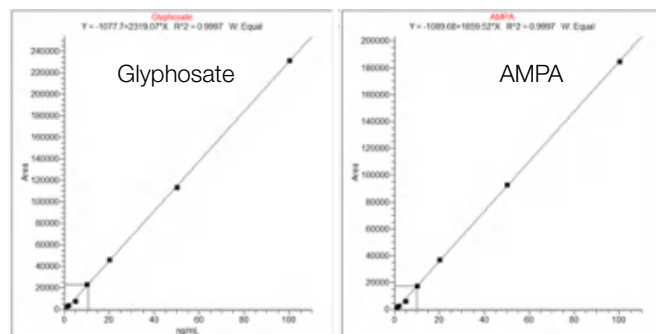


图 2 氨基甲酸 (AMPA) 1 ng/mL SRM 谱图

5. 实验数据

线性范围 1 ng/mL – 100 ng/mL



回收率: 草甘膦、氨基甲酸 0.05mg/kg 加标回收率在 90%-110% 之间

6. 结论

本文建立了茶叶中草甘膦的非衍生检测方案, 使用 Hypercarb 小柱, 样品前处理简单, 能够有效净化茶叶基质样品, 对结果无干扰, 草甘膦、氨基甲酸 0.05mg/kg 加标回收率在 90%-110% 之间。Acclaim Trinity Q1 能够完美保留草甘膦及氨基甲酸, 峰形对称, 灵敏度远超国标要求 0.05mg/kg 水平。能够满足食品检测实验室对于草甘膦的分析需求。

液质联用同时检测食品中的敌草快和百草枯

1. 实验背景

敌草快和百草枯是在全球范围内大量使用的季胺盐类除草剂，这两种农药是剧毒化合物，在饮用水，废水和农产品中，都需要监测其含量。美国环保署（US EPA）规定的敌草快最高污染水平为 20 $\mu\text{g/L}$ ，欧盟（EU）执行更严格的要求，规定饮用水中的单一农药残留小于 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，总农药残留小于 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

EPA 方法 549.2 中提到用反相 / 离子交换方法结合 C8 SPE 前处理及 UV 或 PDA 检测器来分析敌草快和百草枯分析的。该方法耗费时间，同时需要大体积样品，并且具有较差的重现性。质谱检测器可显著提高分析的灵敏度，同时有较好的重现性。当使用反相色谱柱分析敌草快和百草枯的时候，流动相中通常会使用高水相及离子对试剂，而这并不适合高灵敏度的质谱检测器。而且很难做到基线分离，影响到方法的准确性。同时我们也尝试过 HILIC 的方法，可以不使用离子对试剂对敌草快和百草枯进行基线分离，然而峰形并不理想，拖尾严重。

在该方法中，我们使用敌草快百草枯分析专用柱——Acclaim Trinity Q1 进行分析。Acclaim Trinity Q1 是基于创新性的纳米聚合物硅胶杂化（NSH）颗粒技术，同时具有阴离子交换和阳离子交换作用。阳离子交换左右使其对敌草快和百草枯有很好的保留及分离能力。阴离子交换作用可消除次级相互作用，如硅胶表面残留的硅醇基。因此我们可以在不使用离子对试剂的流动相里对敌草快和百草枯实现保留和基线分离，而且峰形相对以往的方法有明显改善。

2. 样品前处理

使用流动相将 10 mg/L 的敌草快标准溶液依次稀释成 100 $\mu\text{g/L}$ ，500 $\mu\text{g/L}$ ，1000 $\mu\text{g/L}$ 的线性标准溶液，将 10mg/L 的百草枯标准溶液依次稀释成 100 $\mu\text{g/L}$ ，500 $\mu\text{g/L}$ ，1000 $\mu\text{g/L}$ 和 5000 $\mu\text{g/L}$ 的线性标准溶液。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Acclaim Trinity Q1

2.1 \times 50 mm, 3 μm (PN: 083242)

流动相：乙腈：100 mM 醋酸铵 (PH5.0) =75:25

流速：0.5 mL/min

检测器：MS

柱温：室温

进样量：5 μL

仪器：UltiMate3000

质谱条件：

电喷雾电离源（ESI），正离子模式

选择反应监控（SRM）扫描模式

喷雾电压：3000 V

离子传输管温度：305 $^{\circ}\text{C}$

4. 实验谱图

1. 线性

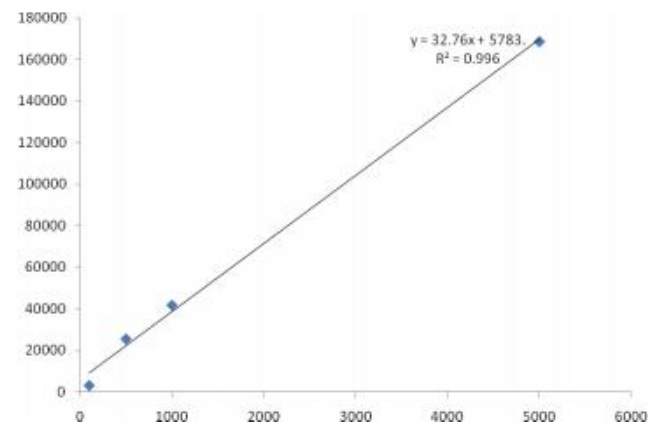


图 1. 百草枯标准曲线图

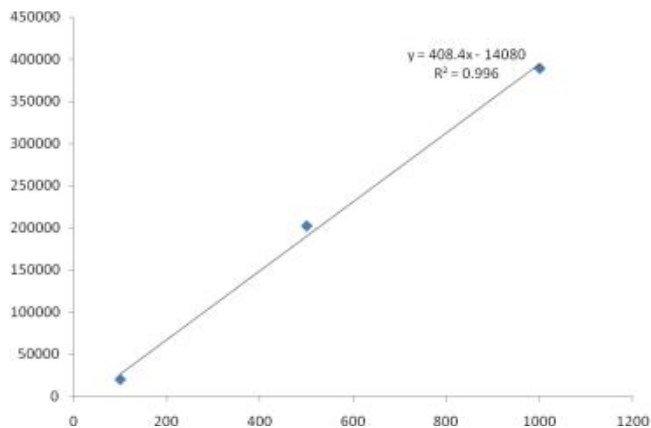


图 2. 敌草快标准曲线图

表 1. 线性数据

Peak Name	Retention Time (min)	Points	Cal.	Corr.Coeff.%
百草枯	1.37	4	$y=100(32.76x+5783)$	99.6
敌草快	2.17	3	$y=100(408.4x-14080.5783)$	99.6

2. 检出限

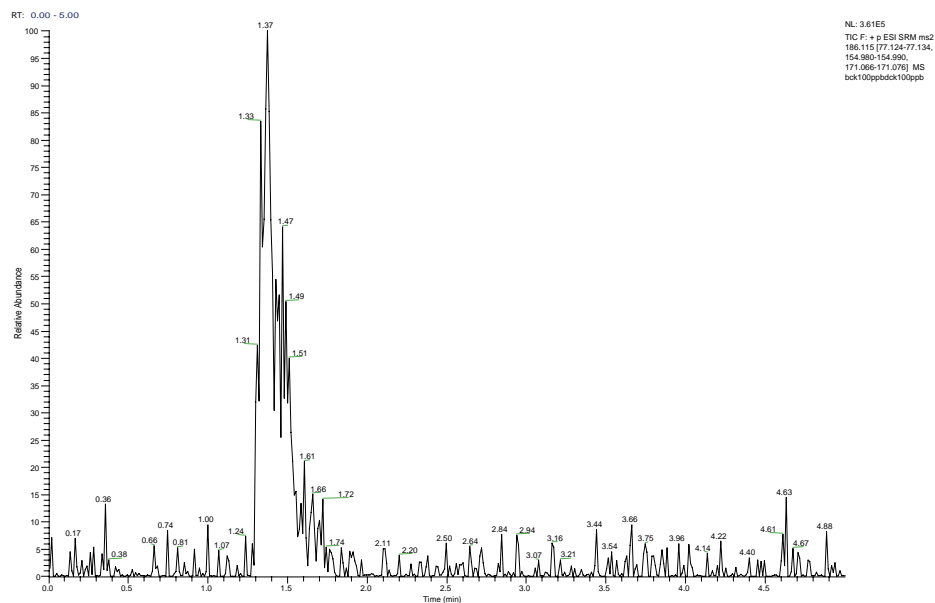


图 3. 定量限附近 (100 µg/L) 百草枯谱图

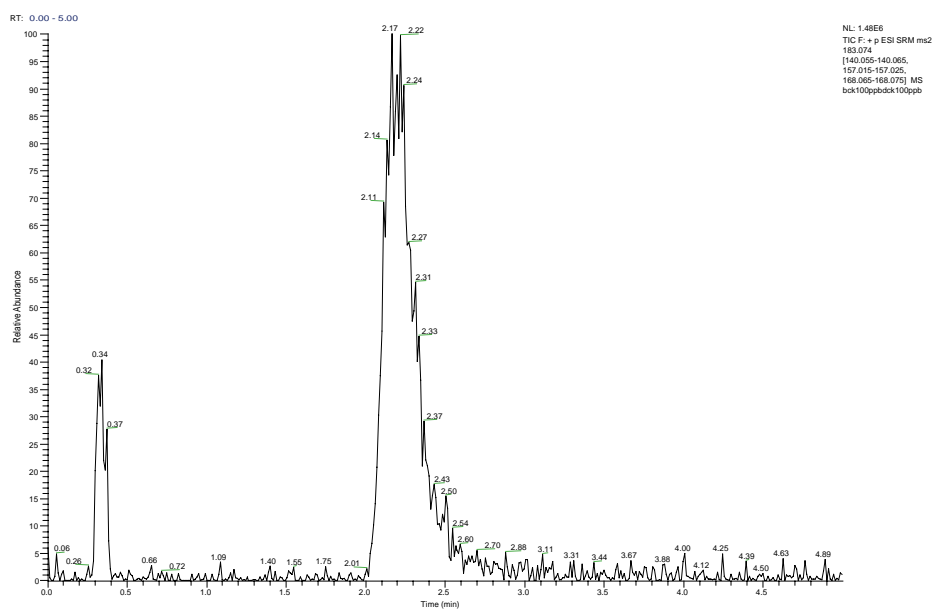


图 4. 定量限附近 (100 µg/L) 敌草快谱图

表 2. 检出限数据

Peak Name	Retention Time (min)	LOD (S/N=3)(µg/K)
百草枯	1.37	14.92
敌草快	2.17	10.97

5. 结论

使用 Acclaim Trinity Q1 敌草快百草枯分析专用柱可在不加离子对试剂的条件下, 对两种农药进行快速分析, 同时峰形对称。

动物源性食品中多兽药的残留筛查

1. 实验背景

目前常见的兽药主要有喹诺酮类、 β -受体激动剂类、磺胺类、大环内脂类、激素类、氯霉素类、头孢类、青霉素类等化合物。相关标准和文献报道的多种类兽药同时分析尚不多见，主要原因一方面是兽药及其代谢物多达几百种，化学特性差异极大，既有强极性的水溶性化合物又有完全非极性的脂溶性化合物；另外，肉类样品含有较多的蛋白质（15-25%）、脂肪（5-25%）和磷脂（1-3%），使得基质非常复杂。开发有效、快速、化合物通量高的样品前处理方法便成为实现利用 LC-MS/MS 对多种类兽药同时筛查和确证的必要前提，亟需一套完整可靠的分析方法对肉类食品中的多种兽药残留进行筛查，以提高食品安全监管水平，保障公众健康和安全。

HyperSep Retain SPE 小柱是一款经过官能团改性、容量大、纯度高的多孔聚苯乙烯 DVB 材料，采用通过式的快速净化方法，可以清除掉肉类样品中的大部分蛋白质、脂肪及磷脂干扰物，样品前处理过程简单、方便、快速。同时可以有效地降低质谱分析中的基质效应，使实验数据更加稳定可靠，延长色谱柱寿命，减少仪器维护成本。采用 Accucore VDX 多兽残专用色谱柱，表面多孔增强核技术的运用，使其具有卓越的峰形、出色的分离速度和分离能力，特别优化后的高柱效和低拖尾，非常适用于 MS 检测。

本应用旨在解决上述具有挑战性难题，研究开发了一套专门针对动物源食品中常见兽药残留快速筛查和确证的 LC-MS/MS 方法。实验采用酸化乙腈 / 水进行提取并沉淀蛋白，使用 HyperSep Retain-PEP SPE 小柱对样品进行快速有效的净化，Accucore VDX 色谱柱对多种兽药的有效分离，结合高分辨质谱 Q-Exactive 快速筛查和确证样品中多兽药残留。实验结果表明，1.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 添加浓度在基质中兽药残留检出率均在 84% 以上，5.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 添加浓度在基质中兽药残留检出率均在 92% 以上。

2. 样品前处理

样品提取

准确称取 5 g 样品至 50 mL 离心管中，先加入 3 mL 水混匀，再加入 5 mL 乙腈，涡旋 5 min，分散混匀，4 $^{\circ}\text{C}$ 12000 r/min 离心 5 min，上清液转移至 50 mL 离心管中，剩余部分再加入 5 mL ACN 重复提取一次，合并 2 次上清液，再加入 4g Na_2SO_4 ，1g NaCl，充分漩涡混合震荡，6000 r/min 离心 4 min，移取 3 mL 上清液，待净化。

SPE 操作步骤

60 mg 3 mL HyperSep Retain PEP 固相萃取柱 (PN:60107-203)

活化

3 mL 甲醇，3 mL 水

上样

先取 1 mL 上清液过柱，弃去
再将 2 mL 上清液过柱，收集滤液
氮吹至近干，用纯水准确定容至 1 mL，15000 r/min 离心 5 min，取上清液质谱分析

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Accucore VDX 2.1 \times 100 mm，2.6 μm (PN:VDX-102130)；
正模式流动相 A：水 (0.1% 甲酸)；
流动相 B：乙腈 (0.1% 甲酸)；
负模式流动相 A：水 (0.03% 氨水)；
流动相 B：乙腈 (0.03% 氨水)；
流速：0.3 mL/min；
进样量：5 μL ；
柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。
流动相洗脱梯度见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间 /min	A	B	流速: $\mu\text{L}/\text{min}$
0.00	95	5	300
15.0	5	95	300
17.0	5	95	300
17.1	95	5	300
20.0	95	5	300

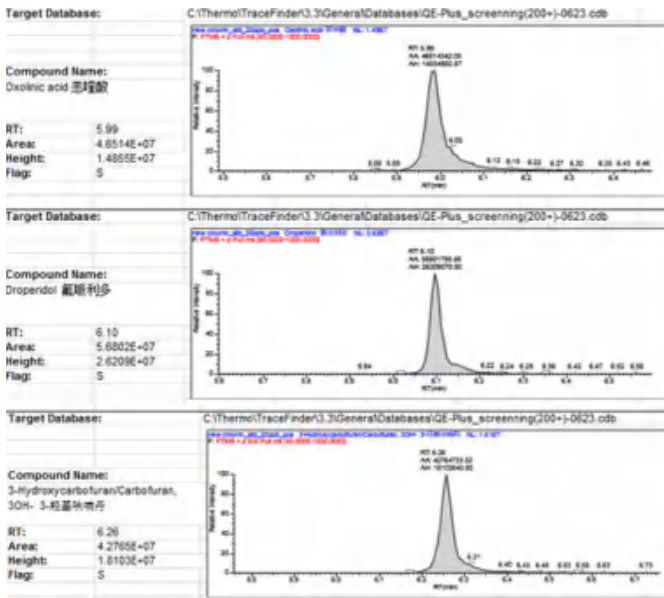
质谱条件：

离子源参数和质谱扫描参数见表 2。

表 2 质谱扫描参数

参数名称	设置
喷雾电压	3500/3000v (+/-)
雾化温度	400 $^{\circ}\text{C}$
离子传输管温度	350 $^{\circ}\text{C}$
鞘气	40
辅助气	5
反吹气	1
Full Scan Resolution	70000
Full Scan Mass Range	100~1000m/z
ddMS2 Resolution	17500
MS Isolation	2.0 m/z

4. 实验谱图



部分化合物谱图

5. 实验数据

英文名称	中文名称	类别	1ppb 回收率 %	5ppb 回收率 %	英文名称	中文名称	类别	1ppb 回收率 %	5ppb 回收率 %
17-methyltestosterone	甲基睾酮	激素类	68%	60%	albendazole-2-aminosulfoxide	阿苯哒唑-2-氨基磺	苯并咪唑类	72%	86%
nandrolone	去甲睾酮	激素类	110%	60%	roxithromycin	罗红霉素	大环内酯类	54%	64%
nandrolone-17-propionate	丙酸诺龙	激素类	50%	72%	nafcillin	萘夫西林	青霉素类	50%	78%
labetalol	拉贝特罗	兴奋剂	52%	66%	4-epichlorotetracycline hydrochloride	差向金霉素	四环素	62%	66%
penbutolol	喷布特罗	兴奋剂	62%	66%	methylprednisolone	甲基泼尼松龙	糖皮质激素	80%	60%
phenylethanolamine a	苯乙醇胺 a	兴奋剂	54%	60%	thiamphenicol	甲磺霉素	酰胺醇类	69%	80%
salmeterol	沙美特罗	兴奋剂	60%	78%	difurazone	硝咪烯腙	硝基咪唑类	65%	74%
terbutaline	特布她林	兴奋剂	50%	92%	dimetridazol	地美硝唑	硝基咪唑类	100%	110%
ciprofloxacin	环丙沙星	喹诺酮类	55%	72%	diaveridine	二甲氧苄氨嘧啶	磺胺类	61%	64%
danoxacin	达氟沙星	喹诺酮类	60%	66%	propylthiouracil	丙硫氧嘧啶	甲状腺剂	63%	62%
difloxacin	二氟沙星	喹诺酮类	56%	62%	meloxicam	美洛昔康	解热镇痛抗炎药	63%	74%
enoxacin	依诺沙星	喹诺酮类	64%	76%	halofuginone	常山酮	抗球虫药	50%	78%
enrofloxacin	恩诺沙星	喹诺酮类	51%	60%	praziquantel	吡喹酮	抗血吸虫病药	51%	60%
norfloxacin	诺氟沙星	喹诺酮类	60%	72%	2-aminoflubendazole	2-氨基氟苯咪唑	其它	74%	84%
pefloxacin	培氟沙星	喹诺酮类	59%	61%	buquinolate	丁喹酯	其它	70%	93%
pipemidic acid	吡哌酸	喹诺酮类	60%	80%	nequinatate	奈喹酯	其它	60%	78%
azaperol	阿扎哌醇	镇静药与抗惊厥	53%	62%	premarin	普雷马林	其它	82%	64%
azaperone	阿扎哌隆	镇静药与抗惊厥	55%	66%					

表 1 部分化合物回收率数据结果

筛查率:

实验中对 194 中所添加兽药的检出情况进行了统计,结果表明:添加浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, 基质中所有化合物的检出率 >84%;添加浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, 基质中所有化合物的检出率 >92%

回收率:

对猪肉、猪肝、鸡肉、鸭肉等基质中添加了 194 种常见兽药,加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 的回收率做了统计,回收率基本在 50-120% 之间,表 1 列出了部分化合物的回收率数据结果。

6. 结论

本应用针对目前多兽药残留的各种挑战,开发了一种专门针对动物源食品中常见兽药残留快速筛查和确证的 LC-MS/MS 方法,并取得了满意的效果。结果表明:添加浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, 基质中所有化合物的检出率 >84%;添加浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, 基质中所有化合物的检出率 >92%。化合物回收率在 50-150% 之间。该方法使用 HyperSep Retain-PEP SPE 小柱对样品进行快速有效的净化处理,然后由高分辨质谱 Q Exactive 分析,结合 Accucore VDX 多兽残专用色谱柱和 TraceFinder 软件从多个维度对目标物进行确证,从而实现对动物组织样品中多兽药残留的准确、快速筛查。

鸡肉中利巴韦林的检测

1. 实验背景

2013 年底央视新闻频道对于速成鸡事件的报道，让众多食品企业卷入风波中。据节目透露，山东一些养鸡场违规使用抗生素和激素来养殖肉鸡，当地一些养殖户违规喂食利巴韦林等抗病毒等药品，有些养殖户给肉鸡喂食地塞米松等激素类药品，使肉鸡能够在 40 天长到 5 斤重。违法添加的药物给广大消费者的健康造成隐患，各有关部门对违法添加药物的检测非常重视。

所有添加的药物中，以利巴韦林的检测最为复杂。利巴韦林为强极性化合物，使用水作为溶剂即可将其完全提取。但常规色谱柱无法将其保留。在分析过程中发现，利巴韦林色谱峰附近容易出现干扰物质，根据文献判断，可能为内源性的异构体。该异构体容易使结果出现假阳性。目前尚无鸡肉中利巴韦林的检测国标，给相关检测单位，尤其是政府执法部门带来了技术上的困难。赛默飞世尔科技作为服务科学的领导者，为利巴韦林分析提供从前处理到仪器检测的全方位高效、准确的方法，为广大客户提供给最佳的支持。

Hypersep Hypercarb 是 Thermo Scientific 独有的固相萃取填料，基质为具有平面结构的 100% 多孔石墨化碳 (PGC)，能与极性化合物产生偶极 - 偶极相互作用而使其具有强保留性质，特别适合极性化合物的纯化。本实验中，使用 HyperSep Hypercarb 进行样品的纯化，可以得到满意的回收率，在 50ppb 的加样回收试验中，回收率为 121.8%，重现性良好，方法简单。使用 HyperCarb 色谱柱，在极为简单的流动相条件下，即可实现完美分离。

2. 样品前处理

样品提取

取 2 g 鸡肉，加入 15 mL 水，涡旋混匀，超声提取 10 min，6000 rpm 离心 5 min，取 3 mL 上清液进行固相萃取。

SPE 操作步骤

200 mg 3 mL HyperCarb 固相萃取柱
(PN:60106-301)

活化

1 mL 乙腈，1 mL 甲醇

上样

3 mL 上清液，1 mL/min 流速

洗脱

500 μ L 20% 乙腈 - 水溶液，2 次，合并洗脱液，直接进样分析

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Hypercarb 5 μ m 2.1 \times 100mm
(PN:35005-102130)

流动相: A: 水 +5 mM 乙酸铵 B: 乙腈

梯度方法	时间, min	A, %	B, %
	0	90	10
	1	90	10
	2	40	60
	5	40	60
	6	90	10
	8	90	10

流速: 0.2 mL/min

柱温: 25 $^{\circ}$ C

进样量: 10 μ L

质谱条件

电喷雾电离源 (HESI)，正离子模式

选择反应监控 (SRM) 扫描模式

喷雾电压: 3700V

毛细管温度: 350 $^{\circ}$ C

离子对参数见下表:

化合物	母离子	子离子	碰撞能量	透镜电压
利巴韦林	245.1	96.2	43	80
	245.1	113.2	14	80
利巴韦林同位素内标	249.9	96.9	43	64
	249.9	112.9	14	64

4. 实验谱图

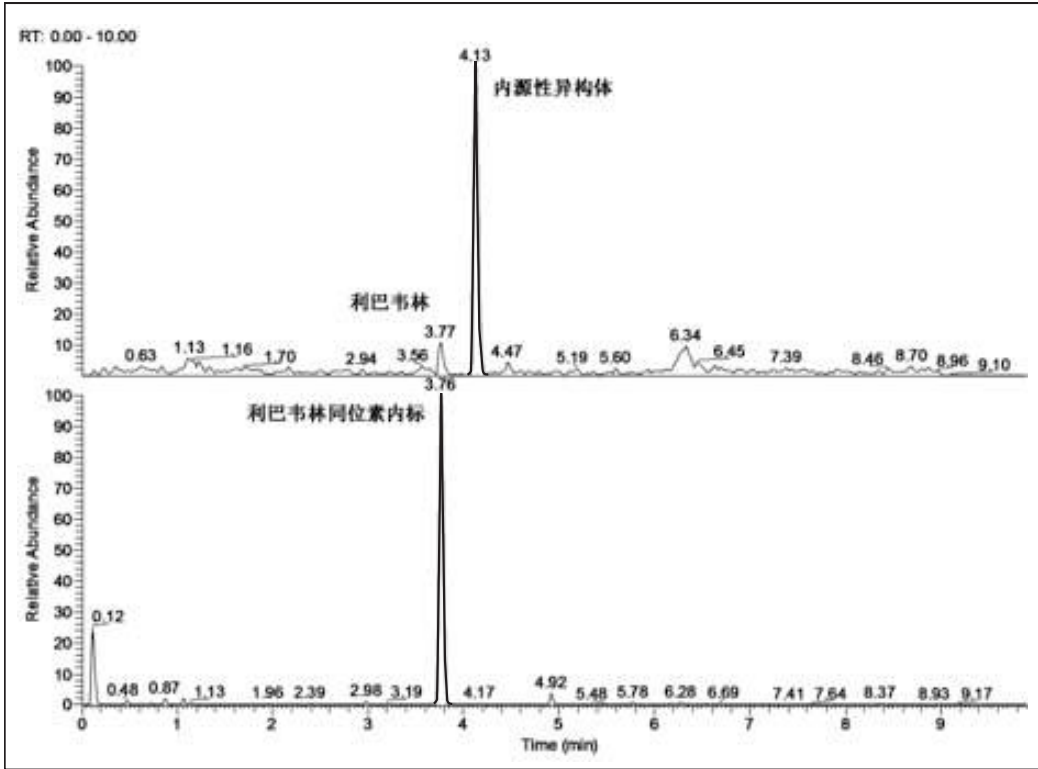


图 1 鸡肉空白添加 1ppb 的利巴韦林和同位素的 LC-MS 图

5. 实验数据

回收率：添加 50ppb 的加样回收率为 121.8%，重现性良好。

6. 结论

本实验中，使用 HyperSep Hypercarb 进行样品的纯化，可以得到满意的回收率，在 50ppb 的加样回收试验中，回收率为 121.8%，重现性良好，方法简单。而且，使用 20% 乙腈即可将目标物洗脱，避免在后续的分析过程中产生明显的溶剂效应。在分析过程中发现，利巴韦林色谱峰附近容易出现干扰物质，根据文献判断，可能为内源性的异构体。该异构体容易使结果出现假阳性，但使用 HyperCarb 色谱柱，在极为简单的流动相条件下，即可实现完美分离。

小龙虾等水产品中硝基呋喃类药物的检测

——参考标准：农业部 783 号公告 -1-2006 水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法

1. 实验背景

近年来，水产品硝基呋喃类药物残留超标事件屡屡发生，严重威胁着人民身体健康和我国水产品出口贸易。鉴于硝基呋喃类药物残留的严重危害，我国农业部于 2002 年 4 月发布 193 号公告，公布了《食品动物禁用兽药及其他化合物清单》，规定硝基呋喃类抗生素在所有食品动物中禁止使用，2003 年又将水产品硝基呋喃代谢物纳入残留监控计划。

目前检测水产品中的硝基呋喃类化合物，可参考的国标是农业部 783 号公告 -1-2006 水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法。该方法将样品肌肉组织中残留的硝基呋喃类蛋白结合代谢物在酸性条件下水解，用 2- 硝基苯甲醛衍生化，然后经乙酸乙酯液液萃取净化后，LC-MS 法检测。该方法使用液液萃取提取，操作复杂耗时长，重现性差，回收率不稳定。

本文采用 HyperSep Retain PEP SPE 小柱进行样品前处理，操作简单、省时、省力，能够得到较高和稳定的回收率。Retain PEP 前处理小柱对于 4 种硝基呋喃类药物可实现 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 LOQ，远远高于国标方法的 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。回收率在 79-110% 之间，RSD 在 3-22% 之间。使用 Hypersil GOLD C18 色谱柱，在 LC-MS 上具有出色的峰形和分辨率。

2. 样品前处理

样品提取

2g 样品中加入 4 mL 水，0.5 mL 0.5M HCL，加入 200 μL 新鲜配制的 50mM 邻硝基甲苯的 DMSO 衍生液，涡匀 1 min，在 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中避光衍生过夜（14-16 小时）。衍生后加入 5 mL 0.1M K_2HPO_4 ，用 0.4 M NaOH 调整 PH 到 7.0-7.5，混匀后取上清液。

SPE 操作步骤

60 mg 3 mL HyperSep Retain PEP 固相萃取柱
(PN:60107-203)

活化

3 mL 甲醇，3 mL 水

上样

样品，1-2 mL/min

清洗

5 mL 水，2 mL 30% 甲醇的水溶液

洗脱

5 mL 乙酸乙酯

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Hypersil GOLD 5 μm , 100 \times 2.1mm
PN:25005-102130

流动相: A: 0.5 mM 醋酸铵水溶液 B: 甲醇

梯度:	时间	%A	%B
	0	80	20
	8.5	50	50
	9.5	50	50
	10	80	20
	15	80	20

进样量: 20 μL

流速: 250 $\mu\text{L}/\text{min}$

质谱条件

电喷雾电离源 (ESI)，正离子模式

选择反应监控 (SRM) 扫描模式

喷雾电压: 5000V

离子传输管度: 300 $^{\circ}\text{C}$

4. 实验谱图

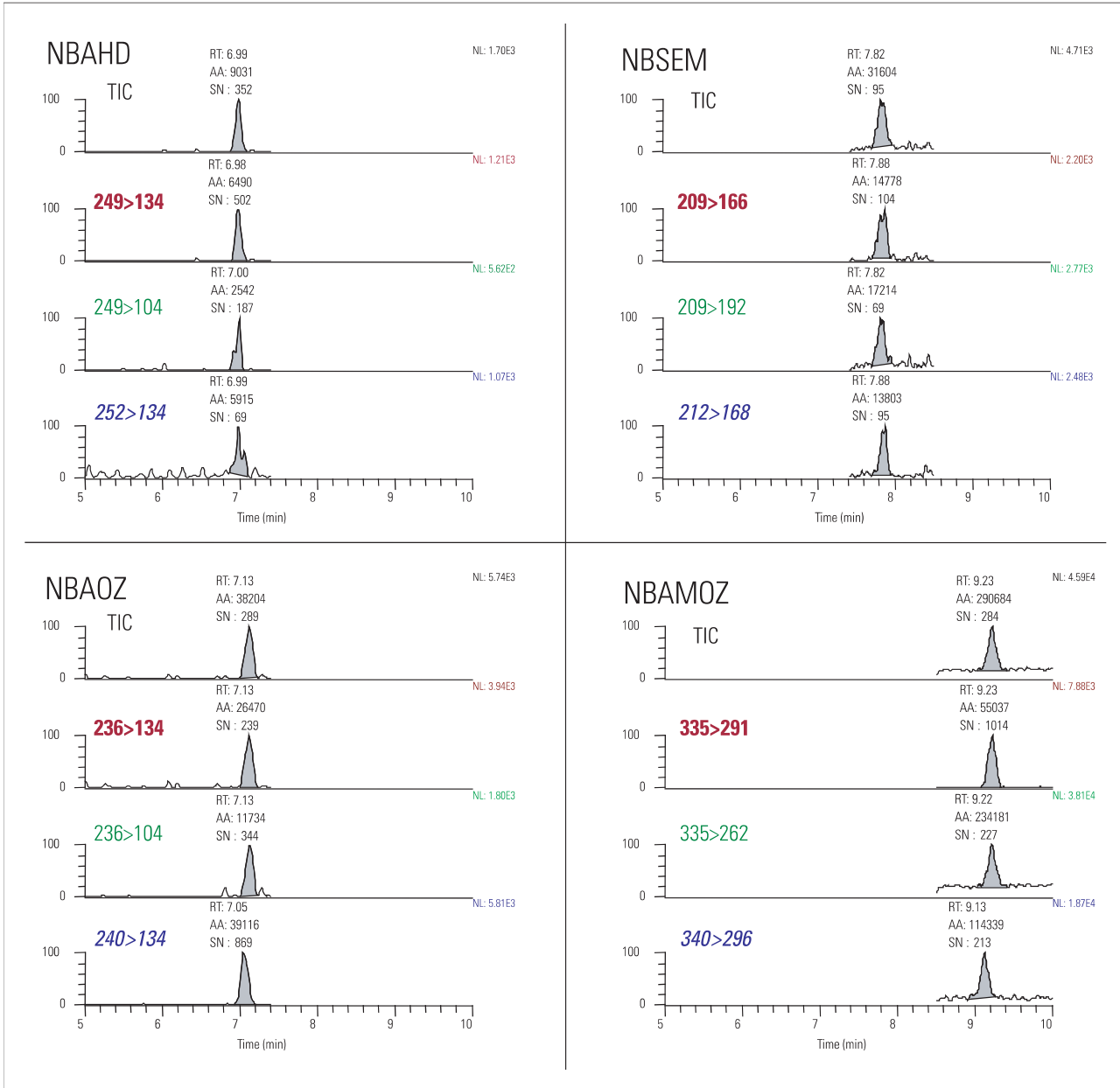


图 1 添加 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 4 种硝基咪唑在小龙虾中的 LC-MS 色谱图

5. 实验数据

回收率: 4 种硝基咪唑类药物回收率在 79%-110%, RSD 在 3 到 22% ($n=3$)。

Fortification Level ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	AHD	AOZ	SEM	AMOZ
0.05	82 \pm 13%	110 \pm 22%	89 \pm 15%	98 \pm 14%
0.5	88 \pm 4%	110 \pm 11%	100 \pm 11%	95 \pm 6%
2.5	109 \pm 3%	86 \pm 18%	79 \pm 19%	100 \pm 3%

6. 结论

Retain PEP 前处理小柱对于 4 种硝基咪唑类药物可实现 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 LOQ, 回收率在 79-110% 之间, RSD 在 3-22% 之间, 完全满足农业部 783 号公告 -1-2006 水产品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法方法要求。

LOQ: AHD, AOZ, SEM, AMOZ 的 LOQ 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

应用编号: CCS-SP-034

动物源性食品中 β -受体激动剂类药物残留的测定

——参考标准：GB/T 22286-2008 动物源性食品中多种 β -受体激动剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法

1. 实验背景

β -受体激动剂，又称为 β -兴奋剂 (β -agonists) 是一类人工合成药物，主要用于防治人、兽支气管哮喘和支气管痉挛，在药理学上称为 β -肾上腺素兴奋剂。 β -受体激动剂在体育比赛中可用于增强运动员、动物（如马）肌肉，提高运动成绩，国际奥委会将 β -受体激动剂列为禁用药物。 β -受体激动剂根据苯环取代基结构分为苯胺型（如：克伦特罗，俗称：瘦肉精）、苯酚型（沙丁胺醇）、间苯二酚型（如：特布他林）。

80年代，国内外研究表明，在饲料中添加 β -受体激动剂具有营养再分配作用，可以明显提高瘦肉率。1992年，西班牙首次发生多人食用含 β -受体激动剂的畜产品中毒事件；1997年，香港发生进食大陆供港猪的内脏引起人中毒等事件。随着中国加入WTO后，国外对于中国出口的食品提出更高的要求，我国因兽药残留问题出口欧盟肉制品也屡次受阻；普通大众也需要无公害食品。因此，对 β -受体激动剂的分析研究不仅在临床药物代谢动力学上、体育运动中，而且在食品安全方面都有重要意义。目前，我国对 β -受体激动剂的检测方法主要有 GB/T 22286-2008 动物源性食品中多种 β -受体激动剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法及 GB/T 21313-2007 动物源性食品中 β -受体激动剂残留检测方法液相色谱-质谱/质谱法等。

本方法建立了 β -受体激动剂药物在猪肝、猪肉、牛奶和鸡蛋等动物源性食品中的 LC-MS/MS 检测方法，其基本原理为：组织样品中的 β -受体激动剂残留药物经酶解，用高氯酸调节 pH 值后，在酸性条件下沉淀蛋白，上清液用 Retain-CX 固相萃取柱净化，Hypersil Gold HPLC 色谱柱分离，高效液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 法检测。方法灵敏度、提取回收率、重现性等均满足国内外监控和检测要求。



2. 样品前处理

酶解

动物源性样品 2 g (精确到 0.01 g) 于 50 mL 离心管中，加入 0.2 mol/L 乙酸胺溶液 (pH5.2) 10 mL 然后加入 β -盐酸葡萄糖醛苷酶 / 芳基硫酸酯酶 40 μ L，涡旋混匀 3 min，于 37 $^{\circ}$ C 下水浴避光振荡 16 h。

提取

样品酶解后放置至室温，涡旋混匀 3 min，高速离心 10 min，取出上清液，加入 1 mol/L 高氯酸溶液 1 mL，涡旋，混匀，高速离心 10 min 后，转移上清液至另一 50 mL 离心管内。SPE 操作步骤 (200 mg 3 mL HyperSep Retain-CX 固相萃取柱 (PN:60107-304))

活化

3 mL 甲醇，3 mL 水，3 mL 0.5mol/L 高氯酸

上样

将上清液上样至小柱中

清洗

3 mL 水，3 mL 甲醇，柱子抽干

洗脱

3 mL 5% 氨水甲醇溶液

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Hypersil Gold, 5 μm , 2.1 \times 150mm
(PN:25005-152130)

流动相 A: 水 (5 mM 乙酸铵) B: 甲醇

梯度洗脱程序	时间	%A	%B
	0	90	10
	0.5	90	10
	5	10	90
	10	10	90
	10	90	10
	12	90	10

进样量: 10 μL

流速: 250 $\mu\text{L}/\text{min}$

质谱条件

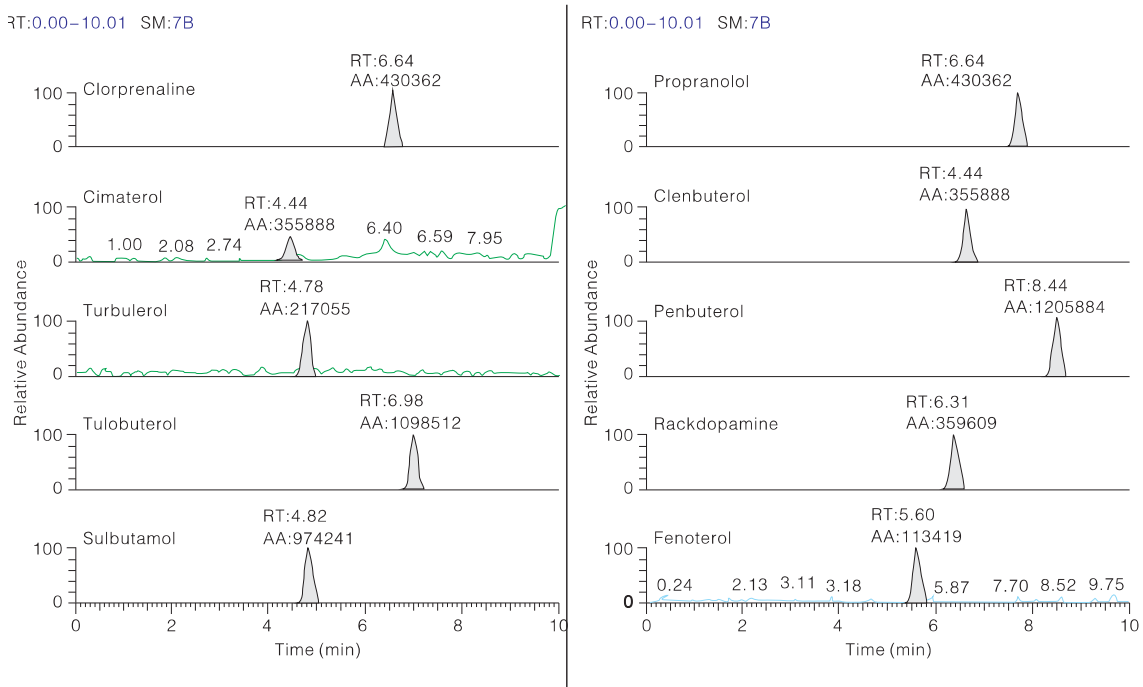
电喷雾电离源 (ESI), 正离子模式

选择反应监控 (SRM) 扫描模式

喷雾电压: 4500 V

离子传输管温度: 350 $^{\circ}\text{C}$

4. 实验谱图



β -受体激动剂药物 LC-MS/MS 色谱图 (1 ng/mL)

5. 实验数据

回收率:

8 种 β -受体激动剂药物的回收率为 75-120%。

定量限 (LOQ):

本方法沙丁胺醇、非诺特罗、氯丙那林、莱克多巴胺、克仑特罗、妥布特罗、喷布特罗和心得安在猪肝、猪肉、牛奶和鸡蛋等动物源性食品组织中的定量限均可达 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 西马特罗、特布他林为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6. 结论

本方法建立了 β -受体激动剂药物在猪肝、猪肉、牛奶和鸡蛋等动物源性食品中的 LC-MS/MS 检测方法, 其基本原理为: 组织样品中的 β -受体激动剂残留药物经酶解, 用高氯调节 pH 值后, 在酸性条件下沉淀蛋白, 上清液再用 Retain-CX 固相萃取柱净化, Hypersil Gold HPLC 色谱柱分离, 高效液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 法检测。提取回收率均可达 75-120%, 满足国内外的最低检出限要求, 并且定量定性准确, 重现性好。

动物源性样品中糖皮质激素的检测

——参考标准：SN/T 2222-2008 进出口动物源性食品中糖皮质激素类兽药残留量检测方法

1. 实验背景

糖皮质激素常用于治疗家畜的炎症反应、免疫性疾病、牛的酮病等，并且能提高饲料的转化率，促进畜禽的生长，因而广泛用于畜牧业中。然而，动物生长过程中过量使用糖皮质激素会导致其在动物源性食品中残留，给人体健康带来极大的危害。世界各国对动物源性食品中糖皮质激素残留实施愈来愈严格的监控，不同国家对动物源性食品中糖皮质激素的最大残留量都做了规定。

我国农业部文件《动物性食品中兽药最高残留限量》规定牛、猪、马的肌肉、肝脏和肾脏中的地塞米松最大残留量为 0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，牛奶中氢化可的松的最大残留量为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。欧盟规定地塞米松在牛、猪、马的肌肉和肾脏中的最大残留量为 0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，在肝脏中的最大残留量为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，在牛奶中的最大残留量为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；甲基强的松龙在牛的肌肉、肝脏和肾脏中的最大残留量均为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；泼尼松龙在牛的肌肉、肝脏、肾脏和牛奶中的最大残留量分别为 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为保证人类的食用安全，建立准确可靠的定量定性方法是十分必要的。目前国内的检测方法主要为 SN/T 2222-2008 进出口动物源性食品中糖皮质激素类兽药残留量检测方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法。

本方法建立了糖皮质激素类药物在猪、牛、羊的肝脏和肌肉，鸡肉，鸡蛋，牛奶中的 LC-MS/MS 检测方法，其基本原理为：组织样品在碱性条件下水解，经乙酸乙酯提取，牛奶和鸡蛋样品直接用乙酸乙酯提取，HyperSep Silica 固相萃取柱净化，Hypersil Gold 液相柱净化，高效液相色谱 - 串联质谱（LC-MS/MS）法检测。方法灵敏度、提取回收率、重现性等均满足国内外监控和检测要求。

2. 样品前处理

样品提取

称取 (2 ± 0.05) g 组织样品于 50 mL 离心管内，加乙酸乙酯 15 mL，涡旋混匀提取 3 min，离心 10 min (4000 rpm)，移取乙酸乙酯层至 50 mL 梨形瓶中。残渣中加 0.1 mol/L NaOH 溶液 10 mL，混匀，加乙酸乙酯 15 mL 提取后移取乙酸乙酯层。合并两次提取液，40℃下减压浓缩近干，加入乙酸乙酯 1.0 mL 和正己烷 5 mL，使之充分溶解，待净化。

SPE 操作步骤

500 mg 3 mL HyperSep Silica 固相萃取柱
(PN:60108-315)

活化

5 mL 正己烷



上样

将上清液上样至小柱中

清洗

5 mL 正己烷

洗脱

5 mL 正己烷-丙酮 (6:4, v/v)

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Hypersil Gold 5 μm , 2.1×150mm
(PN:25005-152130)

流动相: 0.01% 甲酸 (A) : 乙腈 (B)

梯度洗脱程序	时间	%A	%B
	0	70	30
	18	40	60
	23	40	60
	23	70	30
	28	70	30

进样量: 10 μL

流速: 250 $\mu\text{L}/\text{min}$

质谱条件

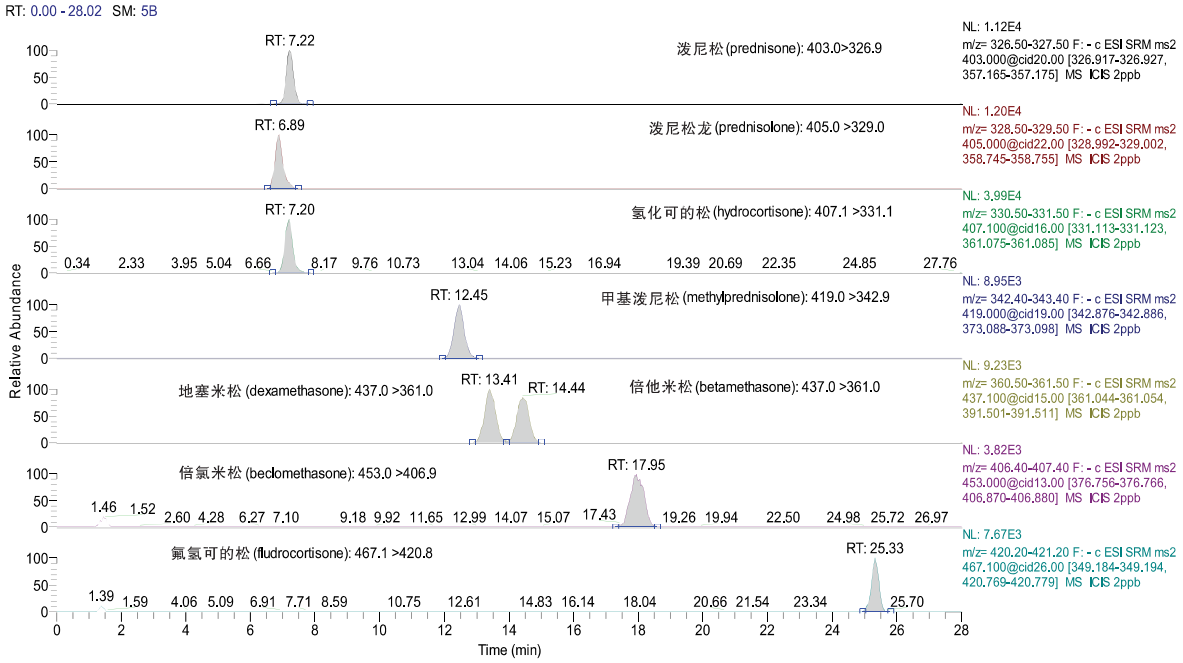
电喷雾电离源 (ESI)，负离子模式

选择反应监控 (SRM) 扫描模式

喷雾电压: 3500V

离子传输管温度: 350℃

4. 实验谱图



糖皮质激素类药物 LC-MS/MS 色谱图

5. 实验数据

回收率:

本方法糖皮质激素类药物在猪、牛、羊的肝脏和肌肉，鸡肉，鸡蛋，牛奶中的提取回收率均可达 60-110%。

定量限 (LOQ):

泼尼松、泼尼松龙、地塞米松、倍他米松、甲基泼尼松在牛奶中的定量限为 0.1 µg/L，在肌肉，鸡蛋及肝脏组织中的定量限为 0.2 µg/kg；氟氢可的松、倍氯米松在牛奶中的定量限为 0.2 µg/L，鸡蛋及肝脏组织中的定量限为 0.2 µg/kg；氢化可的松在牛奶中的定量限为 0.2 µg/L，鸡蛋及肝脏组织中的定量限为 0.5 µg/kg。

6. 结论

本方法糖皮质激素类药物在猪、牛、羊的肝脏和肌肉，鸡肉，鸡蛋，牛奶中的提取回收率均可达 60-110%，满足国内外的最低检出限要求，并且定量定性准确，重现性好。

猪肉中 4 种氯霉素类化合物的 LC-MS/MS 检测

——参考标准：GB 31658.2-2021 动物性食品中氯霉素残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法

GB 31658.5-2021 动物性食品中氟苯尼考及氟苯尼考胺残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法

1. 实验背景

氯霉素类药物包括氯霉素 (CAP)、甲矾霉素 (TAP)、氟苯尼考 (FF) 以及氟苯尼考的代谢物氟苯尼考胺 (FFA)。GB 31650-2019《食品安全国家标准食品中兽药最大残留限量》和欧盟 (EU)NO 37/2010 号法规中规定 CAP 是禁用药物；同时，规定了 TAP 和 FF 在家禽产蛋期禁用。2021 年 9 月，农业农村部发布了 GB 31658-2021 动物源性食品中 CAP、FF 和 FFA 的测定液相色谱 - 三重四级杆质谱法，该标准于 2022 年 2 月实施。

目前实验室常用的检测方法酶联免疫法存在假阳性的可能；高效液相色谱法受灵敏度的限制，检出限高，不能满足检测要求。液相色谱 - 质谱法的推出不仅有非常高的灵敏度、精密度和准确度，同时非常适用于不易挥发的氯霉素类药物的检测。

本文结合了 GB 31658.2-2021 和 GB31658.5-2021 两个标准并进行方法优化，建立了基于 TSQ Fortis Plus 三重四级杆串联质谱仪针对 4 种氯霉素类物质的快速检测方法。选用极性封端的 C18 色谱柱 Hypersil GOLD aQ，保留较强，并对 4 种化合物都能提供优异对称的峰形。本方法灵敏度高、专属性强、色谱峰形优异，满足标准方法的检测要求，可为此类化合物风险监控提供有效的技术支持。

2. 样品前处理

储备液：FFA 用 1mL 超纯水溶解后再用甲醇制备 100.00 mg/L 的标准储备液，其余标准品直接用甲醇制备 100.00mg/L 的标准储备液。

标准曲线：以 10% 甲醇水作为溶剂，稀释成系列标准曲线 0.01~1000 ng/mL (不同化合物标曲浓度点有所不同)。

按照国标前处理方法制备猪肉空白基质和猪肉样品。

3. 仪器条件

液相色谱条件：

色谱柱：Hypersil GOLD aQ 100 x 2.1 mm, 1.9 μm (PN: 25302-102130)

流动相：A: 0.1% 乙酸水；B: 甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40℃

进样量：5 μL

梯度条件

时间, min	A, %	B, %
0.0	90	10
0.5	90	10
2.0	5	95
3.5	5	95
3.6	90	10
5.0	90	10

质谱条件：

电喷雾电离源 (HESI)，正、负切换模式

扫描方式：选择反应监控 (SRM)

喷雾电压：3500 V (+)、3000V (-)

离子传输管温度：320℃

Compound	Polarity	Precursor (m/z)	Product (m/z)	CE (V)	S-Lens (V)	SF (V)
CAP	Negative	320.983	152.133*	15.96	71	13.061
			257.05	10.08		
FF	Negative	355.957	118.967	30.64	53	31.02
			184.967*	17.39		
FFA	Positive	247.963	129.967*	24.55	76	21.224
			229.967	12.16		
TAP	Negative	353.967	184.967*	18.75	54	34.3
			269.967	10.01		

注：*为定量离子

4. 实验谱图

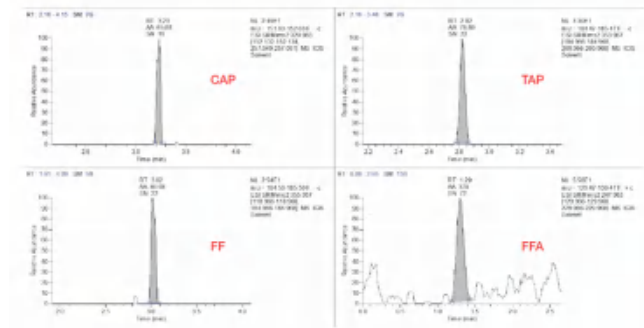


图 1 4 种氯霉素类物质标准溶液的提取离子流图

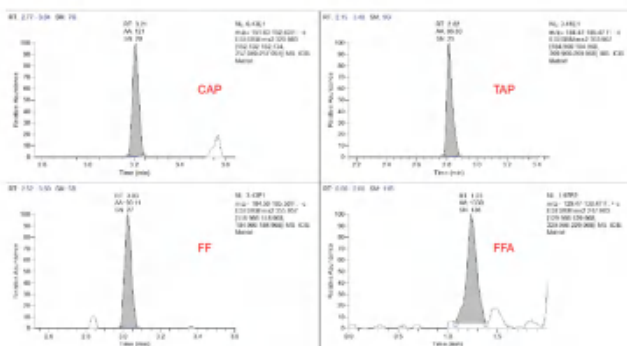


图 2 4 种黄曲霉毒素类物质在 LOQ 浓度下的猪肉基质加标提取离子流图

5. 实验数据

线性范围：将高浓度标准品逐级稀释，配制成系列标准曲线考察仪器线性范围。其线性范围、线性相关系数结果见表 1，由表 1 可知：各化合物在一定浓度范围内均呈良好的线性关系。

化合物名称	简称	RT	线性范围	线性方程	R ²
黄曲霉毒素	CAP	3.21	0.01-100	Y=6.167e3X+7.001e0	0.9959
氟苯尼考	FF	3.01	0.02-200	Y=3.372e3X+1.344e1	0.9955
氟苯尼考胺	FFA	1.27	0.1-1000	Y=6.581e3X+8.443e1	0.9991
甲磺霉素	TAP	2.82	0.05-500	Y=1.155e3X-7.829e-1	0.9948

表 1 4 种黄曲霉毒素类物质线性测试结果

灵敏度和重现性：各化合物在猪肉基质中的灵敏度均满足国标检测要求；4 种黄曲霉毒素基质加标 1ppb 重复进样 6 针的峰面积相对标准偏差 RSD 均 <3.3%，证明仪器方法稳定性良好。

化合物名称	简称	MRL* (µg/kg)	国标 LOQ* (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
黄曲霉毒素	CAP	禁用	0.2	<0.2
氟苯尼考	FF	100	10	<0.2
氟苯尼考胺	FFA	100	10	<0.2
甲磺霉素	TAP	50	1	<0.2

注：MRL 来自 GB 31650-2019 所要求最严格食品基质的限量要求，LOQ 来自 GB 31658-2021 所规定的检测要求。

表 2 4 种黄曲霉毒素类化合物国标限量要求，标准 LOQ 及和本方法 LOQ 结果

6. 结论

本应用建立了最新三重四极杆液质联用仪 TSQ Fortis Plus 分析 4 种黄曲霉毒素类化合物的检测方法。选用极性封端的 C18 色谱柱 Hypersil GOLD aQ，保留较强，并对 4 种化合物都能提供优异对称的峰形。

由实验结果可以看出，该方法不仅具有优异的灵敏度和线性范围，同时具备良好的重现性，完全符合国标检测要求。本方法可用于动物源性食品安全监控中有关 4 种黄曲霉毒素类化合物的分析检测。



乳制品中三聚氰胺的检测

——参考标准：GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法

1. 实验背景

三聚氰胺是一种重要的氮杂环有机化工原料，常被用于生产塑料、脱水阻燃剂等，也有用于化肥中。三聚氰胺一般添加在对蛋白质含量要求比较高的产品中，比如各种饲料蛋白粉或者称为高蛋白类食品中，目的是提高产品的氮含量。2008年我国三聚氰胺奶粉事件爆发，自此三聚氰胺进入一个高度受关注的食品安全问题，美国法律禁止在食品中添加三聚氰胺，中国政府近期也宣布禁止在食品中添加三聚氰胺。随着我国对食品安全卫生事件的重视，对牛奶等食品的安全性进入到一个新的高度。

目前国家标准关于三聚氰胺的检测方法有《GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品三聚氰胺检测方法》和《GB/T 22400-2008 原料乳中三聚氰胺快速检测(液相色谱法)》两个。其中，GB/T 22400-2008 只局限于检测原料乳及不含添加物的液态乳制品中的三聚氰胺，GB/T 22388-2008 标准包括三个方法：第一法 高效液相色谱法，第二法 液相色谱-质谱/质谱法，第三法 气相色谱-质谱联用法。

本文参考 GB/T 22388-2008 第二法，采用 HyperSep Retain CX SPE 小柱进行样品前处理，具有检出下限低、方法重现性好、简便快速等优势。使用 Synchronis HILIC 色谱柱进行三聚氰胺的检测，分离选择性好，分离时间短，分析时间控制在 5min 以内，峰型对称，灵敏度高。

2. 样品前处理

样品提取

称取 5 g 奶制品 /10 mL 牛奶，加入 1% 三氯乙酸 50 mL，涡旋，加入 2 mL 2% 醋酸铅水溶液，超声 20 min，离心后取上清液待净化。

SPE 操作步骤

60 mg 3 mL HyperSep Retain-CX 固相萃取柱 (PN:60107-303)

活化

3 mL 甲醇，3 mL 水

上样

6 mL，2 mL/min

清洗

3 mL 水，3 mL 甲醇，抽干柱子 5 min

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Synchronis HILIC, 5 μ m, 2.1 \times 100 mm (PN:97505-102130)

流动相: A: 乙腈 /B:10mM 醋酸铵 / 醋酸 (pH=3) =85/15

进样量: 10 μ L

流速: 250 μ L/min

质谱条件

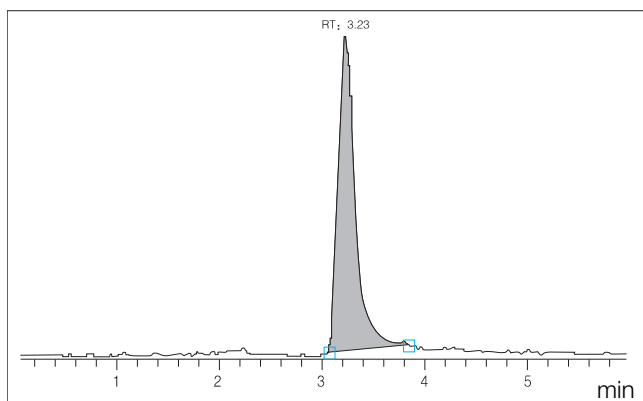
电喷雾电离源 (ESI), 负离子模式

选择反应监控 (MRM) 扫描模式

喷雾电压: 3500V

离子传输管温度: 350 $^{\circ}$ C

4. 实验谱图



三聚氰胺

5. 实验数据

回收率:

添加浓度在 0.01 mg/kg-0.5mg/kg 范围内，回收率 83-105%，RSD<10%。

LOQ:

0.01mg/kg

6. 结论

Retain CX 前处理小柱对于三聚氰胺的检测可实现 0.01 mg/kg LOQ，回收率在 83-105% 之间，RSD<10%，Synchronis HILIC 色谱柱分离选择性好，分离时间短，峰型对称，灵敏度高，完全满足 GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法 第二法 液相色谱-串联质谱法要求。

GB 5009.32-2016 食品中抗氧化剂的测定

——参考标准：GB 5009.32-2016 食品中 9 种抗氧化剂的测定

1. 实验背景

抗氧化剂是指能防止或延缓食品成分氧化变质的一类食品添加剂，广泛添加于食用油和含油食品中，用于延长储存期。抗氧化剂主要分为天然抗氧化剂和化学合成类抗氧化剂。目前仅有维生素 E，茶多酚和去甲二氢愈创木酸等少数几种天然抗氧化剂被我国卫生部门批准使用。而合成抗氧化剂由于价格低廉，被使用广泛，常用的有丁基羟基茴香醚（BHA）、二丁基羟基甲苯（BHT）、特丁基对苯二酚（TBHQ）、没食子酸丙酯等，这些化合物与游离自由基能生成稳定低能量共振杂化物，阻断油脂自动氧化链式反应机制，具有很强的抗氧化性能。目前我国国标《GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中对 BHA、BHT 和 TBHQ 限量使用，其含量均不得高于 0.2 g/kg(以油脂中含量计算)。过多使用将对人体肝、脾、肺等均有不利影响，长期服用，有可能导致肝癌等癌症的产生。

本方法参考 GB 5009.32-2016 第一法和第四法，其中第一法用赛默飞 Synchronis C18 测定 9 种抗氧化剂，Synchronis C18 是一款高碳载量的 C18 色谱柱，高纯硅胶、高比表面积、低金属含量和严格的工艺控制等特性，使得 9 种抗氧化剂峰型尖锐、分离度良好。第四法用赛默飞 TG-5MS 高惰性、低流失和耐高温的弱极性色谱柱，通过简单的前处理，快速分析 BHA、BHT、TBHQ 三种抗氧化剂，基质干扰明显分离，加标回收率优异。

2. 样品前处理

气相方案：将饼干类食品粉碎，拌匀，准确称取 2 g 样品于 20 mL 具塞试管中（食用油样品直接称取 0.2 g），加入 10 mL 正己烷，超声波提取 20 min，静置 20 min，取上清液直接 GC 分析（如浑浊，过 0.45 μm 膜）。

液相方案：称取约 1.0 g 油脂样品于离心试管中，加入 5 mL 乙腈饱和的正己烷溶液溶解，静置后加入 5 mL 正己烷饱和的乙腈溶液提取，涡旋振荡 2 min 后静置，离心后收集乙腈层。反复提取两次，合并乙腈层溶液。过 C18 小柱（PN：60108-303-P）净化，用甲醇乙腈混合溶液洗脱后氮吹，最后用乙腈定容至 1 mL，过膜上机测试。

3. 仪器条件

气相色谱条件：

色谱柱：TG-5MS 30m x 0.25mm x 0.25μm
(PN:26098-1420)
进样口：SSL 250℃，不分流
流速：恒流模式 1 mL/min
升温程序：80℃（1 min），10℃/min 到 250℃（0



min)，30℃/min 到 310℃（5 min）

检测器：FID 250℃
空气：350 mL/min
氢气：35 mL/min
氮气：40 mL/min
进样量：1 μL
载气：N₂
仪器：AI1310 Autosampler +TRACE 1300

液相色谱条件：

色谱柱：Synchronis C18 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN: 97105-254630)
流动相：A: 1.5% 乙酸水; B: 乙腈
流速：1.0 mL/min
检测器：UV, 280 nm
柱温：30℃
进样量：10 μL
仪器：Vanquish Core HPLC

梯度条件：

时间, min	A, %	B, %
0	70	30
9	70	30
12	40	60
15	40	60
18	10	90
30	10	90
34	70	30
40	70	30

4. 实验谱图

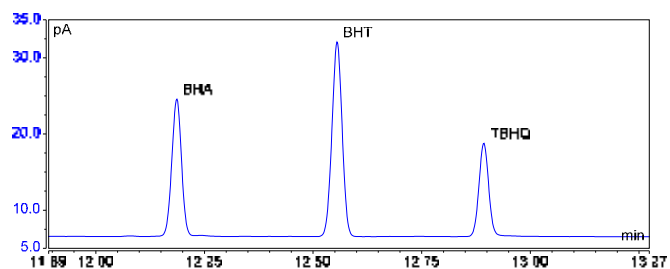


图 1. 1.5 mg/L 三种抗氧化剂的标准溶液色谱图 (GC)

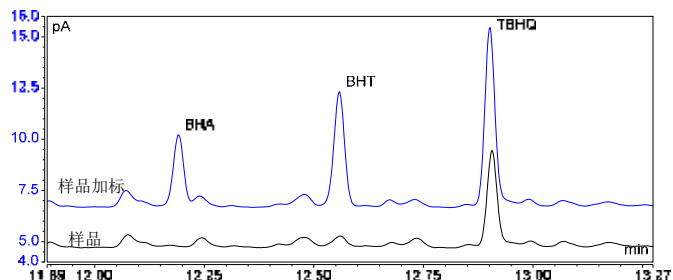


图 2. 样品及样品 1 mg/L 加标色谱图 (GC)

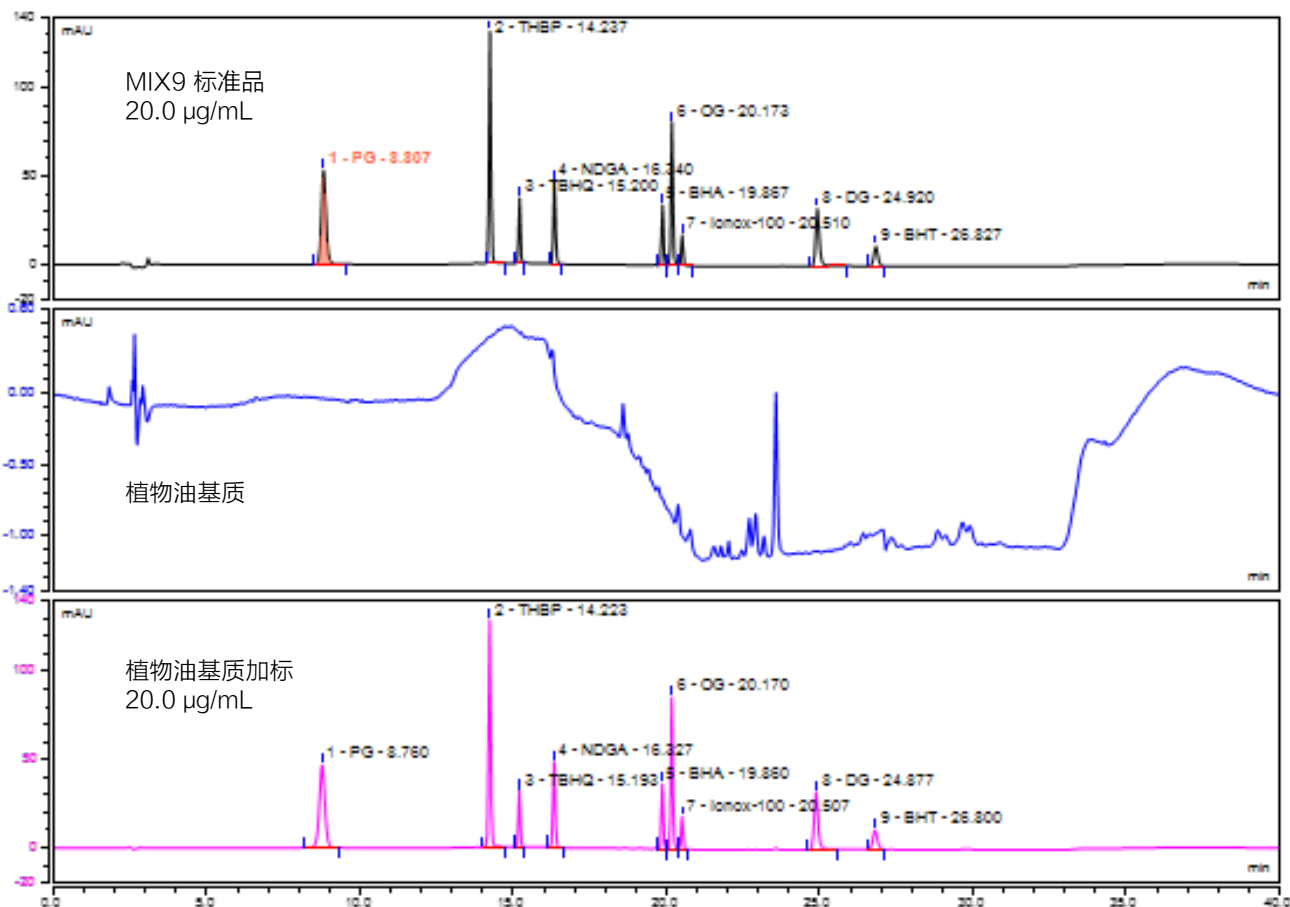


图 3 标准溶液、基质和基质加标谱图 (LC)

5. 结论

本方案参考 GB 5009.32-2016 标准, 赛默飞 Synchronis C18 和 TG-5MS 色谱柱结合赛默飞 Trace 1310 气相和 Vanquish Core 液相仪器, 简单高效的分析 9 种抗氧化剂, 本方案提供的两种分析手段在分离度、线性和加标等方面都满足国标要求, 同时满足不同客户检测需求。

食品中 9 种合成着色剂的测定

—参考标准：GB 5009.35-2016 食品中合成着色剂的测定

1. 实验背景

在食品加工过程中，为求得食品色泽艳丽或保持原有色泽，增进人们食欲并提高食用价值，往往需要添加着色剂。食用着色剂是使食品着色和改善食品色泽的物质，通常有食用合成色素和食用天然色素两大类。食用合成色素主要指用人工化学合成方法所制得的有机化合物，我国允许使用并使用较多的合成色素有：日落黄、柠檬黄、苋菜红、胭脂红、赤藓红、诱惑红、新红、亮蓝、靛蓝等，近年来，随着食品工业的发展，合成色素在食品加工和储藏中的应用越来越广泛。现在国家出台的相关规定，促使食用色素生产商更加严格规范化，用量和使用范围受到严格限制。

目前检测食用合成色素的标准，可参考 GB 5009.35-2016 食品中合成着色剂的测定。方法中食品中人工合成着色剂用聚酰胺吸附法或液-液分配法提取，制成水溶液，使用液相色谱法，经反相色谱分离。该方法前处理步骤较为繁琐，同时液相色谱柱如选择不合适，会造成柠檬黄、新红等色素难以分离。近日，国标《食品中合成着色剂的测定（征求意见稿）》出台，将食品中合成着色剂检测种类由 7 种增加至 11 种，样品前处理采用混合型弱阴离子交换反相吸附柱。

贴合标准要求，本文采用混合型弱阴离子固相萃取柱进行前处理提取净化，使用 Hypersil GOLD C18 色谱柱对柠檬黄、新红、苋菜红、靛蓝、胭脂红、日落黄、诱惑红、亮蓝、赤藓红等 9 种合成着色剂进行分析，色谱分离效果良好，适用于食品检测单位日常分析。

2. 样品前处理

参考国标《食品中合成着色剂的测定（征求意见稿）》，进行样品提取

乙醇氨水溶液：量取无水乙醇 700 mL，加入 4 mL 氨水，用水稀释并定容至 1 L，混匀。

2.1 液体及部分固体试样（饮料类、酒类、乳制品、果冻、蜜饯凉果、食用明胶制品、预制水产品、调味料、腌渍的蔬菜等）

准确称取试样 2 g，其中食用明胶制品：准确称取试样 0.5 g，置于 50 mL 具塞离心管中，加入 25 mL 乙醇氨水溶液，涡旋 1 min，50℃ 超声或振摇提取 20 min，8000 r/min 离心 5 min，取上清液置于 50 mL 容量瓶中，加入 15 mL 乙醇氨水溶液重复提取 1 次，离心后合并上清液，用乙醇氨水溶液定容

至 50 mL，即得提取液。准确吸取提取液 10 mL，50℃ 下氮气浓缩至 2 mL 左右，分 2-3 次共加入 10 mL 5% 甲醇水溶液溶解，作为待净化液。

2.2 含油量较大的试样（巧克力制品、薯片、豆干、糕点、酱卤肉、沙拉酱和冰淇淋等）

准确称取试样 2 g，置于 50 mL 具塞离心管中，加入 20 mL 石油醚，涡旋 1 min，超声或振摇（速率 ≥ 250 r/min）提取 10 min，8000 r/min 离心 5 min，弃去上清液，除尽石油醚溶剂，加入 25 mL 乙醇氨水溶液至除油试样中，涡旋 1 min，50℃ 超声或振摇（速率 ≥ 250 r/min）提取 20 min，8000 r/min 离心 5 min（若 8000 r/min 离心后提取液仍然浑浊，可转入高速离心机专用管，15000 r/min 离心 5 min），取上清液置于 50 mL 容量瓶中，加入 15 mL 乙醇氨水溶液重复提取 1 次，离心后合并上清液，用乙醇氨水溶液定容至 50 mL，即得提取液。准确吸取提取液 10 mL，50℃ 下氮气浓缩至 2 mL 左右，分 2-3 次共加入 10 mL 5% 甲醇水溶液溶解，作为待净化液。

2.3 干性固体试样（红糖、硬糖、玉米面粉、虾味片、茶叶和香辛料等）

准确称取试样 2 g，置于 50 mL 具塞离心管中，先加入适量水（2-5 mL）溶胀样品，加入 25 mL 乙醇氨水溶液，涡旋 1 min，50℃ 超声或振摇（速率 ≥ 250 r/min）提取 20 min，8000 r/min 离心 5 min，取上清液置于 50 mL 容量瓶中，加入 15 mL 乙醇氨水溶液重复提取 1 次，离心后合并上清液，用乙醇氨水溶液定容至 50 mL，即得提取液。准确吸取提取液 10 mL，50℃ 下氮气浓缩至 2 mL 左右，分 2-3 次共加入 10 mL 5% 甲醇水溶液溶解，作为待净化液。

SPE 操作步骤

聚合物 WAX 小柱，150mg/6mL（PN：60107-611-B）

活化

6mL 甲醇，6mL 水

上样

全部提取液上样

清洗

6mL 2% 甲酸水、6mL 甲醇分别淋洗后，通入空气吹干小柱 5min

洗脱

2*3mL 2% 氨水甲醇洗脱并收集，收集液于 50℃ 氮气吹至近干，用 1mL 初始流动相定容，0.45μm 亲水 PTFE 滤器 (PN: 44513-NPL) 过滤，待测。

3. 仪器条件

色谱柱: Hypersil GOLD C18, 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN: 25005-254630)

流动相: A: 0.02mol/L 的乙酸铵溶液

B: 甲醇

梯度:

Time (min)	A(%)	B (%)
0	95	5
10	95	5
16	80	20
24	10	90
26	10	90
30	95	5
36	95	5

流速: 1 mL/min

柱温: 30 °C

进样量: 10 μL

检测器: UV 254 nm

仪器: Vanquish Flex 系统

4. 实验谱图

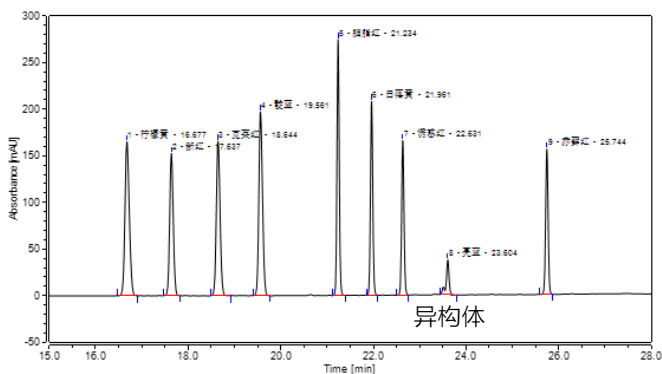


图 1 50 ug/mL 混标溶液谱图

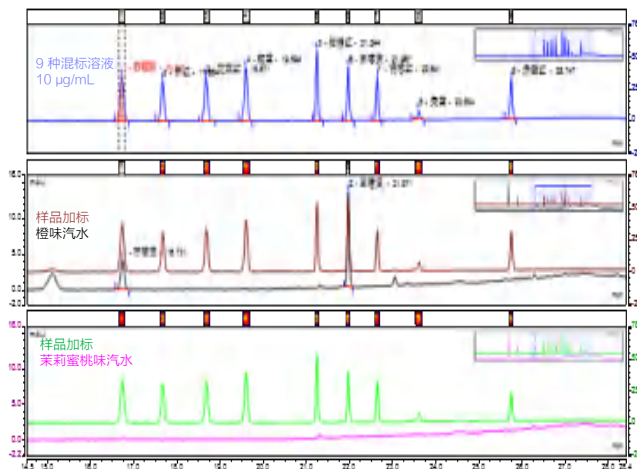


图 2 果味汽水中合成着色剂的测定谱图

5. 实验数据

线性范围 1 – 50 ug/mL

线性相关系数 $r^2=0.9999$

回收率: 75–110%

6. 结论

本文参考国标《食品中合成着色剂的测定（征求意见稿）》建立了食品中的合成着色剂的 SPE-HPLC 检测方法。采用 WAX 固相萃取柱进行前处理提取净化，使用 Hypersil GOLD C18 色谱柱对 9 种合成色素进行分析，色谱分离效果良好，适用于食品检测单位日常分析。

面包和糕点中丙酸钙（钠）的测定

——参考标准：GB 5009.120-2016 食品安全国家标准食品中丙酸钠、丙酸钙的测定

1. 实验背景

丙酸钙在我国是近几年开发应用并正在发展的一种新型食品添加剂。丙酸钙作为无毒的食品、饲料防腐剂使用，可延长食品保鲜期，防腐作用良好，无毒、安全，可取代有一定毒性的苯甲酸钠和山梨酸钾。丙酸钙没有丙酸的腐蚀性及其刺激性，能避免对加工设备和操作人员的伤害。丙酸钠是作为新型食品防腐剂，用于糕点、豆制品等；可以单独使用或与丙酸、山梨酸配合使用；也可用作啤酒等的粘性物质抑制剂，饲料添加剂等。

GB 2760-2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准规定：丙酸钙或丙酸钠（以丙酸计）原粮最大用量为 1.8 g/kg；生面湿制品（切面、馄饨皮）最大用量为 0.25 g/kg；面包、食醋、酱油、糕点、豆制品为 2.5 g/kg；调理肉制品，熏、烧、烤肉肉类为 3.0 g/kg；其他（杨梅罐头加工工艺用）为 50 g/kg。

GB 5009.120-2016 食品安全国家标准食品中丙酸钠、丙酸钙的测定可以采用液相色谱方法或者气相色谱法检测。本方案使用 Synchronis aQ 液相色谱柱，按照标准方法检测面包和糕点中的丙酸钙。标准品在 0.01 mg/mL-0.50 mg/mL 内线性相关系数 $R^2=0.9998$ 。自购面包中丙酸含量为 0.485 g/kg，糕点样品中未检出。

2. 样品前处理

标品配置

在 50 mL 水中加入 53.5 mL 的磷酸，混匀后稀释到 1000 mL，得到 1 mol/L 磷酸溶液。取 250 mg 标准品用 1 mol/L 磷酸溶液溶解并定容至 500 mL，配置为 0.5 mg/mL 的储备液，使用 1 mol/L 磷酸溶液稀释储备液，配置成标准品浓度分别为 0.2 mg/mL、0.1 mg/mL、0.05 mg/mL、0.02 mg/mL 和 0.01 mg/mL。

样品提取

准确称取 5 g 样品（精确至 0.01 g）于 50 mL 旋盖离心管中，加入 25 mL 提取液，涡旋分散 30 s，水浴超声提取 15 min，10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min，移取 5 mL 中间层提取液至 15 mL 旋盖离心管中，加入 1 mL 正己烷，涡旋分散 30 s，8000 rpm 离心 5 min，取下层清液过亲水 PTFE 滤膜，滤液上机测试。



3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Synchronis aQ, 5 μ m, 4.6 \times 250 mm

(PN: 97305-254630)

保护柱：Synchronis aQ Guard Cartridge, 5 μ m, 4.0 \times 10 mm
(PN: 97305-014001)

保护柱柱套 (PN:850-00)

流动相：1.5 g/L 磷酸氢二铵 (用磷酸调节 pH 为 2.8)

流速：1.0 mL/min

检测器：UV 检测器，214 nm

柱温：25 $^{\circ}$ C

进样量：20 μ L

仪器：Vanquish™ Core HPLC

4. 实验谱图

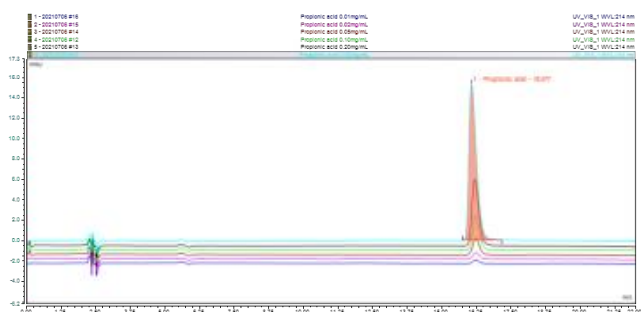


图 1 丙酸标准品谱图

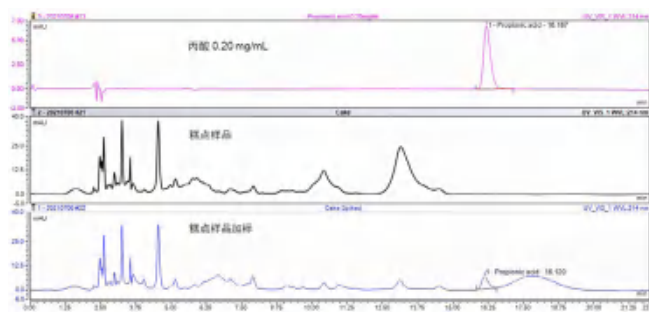


图 3 糕点中丙酸钙（钠）的测试结果

5. 实验数据

丙酸钙（钠）标准品的线性范围为 0.01 mg/mL–0.5 mg/mL, $R^2=0.9998$ 。

本实验中面包中的残留的丙酸钙（钠）为 0.485 g/kg, 糕点中未检出丙酸钙（钠）。符合 GB2760–2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准要求。

6. 结论

本方案使用 Synchronis aQ 色谱柱, 在 100% 磷酸氢二铵体系下, 丙酸钙（钠）标准品在 0.01 mg/mL–0.5 mg/mL 范围内线性回归系数 $R^2=0.9998$, 实现了面包和糕点中的丙酸钙（钠）残留量的准确检测, 无基质干扰。

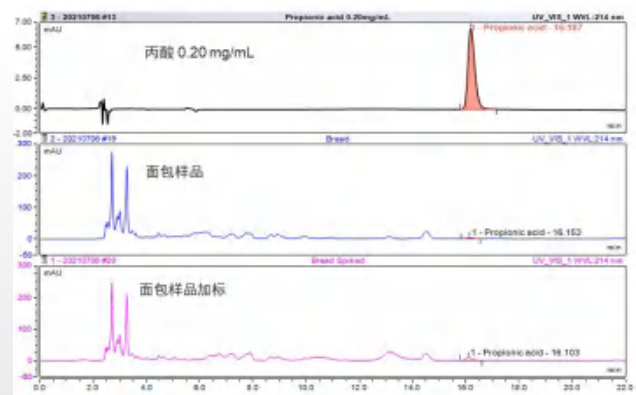


图 2 面包中丙酸钙（钠）的测试结果

食品中的纳他霉素检测

—参考标准：GB/T 21915-2008 食品中纳他霉素的测定

1. 实验背景

纳他霉素又称匹马菌素或游霉素，是一种多烯烃大环内酯类抗真菌剂。它不仅能够抑制真菌，还能防止真菌毒素的产生。是目前国际上唯一的抗真菌微生物防腐剂。广泛用于乳制品、肉制品、发酵酒、饮料等食品的生产 and 存储检测。

1982年6月，美国的FDA正式批准纳他霉素可以作为食品防腐剂，《GB 2760-2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准》批准其用于干酪、肉制品。肉制品、糕点表面、果蔬汁、蛋黄酱、沙拉酱、发酵酒等淋雨。乳酪。肉制品、肉汤、西式火腿、广式月饼、糕点表面等。GB 25532-2010 食品安全国家标准食品添加剂纳他霉素规定在糕点中的最大使用量为0.3 g/kg, 残留量 < 10 mg/kg。

GB/T 21915-2008 和 SN/T 2655-2010 等标准采用等度的洗脱方法，峰型较宽，纳他霉素容易受到样品基质的干扰。本方案使用 Acclaim PolarAdvantage II 色谱柱，双点交叉键合方式，内嵌酰胺基团的特色，耐受极低的 pH。在磷酸水溶液和乙腈体系下，纳他霉素标准品在 0.5 mg/kg-20 mg/kg 范围内线性回归系数 $R^2=0.9998$ ，实现了糕点中的纳他霉素残留量的快速检测。

2. 样品前处理

标品配置

取标准品用甲醇溶解并定容至 20 $\mu\text{g/mL}$ ，使用甲醇：0.5% 磷酸水 =60:40 稀释标准品浓度分别为 10 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、2 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 。

样品提取

固体试样：准确称取 5 g 样品（精确至 0.01 g）于 50 mL 旋盖离心管中，加入 25 mL 提取液（乙腈：0.5% 磷酸水溶液 =80：20），涡旋分散 30 s，水浴超声提取 15 min，10000 rpm 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻离心 10 min，移取 5 mL 中间层提取液至 15 mL 旋盖离心管中，加入 1 mL 正己烷，涡旋分散 30 s，8000 rpm 离心 5 min，取下层清液过亲水 PTFE 滤膜，滤液上机测试。

液体试样：准确称取 10 g 样品（精确至 0.01 g）于 50 mL 旋盖离心管中，用提取液（乙腈：0.5% 磷酸水溶液 =80：20）定容至 25 mL，涡旋混匀 30 s 水浴超声提取 15 min，

10000 rpm 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻离心 10 min，取上清液过亲水 PTFE 滤膜，滤液上机测试。

3. 仪器条件

（液相）色谱条件：

色谱柱：Acclaim PolarAdvantageII, 5 μm , 4.6 \times 250 mm (PN: 063199)

保护柱：Acclaim PolarAdvantageII Guard Cartridge, 5 μm , 4.6 \times 10 mm(PN:069699)

Acclaim 保护柱套装 (PN:069707)

流动相：A：0.5% 磷酸水 (pH 约 1.8)

B：乙腈

流速：1.0 mL/min

检测器：UV 检测器，305 nm

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10 μL

仪器：Vanquish™ Flex UHPLC

梯度条件

时间, min	A, %	B, %
0	80	20
3	80	20
5	40	60
8	40	60
11	80	20
15	80	20

4. 实验谱图

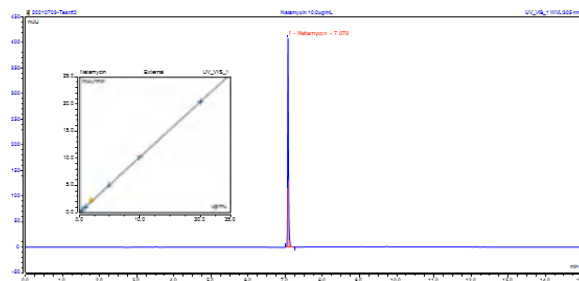


图 1 纳他霉素标准品 10 $\mu\text{g/mL}$ 谱图以及线性图

Vanquish™ Core HPLC

时间, min	A, %	B, %
0	80	20
3	80	20
7	30	70
10	30	70
13	80	20
18	80	20

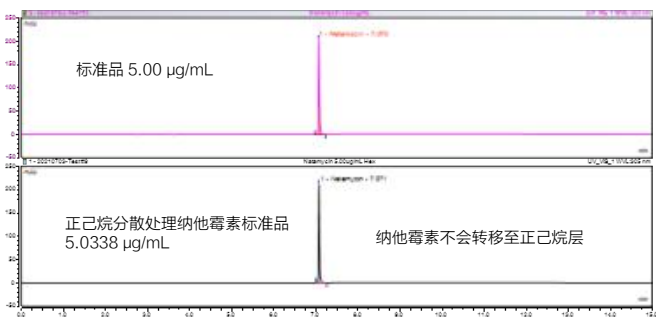


图 2 纳他霉素标准品 (5.0 µg/mL) 正己烷分散回收实验图

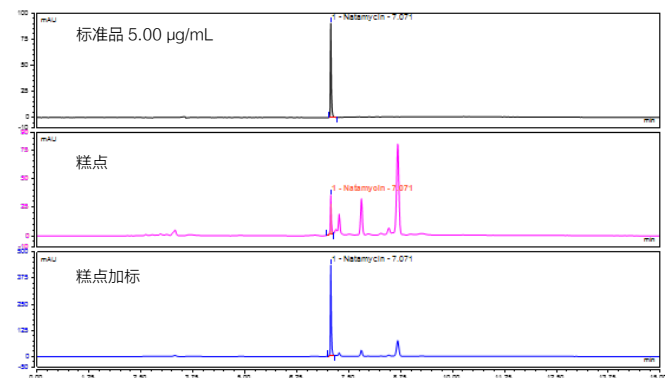


图 3 糕点样品及加标谱图

Vanquish™ Flex UHPLC		
时间, min	A, %	B, %
0	80	20
4	80	20
10	40	60
12	40	60
15	80	20
20	80	20

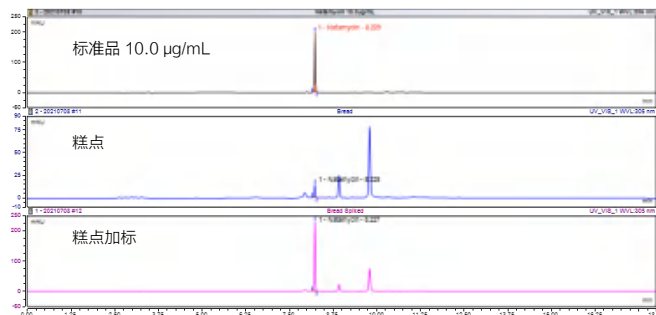


图 5 糕点样品及加标谱图 (下); 梯度条件 (上)

5. 实验数据

纳他霉素标准品正己烷分散回收实验中回收率为 100.76%。

纳他霉素标准品的线性范围为 0.5 µg/mL–20 µg/mL, $R^2=0.9998$ 。

本实验中糕点中的残留纳他霉素为 4.2 mg/kg 符合 GB 25532-2010 食品安全国家标准食品添加剂纳他霉素规定的残留量 < 10 mg/kg 的标准要求。

6. 结论

本方案使用 Acclaim PolarAdvantage II 色谱柱, 在磷酸水溶液和乙腈体系下, 纳他霉素标准品在 0.5 mg/kg–20 mg/kg 范围内线性回归系数 $R^2=0.9998$, 实现了食品中的纳他霉素残留量的准确检测。

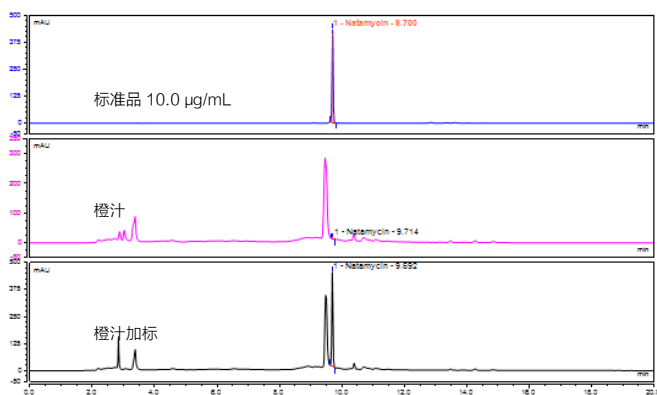


图 4 橙汁样品及加标谱图 (下); 梯度条件 (上)

小麦粉中硫脲的测定

——参考标准：BJS 201602 小麦粉中硫脲的测定

1. 实验背景

硫脲 (Thiourea)，又称硫代尿素，为白色而有光泽的晶体，微苦，微毒，能溶于水，在碱性条件下不稳定易分解，在酸性条件下具有还原性，能使游离态碘还原成碘离子。其在医药、农药、纺织、造纸、印染、橡胶、电镀及冶金等行业具有广泛的应用。硫脲的产量大、价格低，其具有的还原性能有效抑制多酚氧化酶的活性，可阻止小麦粉及其制品中酶促褐变的发生。加入硫脲后的小麦粉不仅外观白亮，而且制成的面条筋道、耐煮，普通消费者很难察觉。但长期反复接触会刺激呼吸道和肠道，抑制甲状腺和造血器官的机能，引起咳嗽、胸闷、头痛、嗜睡、无力、面色苍白、面部虚肿、基础代谢降低、血压下降、脉搏变慢、白细胞减少等症状。

BJS 201602 小麦粉中硫脲的测定填补了国内硫脲检测标准的空白。为了进一步规范企业的生产行为，加强小麦粉质量安全监管，食品药品监督管理局于 2017 年发布第 132 号公告中明确规定严禁生产企业在小麦粉中添加过氧化苯甲酰、次磷酸钠、硫脲、间苯二酚、过硫酸盐、噻二唑、曲酸等非食品原料。

本方案使用 Synchronis™ HILIC 两性离子亲水作用色谱柱，参考 BJS 201602 小麦粉中硫脲的测定方法，进行了色谱条件及样品前处理的优化。硫脲标准品在 0.20 μg/mL - 5.00 μg/mL 范围内线性关系良好，相关系数 $R^2 > 0.9999$ 。硫脲方法检出限为 2.0 mg/kg，定量限为 5.0 mg/kg。小麦粉基质 2.0 mg/kg、5.0 mg/kg、20.0 mg/kg 三水平加标，回收率范围在 91.2% ~ 95.0% 之间，相对标准偏差在 0.57% ~ 2.36% 之间 (n=6)。该方法前处理简单、便捷，适用于小麦粉中非法添加物硫脲的快速测定。

2. 样品前处理

样品提取

准确称取均质小麦粉 1.0 g (精确至 0.01 g) 于 15 mL 旋盖螺口圆底离心管中，加入 10.0 mL 80:20 乙腈水，旋紧盖子，涡旋分散 30 s，水浴超声提取 20 min (由于超声时间较长，水浴温度会升高，建议加入冰袋控温)，10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min，取上清液过 0.2 μm 亲水 PTFE 微孔滤膜，滤液上机测试。

色谱条件：

色谱柱：Synchronis HILIC, 5 μm, 4.6 × 250 mm

(PN: 97505-254630)

流动相：乙腈：纯水 =9：1

流速：1.0 mL/min

检测器：UV 检测器，246 nm

柱温：20 °C

进样量：5 μL

仪器：Thermo Scientific™ UltiMate™ 3000 高效液相色谱仪

3. 实验谱图

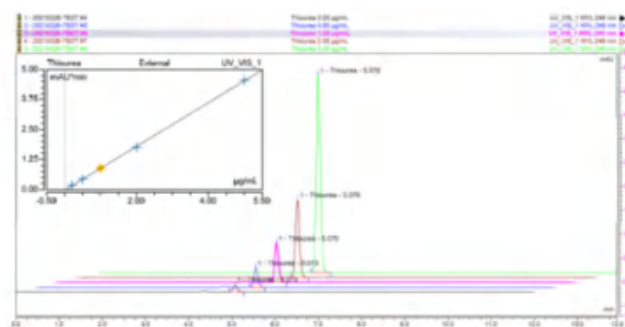


图 1 硫脲标准品谱图以及线性图

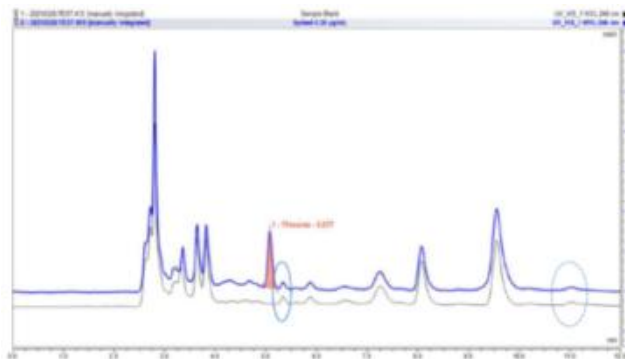


图 2 小麦粉中硫脲和硫脲加标的测试图

4. 实验数据

不同加标浓度下硫脲回收率

加标浓度	进样次数						平均回收率	RSD
	1	2	3	4	5	6		
2.0 mg/kg	95.0%	97.0%	96.5%	96.5%	92.5%	92.0%	95.0%	2.36%
5.0 mg/kg	91.6%	90.6%	91.2%	92.0%	90.8%	91.2%	91.2%	0.57%
20.0 mg/kg	90.0%	92.7%	91.5%	91.4%	91.7%	91.0%	91.4%	0.96%

方法检出限信噪比以及峰面积

进样次数	MDL1	MDL2	MDL3	MDL4	MDL5	MDL6	平均值	RSD / %
信噪比 S/N	5.1	5.5	4.7	5.2	4.8	4.8	5.0	6.1
峰面积 A	0.1435	0.1471	0.1457	0.1460	0.1388	0.1373	0.1431	2.9

以 3 倍信噪比 ($S/N \geq 3$) 加标浓度为方法检出限, 以 10 倍信噪比 ($S/N \geq 10$) 加标浓度为方法定量限。将信噪比为 3 时的平均峰面积, 代入线性方程即得 $x=0.175$, 向上取整即得 $c=0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称样量为 1.00 g, 定容体积为 10.00 mL, 根据公式 $X=cV/m=10c$, 当进样浓度 $c=0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 样品浓度 $X=2.0 \text{ mg}/\text{kg}$, 即方法检出限为 2.0 mg/kg。当加标浓度 $c=0.50 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 即方法定量限 5.0 mg/kg, 信噪比平均值为 12.1。因此, 优化前处理方法后的方法检出限和方法定量限均满足标准要求。硫脲方法检出限为 2.0 mg/kg, 定量限为 5.0 mg/kg。小麦粉基质 2.0 mg/kg

5. 结论

本方案使用 Synchronis™ HILIC 两性离子亲水作用色谱柱, 在乙腈水系下硫脲标准品在 0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ -5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 $R^2 > 0.9999$ 。方法检出限为 2.0 mg/kg, 定量限为 5.0 mg/kg。小麦粉基质 2.0 mg/kg、5.0 mg/kg、20.0 mg/kg 三水平加标, 回收率范围在 91.2% ~ 95.0% 之间, 相对标准偏差在 0.57% ~ 2.36% 之间 ($n=6$)。该方法前处理简单、便捷, 适用于小麦粉中非法添加物硫脲的快速测定。



食品中脱氢乙酸的检测

——参考标准：GB5009.121-2016 食品中脱氢乙酸的测定

1. 实验背景

脱氢乙酸别名 α , γ -二乙酰基乙酰乙酸, 是一种低毒高效防腐剂和防霉剂, 在酸碱条件下均有一定的抗菌, 对霉菌的抑制作用最强, 同时也被作为消毒剂、增塑剂。被广泛用于食品、纺织等工业制造领域。

食品行业目前参考 GB 5009.121-2016 标准, 但是不管是气相还是液相方法, 都存在的脱氢乙酸拖尾严重, 影响分析结果的准确性的情况。

本文分别用 ThermoFisher Scientific TG-WAXMS A 和 Acclaim Organic Acid 色谱柱分析脱氢乙酸, TG-WAXMS A 是一款以酸性去活的聚乙二醇为键合相的极性色谱柱, 酸脱活、低流失的特点为分析脱氢乙酸提供可能; Acclaim Organic Acid 是一款极性嵌入可耐受 100% 水相的有机酸分析柱, PEEK 柱管可有效避免管内壁与有机酸分子次级作用导致的拖尾; 两种方案有效改善了峰型, 同时把分析时间控制在跟标准基本一致的范围内, 在保证结果准确的情况下, 有效保证了分析实验通量。

2. 样品前处理

气相方法

参考国标 GB 5009.121-2016。

液相方法

面包、糕点、猪肉脯: 准确称取 2 g 均质样品 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 旋盖离心管中, 依次加入 5 mL 硫酸锌溶液和 10 mL 水, 涡旋分散 30s, 水浴超声提取 5 min。加水至 25 mL 刻度线以下, 加入适量 50% 氢氧化钠溶液, 调节 pH 至 9.5 左右 (沉淀过量的硫酸锌), 加水定容至 25.00 mL, 水浴超声 15 min。10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min, 移取 5 mL 中间层提取液至 15 mL 旋盖离心管中, 加入 1 mL 正己烷, 涡旋分散 30 s, 8000 rpm 离心 5 min, 取下层清液 500 μ L, 加入 500 μ L 稀磷酸溶液 (中和过量的氢氧化钠), 调节 pH 至 6.5 左右, 混合液过亲水 PTFE 滤膜, 滤液上机测试。

橙汁、芒果汁: 准确称取 5 g 样品 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 旋盖离心管中, 加水至 25 mL 刻度线以下, 加入适量 50% 氢氧化钠溶液, 调节 pH 至 6.5 左右 (中和有机酸), 加水定容至 25.00 mL, 水浴超声 15 min。10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min, 取上层清液过亲水 PTFE 滤膜, 滤液上机测试。

3. 仪器条件

气相色谱条件:

色谱柱: TG-WAXMS A 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m (PN: 26087-1420)

进样口: SSL 240℃, 分流比 5:1

流速: 氮气, 恒流 1.5 mL/min

进样量: 1.0 μ L

程序升温: 60℃ 保持 0min; 20℃ /min 升温到 240℃, 保持 3min

检测器: FID, 300℃

仪器: Trace 1310+AI 1310 Autosampler

液相色谱条件:

色谱柱: Acclaim Organic Acid 4.0 \times 250 mm, 5 μ m (PN: 062902)

保护柱: Acclaim Organic Acid 保护柱芯 + 保护柱套 (PN: 069707 + 069700)

流动相: A: 20mmol/L 乙酸铵; B: 甲醇

流速: 0.8 mL/min

检测器: UV, 293 nm

柱温: 30℃

进样量: 10 μ L

仪器: Vanquish Core HPLC

梯度条件: A:B=90:10

4. 实验谱图

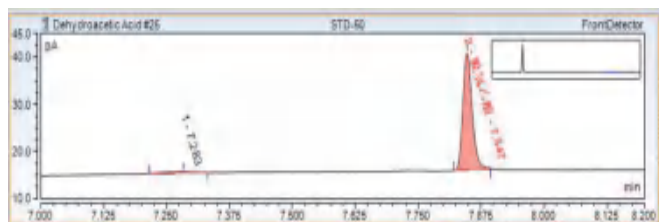


图 1 标准品 50 µg/mL 谱图 (GC)

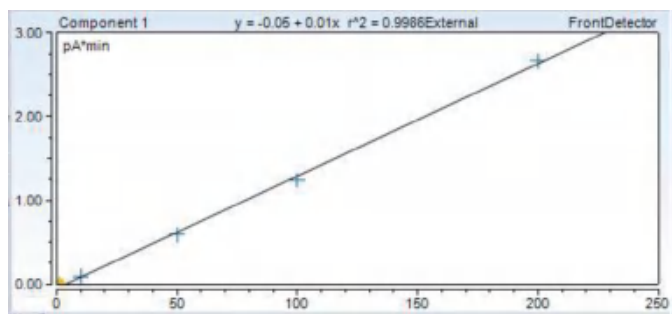


图 2 线性 1.0 – 200 µg/mL 谱图 (GC)

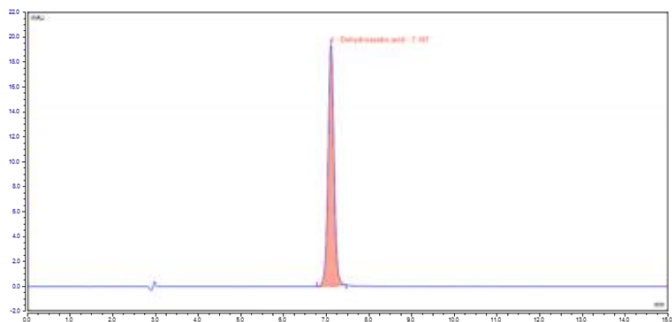


图 3 标准品 5 µg/mL 谱图 (LC)

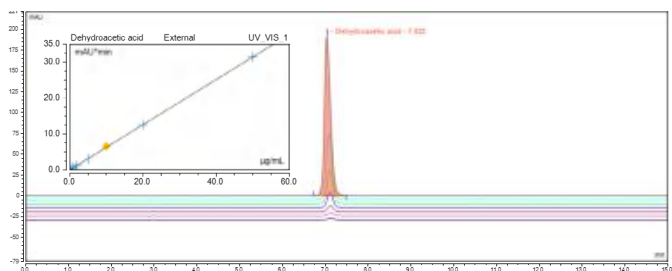


图 4 线性 0.5 – 50 µg/mL 谱图 (LC)

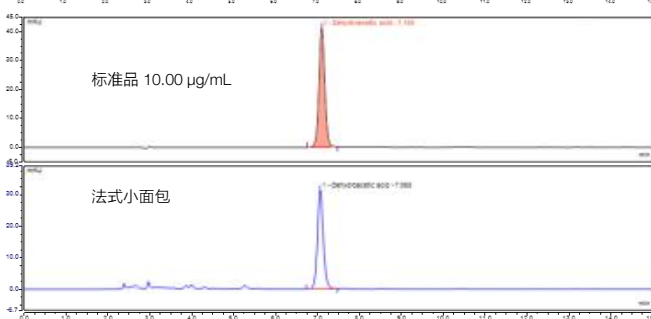
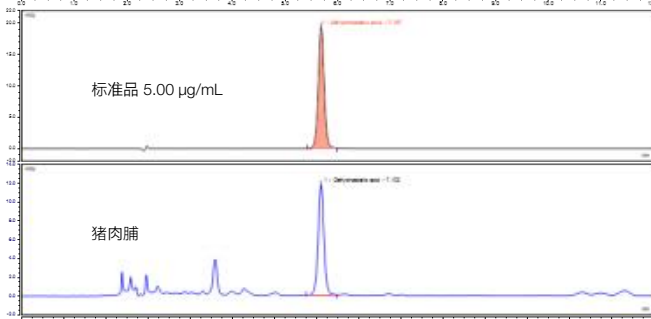
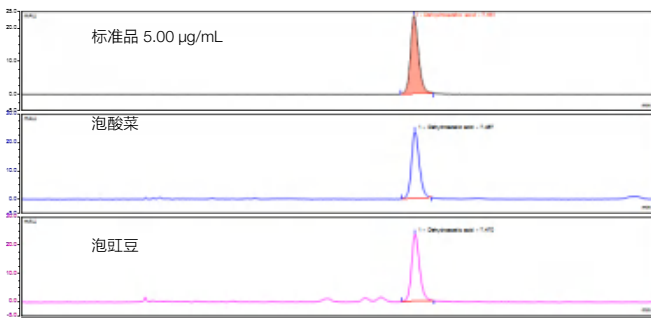
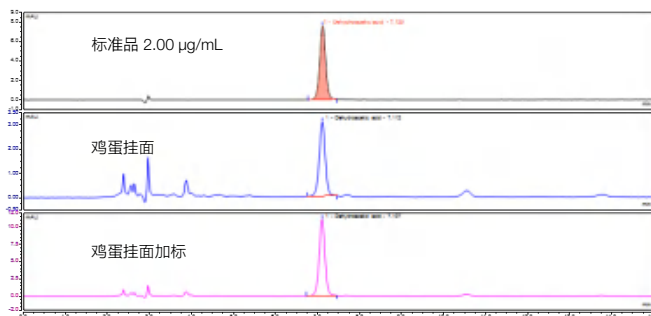


图 5 样品基质及加标谱图 (LC)

5. 结论

在气相方案中, 赛默飞 TG-WAXMS A 是一款以酸性去活的聚乙二醇为键合相的极性色谱柱, 酸脱活、低流失的特点为分析脱氢乙酸提供可能, 本文通过优化初始柱温和载气流速使得脱氢乙酸峰型得到改善, 具有良好的线性和重复性。在液相方案中, 赛默飞 Acclaim Organic Acid 是一款极性嵌入可耐受 100% 水相的有机酸分析柱, PEEK 柱管可有效避免管内壁与有机酸分子次级作用导致的拖尾。本文通过优化不同基质前处理方法, 结合 Acclaim Organic Acid 色谱柱使得脱氢乙酸峰型对称、线性良好、基质影响减小, 有效解决常规 C18 色谱柱存在的问题。

应用编号: CCS-SP-025/185

食品中安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠和脱氢乙酸的测定

——参考标准：GB5009.28-2016 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定

1. 实验背景

食品添加剂是在食品的生产、加工、制备、处理、包装、运输或贮存过程中，用以改善食品的外观、风味和组织结构或贮存性质的，由于技术性目的而人为添加到食品中的非营养物质。目前我国食品行业内山梨酸、苯甲酸、安赛蜜、糖精钠、脱氢乙酸已广泛应用于各类食品中，已成为我国食品产业发展不可或缺的一支力量。

目前检测食品中的添加剂，可参考的国标为 GB 5009.28-2016、GB 5009.121-2016、GB/T 5009.140-2003，这些方法对 5 种添加剂的检测从样品前处理、所用色谱柱及流动相等各不相同，从而导致前处理方法繁琐，整体分析耗时较长，而且脱氢乙酸拖尾严重，基质干扰较大。

本文提供三种思路同时测定 5 种或者 4 种添加剂，有效改善峰型和分离度，同时节约分析时间。方案一采用赛默飞 Hypersil Gold C18 色谱柱同时分析 5 种添加剂，Hypersil Gold 色谱柱采用致密的键合技术，有效的降低了硅胶表面硅醇基的数量，减少了化合物与硅醇基的相互作用，保证了更对称的峰型，尤其对碱性化合物峰型的改善更优异；此外 10% 的碳载量、175Å 孔径及 220 m²/g 比表面积保证了化合物适当保留、灵敏度和分离度。方案二采用赛默飞 Accucore C18 色谱柱同时分析五种添加剂，Accucore 色谱柱采用卓越的多孔增强核技术，可以实现低反压下的高分离度和快速分析。方案三采用赛默飞 Acclaim C18 色谱柱同时分析四种添加剂，Acclaim 色谱柱采用超高纯硅胶，300 m²/g 高比表面积，具有高重现性、高保留和高载样量的特点，特别适合复杂样品基质的分析。

2. 样品前处理

固体试样：准确称取 2 g 样品（精确至 0.01 g）于 50 mL 旋盖离心管中，加入 50 mL 提取液（50 mL 超纯水含 2 mL 亚铁氰化钾溶液和 2mL 乙酸锌溶液），涡旋分散 30 s，水浴超声提取 15 min，10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min，取上清液过亲水 PTFE 滤膜，滤液上机测试。

液体试样：准确称取 5 g 样品（精确至 0.01 g）于 50 mL 旋盖离心管中（碳酸饮料、汽水样品称样前须超声除去二氧化碳），用超纯水定容至 25 mL，涡旋混匀 30 s，（如样品中含果肉等，可 8000 rpm 离心 5 min），取上清液过亲水 PTFE 滤膜，滤液上机测试。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Hypersil GOLD 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN: 25005-254630)

Accucore C18 4.6 × 150 mm, 2.6 μm (PN: 17126-154630)

Acclaim C18 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN: 059149)

流动相：A: 20 mmol/L 乙酸铵；B: 甲醇

流速：1.0 mL/min

检测器：UV, 230 nm

柱温：30℃

进样量：10 μL (Hypersil GOLD、Acclaim) 1.0 μL (Accucore)

梯度条件：A: B=95:5

仪器：Vanquish Core HPLC

4. 实验谱图

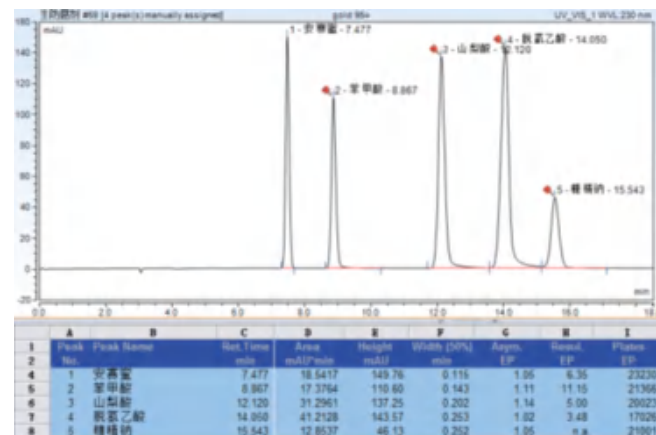


图 1 MIX5 标准品谱图 (Hypersil GOLD)

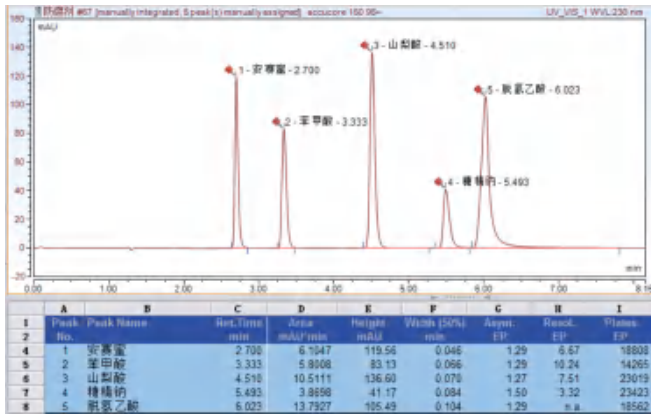


图 2 MIX5 标准品谱图 (Accucore)

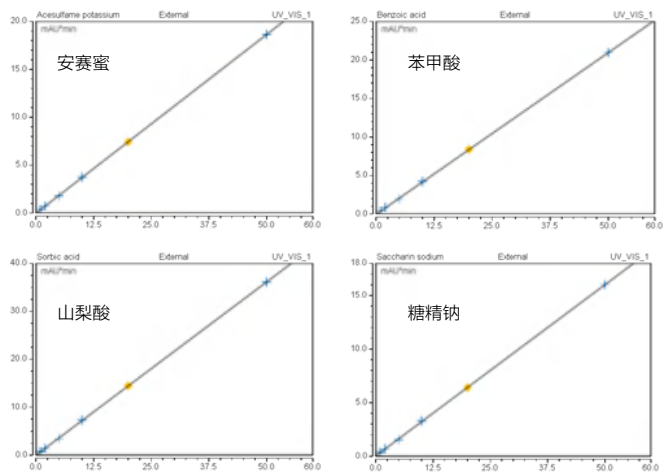


图 4 四种添加剂线性谱图 (Acclaim)

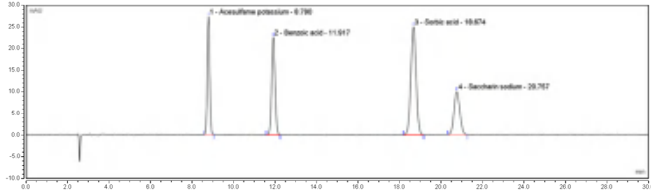


图 3 MIX4 标准品 10 µg/mL 谱图 (Acclaim)

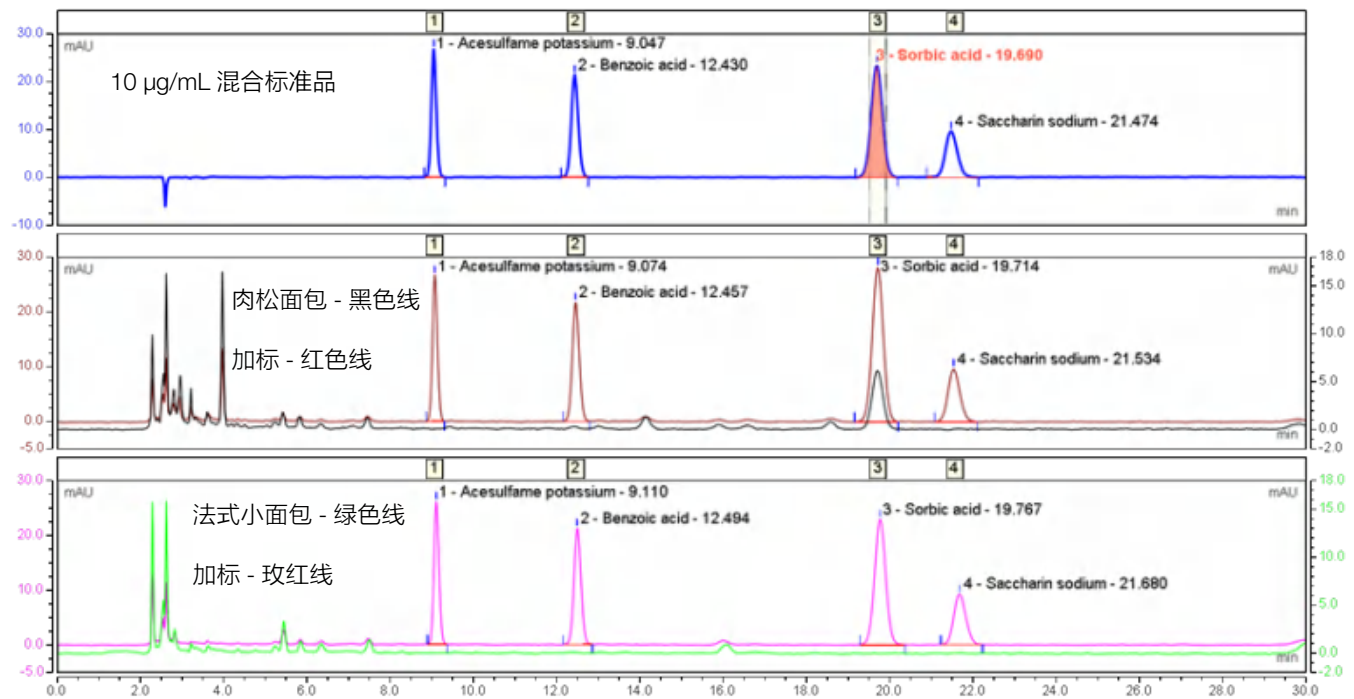


图 5 样品基质及加标谱图 (Acclaim)

5. 结论

针对常规样品基质，Hypersil GOLD 色谱柱具有出峰较快、灵敏度高的优势；针对通量较大的实验室，Accucore 色谱柱具有低背压下更快的分析速度，在保证分离度的情况下，有效的提高了至少 2.5 倍以上分析速度；对于较为复杂的样品基质，Acclaim 色谱柱提供出色的分离度和柱效，简化前处理流程的同时，有效的消除基质的干扰问题，为准确定量提供保证。

白酒中甜味剂的检测

1. 实验背景

甜味剂的作用是赋予食品甜味，应用十分广泛。按照化学结构和性质分类又可分为糖类和非糖类甜味剂，按照来源可以分为天然和人工合成两类，前者包括各种糖类和糖醇类，如山梨醇，乳糖醇等，后者包括糖精钠等。食品中的甜味剂与公众的身体健康和生命安全息息相关，应该对其在各类食品中的检测给予关注。

基于不同原理的多种分析方法都可以用于食物，饮料和日常食品中上述甜味剂的检测。常用的方法有 HPLC、IC、TLC、GC、CE 等。几乎上述每一种方法都可以用于单一甜味剂的检测。由于混合甜味剂不仅能使一种甜味剂的不良口感被另一种甜味剂的口感遮盖，而且常常会产生协同效应，使混合物的甜味增强，因此现在几种一起使用的混合甜味剂应用得更加普遍，所以建立多种类甜味剂同时检测的方法更具有实用价值。

高效液相色谱法是甜味剂检测中应用最多的方法。本文建立了白酒中多种甜味剂同时检测的方法，满足了实际食品检测的需求。

2. 样品前处理

糖精钠对照品：

取糖精钠母液 11.169 g/L 10 μ L，用水稀释到 1 mL，配成浓度为 0.11169 g/L 糖精钠对照品溶液。

样品：取样品 50 mL，95 $^{\circ}$ C 旋蒸。去除样品溶剂后，用 2 mL 纯水溶解样品。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Acclaim 120 C18 4.6 \times 150 mm,5 μ m(PN: 059148)

流动相：A: 乙腈；B: 20 mmol/L NaH₂PO₄, pH=4.3

流速：1 mL/min

检测器：DAD, 0-4 min 226 nm, 4 min 以后 200 nm

柱温：30 $^{\circ}$ C

进样量：5 μ L

仪器：Ultimate 3000

梯度条件：

时间, min	A, %	B, %
0	10	90
4	10	90
12	50	50
12.1	10	90
15	10	90

4. 实验谱图

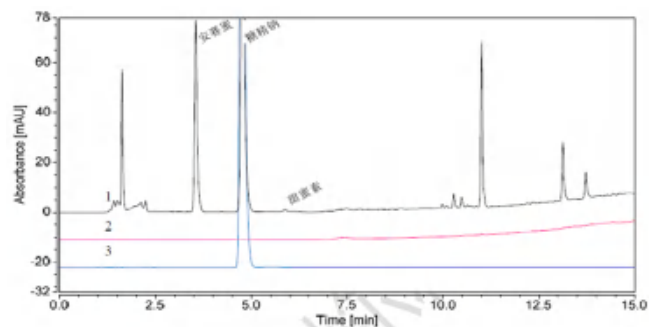


图 1 样品谱图（黑色线）、空白水（红色线）、糖精钠标准品（蓝色线）

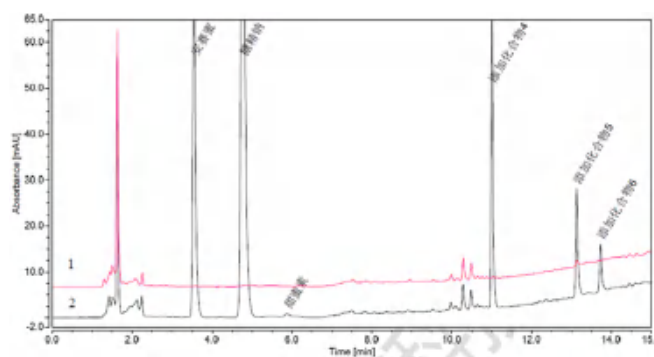


图 2 白酒 A 样品（红色线）、白酒 B 样品（黑色线）色谱图

5. 结论

本方法可以实现 6 种添加化合物的基线分离，以及与基质杂质之间的基线分离，3 种甜味剂保留时间不超过 6min，总体保留时间小于 14min，方法快速方便，适合常规分析。



应用编号：CCS-SP-141

食品中纽甜的测定

—参考标准：GB 5009.247-2016 食品中纽甜的测定

1. 实验背景

高甜味、低热量的甜味剂被广泛应用于食品中，且大部分甜味剂主要通过人工合成获取，如阿斯巴甜、三氯蔗糖、安赛蜜、纽甜等。纽甜是一种较新的非营养类甜味剂，甜度大约是蔗糖的7000到13000倍。2002年7月，FDA正式批准纽甜在食品中使用。我国也于2003年4月批准纽甜在各种食品中使用。

GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》中规定，纽甜可以添加在包括焙烤食品、饮料、乳制品等在内的许多食品中。除餐桌甜味料、糖果和即食谷物食品外，纽甜的最大允许添加量都小于等于0.1g/kg。目前最常用于检测食品中纽甜含量的方法为高效液相色谱法，参考标准主要为GB 5009.247-2016《食品安全国家标准 食品中纽甜的测定》。该方案流动相使用离子对试剂，容易损坏色谱柱，且重现性较差。

本文建立了采用高效液相色谱法测定食品中纽甜的快速测定方法，采用Hypersep C18小柱前处理，选用Hypersil Gold C18液相色谱柱分析，流动相不添加离子对试剂，在满足国家标准对食品中甜味剂检测要求前提下，与国家标准检测方法相比，本方法操作简单、快速、高效，提高了样品的检测分析效率。

2. 样品前处理

参考国标 GB 5009.247-2016 食品中纽甜的测定

样品提取

混合提取液：分别吸取0.8 mL 甲酸和2.5 mL 三乙胺，加水定容至1000mL，pH约4.5。

固体试样：准确称取5 g 试样于50 mL 离心管中，加入25 mL 混合提取液，涡旋分散5 min，水浴超声提取15 min，10000 rpm 4℃ 冷冻离心10 min，取上清液待净化。

液体试样：准确称取5 g 试样于50 mL 离心管中（碳酸饮料、汽水样品称样前须超声除去二氧化碳），用混合提取液定容至25 mL，涡旋混匀30 s，（如样品中含果肉等，可8000 rpm 离心5 min），取上清液待净化。

SPE 操作步骤

Hypersep C18 SPE 小柱 500 mg/6 mL (PN: 60108-305-P)

活化：5 mL 甲醇，5 mL 水

上样：10 mL 待净化液

淋洗：5 mL 混合提取液

洗脱：5 mL 甲醇

洗脱液在40℃水浴中用氮吹仪浓缩，用混合提取液定容至2 mL，经0.45 μm 亲水 PTFE 滤膜 (PN: 44513-NPL) 过滤后作为待测液供液相色谱仪分析。

3. 仪器条件

色谱柱：Hypersil GOLD C18, 4.6 × 150mm, 5 μm (PN: 25005-154630)

流动相：A: 20 mM Na₂HPO₄ (用磷酸调节 pH 至 6.0) B: 乙腈

梯度条件：

Time/min	A/%	B/%
0	90	10
2	90	10
7	50	50
10	50	50
12	90	10
15	90	10

流速：1 mL/min

进样量：25 μL

柱温：30 °C

检测器：UV 218 nm

仪器：Vanquish Flex 系统

4. 实验谱图

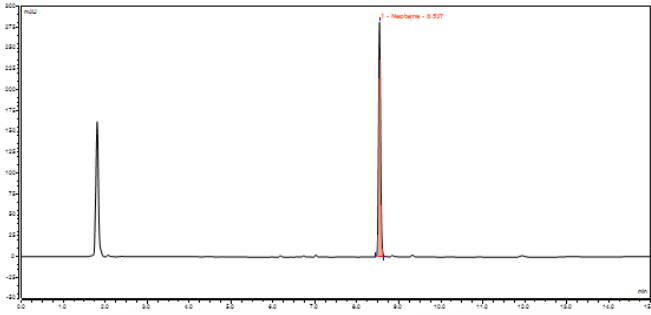


图 1 50 µg/mL 纽甜标准品色谱图

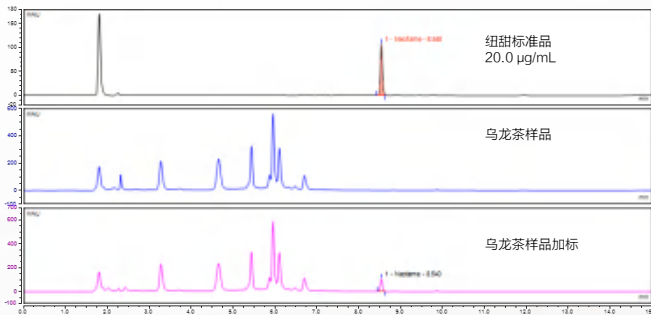


图 2 乌龙茶样品色谱图

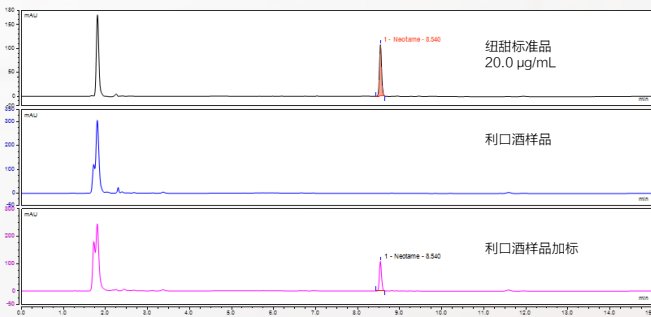


图 3 利口酒样品色谱图

5. 实验数据

线性范围：纽甜 0.2–50 µg/mL 线性相关系数 $r^2=0.9999$

回收率：加标浓度为 1 µg/mL 时回收率在 80–105% 之间

6. 结论

本文建立了采用高效液相色谱法测定食品中纽甜的快速测定方法，采用 Hypersep C18 小柱前处理，针对 GB 5009.247–2016 进行了方法优化，在流动相未使用离子对试剂的前提下，使用 Hypersil GOLD C18 进行纽甜的测定，获得了优异的峰型和良好的灵敏度，适用于食品中纽甜的含量测定。

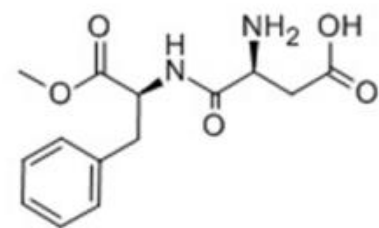


食品中阿斯巴甜和阿力甜的测定

——参考标准：GB 5009.263-2016 食品中阿斯巴甜和阿力甜的测定

1. 实验背景

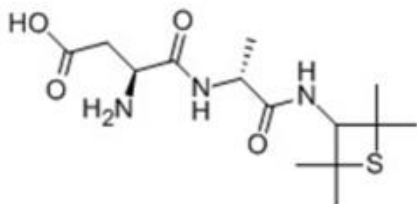
阿斯巴甜和阿力甜是常用的食品甜味剂，复合使用可以协同增效、降低成本、改善口感、提高甜味的稳定性，不但甜度高、味质好，且储存期长、无热量。但若使用过量可能会出现人体肝脏被破坏、神经系统紊乱、致癌等不良影响。



阿斯巴甜

Aspartame

22839-47-0



阿力甜

Alitame

80863-62-3

GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》中规定，阿斯巴甜和阿力甜可以添加在包括调制乳、脂肪类甜品、面包、饮料等在内的许多食品中，大部分食品最大允许添加量都小于等于1.0 g/kg。目前最常用于检测食品中两种甜味剂含量的方法为高效液相色谱法，参考标准主要为GB 5009.263-2016《食品中阿斯巴甜和阿力甜的测定》，该方案流动相较为简单，可选择甲醇/水或者乙腈/水体系，但是保留时间会发生漂移，重现性较差。

本文建立了采用高效液相色谱法测定食品中阿斯巴甜和阿力甜的方案，选用Hypersil Gold C18色谱柱分析，流动相添加磷酸氢二铵缓冲盐，和乙腈等度洗脱。在满足国家标准对食品中甜味剂检测要求前提下，与标准检测方法相比，本方法快速、高效、稳定，能够满足实验室对于阿斯巴甜和阿力甜两种甜味剂的测定需求。

2. 样品前处理

参考国标 GB 5009.263-2016 食品中阿斯巴甜和阿力甜的测定

样品制备

固体试样：准确称取 5 g 试样于 50 mL 旋盖离心管中，加入 25 mL 超纯水，涡旋分散 5 min，水浴超声提取 15 min，10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min，对于含脂量较高的样品可采用正己烷除脂，取上清液过亲水 PTFE 滤膜（PN：44513-NPL），滤液上机测试。

液体试样：准确称取 5 g 试样于 50 mL 旋盖离心管中（碳酸饮料、汽水样品称样前须超声除去二氧化碳），用超纯水定容至 25 mL，涡旋混匀 30 s，水浴超声提取 15 min，10000 rpm 4℃ 冷冻离心 10 min，取上清液过亲水 PTFE 滤膜（PN：44513-NPL），滤液上机测试。

3. 仪器条件

色谱柱：Hypersil GOLD C18, 4.6×250mm, 5 μm (PN: 25005-254630)

流动相：A: 25 mM (NH₄)₂HPO₄ (用磷酸调节 pH 至 4.0)

B: 乙腈

洗脱程序：A:B=80:20，等度洗脱

流速：0.8 mL/min

进样量：20 μL

柱温：30℃

检测器：UV 200 nm

仪器：Vanquish Core 系统

4. 实验谱图

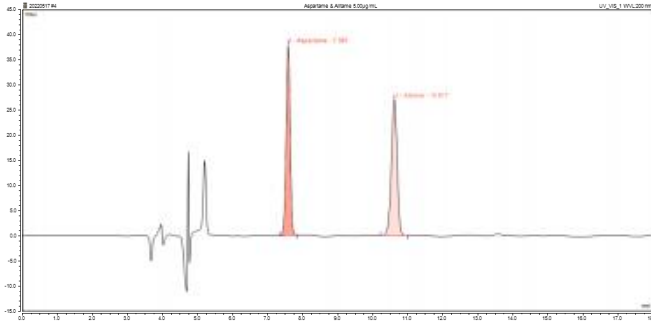


图 1 5 µg/mL 阿斯巴甜（左）和阿力甜（右）标准品色谱图

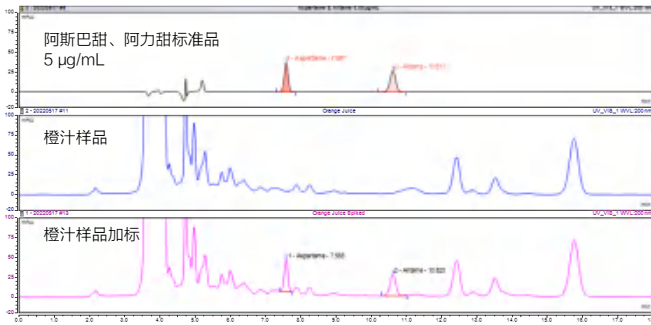


图 2 橙汁样品色谱图

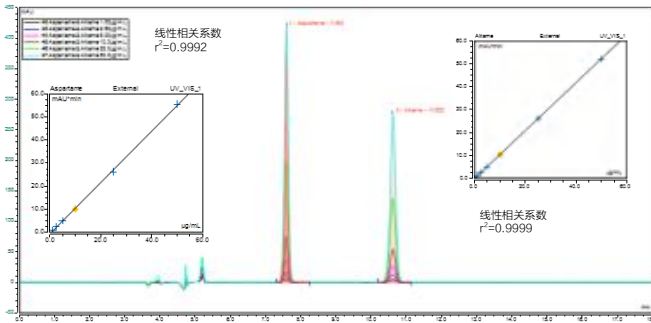


图 3 阿斯巴甜和阿力甜标准品溶液叠加谱图 1-50 µg/mL

5. 实验数据

线性范围：阿斯巴甜 1-50 µg/mL 线性相关系数 $r^2=0.9992$

阿力甜 1-50 µg/mL 线性相关系数 $r^2=0.9999$

6. 结论

本文建立了采用高效液相色谱法测定食品中阿斯巴甜和阿力甜的方案，选用 Hypersil Gold C18 色谱柱分析，流动相添加磷酸氢二铵缓冲盐，和乙腈等度洗脱。在满足国家标准对食品中甜味剂检测要求前提下，与标准检测方法相比，本方法快速、高效、稳定，能够满足食品检测实验室对于阿斯巴甜和阿力甜两种甜味剂的测定需求。



食品中维生素 ADE 的测定

——参考标准：GB 5009.82-2016 食品中维生素 A、D、E 的测定

1. 实验背景

维生素 A (retinol)、维生素 D (vitamin D₂ 和 vitamin D₃)、维生素 E (tocopherol) 是机体维持正常代谢和机能的所必需的脂溶性维生素。其中维生素 E 有 8 种异构体形式, 即 4 种生育酚 (α、β、γ、δ-tocopherols) 和 4 种三烯生育酚 (α、β、γ、δ-tocotrienols), 均具有重要的生物活性, 被认为是一类主要的抗氧化剂。通常 α-生育酚被报道是活性最高的一种维生素 E 形式, 因此很多文献报道的分析方法仅测定了 α-生育酚的含量。最近研究表明, 其他几种异构体形式也在人体中具有重要的作用, 并且 γ-生育酚具有抗癌作用。维生素 E 异构体结构的复杂性和活性的差异, 决定了建立一种准确可靠的分析方法, 来分离和测定食品基质中各个异构体含量, 具有重要意义。

新版国标 GB5009.82-2016 对维生素 E 的四种异构体的分析提出了要求。而常规 C18 色谱柱很难将其实现基线分离。另外维生素 D 也是婴幼儿配方食品中一种重要的营养素, 在用常规反相 C18 分析 D₂ 和 D₃ 异构体的时候经常遇到分离度差的问题。

本文建立了同时测定食品中 D 和 E 含量的液相色谱法, 可实现对维生素 E 的四种异构体和 D₂ 和 D₃ 两种异构体的分析及准确定量。

2. 样品前处理

取维生素 D₂、D₃ 和 E 标准品适量, 精密称定, 至 25 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并定容至刻度, 制成浓度分别为 1.0 mg/mL 维生素 D₃ 和 D₂ 溶液和 2.06 mg/mL 维生素 E 储备溶液。

分别精密量取维生素 D₃ 和 E 的标准品溶液适量, 至 10 mL 棕色量瓶中, 配制成混合溶液, 再分别精密加入等量的浓度为 10 μg/mL 的维生素 D₂ 的内标溶液, 甲醇稀释至刻度, 分别得到浓度为: α-VE: 2.4 μg/mL, β-VE: 2 μg/mL, γ-VE: 1.6 μg/mL、δ-VE: 2.4 μg/mL, D₃: 0.08 μg/mL。

3. 仪器条件

四种维生素 E 异构体分析的色谱条件:

方法一:

色谱柱: Acclaim C30 4.6×250 mm, 3 μm
(PN:303056)

流动相:	甲醇 - 水	甲醇	水
时间 -min	0	96	4
	13	96	4
	20	100	0
	24	100	0
	24.5	96	4
	30	96	4

流速: 0.8 mL/min
检测器: 紫外, 296 nm
柱温: 20°C
进样量: 10 μL
仪器: Ultimate 3000

方法二:

色谱柱: Accucore PFP 3.0 × 150 mm, 2.6 μm
(PN:17426-153030)
或 GOLD PFP 4.6 × 250 mm, 5 μm
(PN:25405-254630)

流动相:	甲醇 - 水	甲醇	水
时间 -min	0	75	25
	1	75	25
	16	90	10
	20	100	0
	25	100	0

流速: 0.6 mL/min (Accucore PFP), 1 mL/min (GOLD PFP)
检测器: 紫外, 296 nm
柱温: 20°C
进样量: 10 μL
仪器: Ultimate 3000

两种维生素 D 异构体分析的色谱条件：
 色谱柱：Hypersil Green PAH 4.6 × 150 mm, 3 μm
 (PN:31103-154630)
 流动相：乙腈：甲醇 =60:40
 流速：1 mL/min

检测器：紫外，264 nm
 柱温：35℃
 进样量：10 μL
 仪器：Ultimate 3000

4. 实验图谱

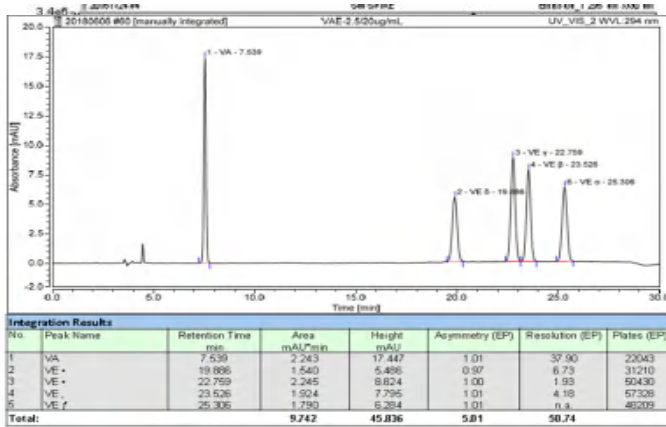


图 1 四种维生素 E 的实验图谱 :Acclaim C30

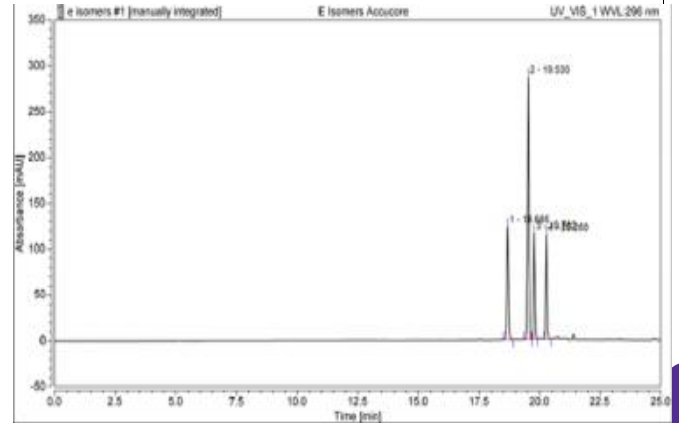


图 2 四种维生素 E 的实验图谱：Accucore PFP

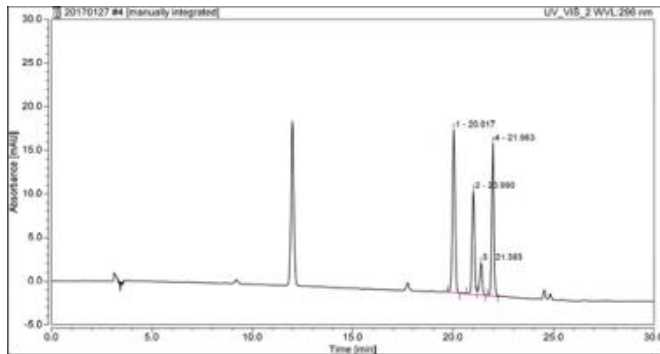


图 3 四种维生素 E 的实验图谱：GOLD PFP

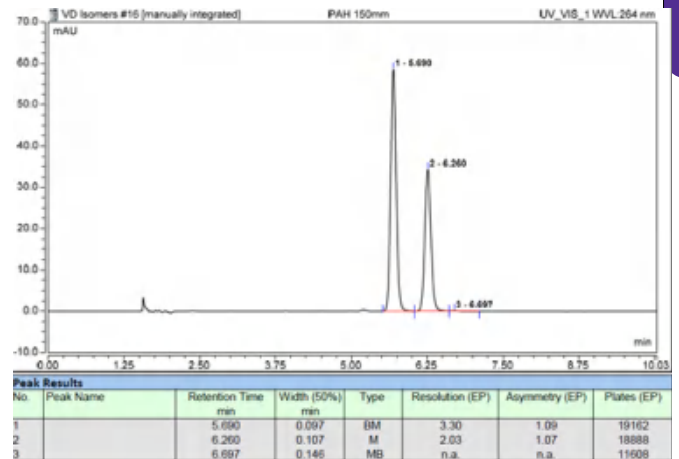


图 4 两种维生素 D 异构体的实验图谱

5. 结论

采用 Thermo Scientific™ Acclaim C30, Accucore PFP, GOLD PFP 及 Hypersil Green PAH 色谱柱可按照国标 GB 5009.82-2016 条件对维生素 ADE 进行分析，并对各化合物有较好的保留和分离。

在线二维液相色谱法快速测定婴幼儿配方奶粉中维生素 A, D 和 4 种 VE 异构体的含量

——参考标准: GB 5009.82-2016 食品中维生素 A、D、E 的测定

1. 实验背景

维生素 A (retinol)、维生素 D (vitamin D₂ 和 vitamin D₃)、维生素 E (tocopherol) 是机体维持正常代谢和机能的所必需的脂溶性维生素。其中维生素 E 有 8 种异构体形式, 即 4 种生育酚 (α、β、γ、δ-tocopherols) 和 4 种三烯生育酚 (α、β、γ、δ-tocotrienols), 均具有重要的生物活性, 被认为是一类主要的抗氧化剂。维生素 E 异构体结构的复杂性和活性的差异, 决定了建立一种准确可靠的分析方法, 来分离和测定食品基质中各个异构体含量, 具有重要意义。

新版国标 GB5009.82-2016 对维生素 E 的四种异构体的分析提出了要求。而常规 C18 色谱柱很难将其实现基线分离。另外维生素 D 也是婴幼儿配方食品中一种重要的营养素, 但因为其在食品中含量较低, 且对光热较敏感, 再加上复杂的食品基质成分干扰, 决定了其分析方法也十分复杂。我国和欧洲的关于食品中维生素 D 现行标准方法中, 需采用正相制备色谱、反相分析色谱两套仪器, 分别进行净化制备和分析, 极大的影响样品分析效率。

本文采用一维色谱结合荧光检测器一次进样完成维生素 A 和 4 种生育酚异构体的分离和定量, 二维色谱完成维生素 D 的定量, 大大改善了样品的分析效率。

2. 样品前处理

样品溶液制备

精密称取奶粉 10 g, 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 30 mL 热水使溶解 (液态奶不需加入), 再加入 15 g/L 的维生素 C 乙醇溶液 100 mL, 再加入 1.25 g/mL 的氢氧化钾溶液 25 mL, 精密加入 10 μg/mL 的维生素 D₂ 内标溶液 1.0 mL, 磁力搅拌 45 分钟, 温度 60 ± 2 °C。将皂化液转移至 500 mL 分液漏斗中, 以石油醚萃取 3 次 (若出现乳化, 可加饱和的氯化钠溶液破乳), 每次 100 mL, 合并萃取液, 萃取液以水洗至偏中性 (pH 试纸测试), 收集石油醚层, 经过无水硫酸钠脱水。低温减压回收石油醚, 至 1~2 mL 时转移至 10 mL 棕色瓶中, 氮气吹干, 再以 3~5 mL 甲醇使溶解并转移至 10 mL 棕色量瓶中, 甲醇稀释至刻度, 摇匀, 待用。未用完溶液放入 4 °C 冰箱保存。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: 一维色谱柱 FOODKIT 2 ADE 3.0 X 150 mm, (PN: VITADE-005K2)
二维色谱柱 FOODKIT 1&2 ADE 4.6 X 100 mm, (PN: VITADE-004K1)

流动相: A 乙腈; B 甲醇; C 水
流速: 一维分离泵: 0.5 mL/min
二维分离泵: 0.8 mL/min
检测器: UV: 264 nm, 296 nm, 325 nm
FLD: 激发波长: 295 nm, 发射波长: 330 nm,
柱温: 30 °C
进样量: 10 μL
仪器: Thermo Scientific™ Ultimate™ 3000 x2 Dual HPLC system

一维及二维梯度程序见表 2, 阀切换时间及过程见表 3, 系统连接见图 1。

表 1. 一维分离和二维分离梯度程序

一维分离和二维分离梯度程序				二维分析泵			
时间 (分钟)	A%	B%	C%	时间 (分钟)	A%	B%	C%
0	50	0	50	0	40	0	60
3	50	0	50	21	40	0	60
6	0	75	25	23	100	0	0
21	0	90	10	31	60	40	0
23	0	100	0	34	60	40	0
30	0	100	0	35	40	0	60

表 2. 阀切换时间及过程

时间	左阀	右阀	说明
0	6_1	2_1	UV 与一维色谱术连接, 分析 Vitamins A,E 和净化
17.9	6_1	6_1	净含有 VD 的馏分转移并储存在 Loop 中
18.4	6_1	2_1	右泵流动相将 Loop 环中馏分转移至二维色谱柱中
25	1_2	6_1	UV 与二维色谱柱连接, 对 VD 进行定量分析
35	6_1	2_1	分析完成, 阀切换到初始状态

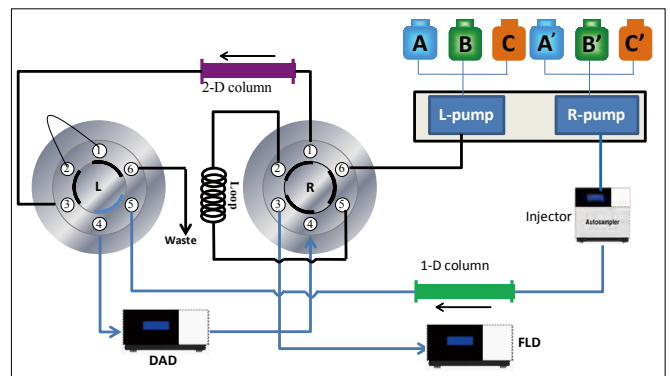


图 1. 全自动在线二维柱切换系统流路示意图

4. 实验谱图

本文所建立的在线二维液相色谱法测定维生素 A、D 和 E 的 4 种异构体，在 FOODKIT2 ADE 专用色谱柱可实现 4 种生育酚异构体的基线分离，确定该色谱柱作为一维色谱柱。本文选择极性改性的反相色谱柱作为第二维色谱柱，保持了一维和二维色谱柱良好的正交性，结果 VD₂、VD₃ 分离较好，可对 VD₂、VD₃ 进行准确定量。

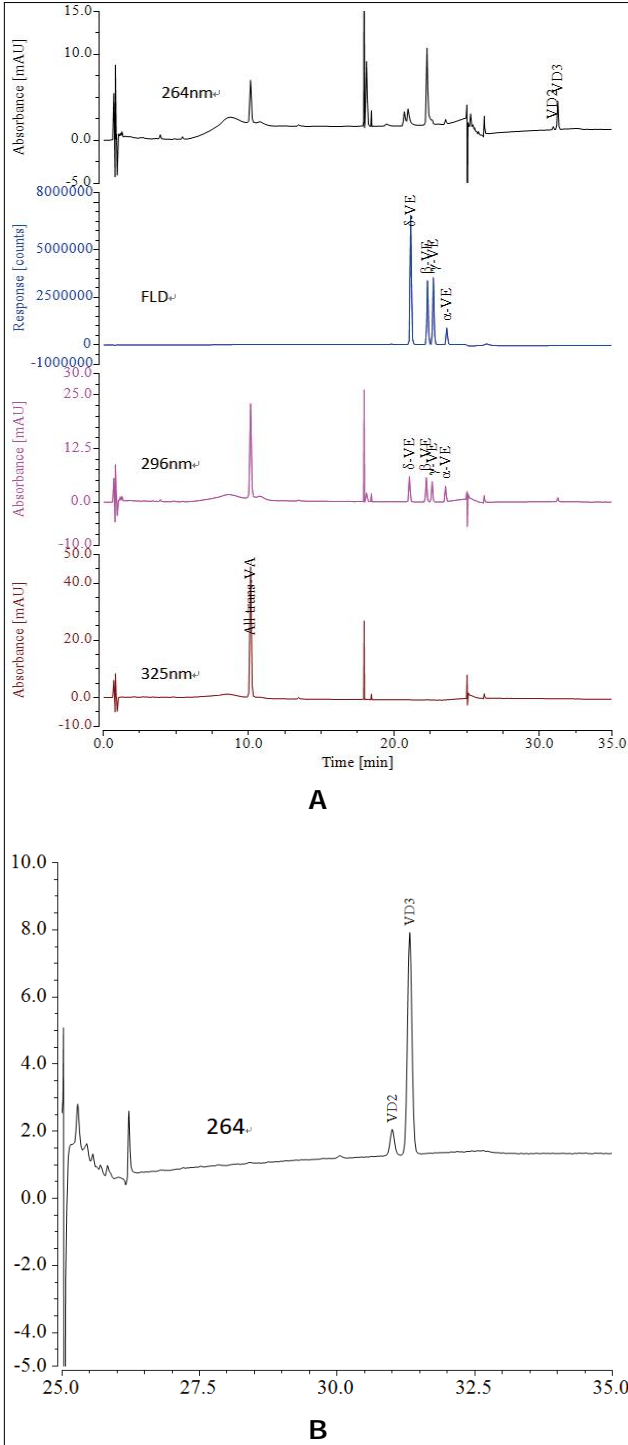


图 2. 维生素 A、D₃、E 标准品分析谱图 (A, 其中 0~20min 为一维分离谱图, 20~30min 为二维分离谱图) 和二维分离放大图谱 (B)

混合标准品溶液分析谱图及典型的样品分析谱图分别见图 2 和图 3。

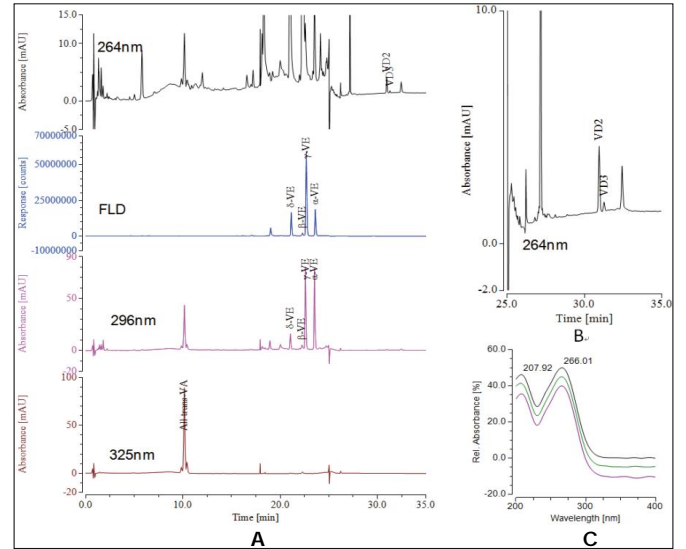


图 3. 婴幼儿配方奶样品分析 (A)、二维分离放大图谱 (B, 264nm) 及其中 VD₂ 色谱峰的紫外扫描谱图 (C)

5. 实验数据

考察方法的线性范围：结果各目标化合物在其浓度范围内，线性相关系数 > 0.999，表明各化合物线性相关关系较好。线性方程及其方法检出限的结果见表 3。

6. 结论

本文基于二维色谱原理，利用双梯度泵系统，结合两个切换阀，表 3. 线性方程及其方法检出限

Fattysoluble vitamins	Detection wavelength (nm)	Range (μg/mL)	Regression equation	r	MDL (μg/mL)
A	325	0.44-174.0	y=0.3120x-0.0527	0.9999	0.0082
D ₃	264	0.04-4	y=0.3643x-0.0028	0.9999	0.015
D ₂	264	0.04-4	y=0.2519x-0.0034	0.9997	0.015
α-VE	296	2.4-120	y=13292.5x-57697.1	0.9990	0.068
β-VE	296	0.4-100	y=47811.7x-78353.7	0.9994	0.035
γ-VE	296	0.32-80	y=61533.3x-78492.2	0.9994	0.025
δ-VE	296	0.48-120	y=77930.7x-118076.7	0.9996	0.015

构建了全自动在线二维液相色谱分析方法，通过紫外检测器和荧光检测器的串联，一次进样同时完成脂溶性维生素 A、D₂、D₃ 及其 α、β、γ 和 δ-VE 的定量分析，方法验证结果表明，本法能够准确测定婴幼儿配方奶粉中各待测营养素的含量。且 4 种 VE 异构体的拆分和定量，对于产品的质量控制具有重要意义。另外本法自动化程度高，操作简便快速，可用于日常奶粉样品的检测工作中。

食品中抗坏血酸的检测

——参考标准：GB 5009.86-2016 食品中抗坏血酸的测定

1. 实验背景

抗坏血酸是一种具有抗氧化性质的有机化合物，又称为维生素C，存在L(+) - 抗坏血酸和D(-) - 抗坏血酸，而L(+) - 抗坏血酸极易被氧化为L(+) - 脱氢抗坏血酸，L(+) - 脱氢抗坏血酸亦可被还原为L(+) - 抗坏血酸，是人体必需的营养素之一，能促进抗体形成、铁元素吸收、维持巯基酶的活性、清除自由基等功效。但是人类、灵长类、土拨鼠等少数动物不能自身合成，必须通过食物如瓜果蔬菜等、药物等摄取。

食品行业目前参考 GB 5009.86-2016 标准，但液相方法需要用到十六烷基三甲基溴化铵离子对试剂和流动相 PH=2.5-2.8，此条件下存在 L 和 D 型抗坏血酸分离度差、色谱寿命短和保留不稳定的缺点。

Acclaim Mixed-mode WAX-1 色谱柱是一款以硅胶基质为固定相，拥有疏水性烷基链和可电离的叔胺末端，可提供疏水性反相保留和弱阴离子交换，耐受 100% 盐水相，适用于有机酸类化合物的分离。本文用赛默飞 Acclaim Mixed-mode WAX-1 色谱柱分析食品中的抗坏血酸，不添加离子对试剂，L 和 D 型抗坏血酸分离度优异、保留时间稳定、有效分离基质中的干扰杂质等优势，确保定量性的准确性。

2. 样品前处理

准确移取 2.50 mL 橙汁样品至 50 mL 旋盖离心管中，用 20 g/L 偏磷酸溶液定容至 50 mL 刻度线，涡旋混匀 30 s，水浴超声提取 5 min。10000 rpm 8℃ 冷冻离心 10 min，取上层清液过 0.22 μm Titan3™ 再生纤维素针头过滤器，滤液上机测试。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Acclaim Mixed-mode WAX-1 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN: 064985)

保护柱：Acclaim Mixed-mode WAX-1 保护柱芯 + 保护柱套 (PN: 069704 + 069707)

过滤器：0.22 μm Titan3™ 再生纤维素针头过滤器 (PN: 52213-RC)

流动相：A: 25mmol/L 磷酸氢二铵, PH=6.0; B: 乙腈

流速：0.8 mL/min

检测器：UV, 245 nm

柱温：25℃

进样量：20 μL

仪器：Vanquish Core HPLC

梯度条件：A:B=98:2

4. 实验谱图

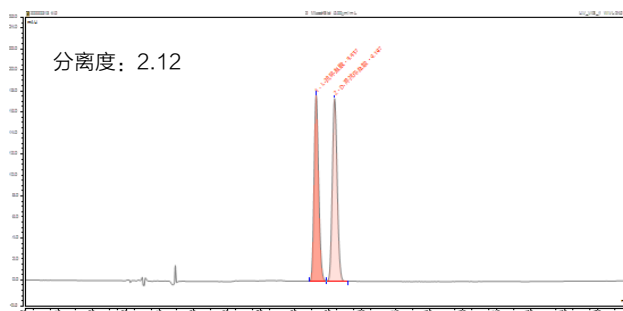


图 1 标准品 5.0 μg/mL 谱图

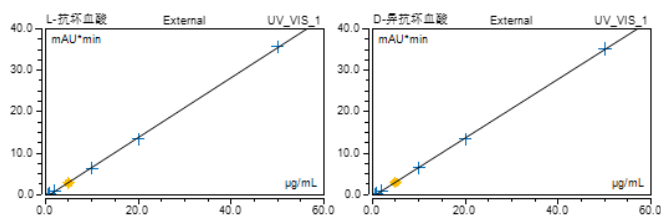


图 2 线性 0.50 - 50 μg/mL 谱图

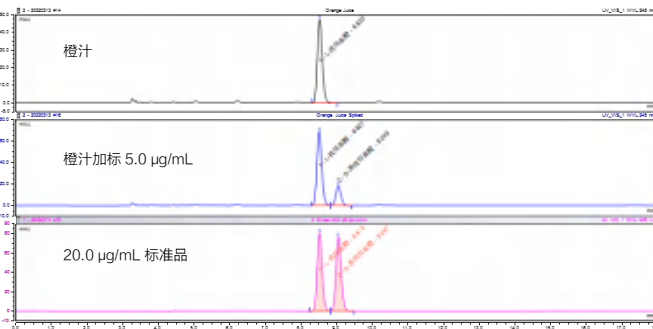


图 3 样品基质及加标谱图

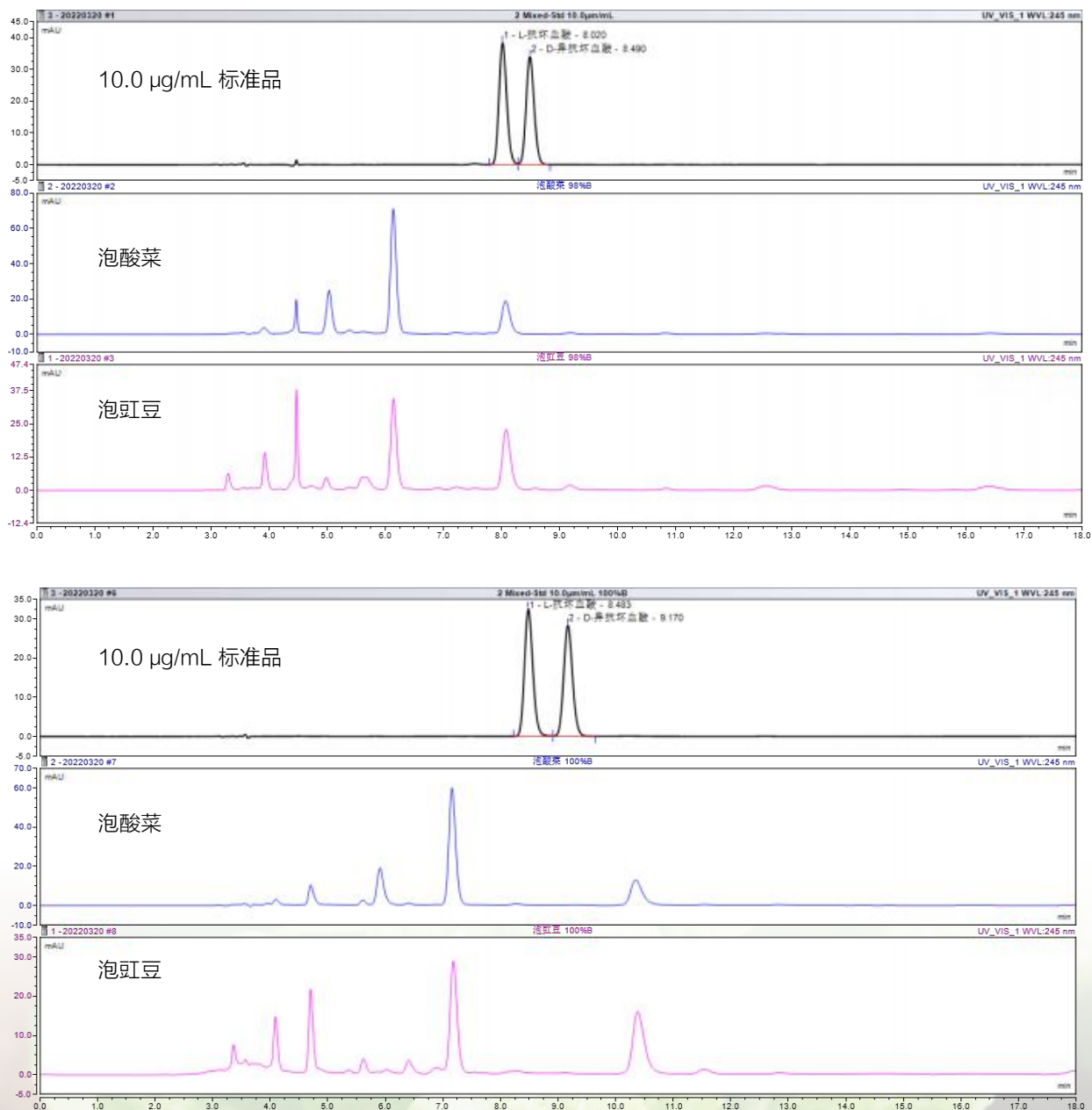


图4 假阳性基质调整谱图（上为A：B=98:2；下为A=100%）

5. 结论

赛默飞 Acclaim Mixed-mode WAX-1 色谱柱分析食品中的抗坏血酸，不添加离子对试剂，PH=6.0 温和的流动相条件下使得 L 和 D 型抗坏血酸完全基质分离、保留时间稳定、有效分离基质中的干扰杂质等优势，确保定量性的准确性。

GB 509.168-2016 食品中脂肪酸的检测

——参考标准：GB 509.168-2016 食品中脂肪酸的测定

1. 实验背景

脂肪作为人体的三大供能营养素之一，对人体有许多重要的生理作用。油脂中 90% 以上是脂肪酸，而脂肪酸又分为饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸。多不饱和脂肪酸中含有的 n-6 和 n-3 脂肪酸属必需脂肪酸，是人体无法合成而必须从食物中获取的。脂肪酸是儿童生长发育和身体健康的重要营养物质。因此监测脂肪酸含量对保证食品质量具有积极意义。我国分别在在 1997 年和 2008 年出台标准控制婴幼儿食品中脂肪酸的检测。

目前主要参考 GB 509.168-2016《食品中脂肪酸的测定》标准分析 37 种脂肪酸甲酯。存在的问题有 C20:3n6, C22:1n9 和 C20:3n3 分离效果不理想。

本文中选择了 Thermo Scientific™ 脂肪酸甲酯专用柱 TR-FAME (0.25 mm×100 m, 0.2 μm) 分析 37 种脂肪酸，开发了两种方案。第一种方案完全按照国标方法的条件，37 种脂肪酸甲酯都能达到基线分离。快速方案优化了程序升温等条件，各峰分离效果较好，同时把分析时间控制在 40 min 以内，在保证结果准确的情况下，有效提高分析实验通量。

2. 样品前处理

称取 0.5 g 待测样品于 15 mL 干燥螺口玻璃管中，加入 5.0 mL 甲苯，加入 10% 乙酰氯甲醇溶液 6.0 mL，旋紧螺旋盖，振荡混合后于 80℃ ± 1℃ 水浴中放置 2 h，期间每隔 20 min 取出振摇一次，水浴后取出冷却至室温。将反应后的样液转移至 50 mL 离心管中，分别用 3.0 mL 碳酸钠溶液清洗玻璃管三次，合并碳酸钠溶液于 50 mL 离心管中，混匀，5000 转 / 分钟离心约 5 min。取上清液作为试液，气相色谱仪测定。

3. 仪器条件

快速方案色谱条件：

- 色谱柱：TR-FAME GC column
100m × 0.25mm × 0.20μm
(PN:260M238P)
- 进样口：SSL 260℃，分流比：10:1
- 流速：恒流模式 1 mL/min，氮气
- 升温程序：60℃（保持 1 min）以 20℃ /min 速率升温：160℃，保持 2 min，再以 4℃ /min 升温速率到 240℃（保持 15 min）。
- 检测器：FID 280℃
- 氮气：40 mL/min
- 进样量：1 μL
- 仪器：AI1310 Autosampler +TRACE 1300

4. 实验图谱

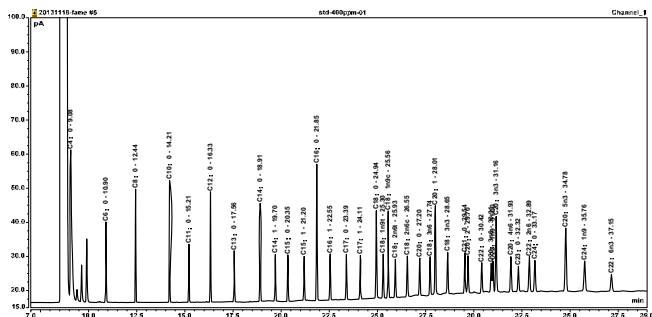


图 1. 快速方案标准品图谱

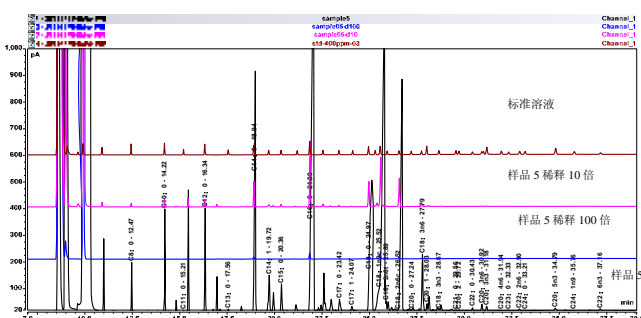


图 2. 快速方案标样品图谱

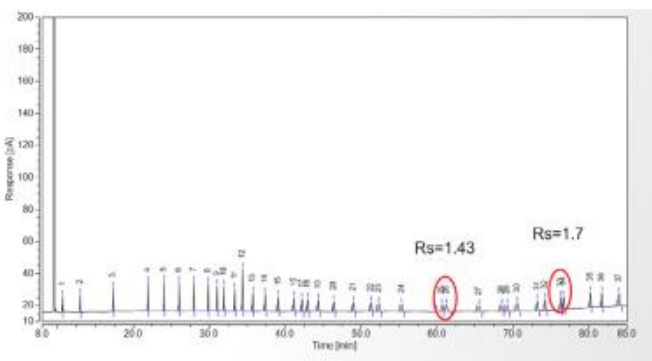


图 3 国标条件下 37 种脂肪酸甲酯色谱图

5. 实验数据

表 1. 快速方案下各脂及酸种类、保留时间、线性相关系数、检出限及脂肪酸甲酯转化为脂肪酸的换算系数一览表

化合物	保留时间	该组分在标准品中的含量	相关系数	检测限	转换系数 F
C4:0	9.075	4%	0.9998	1.1	0.8627
C6:0	10.903	4%	0.9994	1.1	0.8923
C8:0	12.442	4%	0.9990	0.6	0.9114
C10:0	14.205	4%	0.9992	0.4	0.9247
C11:0	15.212	2%	0.9993	0.5	0.9300
C12:0	16.332	4%	0.9991	0.6	0.9346
C13:0	17.563	2%	0.9993	1.1	0.9386
C14:0	18.910	4%	0.9991	1.6	0.9421
C14:1	19.697	2%	0.9992	1.6	0.9417
C15:0	20.347	2%	0.9993	1.4	0.9453
C15:1	21.195	2%	0.9992	1.5	0.9449
C16:0	21.853	6%	0.9988	1.0	0.9481
C16:1	22.545	2%	0.9994	0.8	0.9477
C17:0	23.388	2%	0.9992	1.1	0.9507
C17:1	24.112	2%	0.9993	1.2	0.9503
C18:0	24.943	4%	0.9994	1.2	0.9530
C18:1n9t	25.297	2%	0.9987	1.0	0.9527
C18:1n9c	25.558	4%	0.9989	1.1	0.9527
C18:2n6t	25.928	2%	0.9984	1.5	0.9524
C18:2n6c	26.550	2%	0.9993	1.4	0.9524
C20:0	27.195	4%	0.9912	2.2	0.9570
C18:3n6	27.735	2%	0.9919	1.2	0.9520
C20:1	28.005	2%	0.9992	0.5	0.9568

6. 结论

食品中的脂肪酸采用乙酰氯甲醇甲酯化法生成脂肪酸甲酯，甲苯提取后进行气相色谱仪测定。该方法操作简单，重复性好，37种脂肪酸甲酯采用 100m 的脂肪酸甲酯专用柱，分离度完全满足国标的要求。优化的快速方案满足实验室高通量的需求。

参考国标检测 37 种脂肪酸甲酯，选择 TR-FAME 色谱柱，可以满足实验需求，得到准确的结果。



食品中脂肪酸的检测快速方案

——参考标准：GB 5009.168-2016 食品中脂肪酸的测定

1. 实验背景

脂肪作为人体的三大供能营养素之一，对人体有许多重要的生理作用。油脂中 90% 以上是脂肪酸，而脂肪酸又分为饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸。多不饱和脂肪酸中含有的 n-6 和 n-3 脂肪酸属必需脂肪酸，是人体无法合成而必须从食物中获取的。脂肪酸是儿童生长发育和身体健康的重要营养物质。因此监测脂肪酸含量对保证食品质量具有积极意义。我国分别在 1997 年和 2008 年出台标准控制婴幼儿食品中脂肪酸的检测。

目前参考 GB 5009.168-2016《食品中脂肪酸的测定》标准分析 37 种脂肪酸甲酯，可能存在的问题是 37 种脂肪酸甲酯的分离度达不到标准要求。另外整个方法分析时间过长，影响检测通量。

本文中选择了赛默飞脂肪酸甲酯专用柱 TG-FAME (0.25mm×50m, 0.2μm) 分析 37 种脂肪酸，各峰分离效果较好，同时把分析时间控制在 39min 以内，在保证结果准确的情况下，有效提高分析实验通量。

2. 样品前处理

取食用油样品适量，移入到 250mL 平底烧瓶中，加入约 100 mg 焦性没食子酸，加入几粒沸石，再加入 2mL95% 乙醇和 4mL 水，混匀。加入 2% 氢氧化钠甲醇溶液 8mL，连接回流冷凝器，80℃ 水浴上回流，直至油滴消失。从回流冷凝器上端加入 7mL15% 三氯化硼甲醇溶液，在 80℃ 水浴中继续回流 2min。用少量水冲洗回流冷凝器。停止加热，从水浴上取下烧瓶，迅速冷却至室温。准确加入 15 mL 二氯甲烷，振摇 2 min，再加入饱和氯化钠水溶液，静置分层。吸取上层二氯甲烷提取溶液大约 5mL，至 25mL 试管中，加入大约 5g 无水硫酸钠，振摇 1min，静置 5min，吸取上层溶液到进样瓶。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：TG-FAME GC column 50 m × 0.25 mm × 0.20 μm (PN:26054-5920)

进样口：SSL 270℃，分流比：100:1

流速：恒流模式 0.63ml/min

升温程序：80℃ (保持 1min)，以 20℃ /min 速率升高到 160℃ (保持 1.5min)，再以 3℃ /min 的速率升高到 250℃ (保持 3min)。

检测器：FID 280℃

空气：300ml/min

氢气：30ml/min

氮气：40ml/min

进样量：1μL

载气：N₂

仪器：AI1310 Autosampler +TRACE 1300

4. 实验图谱

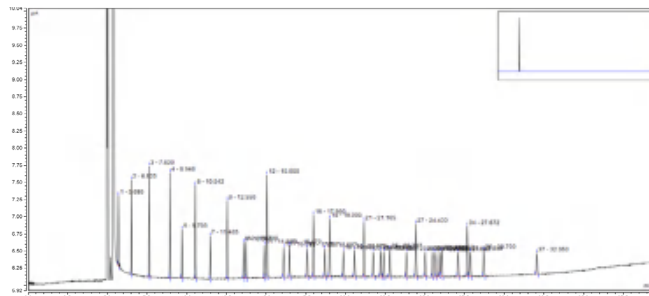


图 1. 标准品图谱

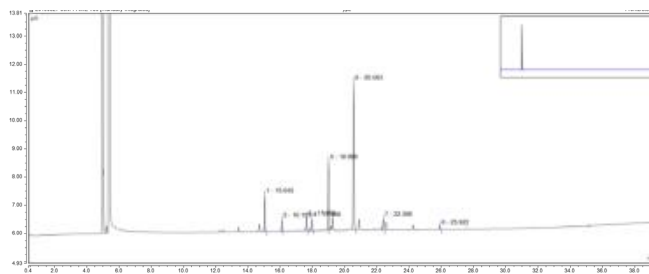


图 2. 食用油样品图谱

5. 实验数据

1. 分离度结果：37 种脂肪酸甲酯峰分离度均大于标准要求 1.25。

峰号	峰名称	保留时间 (min)	峰面积	峰高	峰宽 (min)	峰宽 (μm)	峰宽 (mm)	峰宽 (cm)	峰宽 (m)	峰宽 (km)	峰宽 (μm)	峰宽 (mm)	峰宽 (cm)	峰宽 (m)	峰宽 (km)
1	14.000	n.a.	1.29	0.0104	1.02	0.008	0.021	1.21	16.80	162776					
2	15.520	n.a.	1.58	0.0089	1.07	0.008	0.026	1.03	25.42	337640					
3	17.000	n.a.	1.93	0.0426	1.61	0.008	0.025	1.03	30.76	534802					
4	18.048	n.a.	1.95	0.0429	1.53	0.008	0.026	1.01	16.52	854804					
5	19.700	n.a.	1.94	0.0210	0.71	0.008	0.028	1.00	17.07	457027					
6	21.542	n.a.	4.95	0.0417	1.56	0.008	0.030	1.02	17.79	661896					
7	23.400	n.a.	2.02	0.0219	0.82	0.008	0.031	1.02	18.24	688063					
8	25.350	n.a.	4.01	0.0415	1.12	0.008	0.036	0.97	16.56	601317					
9	27.300	n.a.	1.97	0.0219	0.52	0.008	0.038	1.01	2.97	701016					
10	29.250	n.a.	2.05	0.0222	0.53	0.008	0.039	1.01	16.84	667987					
11	31.200	n.a.	1.97	0.0213	0.47	0.008	0.041	0.95	2.30	714061					
12	33.150	n.a.	4.25	0.0271	1.49	0.008	0.042	1.02	14.01	606697					
13	35.100	n.a.	1.98	0.0202	0.43	0.008	0.043	1.01	4.80	738002					
14	37.050	n.a.	2.04	0.0221	0.46	0.008	0.043	1.03	14.09	721313					
15	39.000	n.a.	2.04	0.0221	0.42	0.008	0.046	1.02	4.80	741537					
16	40.950	n.a.	4.16	0.0451	0.90	0.008	0.047	1.00	6.78	613856					
17	42.900	n.a.	2.01	0.0220	0.41	0.008	0.049	1.01	3.69	794316					
18	44.850	n.a.	4.07	0.0461	0.94	0.008	0.049	1.04	10.94	616692					
19	46.800	n.a.	1.98	0.0214	0.38	0.008	0.051	1.07	6.12	829039					
20	48.750	n.a.	2.01	0.0218	0.39	0.008	0.051	0.96	6.66	688753					
21	50.700	n.a.	4.28	0.0464	0.81	0.008	0.054	1.00	6.26	663506					
22	52.650	n.a.	2.04	0.0222	0.37	0.008	0.055	1.06	5.11	877424					
23	54.600	n.a.	2.04	0.0221	0.38	0.008	0.055	1.05	2.98	616021					
24	56.550	n.a.	2.06	0.0219	0.37	0.008	0.054	0.99	4.40	949937					
25	58.500	n.a.	2.11	0.0228	0.40	0.008	0.053	0.94	11.18	1014476					
26	60.450	n.a.	2.01	0.0218	0.36	0.008	0.056	1.06	6.57	907572					
27	62.400	n.a.	4.27	0.0462	0.77	0.008	0.055	0.96	6.38	1061567					
28	64.350	n.a.	1.97	0.0214	0.36	0.008	0.056	1.02	4.55	1019964					
29	66.300	n.a.	2.06	0.0227	0.37	0.008	0.056	0.96	3.01	1161823					
30	68.250	n.a.	2.02	0.0219	0.35	0.008	0.055	1.06	2.53	1252966					
31	70.200	n.a.	1.93	0.0206	0.35	0.008	0.053	n.a.	1.40	1326306					
32	72.150	n.a.	2.06	0.0227	0.37	0.008	0.056	0.96	10.58	1150601					
33	74.100	n.a.	2.01	0.0218	0.35	0.008	0.057	1.05	5.69	1255517					
34	76.050	n.a.	4.25	0.0461	0.72	0.008	0.060	1.01	1.84	1192887					
35	77.999	n.a.	2.11	0.0229	0.35	0.008	0.060	1.06	3.01	1262699					
36	79.950	n.a.	2.02	0.0220	0.37	0.008	0.059	1.04	31.67	1447248					
37	82.000	n.a.	1.80	0.0199	0.37	0.008	0.059	1.01	n.a.	1610287					

2. 样品检出:

峰顺序	目标物	出峰时间 min
1	C16:0	15.043
2	C16:1[cis-9]	16.123
3	C17:1[cis-10]	17.650
4	C18:0	17.968
5	C18:1[cis-9]	18.998
6	C18:2[cis-9,12]	20.563
7	C18:3[cis-9,12,15]	22.398
8	C23:0	25.922

3. 出峰顺序:

峰顺序	目标物	出峰时间 min (He 做载气)	标准品浓度 ug/ml
1	C4:0	4.19	40.4
2	C6:0	5.12	40.4
3	C8:0	6.43	40.4
4	C10:0	7.69	40.8
5	C11:0	8.43	20.4
6	C12:0	9.22	40.4
7	C13:0	10.11	20.3
8	C14:0	11.12	40.4
9	C14:1[cis-9]	12.07	20.4
10	C15:0	12.24	20.3
11	C15:1[cis-10]	13.33	20.4
12	C16:0	13.51	61.2
13	C16:1[cis-9]	14.51	20.4
14	C17:0	14.90	21.0
15	C17:1[cis-10]	15.98	20.4
16	C18:0	16.39	40.8
17	C18:1[trans-9]	11.70	20.2
18	C18:1[cis-9]	17.40	40.4
19	C18:2[trans-9,12]	18.26	20.2
20	C18:2[cis-9,12]	18.96	20.2
21	C20:0	19.62	40.8
22	C18:3[cis-6,9,12]	20.14	20.3
23	C20:1[cis-11]	20.67	20.2
24	C18:3[cis-9,12,15]	20.81	20.4
25	C21:0	21.92	20.3
26	C20:2[cis-11,14]	22.31	20.4
27	C22:0	22.98	40.5
28	C20:3[cis-8,11,14]	23.50	20.4
29	C22:1[cis-13]	24.04	20.4
30	C20:3[cis-11,14,17]	24.19	20.4
31	C23:0	24.42	20.3
32	C20:4[cis-5,8,11,14]	24.67	20.2
33	C22:2[cis-13,16]	25.68	20.4
34	C24:0	26.34	40.4
35	Methyl cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoate	26.40	20.4
36	C24:1[cis-15]	27.38	20.4
37	Methyl cis-4,7,10,13,16-docosahexenoate	30.77	20.3

注: 此结果为质谱定性, 使用He气, 恒压条件下测得, 仅供参考。

6. 结论

在国标中, 100m 色谱柱对化合物的分离效果良好, 但分析时间较长, 通常在 60-80min 之间, 选择 50m 的 TG-FAME 色谱柱, 37 种脂肪酸甲酯峰分离度均大于 1.25。在保证分离的同时, 缩短分析时间在 39.5min 以内, 实现了分析速度的提升。TG-FAME 为脂肪酸甲酯分析专用柱, 可以有效提高分析速度的同时保证分离效果, 是快速分析 37 种脂肪酸甲酯的最佳选择。

应用编号: CCS-SP-034

食品中乳糖、果糖、麦芽糖、葡萄糖和蔗糖的检测

——参考标准：GB 5009.8-2016 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定

1. 实验背景



食品及饮料中的糖主要包括果糖、葡萄糖、蔗糖和麦芽糖等。测定食品中的糖及其含量的方法很多，其中采用最多的是高效液相色谱法（HPLC）结合示差检测器。其中氨基柱由于对糖有较高的分离效率，因此在较多方法中均推荐使用氨基柱。在国标 5009.8-2016 中对乳糖、果糖、麦芽糖、葡萄糖和蔗糖五种糖的分离提出了要求，采用的分析方法为示差检测器和氨基柱。

氨基柱对于葡萄糖、蔗糖和果糖有不错的保留和分离能力，但是对于乳糖和麦芽糖经常会遇到不能基线分离的问题。

在本实验中，采用 Thermo Scientific™ 氨基柱 APS-2，按照国标 5009.8-2016 的方法对五种糖进行分析，取得了不错的分离结果。

2. 样品前处理

精密称定果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖和乳糖各 1 g，加水定容于 50 mL 作为储备液，分别吸取储备液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中，加水定容，相当于 2.0 mg/mL 浓度标准溶液。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Hypersil APS-2 4.6 × 250 mm, 5 μm

(PN:30705-254630)

流动相：乙腈：水 = 75：25

流速：1 mL/min

检测器：示差

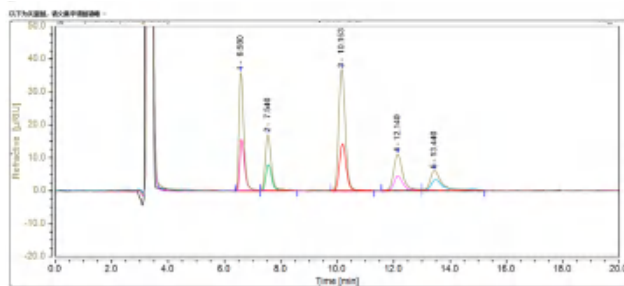
检测器温度：40℃

柱温：40℃

进样量：10 μL

仪器：Ultimate 3000

4. 实验谱图



No.	Peak Name	Retention Time (min)	Area	Height	Asymmetry (EP)	Resolution (EP)	Plates (EP)
RI_1	RI_1	RI_1	RI_1	RI_1	RI_1	RI_1	RI_1
1	果糖	6.580	7.269	36.078	1.47	2.81	7222
2	葡萄糖	7.540	4.356	17.056	1.30	6.49	6451
3	蔗糖	10.153	10.184	36.963	1.18	4.05	8815
4	麦芽糖	12.140	4.115	10.972	1.43	2.21	7730
5	乳糖	13.440	2.918	5.987	1.80	n.a.	7289

果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖和乳糖标准物质 2mg/mL 的示差折光检测色谱图

5. 结论

使用示差检测器和 Thermo Scientific™ APS-2 氨基柱，按照国标 5009.8-2016 方法，能够同时对果糖、乳糖、葡萄糖、蔗糖和麦芽糖五种糖实现基线分离。

应用编号：CCS-SP-165

食品中木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇、赤藓糖醇的测定

——参考标准：GB 5009.279-2016 食品中木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇、赤藓糖醇的测定

1. 实验背景

糖醇是醛糖或酮糖的羰基被还原成羟基的衍生物，部分多元醇广泛存在于植物以及微生物体内，存在的形式有游离和化合状态。虽然糖醇不是糖，但其具有某些糖的属性，具有甜度低、热值低以及可改善食品质构与口感的特点，可以作为甜味剂在食品中适当使用。山梨醇、木糖醇、麦芽糖醇分别是葡萄糖、木糖、麦芽糖的还原产物，3种糖醇对酸、热均有较高稳定性，不容易发生美拉德反应，成为了低热值食品甜味剂的理想选择，已广泛应用于食品工业中。而赤藓糖醇口味与蔗糖相似，并且具有热值低、结晶好、口感佳、吸湿性低、无致龋齿性、对糖尿病人安全、对热和酸十分稳定，不发酵及不会引起肠胃不适，常规性食品加工中不会出现褐变和分解现象等优点，在口香糖、饮料和酒等食品中可作为甜味剂适量使用。所以，新国标 GB 5009.279-2016 相比于旧国标 GB/T 22222-2008 增加了食品中赤藓糖醇的检测。本方法参考《GB 5009.279-2016 食品中木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇、赤藓糖醇的测定》，选择 Thermo Scientific™ Hypersil GOLD Amino 色谱柱，采用 HPLC-RID 法对食品中上述几种糖醇同时进行检测，几种物质都得到了很好的分离和保留。

2. 样品前处理

参照国标 GB 5009.279-2016。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱： Hypersil GOLD Amino 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN:25705-254630)
流动相： A: 乙腈 / B: 水 = 80/20
流速： 1 mL/min
检测器： 示差
柱温： 30℃
进样量： 20 μL
仪器： Ultimate 3000

4. 实验谱图

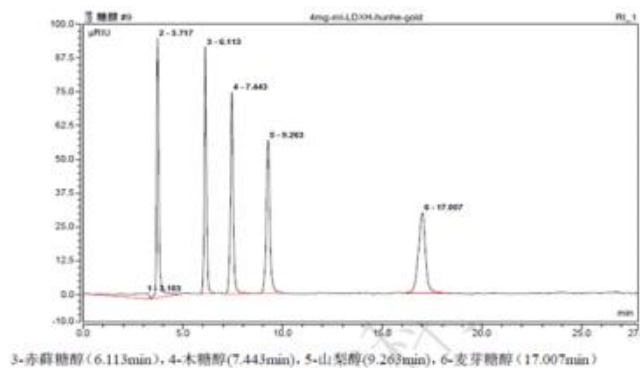


图 1. 四种糖醇标准溶液色谱图

5. 结论

本文使用 Hypersil GOLD Amino 色谱柱对木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇和赤藓糖醇四种糖醇进行分析，峰型良好，相比国标中色谱柱，有更短的分析时间。



保健食品中异麦芽低聚糖、低聚果糖、大豆低聚糖的测定

——参考标准：保健食品检验及评价技术规范

1. 实验背景

低聚糖又称为寡糖(Oligosaccharides)，是由2~10个单糖通过糖苷键连接形成直链或支链的低度聚合糖，广泛存在于各种天然食品中。低聚糖可分类为普通低聚糖和功能性低聚糖(Functional Oligosaccharides)两大类，普通低聚糖包括蔗糖、麦芽糖、乳酸糖、海藻糖和麦芽三糖等，它们可被机体消化吸收；功能性低聚糖包括低聚异麦芽糖、大豆低聚糖、低聚果糖、低聚半乳糖、壳低聚糖、低聚木糖等，因在人体肠道内不具备分解消化的酶系统，这些功能性低聚糖不能被人体胃酸和胃酶所降解，不能消化吸收，而是在人体发挥独特的生理功能，它们是肠道有益菌的增殖因子。功能性低聚糖首先由日本传入我国，随着人们对低聚糖的功能性认识的提高，应用范围也越来越广泛，已经大量用于保健食品的生产和制作中。因此，对低聚糖进行分析检测对保健食品的质量控制具有重要作用。目前，低聚糖的检测主要利用高效液相色谱法，使用氨基或者聚合物基质等色谱柱对低聚糖进行分离，使用示差折光检测器检测信号。

本文参考《保健食品检验及评价技术规范》中保健食品中异麦芽低聚糖、低聚果糖、大豆低聚糖的测定的方法，将十种低聚糖分成三组，麦芽糖、异麦芽糖、潘糖、麦芽三糖、异麦芽三糖为一组，蔗果三糖(GF2)、蔗果四糖(GF3)、蔗果五糖(GF4)为一组，棉籽糖和水苏糖为一组。使用赛默飞Hypersil GOLD NH₂色谱柱进行分离，十种低聚糖分离度和峰型良好，完全满足技术规范的要求。

2. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Hypersil GOLD NH₂, 4.6 × 250 mm, 5 μm (PN:25705-254630)
流动相：乙腈：水 = 76:24
流速：1 mL/min
检测器：示差折光检测器
进样量：20 μL
柱温：40℃
仪器：Ultimate 3000 HPLC 系统

3. 实验谱图

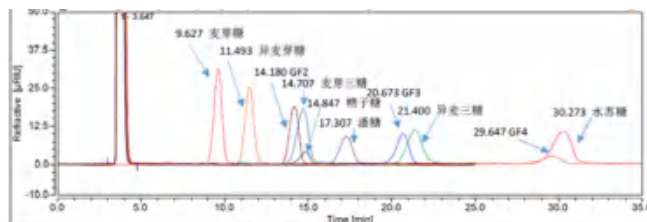


图 1. 十种低聚糖混合色谱图（分成三组后可实现完全分离）

4. 结论

本文采用赛默飞Hypersil GOLD NH₂色谱柱，对保健食品中异麦芽低聚糖、低聚果糖、大豆低聚糖进行分析，参照《保健食品检验及评价技术规范》将十种低聚糖分成三组，各组低聚糖在NH₂色谱柱上均实现有效分离且峰型良好。

化合物	RT/min	化合物	RT/min	化合物	RT/min	化合物	RT/min	化合物	RT/min	化合物	RT/min
麦芽糖	9.627	异麦芽糖	11.493	GF2 (蔗果三糖)	14.18	潘糖	17.307	GF3 (蔗果四糖)	20.673	GF4 (蔗果五糖)	29.647
				麦芽三糖	14.707			异麦芽三糖	21.4	水苏糖	30.273
				棉籽糖	14.847						

表 1. 十种低聚糖保留时间

啤酒中糖类的 HILIC-MS/MS 检测

1. 实验背景

糖类分析可用于啤酒质量和稳定性控制、卡路里计数估计，在某些情况下还可用于识别假货。根据不同的配方，不同的啤酒显示出不同的糖含量分布，需要高灵敏度和高精确的分析和检测方式。

现有的食品中糖类测定如 GB5009.8-2016 等其他主要标准以液相方法为主，定量限在 ppm 级别，检测灵敏度低。

此应用提出了一种简单的技术，通过三重四极杆质谱联用 HILIC 色谱法定量啤酒和啤酒类饮料中的糖类化合物。Accucore 150 Amide HILIC 色谱柱实现了葡萄糖，果糖，蔗糖，乳糖，麦芽糖，麦芽三糖，麦芽四糖 7 种糖的分离。与其他可用于糖应用的 HILIC 色谱柱相比，分离效果更好。该方法适用于饮料中单糖、二糖、三糖和四糖的快速分析，用于筛选和定量。

2. 样品前处理

每 1mL 啤酒样品通过超声脱气。将 10 μ L 脱气啤酒与 990 μ L 50%ACN 混合并离心，用移液管将上清液移入进样瓶中进行分析。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Accucore 150 Amide HILIC, 100x2.1mm, 2.6 μ m (PN 16726-102130)

流动相: A: 含 0.1%NH₄OH 的 80/20 ACN/H₂O; B: 含 0.1%NH₄OH 的 30/70 ACN/H₂O

流速: 0.15 mL/min

柱温: 25 $^{\circ}$ C

仪器: Vanquish Flex HPLC

梯度条件

时间, min	B, %
0.0	0.0
15.5	70
17.0	70
18.0	0.0
28	0.0

质谱条件:

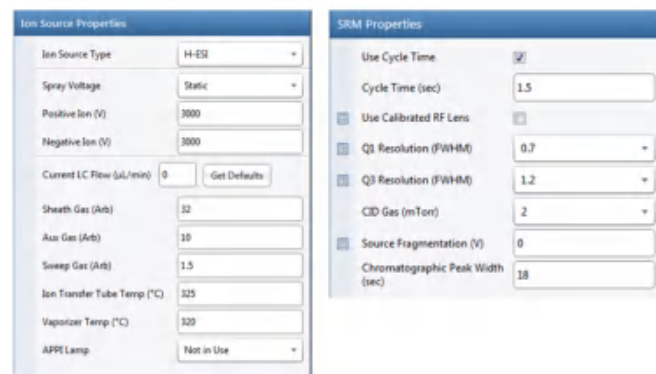


Table 1. List of SRM Transitions.

Compound	Mode	Precursor	Product	CE	RF lens
Dextrose	Negative	179	59	15.1	66
Dextrose	Negative	179	89	10.2	66
Dextrose	Negative	179	119	10.2	66
Fructose	Negative	179	59	14.1	56
Fructose	Negative	179	71	12.9	56
Fructose	Negative	179	89	10.2	56
Sucrose	Negative	341	89	18.7	141
Sucrose	Negative	341	119	16.6	141
Sucrose	Negative	341	179	12.6	141
Lactose	Negative	341	109	13.3	73
Lactose	Negative	341	161	10.2	73
Lactose	Negative	341	179	10.2	73
Maltose	Negative	341	101	13.4	84
Maltose	Negative	341	161	10.2	84
Maltose	Negative	341	179	10.2	84
Maltotriase	Negative	503	161	10.2	106
Maltotriase	Negative	503	179	10.2	106
Maltotriase	Negative	503	341	10.2	106
Maltotetraose	Negative	665	341	13.3	185
Maltotetraose	Negative	665	383	27.0	185
Maltotetraose	Negative	665	503	10.2	185
Maltotetraose	Negative	665	545	20.6	185

4. 实验谱图

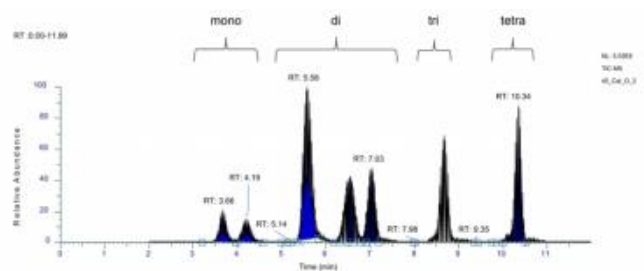


图 1 Accucore 150 Amide HILIC 分离 7 种糖色谱图

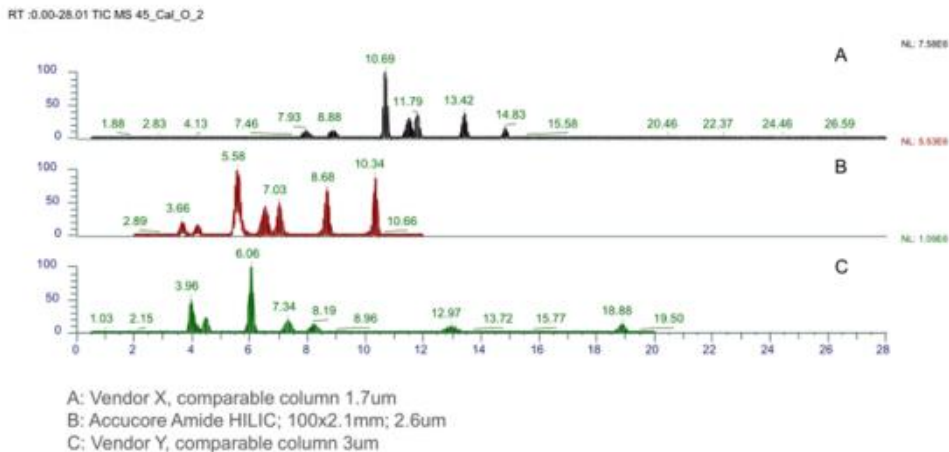


图 2 三个不同品牌 HILIC 色谱柱分离 7 种糖的比较图谱，Accucore 150 Amide HILIC 分离度和响应俱佳

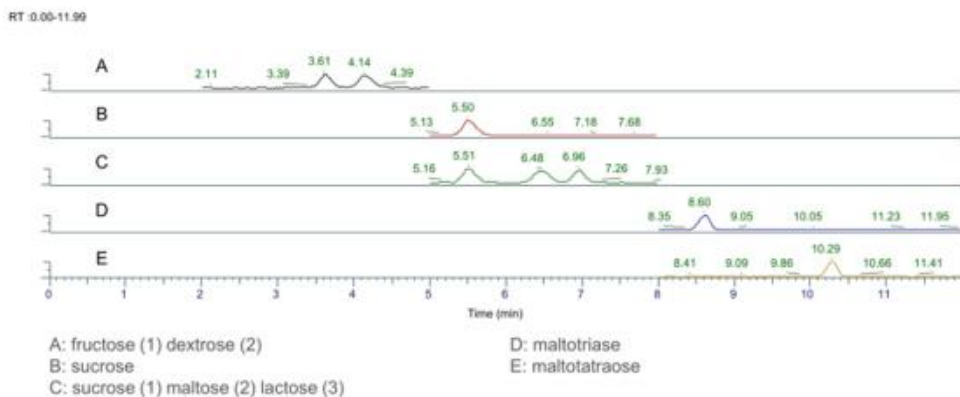


图 3 在 LOQ 浓度下的 SRM 图

5. 实验数据

啤酒样品检测限 LOD 为 5–10 ppb，定量限 LOQ 为 25 ppb，线性范围 0.005 – 50 ppm。

	Fructose g/L	Dextrose g/L	Sucrose g/L	Maltose g/L	Lactose g/L	Maltotriose g/L	Maltotetraose g/L
Beer 1	0.12	0.031	0.039	0.40	0.19	1.09	4.41
Beer 2	0.33	0.047	0.040	0.31	0.26	3.61	3.50
Beer 3	0.13	0.089	0.35	0.15	N/D	1.51	9.81
Beer 4	N/I	N/I	N/D	0.12	15.4	0.21	6.47
Beer 5	36.1	13.8	0.062	1.05	0.099	0.49	0.70
Beer 6	0.11	0.029	0.039	0.56	0.37	1.18	7.30
Beer 7	0.31	0.030	0.041	0.19	0.33	0.44	2.17
Beer 8	0.63	0.49	0.041	0.16	0.088	2.23	5.99
Beer 9	0.61	0.14	0.036	1.24	N/D	1.48	7.29
Beer 10	26.1	1.3	0.24	0.38	0.16	0.66	1.18

表 1 10 种啤酒样品中的糖分析结果表

6. 结论

Vanquish Flex UHPLC 结合 TSQ Quantis 质谱仪，使用 LC-MS/MS 对啤酒中 7 种糖进行分析。Accucore 150 amide HILIC 色谱柱实现了单糖、二糖、三糖和四糖的分离，与其他可用于糖分析应用的 HILIC 色谱柱相比，分离效果更好。

食品中有机酸的检测

——参考标准：GB 5009.157-2016 食品安全国家标准食品有机酸的测定

1. 实验背景

有机酸是广泛存在于食品中的低分子羧酸，包括有乙酸，乳酸，琥珀酸，苹果酸和柠檬酸等。这些有机酸是食品中酸味的主要来源，其种类和含量对食品的味道有很大的影响。酿造食品发酵过程中有机酸含量的变化是评价发酵工艺的指标之一。因此，对有机酸进行分析在食品生产过程中具有重要的意义。

新版国标 GB 5009.157-2016 对 7 种有机酸的分析提出了要求，其中己二酸因其极性较其他 6 种有机酸弱，因此国标中分两次进样来对这 7 种有机酸进行分析：己二酸一针，其他 6 种有机酸一针分析。每针样品各需要 10 分钟左右。

本文使用 Thermo Scientific™ 有机酸分析专用柱 Acclaim OA 对这 7 种有机酸实现同时分离，提高工作效率，同时有较好的分离度和重现性。

2. 样品前处理

酒石酸，苹果酸，乳酸，柠檬酸，丁二酸和富马酸混标标准储备溶液：分别称取酒石酸 1.25 g，苹果酸 2.5 g，乳酸 2.5 g，柠檬酸 2.5 g，丁二酸 6.25 g（精确至 0.01 g）和富马酸 2.5 mg（精确至 0.01 mg）于 50 mL 烧杯中，加水溶解，用水转移到 50 mL 容量瓶中，定溶混匀，其中酒石酸质量浓度为 2.5 mg/mL，苹果酸 5mg/mL，乳酸 5 mg/mL，柠檬酸 5 mg/mL，丁二酸 12.5 mg/mL，富马酸 12.5 μg/mL。再分别吸取混合标准储备液 0.5 mL 于 25 mL 容量瓶中，用流动相定容至刻度，混匀，于 4℃ 储存。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Acclaim OA 4.0 × 250 mm, 5 μm
(PN:062902)

流动相：A:0.1% 磷酸 -B: 甲醇

时间 (min)	流速 (mL/min)	%A	%B
0	0.8	97.5	2.5
3	0.8	97.5	2.5
3.1	0.8	70	30
10	0.8	70	30
10.1	0.8	97.5	2.5
14	0.8	97.5	2.5

流速：0.8 mL/min

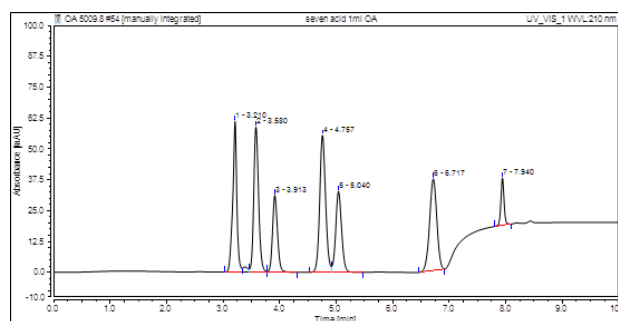
检测器：UV, 210 nm

柱温：40℃

进样量：20 μL

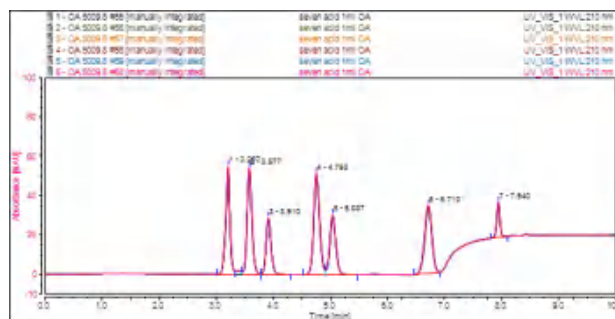
仪器：Ultimate 3000

4. 实验谱图



5. 实验数据

方法稳定性实验：7 种有机酸的 6 针重复进样的保留时间和峰面积 RSD 值均小于 2%。



化合物	保留时间	保留时间 RSD 值	峰面积 RSD 值
酒石酸	3.227 min	0	1.77%
苹果酸	3.577 min	0.04%	1.71%
乳酸	3.910 min	0.04%	1.68%
柠檬酸	4.753 min	0.04%	1.74%
丁二酸	5.037 min	0.04%	1.78%
富马酸	6.671 min	0.04%	1.89%
己二酸	7.940 min	0.00%	1.75%

6. 结论

Acclaim OA 柱可以实现 10 分钟内完全分离这 7 种有机酸，且方法稳定，重现性良好。

发酵奶粉和固体酵素中有机酸的测定

——参考标准：DB34/T 2003-2013 白酒基酒中的乳酸测定方法

1. 实验背景

依据国标 GB T32098-2015 对生物发酵法中有机酸的分类，单羧酸和二元羧酸在发酵食品中普遍存在。水果蔬菜及其制品中常含有丰富的有机酸，如柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸、琥珀酸、乳酸、乙酸等。发酵食品如酸奶，果醋等，在生产加工存储过程中，也会产生有机酸。另外还有一部分有机酸是作为添加剂添加到食品中。

国内分析食品中有机酸标准较多，以二元酸检测为主。对于一元羧酸的分析，GB 5009.232-2016 食品安全国家标准 水果、蔬菜及其制品中甲酸的测定是采用称重法进行测定，步骤繁琐，定量效果比较差。DB34/T 2003-2013 白酒基酒中的乳酸测定方法使用 100% 水相在 C18 柱子上分离和定量乳酸。乳酸和乙酸在 C18 柱上分离是比较困难的。

本方案采用 Acclaim Mixed-Mode WAX-1 色谱柱以乙腈：0.025 mol/L 磷酸二氢钾(磷酸调 PH3.93) (40:60) 为流动相，在赛默飞全新液相色谱 Vanquish Core 平台上对甲酸、乙酸、乳酸和丁酸进行分离，四种一元有机酸在 10 μg/mL-1000 μg/mL 内线性关系良好 $R^2 > 0.999$ ，LOD 在 1.1 μg/mL~1.4 μg/mL 之间，LOQ 在 4 μg/mL~5 μg/mL 之间，均能满足发酵食品中单羧酸的检测要求。

2. 样品前处理

标品配置

储备液：分别精确称取甲酸，乙酸，乳酸和丁酸适量，水溶解，配制储备液 1000 μg/mL。

系列标准曲线溶液：水溶剂，配制系列标准溶液 10 μg/mL - 1000 μg/mL。

样品提取

精密称取酸奶 1.2 g，加 8 mL 水，振摇 1 min，定容到 10 mL，4500 r/min 离心 10 min，过滤，取续滤液作为上机溶液。精密称取固体酵素 1 g，加 8 mL 水，振摇 1min，定容到 10 mL，4500 r/min 离心 10 min，过滤，取续滤液作为上机溶液。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Thermo Acclaim Mixed-Mode WAX-1, 5 μm, 4.6 × 250 mm (PN: 064985)

流动相：乙腈：0.025 mol/L 磷酸二氢钾（磷酸调 pH3.93）=40:60

流速：0.8 mL/min

检测器：UV 检测器，210 nm

柱温：30 °C

进样量：10 μL

仪器：Thermo Scientific™ Vanquish Core 高效液相色谱仪

4. 实验谱图

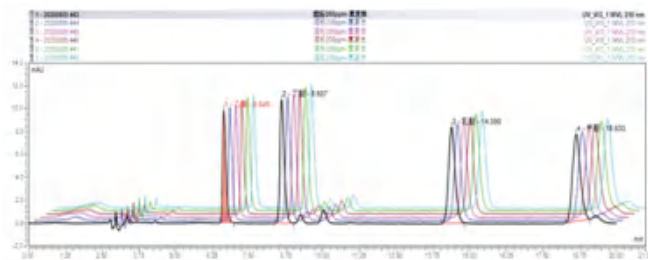


图 1 甲酸，乙酸，乳酸和丁酸标准品重叠谱图

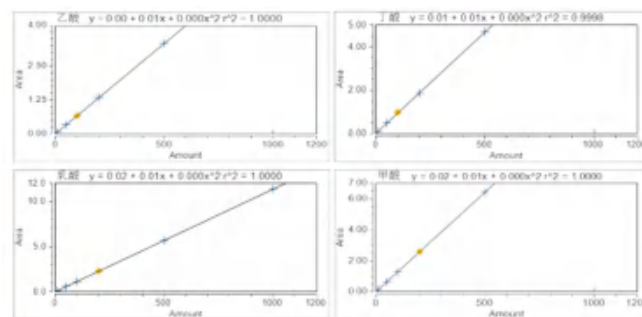


图 2 甲酸，乙酸，乳酸和丁酸线性曲线图

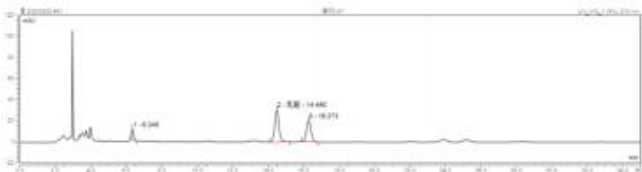


图 3 发酵酸奶样品谱图

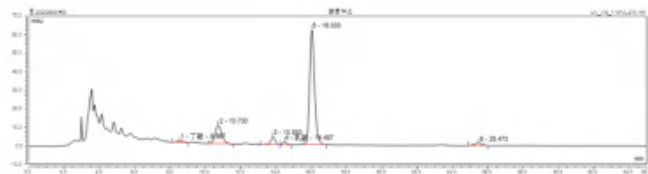


图 4 固体酵素饮料样品谱图

5. 实验数据

甲酸、乙酸、乳酸和丁酸进行分离，四种一元有机酸在 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ – $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 内线性关系良好 $R^2 > 0.999$ 。

本次实验发酵奶粉和固体酵素饮料中均检出了乳酸。

6. 结论

本方案采用 Acclaim Mixed-Mode WAX-1 色谱柱以乙腈： 0.025 mol/L 磷酸二氢钾(磷酸调 $\text{PH}3.93$)(40:60)为流动相，在赛默飞全新液相色谱 Vanquish Core 平台上对甲酸、乙酸、乳酸和丁酸进行分离，四种一元有机酸在 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ – $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 内线性关系良好 $R^2 > 0.999$ ，LOD 在 $1.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ – $1.4 \mu\text{g}/\text{mL}$ 之间，LOQ 在 $4 \mu\text{g}/\text{mL}$ – $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 之间，均能满足发酵食品中单羧酸的检测要求。

食品中 α 和 β 胡萝卜素的检测

——参考标准：GB 5009.83-2016 食品安全国家标准 食品中胡萝卜素的测定

1. 实验背景

类胡萝卜素 (carotenoids) 是一类重要的天然色素的总称，普遍存在于动物、高等植物、真菌、藻类的黄色、橙红色或红色的色素之中。它是含 40 个碳的类异戊烯聚合物，即四萜化合物。典型的类胡萝卜素是由 8 个异戊二烯单位首尾相连形成。类胡萝卜素的颜色因共轭双键的数目不同而变化。共轭双键的数目越多，颜色越移向红色。迄今，被发现的天然类胡萝卜素已达 700 多种，根据化学结构的不同可以将其分为两类，一类是胡萝卜素 (只含碳氢两种元素，不含氧元素，如 B2 胡萝卜素和番茄红素)，另一类是叶黄素 (有羟基、酮基、羧基、甲氧基等含氧官能团，如叶黄素和虾青素)。

α 和 β 胡萝卜素因其结构性质相似，分离是液相检测的一个难点。常规键合相如 C18 很难将这两种异构体实现基线分离。

本文采用赛默飞 Acclaim C30 色谱柱按照 GB5009.83-2016 方法对 α 和 β 胡萝卜素进行分离，分离度可达到 2.4。

2. 样品前处理

α -胡萝卜素: 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，甲醇 - 甲基叔丁基醚溶解，再用初始流动相 1:1 稀释；

β -胡萝卜素: 80 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，正己烷溶解，再用初始流动相 1:1 稀释；

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Acclaim C30 4.6 \times 150 mm,3 μm
(PN:075723)

流动相: A: 甲醇: 乙腈: 水 =73.5:24.5:2

B: 甲基叔丁基醚

流动相比例: 时间 /min 0 15 18 19 20 22
A% 100 59 20 20 0 100
B% 0 41 80 80 100 0

流速: 1 mL/min

检测器: UV, 450nm

柱温: 20 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 20 μL

仪器: Ultimate 3000



4. 实验谱图

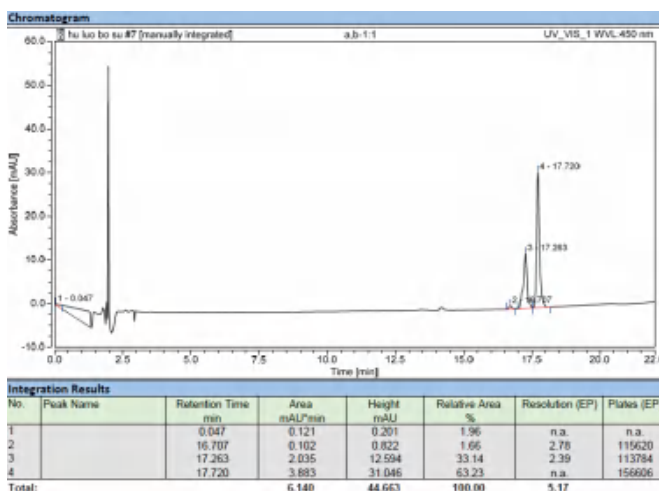


图 1 峰 3: α -胡萝卜素, 峰 4: β -胡萝卜素

5. 结论

按照国标 GB5009.83-2016 分析胡萝卜素异构体，可以实现 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素 2.39 的分离度。且方法重现性良好。

母乳中氨基酸的检测

——参考标准：GB 5009.124-2016 食品中氨基酸的测定

1. 实验背景

母乳是婴儿成长过程中重要的食品，国内外的孕婴保健机构都建议初生婴儿采用母乳喂养。母乳中含有的营养成分，如蛋白质、脂肪、维生素、矿物质等，易于婴儿吸收。另外其所含有的抗感染因子，如 IgA、乳铁蛋白、溶菌酶及各种细胞成分，可增强婴儿的免疫能力。因此，母乳中营养成分研究也成为营养学的一大领域。目前，已有对母乳中的维生素进行研究并加以报道，但少有氨基酸的研究报道。本研究采用酸性条件下水解母乳中蛋白质，柱前在线衍生与液相色谱紫外联用分析母乳中氨基酸。

2. 样品前处理

脱脂：量取 1 mL 乳液样品置于离心管中，加入乙醚 1ml，反复振荡 3 分钟，静置 5 分钟，在 5000 转 / 分条件下离心 5 分钟，弃去上层乙醚液。取下层溶液进行水解。

水解：吸取 1 mL 脱脂后的母乳样品转移至真空水解管中，加入 0.6 mL 水解催化剂，在 0.05 MPa 压力下充氮保护 3 分钟，再减压脱气 3 分钟，密塞水解管并置于沸水浴上恒温加热 8 小时，冷却至室温，用 40% 氢氧化钠溶液调节 pH 值 2-3 范围内，用 0.1N 盐酸溶液稀释并定容至 10 mL，摇匀并用微孔 (0.22 μm) 滤膜过滤用于液相分析。

衍生程序

采用邻苯二甲醛和氯甲酸苄甲酯在碱性条件下分别与一级氨基酸和二级氨基酸发生反应，生成具有强烈紫外吸收的化合物。衍生过程在自动进样器中进行。

衍生试剂：

硼酸缓冲液：200 mM 四硼酸钠溶液 (pH=10.2)

邻苯二甲醛溶液 (OPA)：50 mg/mL (甲醇)

OPA/MPA 溶液：0.8 mL 硼酸缓冲液 +0.2 mL OPA 溶液 +20 μL 3-巯基丙酸

氯甲酸苄甲酯 (FMOC) 溶液：2.5 mg/mL (乙腈)

稀释液：流动相 A

衍生过程：200 mM 硼酸缓冲液 (5 μL) + 样品 (1 μL) + OPA/MPA 溶液 (1 μL) + FMOC 溶液 (1 μL) + 稀释液 (8 μL)

3. 实验条件

色谱条件

色谱柱：Hypersil GOLD C18 色谱柱，4.6×250 mm, 5 μm, PN:25005-254630

流动相：A: 20 mM 乙酸钠 (加 0.018% 三乙胺，调节 pH 值至 7.2，再加入 0.3% 四氢喹啉)，B: 100 mM 乙酸钠 (pH=7.2) - 乙腈 - 甲醇 (20:40:40)

梯度洗脱程序	时间 (min)	B%
	0	5
	5	10
	20	30
	23	100
	26	100
	27	5
	32	5

进样量：1 μL

检测器：荧光检测器，检测波长：380 nm, 262 nm, 3D 扫描：190-400 nm，采集频率：5Hz

流速：1 mL/min

柱温：35 °C

4. 结果

4.1 水解条件优化

在水解过程中，加热温度、水解持续时间和催化剂用量对水解有着重大影响。结合实际情况采用沸水浴加热进行水解，因此利用响应面法对水解时间和催化剂用量的影响进行了研究，结果见表 1 和图 1。

表 1 水解研究方案

编号	水解时间 (min)	用量 (ml)
1	240	0.3
2	720	0.3
3	720	0.9
4	240	0.9
5	600	0.6
6	360	0.6
7	480	0.75
8	480	0.45
9 (重复 2 次)	480	0.6

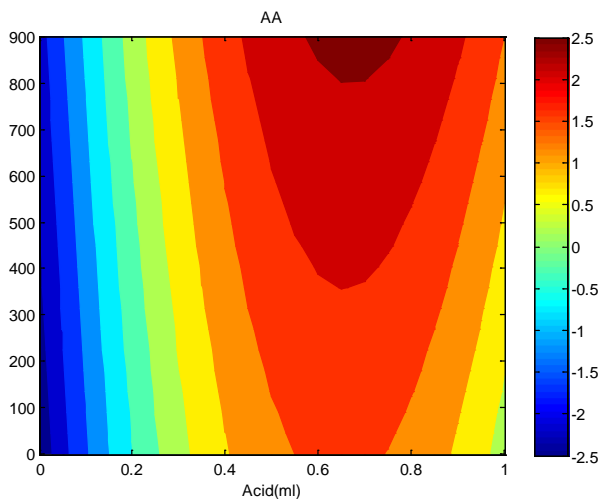


图 1 氨基酸水解优化结果

从图 1 中可以看出，水解时间延长对氨基酸增加效果不明显，水解催化剂量对水解效率有显著影响，随着用量增大，氨基酸含量明显增加，且达到最大值，再增加用量时，氨基酸含量开始降低，可能原因是水解后的氨基酸在强酸性环境与高温加热条件下中发生降解而引起含量降低。综合实际操作考虑，故用 0.6ml 水解催化剂在沸水浴中水解 8 小时可获得最佳水解氨基酸含量。

4.2 方法专属性

取 0.1N 盐酸做为空白试剂考察方法专属性，结果见图 2 和 3

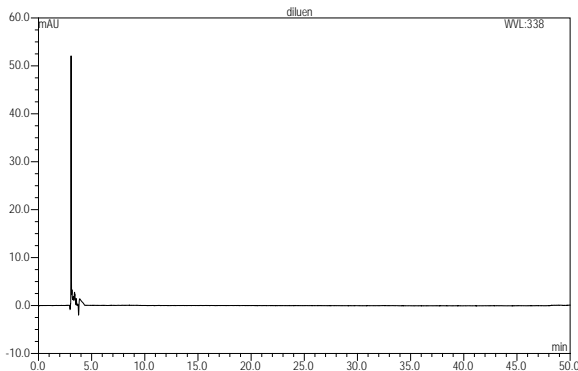


图 2 溶剂空白图谱

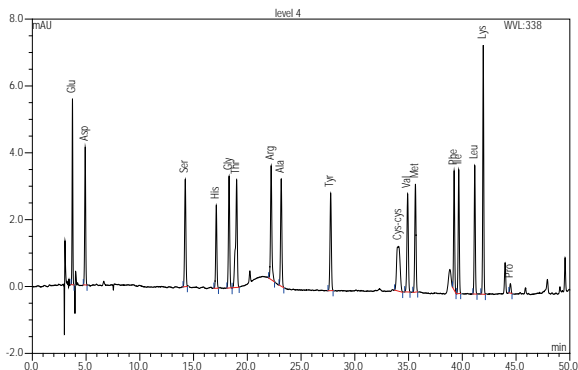


图 3 标准品图谱

4.3 线性范围

取氨基酸混标溶液用 1% 盐酸(约 0.1N)稀释成浓度为 0.025、0.05、0.125、0.25、0.50 μmol/mL 的溶液，按照前述条件测定其响应值，并与浓度做线性回归，结果见表 4。

表 4 线性范围测试结果

编号	峰名称	校准类型	相关系数(%)	截距	斜率
1	Glu	线性, 有截距	99.9999	0.0006	4.1463
2	Asp	线性, 有截距	99.9999	0.0037	4.0950
3	Ser	线性, 有截距	99.9999	-0.0006	4.3052
4	His	线性, 有截距	99.9996	0.0003	2.2569
5	Gly	线性, 有截距	99.9727	-0.0722	2.8790
6	Thr	线性, 有截距	99.9994	0.0025	3.9876
7	Arg	线性, 有截距	99.9998	-0.0028	4.0510
8	Ala	线性, 有截距	99.9995	0.0095	4.1531
9	Tyr	线性, 有截距	99.9994	0.0012	4.0507
10	Cys-cys	线性, 有截距	99.9140	0.0765	1.3698
11	Val	线性, 有截距	99.9988	0.0034	4.2460
12	Met	线性, 有截距	99.9994	0.0053	4.1808
13	Phe	线性, 有截距	99.9985	0.0085	4.0883
14	Ile	线性, 有截距	99.9992	0.0022	4.3807
15	Leu	线性, 有截距	99.9991	0.0003	4.2382
16	Lys	线性, 有截距	99.9806	-0.0747	4.8683
17	Pro	线性, 有截距	99.9866	-0.0447	1.1915

4.4 方法精确度

按前述方法平行测定母乳样品与加标样品，计算其含量与加标回收率。结果表 5

表 5 加标回收率 (样品编号: 12-8, n=2)

峰名称	校准类型	相关系数(%)	截距	斜率
Glu	1.68	0.125	1.812	105.6
Asp	2.10	0.125	2.228	102.4
Ser	0.93	0.125	1.057	101.6
His	ND	0.125	0.13	104
Gly	0.47	0.125	0.598	102.4
Thr	0.78	0.125	0.912	105.6
Arg	0.55	0.125	0.685	108
Ala	0.99	0.125	1.112	97.6
Tyr	0.45	0.125	0.582	105.6
Cys	ND	0.0625	0.064	102.4
Val	0.72	0.125	0.848	102.4
Met	0.48	0.125	0.611	104.8
Phe	0.44	0.125	0.556	92.8
Ile	0.39	0.125	0.511	96.8
Leu	1.17	0.125	1.292	97.6
Lys	0.21	0.125	0.338	102.4
Pro	ND	0.125	0.121	96.8

5. 结论

通过上述方法学考察结果分析，本方法具有线性范围宽、专属性强、结果准确，可用于母乳中测定氨基酸含量。

高效液相色谱法非衍生化测定 19 种氨基酸

1. 实验背景

氨基酸分析是食品分析的重要组成部分，其研究对象可分为为生理液体和食品两大部分，检测方法一般可分为氨基酸分析仪法、离子色谱法、高效液相色谱法等。氨基酸分析仪法操作简单，但是仪器价格很高。离子色谱法所用专用色谱柱价格昂贵，且分析实际样品与标准品会有较大背景区别，结果可靠性低。在使用高效液相色谱法进行氨基酸分析时，多采用衍生化处理，操作步骤繁琐，劳动强度大，需要选择不同种类的衍生化试剂且行产物不够稳定。本文采用高效液相色谱非衍生化法，使用赛默飞 Hypercarb 石墨化碳色谱柱结合 CAD 检测器，可以对 19 种氨基酸进行分离和检测，无需衍生化步骤，过程简单，且方法的保留时间重复性和峰面积重复性良好。

8. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Hypercarb，4.6 × 150 mm，5 μm
(PN:35005-154630)

流动相：A: 乙腈；B: 0.3% 九氟戊酸水溶液

流速：1 mL/min

梯度方法	时间	%A	%B
	0	0	100
	5	0	100
	25	15	85
	30	26	74
	35	50	50
	45	95	5
	46	0	100
	60	0	100

检测器：CAD 检测器 (50℃, 10Hz, 5s)

进样量：10 μL

柱温：30℃

仪器：Ultimate 3000 HPLC 系统

9. 实验谱图

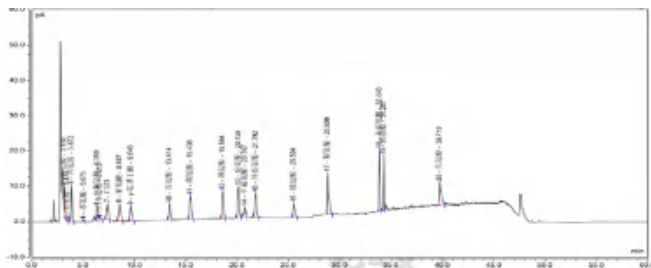


图 1.19 种氨基酸混合色谱图

Peak No.	Peak Name	Ret. Time, min	% Sol. Area	Area, μV*min	Height, pA	Asym. EP	Ret. EP	S/N
1	甘氨酸	3.46	3.14	0.0166	3.75	1.2	2.03	37
2	丙氨酸	3.479	3.14	0.0285	3.86	1.09	2.29	3.9
3	丙氨酸	3.672	6.77	1.4351	20.86	1.42	6.15	209.5
4	谷氨酸	5.075	0.24	0.048	3.4	1.16	7.46	0.5
5	半胱氨酸	6.329	2.31	0.452	4.15	n.a.	n.a.	5
6	门冬氨酸	6.615	0.54	0.1045	3.47	n.a.	n.a.	n.a.
7	脯氨酸	7.175	4.76	0.9388	4.47	1.11	5.13	34.6
8	脯氨酸	8.547	6.16	1.2162	4.97	1.09	3.03	35.1
9	α-氨基丁酸	9.648	4.44	0.8753	4.5	1.07	32.87	71.4
10	α-酮酸	13.414	3.06	0.7796	4.77	1.05	7.27	58.9
11	缬氨酸	15.489	6.52	1.2473	6.68	1.07	33.03	32.5
12	缬氨酸	15.594	7.04	1.3264	7.78	1.28	5.16	76.5
13	亮氨酸	19.185	8.53	1.7418	8.89	0.94	3.16	60.7
14	甲硫氨酸	20.767	2.58	0.5092	3.09	n.a.	3.74	23.2
15	异亮氨酸	21.752	4.4	1.2645	6.88	1.03	12.93	42.5
16	组氨酸	25.324	3.78	0.7473	n.a.	1.06	11.37	9.2
17	酪氨酸	28.809	11.49	2.3518	11.81	2.22	23.64	78.6
18	苯丙氨酸	34.845	7.07	1.3955	11.29	1.16	5.5	65.3
19	酪氨酸	34.287	6.18	1.2202	15.39	1.29	23.45	19.1
20	色氨酸	39.71	2.45	1.4658	6.51	4.21	n.a.	12.9

注：7号峰疑似某氨基酸峰

图 2.19 种氨基酸保留时间

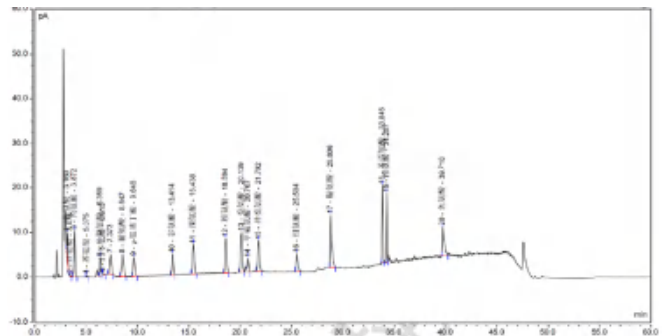


图 3. 氨基酸混合色谱图

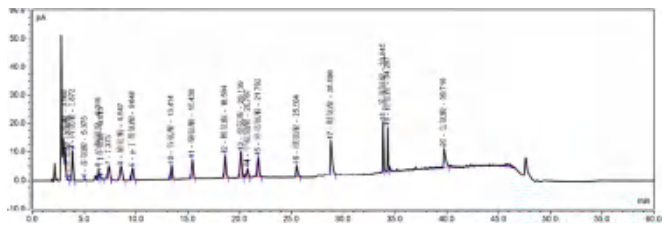


图 4. 氨基酸重复三次色谱图

10. 结论

本文采用赛默飞 Hypercarb 石墨化碳色谱柱结合 CAD 检测器，对 19 种氨基酸进行分离和检测，Hypercarb 色谱柱特有的分离原理可以使其在复杂基质下不受干扰，对样品中不同氨基酸进行有效分离和准确定量，19 种氨基酸除半胱氨酸和门冬氨酸外，均基线分离，方法的保留时间重复性和峰面积重复性良好。

葡萄酒中的 17 种游离氨基酸的 HILIC-MS 检测

1. 实验背景

氨基酸在葡萄酒的酿酒过程中是最重要的氮源。葡萄酒是一种复杂的样品，含有多种化合物(如有机酸、多酚化合物、蛋白质、脂质和色素)，由于可能存在干扰和/或污染物，葡萄酒中的氨基酸分析是一项具有挑战性的任务。

目前葡萄酒中氨基酸检测的轻工行业标准 QB/T 5197-2017 及主流的食品中氨基酸检测都是衍生化反应后配合液相色谱荧光检测器的方案，前处理步骤复杂，重现性受操作员影响大，且氨基酸共流出峰无法定量。

本应用介绍了用 SPE 通过净化策略，用 HILIC-MS 方案检测葡萄酒中游离氨基酸，方案简单不需要衍生步骤。HyperSep™ C18 SPE 能有效吸附葡萄酒中的非极性的干扰和/或污染物如：色素、脂质和蛋白，而极性目标物氨基酸能直接通过小柱，以此达到净化样品的目的。Accucore™ HILIC 色谱柱对 17 种未衍生氨基酸都有很好的峰形和保留。Thermo Scientific ISQ EM SIM 模式提供卓越的灵敏度和重现性，且通过质谱可以定量共流出物。

2. 样品前处理

标品配置：17 种氨基酸对照品配置成 1, 10, 50, 100, 250, 500µm 的溶液。

样品提取

1 mL 葡萄酒用 2mL 含 0.1 mol/L HCl 溶液的 70/30 (v/v) 水 / 甲醇稀释

SPE 操作步骤

1000 mg 6 mL HyperSep™ C18 (PN 60108-301)

活化

20 mL 甲醇, 20 mL 0.1 mol/L 盐酸, 10 mL 含 0.1 mol/L HCl 的 80/20 (v/v) 水 / 甲醇

上样

3 mL 预处理样品，收集上样液。进一步用 1 mL 含 0.1 mol/L HCl 溶液的 70/30 (v/v) 水 / 甲醇过柱，收集过柱液。混合两步收集液，过 0.22 µm 滤膜，液质分析。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Accucore 150 Amide HILIC 2.1 × 150 mm, 2.6 µm (PN 16726-152130)

流动相：A: 90/10 (v/v) ACN/200 mM 甲酸铵, pH 2.8;

B: 90/10 (v/v) 水 / 200 mM 甲酸铵, pH 2.8

流速：0.4mL/min

柱温：30°C (30°C 主动预加热)

进样量：0.5 µL

仪器：Vanquish Flex

梯度条件

时间, min	B, %
0.0	0.0
5.0	0.0
15.0	15.6
20.0	33.3
30.0	33.3
30.2	0.0
40.0	0.0

质谱条件：

电喷雾电离源 (ESI)，正、负切换模式。

单离子扫描 (SIM) 模式

喷雾电压：正离子模式 (+2500 V)，负离子模式 (-2000 V)

离子传输管温度：300°C

Name	Acronym	Monoisotopic mass [M]	SIM - RT windows (min)	SIM m/z	SIM acquisition polarity
Alanine	Ala	89.05	15.3-17.3	90.0	positive
Arginine	Arg	174.11	20-22	175.1	positive
Aspartic acid	Asp	133.04	18.8-20.8	132.0	negative
Glutamic acid	Glu	147.05	17-19	146.1	negative
Glycine	Gly	75.03	18.5-18.5	76.0	positive
Histidine	His	155.07	20-22	156.1	positive
Hydroxyproline	Hyp	131.06	15.2-17.2	132.1	positive
Isoleucine	Ile	131.09	8.5-11	132.1	positive
Leucine	Leu	131.09	6.7-8.8	132.1	positive
Lysine	Lys	146.11	20.5-22.5	147.1	positive
Methionine	Met	149.05	10-12	150.1	positive
Phenylalanine	Phe	165.08	6-8	166.1	positive
Proline	Pro	115.08	13.2-15.2	116.1	positive
Serine	Ser	105.04	17-19	106.0	positive
Threonine	Thr	119.08	16-18	120.1	positive
Tyrosine	Tyr	181.19	11.5-13.5	182.1	positive
Valine	Val	117.15	12-14	118.1	positive

4. 实验谱图

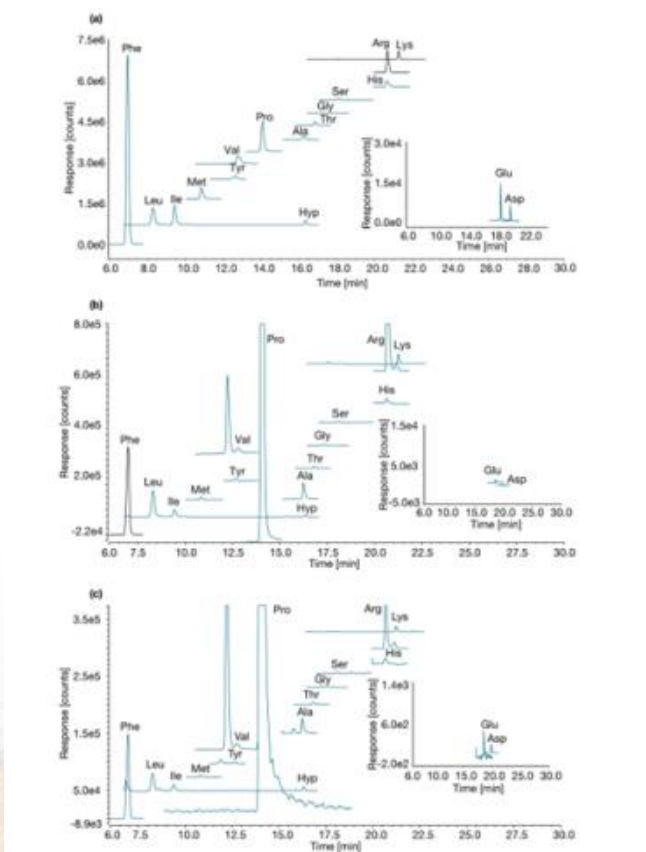


图 1 (a) 250 μ m 标准溶液, (b) 白葡萄酒和 (c) 红葡萄酒样品中 17 种标准氨基酸的 SIM 图。

5. 实验数据

回收率: 标准添加 50 μ m 氨基酸混标于葡萄酒 WW1 和 RW3 样品, 13 种氨基酸的添加回收率在 71-113% 之间 (见下表), SPE 方法稳定可靠。

Name	WW1 - RSM (%)	RW3 - RSM (%)
Ala	100	80
Asp	82	93
Glu	71	78
Gly	94	97
Leu	98	73
Ile	97	85
Hyp	96	93
Met	103	84
Phe	98	75
Ser	95	106
Thr	99	86
Tyr	98	86
Val	93	113

表 1 13 种氨基酸的添加回收率表

6. 结论

本应用是一种简单、重现性好的固相萃取前处理结合 HILIC-MS 检测方案, 应用于不同品种葡萄酒中, 无需衍生步骤, 以分析葡萄酒中游离氨基酸, 完成高灵敏度和高重现地进行检测。

脯氨酸 (pro) 在葡萄酒中浓度很高, 浓度远远超过了校准曲线的上限 (即 500 μ m), 所以需要适当稀释葡萄酒样品, 以定量脯氨酸。精氨酸 (Arg), 组氨酸 (His), 赖氨酸 (Lys) 在一些葡萄酒有较强的基质干扰, 建议加入同位素内标得到更好的定量结果。

奶粉和母乳中十种核苷和核苷酸的检测

——参考标准：GB5413.40-2016 婴幼儿食品和乳品中核苷酸的测定

1. 实验背景

核苷酸(Nucleotide)是核苷(Nucleoside)和磷酸(Phosphate groups)结合的化学物质。多个核苷酸连接成锁状物质由其含有核苷酸的数量分为寡核苷酸(15个或少于15个核苷酸)和多核苷酸(15个核苷酸以上),后者也是构成DNA(去氧核糖核酸)和RNA(核糖核酸)的单位,因其具有相当的重要性,对于核苷酸和核苷的研究已经成为目前生物医药,食品添加剂,母婴用品等方面的研究重点。

在一些临床研究发现,添加核苷酸的婴儿配方奶粉,可以减少腹泻的发生及促进较小胎儿的生长发育。而牛奶中一般不含有核苷酸,且目前的婴幼儿配方奶粉国家标准中未规定这项指标,但是根据核苷酸对婴幼儿的特殊功效,大部分的乳品企业都将其作为重要指标,因此建立简单方便的检测乳制品中核苷酸的方法就显得迫在眉睫。

本方法结合已有的HPLC方法,通过方法优化,使得能够同时十分灵敏(0.02-1.0 ng/mL)时测定奶粉中十种核苷酸和核苷(包括AMP、IMP、UMP、CMP、GMP、A、I、U、C、G)的方法,并且峰型良好,方法简单方便,与已发表文献相比具有相当的优越性易推广到应用到实际样品的测定中。

2. 样品前处理

2.1 标准溶液配制

分别精密称量尿嘧啶核苷(U)、鸟嘌呤核苷(G)、腺嘌呤核苷(A)、肌苷(I)、胞嘧啶核苷(C)、单磷酸腺苷(AMP)、单磷酸鸟嘌呤核苷(GMP)、单磷酸次黄嘌呤核苷(IMP)、单磷酸尿嘧啶核苷(UMP)、单磷酸胞嘧啶核苷(CMP)固体粉末标准品5.0 mg分别溶解于1 mL去离子水中,混匀,分别得到5.0 mg/mL的十种标准溶液;结构如图1。

取十种标准溶液不同体积,用去离子水稀释混匀得到一系列浓度的标准溶液(0.02、0.05、0.2、0.5、1、2、5、10、20、100、200、500 ng/mL)。

2.2 样品前处理;

奶粉样品:准确称取5.0 g左右的样品,用25 mL温水溶解后放入超声波水浴中超声震荡10 min取出,量取20 mL转入50 mL容量瓶中,加入1 mL 25%的乙酸沉淀蛋白,再用超纯水定容到50 mL后混匀,离心取上清液,稀释10倍,过0.22 μm滤膜,直接进样分析;

母乳:准确量取2 mL液体样品,用3 mL温水稀释混匀后放入超声波水浴中超声震荡10 min取出,加入0.4 mL 25%的乙酸沉淀蛋白,再加入4.6 mL的去离子水到10 mL混匀,离心取上清液,稀释10倍,过0.22 μm滤膜,直接进样分析;



3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Acclaim C30 2.1 × 150 mm, 3 μm (PN:075725)

流动相: A: 5mM 甲酸铵, B: 0.1% 甲酸甲醇

梯度条件:

流速: 0.4 mL/min

检测器: 质谱

进样量: 20 μL

仪器: Ultimate 3000

Time/min	Flow Rate (mL/min)	A	B
-2.0	0.4	99	1
0	0.4	99	1
2.5	0.4	99	1
5.9	0.4	90	10
9.0	0.4	62	38
11.9	0.4	62	38
12.0	0.4	99	1

质谱条件:

电喷雾电离源(ESI), 正离子模式

选择反应监控(SRM)扫描模式

喷雾电压: 5000V

离子传输管温度: 270°C

Analytes	Identity	Precursor ion (M/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	S-Lens	Retention time (min)
CMP	[M+H] ⁺	324.184	112.082*	15	72	2.40
			149.015	17		
UMP	[M+H] ⁺	325.062	97.059*	15	80	2.81
			284.284	17		
C	[M+H] ⁺	244.089	95.075	39	63	4.97
			112.082*	13		
GMP	[M+H] ⁺	364.070	135.057	41	91	6.25
			152.053*	19		
IMP	[M+H] ⁺	349.070	136.042	21	80	6.63
			137.042*	21		
U	[M+H] ⁺	245.078	112.010	15	63	7.21
			113.042*	14		
AMP	[M+H] ⁺	348.078	119.095*	52	103	8.62
			136.083	20		
I	[M+H] ⁺	269.092	119.071*	36	62	9.38
			137.058	14		
G	[M+H] ⁺	284.093	135.039*	38	69	9.57
			152.058	15		
A	[M+H] ⁺	268.099	119.065*	41	89	10.05
			136.087	18		

* 为定量离子对

离子源参数:

离子化方式: ESI, Postive

Voltage: 5000V; Capillary Temperature: 270.0 度 ,
Vaporizer Temperature: 380 度 , Sheath Gas Pressure:
50.0 arb, Ion Sweep Gas Pressure: 0 arb, Auxiliary Gas
Pressure: 10.0 arb, Collision Gas Pressure: 1.5 mTorr

质谱扫描参数: 分辨率: Q1 及 Q3 均为 0.7 FWHM.

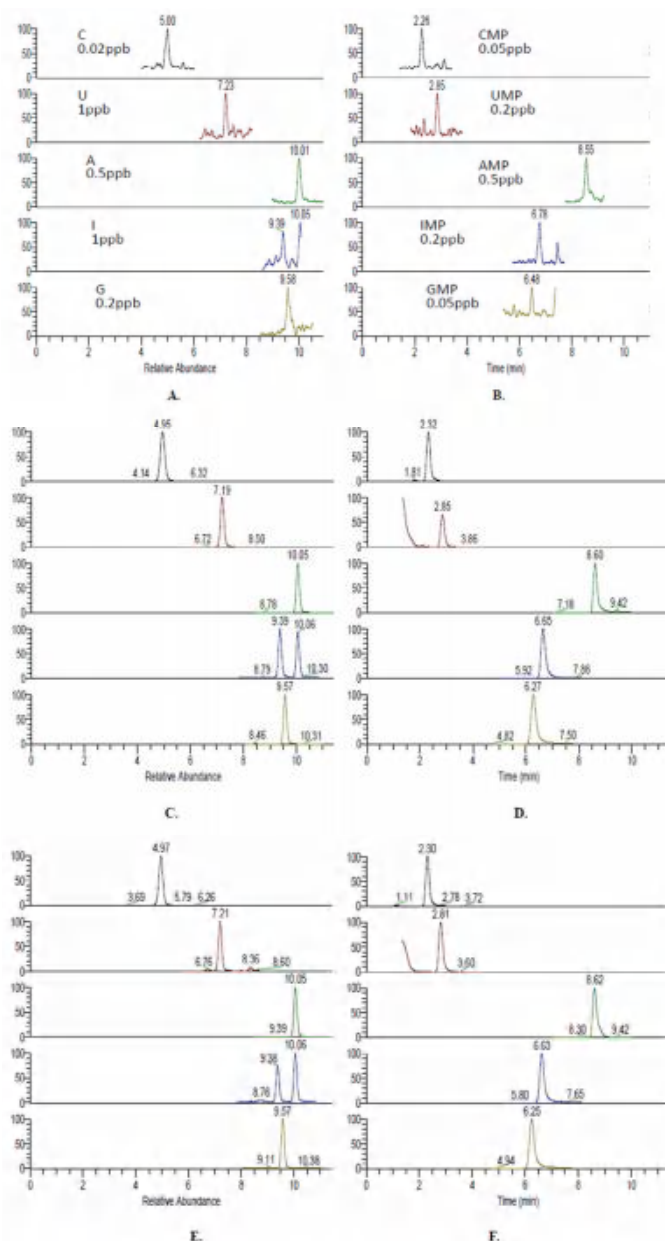
4. 实验数据

4.1 线性、最低定量限

将上述 2.1 中配置的系列混标工作溶液: 0.02、0.05、0.2、0.5、1、2、5、10、20、100、200、500 ng/mL 混标工作溶液, 进样体积 20 μ L 注入 LC-MS, 结果显示线性及 LOQ 结果良好, 如下图所示:

Analyte	Regression equation	R-squared	Calibration Curve	Linear range (ng/mL)	LOQ* (ng/mL)
CMP	$Y = -197.609 + 1433.11 * X$	0.9939	Linear	0.05-500	0.05
UMP	$Y = -16.7056 + 488.561 * X$	0.9945	Linear	0.2-500	0.2
C	$Y = -150.681 + 2803.95 * X$	0.9956	Linear	0.02-500	0.02
GMP	$Y = -114.235 + 1104.55 * X$	0.9899	Linear	0.05-500	0.05
IMP	$Y = -406.521 + 693.837 * X$	0.9923	Linear	0.2-500	0.2
U	$Y = -10.6928 + 145.133 * X + 0.0147362 * X^2$	0.9979	Quadratic	1.0-500	1.0
AMP	$Y = -3.35496 + 2639.87 * X$	0.9914	Linear	0.5-500	0.5
I	$Y = -318.38 + 1876.87 * X$	0.9984	Linear	1.0-500	1.0
G	$Y = -307.478 + 1428.61 * X$	0.9978	Linear	0.2-500	0.2
A	$Y = -2950.58 + 2958.68 * X - 0.1978 * X^2$	0.9949	Quadratic	0.5-500	0.5

* Limit of quantitation (S>N>10).



5. 结论

考虑到分析物的强极性保留, 本方法所采用的 C30 色谱柱, 保留性较普通 C18 色谱柱要强, 并且能耐纯水相条件, 在核苷酸对保留方面发挥了很好的效果, 结合优化的流动相, 使得核苷酸在色谱柱上的实现了很好的保留, 并且较已发表的文献峰型明显良好。

应用编号: CCS-SP-038

乳制品中 α -乳白蛋白含量的测定

——参考标准：TCSIQ 77001-2020 乳制品中 α -乳白蛋白含量的测定 液相色谱法

1. 实验背景

α -乳白蛋白除了在维持正常生长发育,提高血清色氨酸水平,促进肠道健康等方面起到非常重要的作用外,还能促进体液免疫和细胞免疫的作用,所以在婴幼儿配方奶粉中准确定量其含量变得尤为重要。关于 Alpha 乳白蛋白的测定方法主要有凝胶电泳法,反相高效液相色谱质谱法和凝胶色谱法三种,凝胶电泳法用时较长,上样量大且不同批次的染色剂和脱色剂很难保证每次都有相同的染色结果,有重现性不好,定量检测差异大的问题。RP 的方法需要样品酶解后质谱定性后进行定量分析,比较麻烦。尺寸排阻色谱法由于样品制备简单,分离效果良好,分析速度快而成为乳品中 α -乳白蛋白分离的一个良好的选择。本文采用 TCSIQ 77001-2020 乳制品中 α -乳白蛋白含量的测定的标准使用尺寸排阻液相色谱法分析 α -乳白蛋白和 β -乳球蛋白的方法,可以准确定量普通奶粉和添加 α -乳白蛋白奶粉中的 α -乳白蛋白。方法简便可靠。

2. 标准品与样品制备

标准品制备: 准确称取 5mg α -乳白蛋白标准品和 5mg β -乳球蛋白标准品,置于 10mL 容量瓶中,用流动相溶解,并定容到刻度,作为储备液,分别取 5mL, 2.5 mL, 0.5mL, 0.25mL 的储备液用流动相稀释到 10 mL,配置成浓度分别为 0.5 mg/mL, 0.25 mg/mL, 0.125 mg/mL, 0.025 mg/mL 和 0.0125 mg/mL 的标准品溶液,分别取 1.5 mL 配置好的标准工作液加入 10 μ L 的巯基乙醇还原标准品蛋白,置于室温 2h 后再分析样品,该标准品应在 48h 内完成测定。

样品制备: 分别称取 1000.3 mg 的普通奶粉和 1000.6 mg α -乳白蛋白添加的奶粉置于 10ml 的容量瓶中,加入 8mL 的流动相溶解样品,超声 20 分钟,请确保样品温度不高于 30 度,然后移到 10ml 容量瓶中,流动相定容至刻度,取 1.0 mL 溶解后的样品至 10mL 容量瓶中,加流动相定容至 10mL。取 1.5mL 的溶液,加入 10 μ L 的 2-巯基乙醇,旋紧瓶盖,剧烈震荡 10s,置于室温下 2h 后再进行仪器分析,制备好的样品在 48h 内测定完成。

3. 分析条件

色谱柱: MAbPac SEC-1X2(PN: 088460)
流动相: 5.66g 磷酸氢二钠 +0.35g 磷酸二氢钠 +0.29g 乙二胺四乙酸 +573g 盐酸胍用 50% 氢氧化钠调节 pH 到 7.5
流速: 0.5mL/min
检测器: UV280 nm
柱温: 室温
进样量: 50 μ L
仪器: VANQUISH

4. 实验谱图

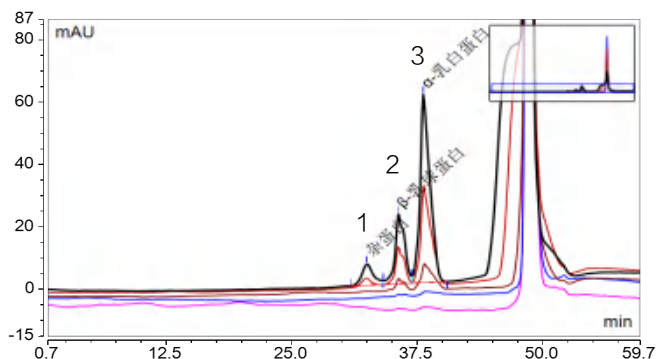


图 1 不同浓度标准品重叠谱图

注: 峰 1: 杂蛋白
峰 2: β -乳球蛋白
峰 3: α -乳白蛋白

不同浓度标准品线性校准曲线

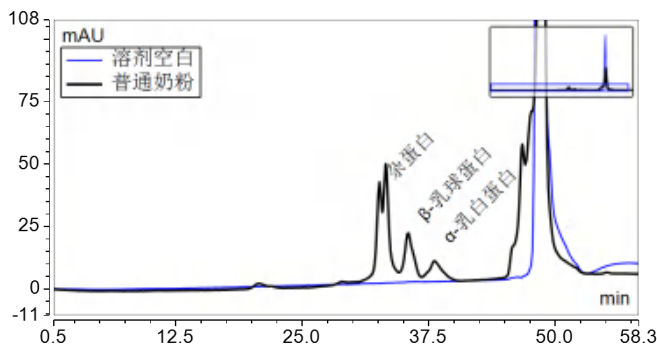
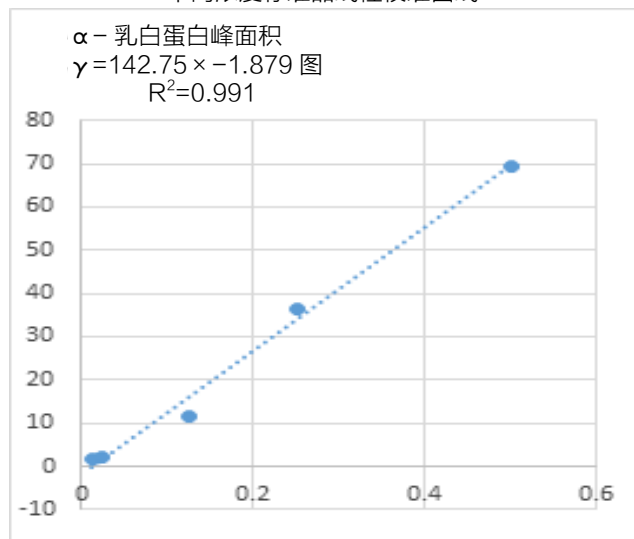


图 2 普通奶粉谱图

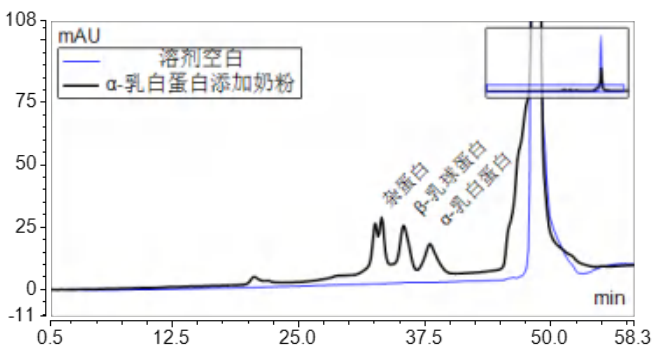


图 3 添加了 α -乳白蛋白奶粉谱图

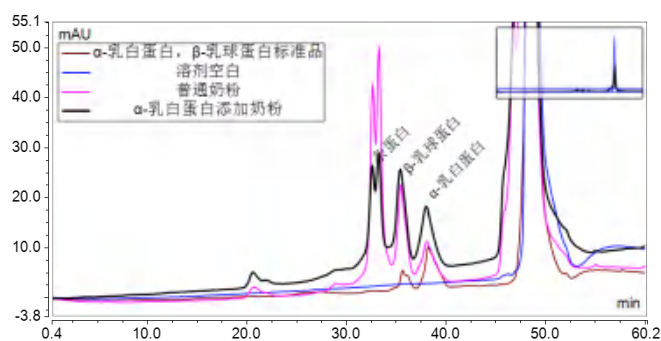


图 4 两种奶粉与标准品以及溶剂空白重叠谱图

5. 结论

采用 Thermo Scientific™ mAbPac SEC-1 7.8mmX300mm 色谱柱，可以快速的将奶粉中的 α -乳白蛋白与 β -乳球蛋白分开，在本次试验中，检测得到样品一普通奶粉中每百克普通奶粉中的 α -乳白蛋白为 1.12 克，样品二每百克 α -乳白蛋白添加的奶粉中 α -乳白蛋白为 1.71 克。



白酒中的风味物质的 GC-MS/MS 法测定

1. 实验背景

白酒的主要成分是乙醇和水，而溶于其中的酸、酯、醇、醛等种类众多的微量有机化合物作为白酒的呈香呈味物质，却决定着白酒的风味和质量。通过对白酒微量成分的剖析，可以看出白酒的各种微量成分的定性种类比较一致，但在量比关系上差异较大，正是这种差异构成了白酒各种不同的香型和风味特点。

对于白酒行业来说，国内外普遍采用毛细管色谱技术分析酒中的微量成分，气相色谱法也已经成为应用于白酒分析中最为广泛和有效的仪器分析技术，但上述方法对色谱分离要求比较高，对共流出物质无法准确定性定量。

本实验采用 GC-MS/MS 结合 TR-FFAP 色谱柱，对白酒中十几种风味物质进行定性定量分析，质谱检测加强了结果准确性，重现性好。

2. 样品前处理

样品制备

取酒样 1mL 于试管中，加入 0.1 mL 的乙酸正丁酯内标溶液，混合均匀后进样 1 μ L。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：TR-FFAP 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m
(PN:260N154P)

进样口：220 $^{\circ}$ C，分流进样 / 分流比 50:1

流速：氦气，恒流 1.0 mL/min

进样量：1.0 μ L

程序升温：40 $^{\circ}$ C 保持 4 min，以 5 $^{\circ}$ C /min 程序升温至 60 $^{\circ}$ C，保持 1min，再以 20 $^{\circ}$ C /min 升温至 220 $^{\circ}$ C，保持 10 min

仪器：Trace 1310-ISQ

质谱条件

离子源温度：250 $^{\circ}$ C

传输线温度：250 $^{\circ}$ C

扫描方式：ISQ EI，全扫描模式，扫描范围 20-300 m/z

4. 实验谱图

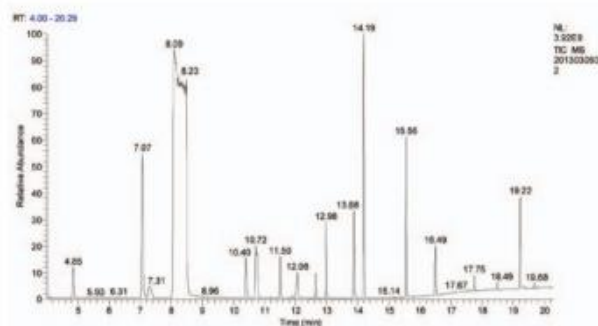


图 1. 白酒混合标准溶液色谱图

5. 实验数据

表 1. 各组分的相对质量校正因子

保留时间	组分名称	定量离子	平均峰面积 (n=3)	相对质量校正因子
4.85	乙醛	44	449314696	1.351
7.07	乙缩醛	73	654171951	2.016
7.07	乙酸乙酯	61	489454848	0.3899
7.29	甲醇	31	475038752	1.315
10.39	仲丁醇	45	780598516	3.853
10.71	丁酸乙酯	71	380767185	1.218
10.74	正丙醇	31	850541530	2.731
11.49	乙酸丁酯 (内标)	43	413694191	1.000
12.04	异丁醇	43	318193935	0.9457
12.64	戊酸乙酯	88	107929648	0.9829
12.96	正丁醇	56	528517996	2.664
13.87	异戊醇	55	465679314	1.326
14.19	己酸乙酯	88	1435161976	0.9996
15.56	乳酸乙酯	45	2486217102	1.717

6 结论

本应用采用 GC-MS/MS 结合 TR-FFAP 色谱柱测定白酒中的微量成分，白酒直接进样，采用内标法定量，方法简单，定量准确，重现性好。

TR-FFAP 色谱柱拥有超低柱流失，各组分峰形好，适合用于白酒中微量风味物质的检测。

食品中邻苯二甲酸酯类的检测

——参考标准：GB 5009.271-2016 食品中邻苯二甲酸酯的测定

1. 实验背景

邻苯二甲酸酯类化合物 (Phthalate Acid Esters, 缩写 PAEs, 又称酞酸酯, 俗称塑化剂, 普遍用于塑料工业的主要增塑剂和软化剂, 其作用是增大塑料的可塑性和韧性, 提高塑料强度。PAEs 是一种环境激素, 可以模拟体内的天然荷尔蒙, 会干扰正常荷尔蒙的作用, 影响身体内的最基本的生理调节机能, 具有致癌、致畸、致突变性作用, 对人体健康已构成危害。2011年6月1日卫生部发布公告, 邻苯二甲酸酯类物质被明确为违禁添加的非食用物质, 禁止在食品中使用。PAEs 主要通过食品包装材料进入食品, 而世面销售的饮料 (果汁、碳酸饮料、奶制品等) 多由塑料瓶包装, 不同材料的塑料包材中含有不同量的塑化剂, 随着存放时间的延长, 包材中的塑化剂会释放至液体中而导致塑化剂污染。饮用含有塑化剂的饮料则对人体产生重大危害。

目前参考 GB 5009.271-2016 标准, 前处理方法使用的 SPE 小柱作为净化工具, 虽然净化效果较好, 但是不能满足日益增加的实验样品数量。同时标准选择 GC-MS 仪器, 对色谱柱的低流失有较高要求。

本文中选择了选用 GC-MS 方法分析食品中 16 种邻苯二甲酸酯类, 使用 Quechers 前处理方法快速、有效的净化样品, 大大提高了实验通量。选择低流失的 TG-5MS 色谱柱, 对 16 种邻苯二甲酸酯实现了良好的分离及定量。

2. 样品前处理

1. 液体试样 (易乳化或不易乳化样品均可使用此方法) 准确称取混合均匀的液体试样 5.0 g (含有二氧化碳气体的先除去二氧化碳 (于 25 mL 具塞磨口玻璃试管中, 加 10 mL 乙腈, 加入 6 g MgSO₄ 和 1.5 g 醋酸钠 (Thermo Scientific™ QueChERS, PN:S1-15-AOAC-POT), 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心 2 min, 收集上清液, 于 40℃氮吹至近干, 用乙腈定容至 5mL。

2. 固体或半固体试样 (含油脂或不含油脂试样均可使用此方法) 准确称取混合均匀固体或半固体试样 5.0 g 于 50 mL 具塞磨口玻璃试管中, 加入 5 mL 水 (含水试样无需加水), 准确加入 15 mL 乙腈, 加入 6 g MgSO₄ 和 1.5g 醋酸钠 (QueChERS, PN:S1-15-AOAC-POT), 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心 2 min, 收集上清液, 于 40℃氮吹至近干。用乙腈定容至 5 mL 加入 50 mg PSA 粉, 50 mg C18 粉, 150 mg MgSO₄ (QueChERS clean-up, PN:S2-2-FW-AOAC-KIT), 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: TG-5MS GC column 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (PN:26098-1420)

进样口: SSL 250℃, 不分流进样

流速: 恒流模式 1 mL/min

升温程序: 初始温度 60℃, 保持 1 min, 以 15℃/min 速率升至 230℃, 保持 1 min, 再以 5℃/min 速率升至 280℃, 并保持 4 min。

检测器: MS

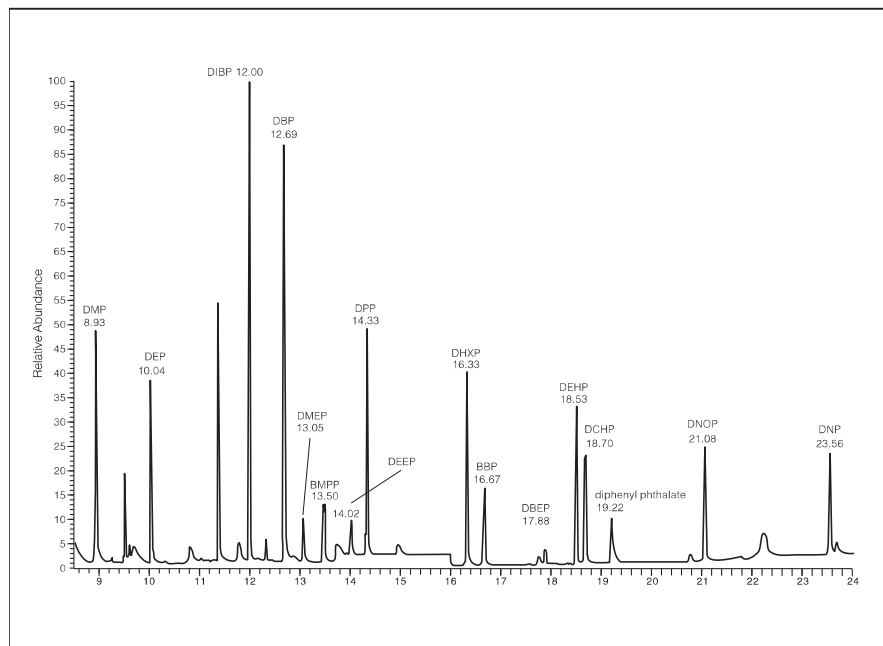
进样量: 1 μL

载气: He

仪器: A11310 Autosampler +TRACE 1300+ISQ



4. 实验谱图



图一. 标准品图谱

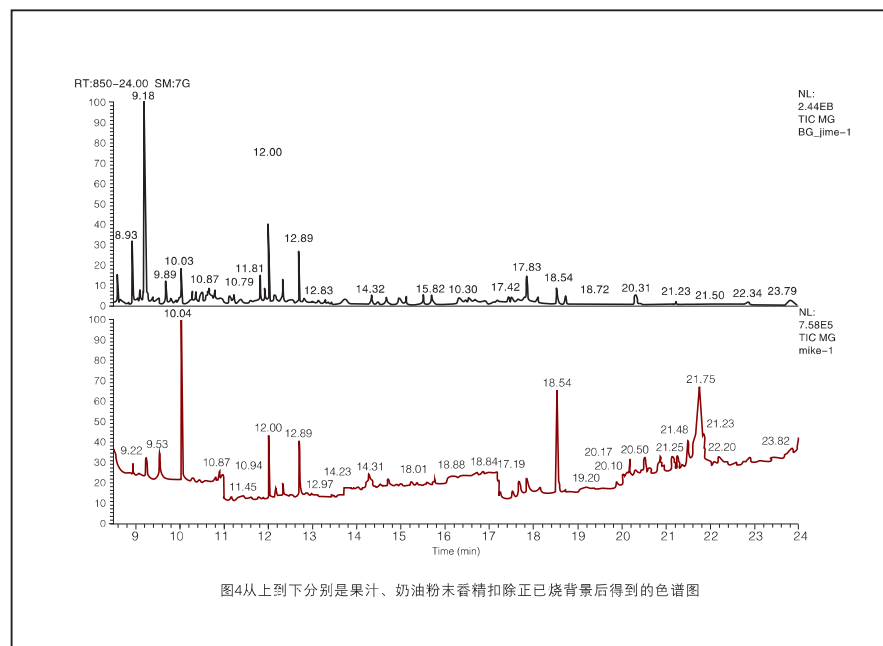


图4从上到下分别是果汁、奶油粉末香精扣除正己烷背景后得到的色谱图

图二. 样品图谱

5. 结论

使用 Quechers 方法提取啤酒，饮料，蜂蜜，食用油，饼干等食品，操作简单，重复性好，提取回收率在 80-120%。标准品图谱邻苯二甲酸酯类浓度为 25 ppb，使用 TG-5MS 低流失色谱柱，Thermo Scientific™ Trace 1310 GC 和单四级杆质谱 ISQ，用于分析食品中的邻苯二甲酸酯类测定灵敏度高，结果准确。

白酒中塑化剂的检测

——参考标准：GB 5009.271-2016 食品中邻苯二甲酸酯的测定

1. 实验背景

2012年某知名品牌塑化剂DBP含量最高超标260%，白酒乃至食品中塑化剂问题引起社会各界的广泛关注。塑化剂是一种高分子材料助剂，种类繁多，使用最普遍的是邻苯二甲酸酯类化合物，如邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯DEHP、邻苯二甲酸丁基苯基酯BBP、邻苯二甲酸二壬酯DNP、邻苯二甲酸二正丁酯DBP等，研究表明此类化合物对肝脏、肾脏和生殖系统会造成负面影响，同时还有致癌和导致内分泌失调的潜在危险。

本文采用TG-5MS气相色谱柱结合赛默飞ISQ气相质谱对白酒中16种塑化剂进行了定量，此方法前处理简单，背景噪音低，16种塑化剂都有很低的检出限，其中邻苯二甲酸二壬酯DNP定量检出限为10ug/L，邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯DBEP，邻苯二甲酸二辛酯DOP定量检出限为0.5ug/L，其他13种邻苯二甲酸酯类塑化剂定量检出限为0.2ug/L或者更低0.1ug/L。

2. 样品前处理

准确量取5mL白酒样品于10mL具塞玻璃离心管中，在沸水中加热1h左右除去样品中的乙醇，冷却至室温后加入20mL正己烷，震荡提取，静置后取上清液检测。

3. 仪器条件

色谱条件：

色谱柱：TG-5MS 30m, 0.25 mm, 0.25 μm
(PN: 26098-1420)

升温程序：60℃保持1min; 20℃/min升温到220℃，保持1min; 5℃/min升温到280℃，保持4min。

进样口温度：250℃

进样方式：不分流，不分流时间1min

载气流速：恒流1mL/min

隔垫吹扫：恒定隔垫吹扫，吹扫流量为5.0mL/min

进样量：1μL

仪器：Trace 1310

质谱条件：

离子源温度：250℃

传输线温度：280℃

扫描方式：ISQ EI源，Scan模式，扫描范围50-350

5. 实验图谱

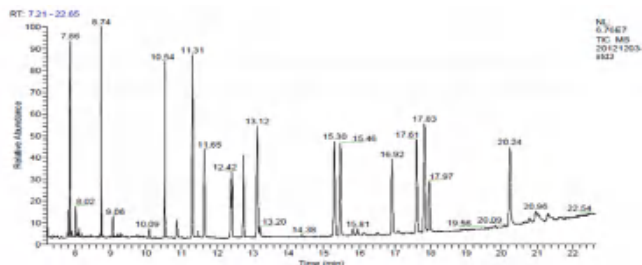


图1 0.4mg/L的基质标准溶液总离子流图

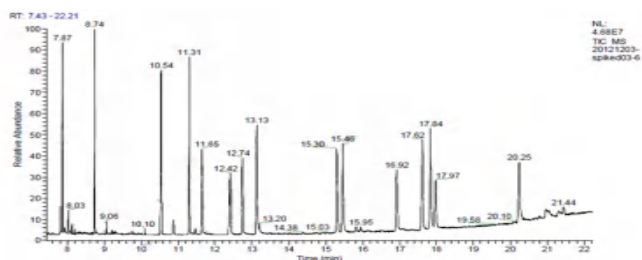


图2 样品加标总离子流图，加标浓度0.3mg/L

5. 实验结果

塑化剂标准混合溶液配制五个浓度水平(0.05mg/L、0.1mg/L、0.4mg/L、1.2mg/L、2.0mg/L)的基质标准工作溶液，单个离子定量，定量离子及检出限见表1。检出限以最低浓度点峰的3倍信噪比计算得到。

表1 塑化剂保留时间、定量离子、检出限

化合物	简称	保留时间	定量离子	检出限
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.86	163	0.1
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	8.74	149	0.1
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	10.54	149	0.1
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	11.31	149	0.1
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	11.65	59	0.2
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	DMPP	12.38/12.42	149	0.2
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	12.74	72	0.1
邻苯二甲酸二戊酯	DAP	13.12	149	0.1
邻苯二甲酸二己酯	DHP	15.30	149	0.1
邻苯二甲酸丁基苯基酯	BBP	15.46	149	0.2
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	16.92	149	0.5
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	17.61	149	0.2
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	17.83	149	0.2
邻苯二甲酸二苯酯	DPP	17.97	225	0.2
邻苯二甲酸二辛酯	DOP	20.24	149	0.5
邻苯二甲酸二壬酯	DNP	20.8-21.5	149	10

6. 结论

本文采用TG-5MS气相色谱柱结合赛默飞ISQ气相质谱对白酒中16种塑化剂进行了定量，此方法前处理简单，背景噪音低，16种塑化剂都有很低的检出限，适用于食品行业用于白酒中塑化剂检测。

应用编号：CCS-SP-004

食品中多环芳烃的检测

——参考标准：GB 5009.265-2021 食品中多环芳烃的测定

1. 实验背景

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs) 是重要的环境和食品污染物。国际癌症研究中心 (IARC) (1976年) 列出的 94 种对实验动物致癌的化合物, 其中 15 种属于多环芳烃, 由于苯并 [α] 芘是第一个被发现的环境化学致癌物, 而且致癌性很强。而食品在烘烤或熏制时直接受到污染, 食品成分在高温烹调加工时发生热解或热聚反应所形成, 这是食品中多环芳烃的主要来源。此外植物性食品可吸收土壤、水和大气中污染的多环芳烃, 食品加工中受机油和食品包装材料等的污染, 以及污染的水可以使水产品收到污染等因素, 因此监测食品中多环芳烃含量对保证食品质量具有积极意义。近十几年来, 我国出台多个标准来控制食品中多环芳烃的检测。

目前参考 GB 5009.265-2021《食品中多环芳烃的测定》标准分析 16 种多环芳烃。

本文中选择了赛默飞多环芳烃专用柱 TG-PAH (0.18mm×40m, 0.07μm) 分析 16 种多环芳烃, 在国标方案基础上做一定调整, 同时把分析时间控制在 12min 以内, 在保证结果准确的情况下, 有效提高分析实验通量。

2. 样品前处理

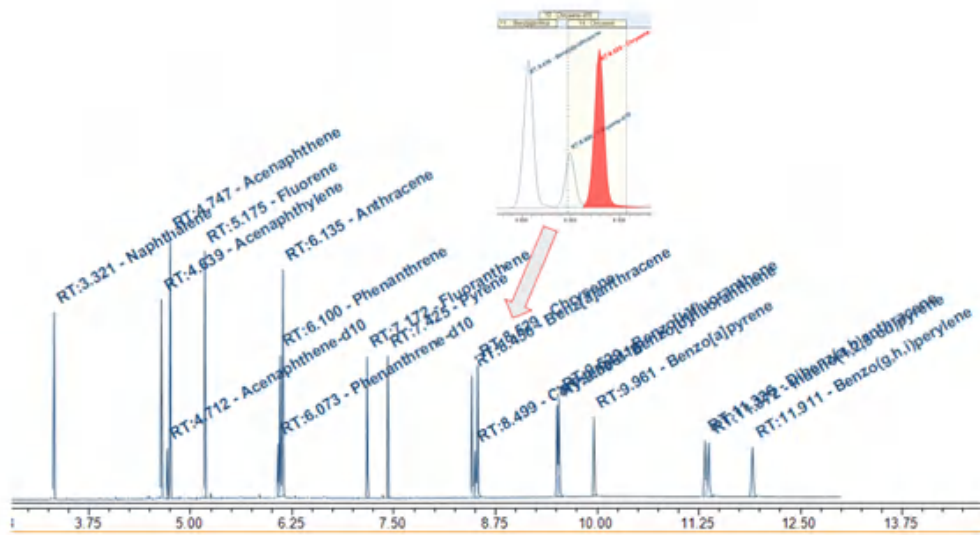
按照国标方法处理。

3. 仪器条件

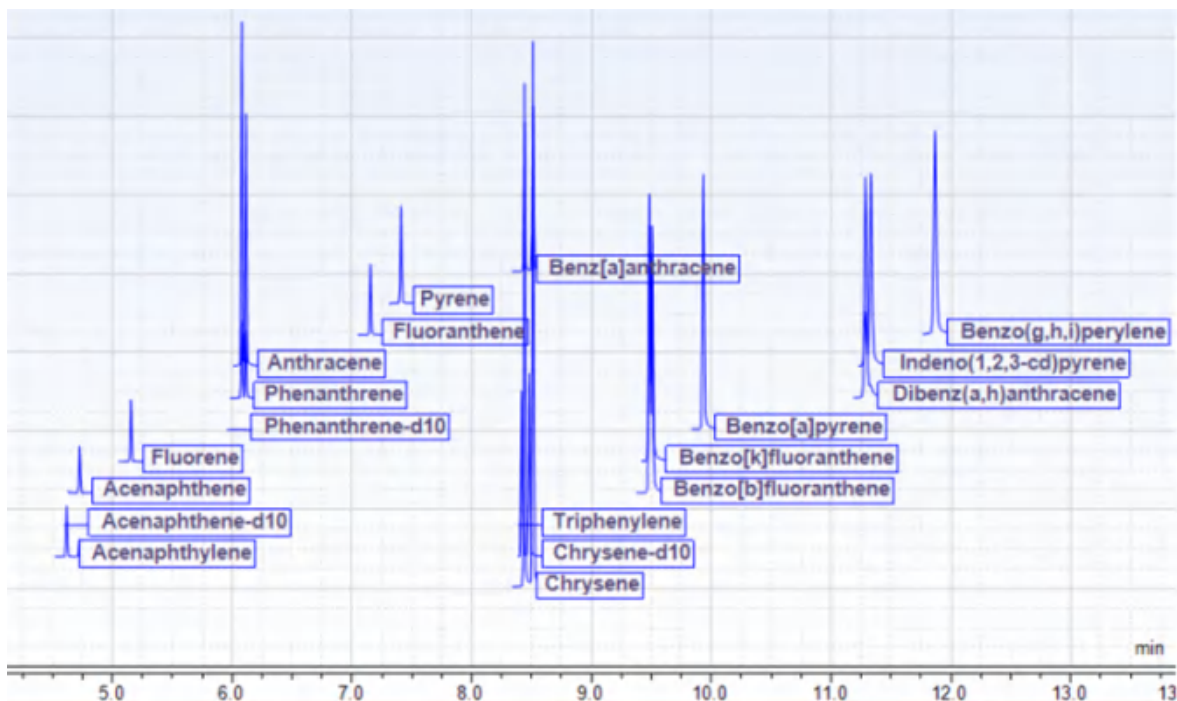
色谱条件:

色谱柱: TG-PAH GC column 40 m×0.18 mm×0.07 μm (PN:26055-3570)
进样口: SSL 310℃, 分流比: 10:1
流速: 梯度流速: 1.2ml/min, 保持 8.2min, 以 0.1ml/min/min 速率升到 1.68ml/min。
升温程序: 100℃ (保持 0.2min), 以 30℃ /min 速率升高到 340℃ (保持 4.8min)。
MS 温度: 330℃
离子源温度: 275℃
进样量: 1μL
载气: He
仪器: TRACE 1300+ISQ7000

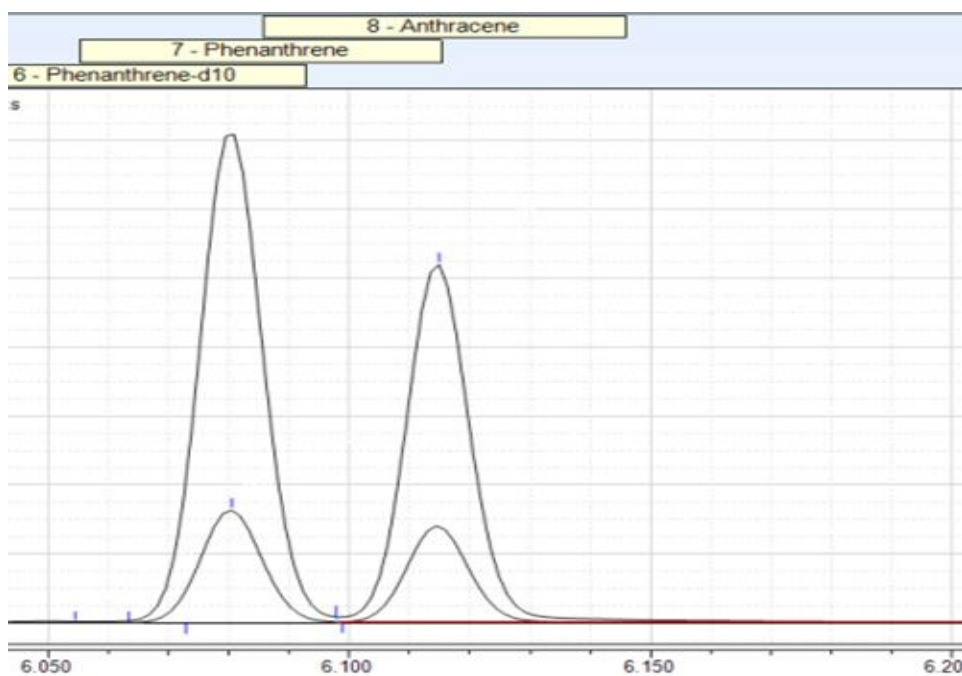
4. 实验谱图



图一 .16 种多环芳烃混合标准品全扫描图谱



图二 .16 种多环芳烃混合标准品选择离子流图



图三 . 蒽和菲分离效果放大图

5. 实验数据

蒽菲分离效果佳，整体分析时间缩短为 12min 一针。

6. 结论

选择 40m 的 TG-PAH 色谱柱，蒽和菲的分离度明显改善。在保证分离的同时，缩短分析时间在 12min 以内，实现了分析速度的提升。TG-PAH 为多环芳烃分析专用柱，是快速分析 16 种多环芳烃的最佳选择。

食品中亚硝胺 -NDMA 的检测

——参考标准：GB 5009.26-2016 食品中 N- 亚硝基胺类化合物的测定

1. 实验背景

亚硝胺是强致癌物，是最重要的化学致癌物之一，是四大食品污染物之一。食物、化妆品、啤酒、香烟中都含有亚硝胺。研究表明，在熏腊食品中，含有大量的亚硝胺类物质，某些消化系统肿瘤，如食管癌的发病率与膳食中摄入的亚硝胺数量相关，而当熏腊食品与酒共同摄入时，亚硝胺对人体健康的危害就会成倍增加。

目前食品中亚硝胺的检测最常用的检测方法是：蒸馏前处理结合气相 - 质谱的方法。此方法需要加热蒸馏装置及冰浴模式下使用大量的二氯甲烷吸收提取，整个前处理过程繁琐、成本高、对环境污染严重。

本方法采用 Hypersep Florisil SPE 柱对样品进行预处理，操作简单，试剂耗剂量少。使用 TG-WAXMS 色谱柱能完美保留亚硝胺，10 min 内完成样品分析，无杂质干扰，峰形佳，所得化合物的标准曲线线性、回收率均符合检测要求，可准确、灵敏、快速定量检测肉制品中亚硝胺类物质含量。

2. 样品前处理

样品提取：

称取样品 10.0g 于 50mL 离心管，加乙腈 20mL，涡旋混合即可，让样品完全浸润于液面以下，超声 30min；加一包 QuEChERS 盐包（4gMgSO₄+1gNaCl，PN: S1-10-ORIG-POT），涡旋 1min 让其充分混合，于 0℃ 8000r/min 条件下冷冻高速离心 10min，取 10mL 上清液注意不要吸入脂肪过 Florisil SPE（PN: 60108-431-P）小柱净化。

SPE 操作步骤：

活化平衡：10mL 乙腈保持柱内湿润 10min

上样：取 10mL 上清液过小柱，弃去滤液

洗脱：用 15mL 乙腈洗脱，收集洗脱液

洗脱液用氮气吹干后用 1mL 乙腈复溶混匀后上机检测。

3. 仪器条件

TRACE 1310 GC 气相参数

进样体积 (μL)	1.0
衬管	超惰性不分流 (PN:453A1925-UI)
进样口温度 (°C)	230
进样模式	不分流进样 不分流时间 3 min
	分流流量 10 mL/min, 恒压模式: 18.5psi
色谱柱	TG-WaxMS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (PN: 26088-1420)

程序升温 50 °C (保持 3.0 min), 15°C /min 升温至 130°C (保持 5.0 min), 20 °C /min 升温至 250°C (保持 11 min)

TSQ 9000 质谱参数

传输线温度 (°C)	240
离子源温度 (°C)	280
数据采集模式	Timed-SRM

4. 实验图谱

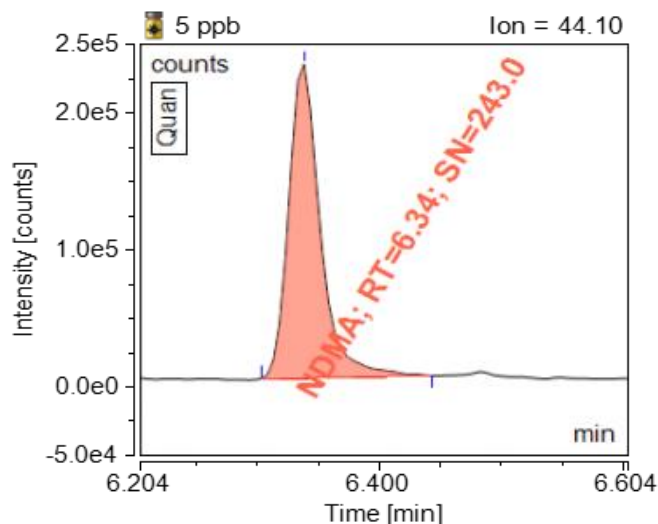


图 1 5 ppb 亚硝胺标准溶液谱图

5. 实验数据

LOQ: 1.0ug/kg

线性: R²=0.9991

回收率: 80% 以上

重现性 RSD=4.93% (n=6)

6. 结论

采用 Hypersep Florisil SPE 柱对样品进行预处理，使用 TG-WAXMS 色谱柱能完美保留亚硝胺，10 min 内完成样品分析，无杂质干扰，峰形佳，所得化合物的标准曲线线性、回收率均符合检测要求，可准确、灵敏、快速定量检测肉制品中亚硝胺类物质含量。

应用编号: CCS-YP-081

SPE-GCMS 非衍生法分析薯片中的丙烯酰胺

——参考标准：GB5009.204-2014 食品中丙烯酰胺的测定

1. 实验背景

丙烯酰胺是一种高极性水溶性化合物，其 logP 值为 -0.65，可通过皮肤、黏膜、呼吸道、胃肠道等进入体内。食物中的丙烯酰胺通过肠道完整的吸收，而环境中暴露的丙烯酰胺约 25% 被皮肤吸收，吸收后的丙烯酰胺通过血液循环系统广泛分布于体内各个组织，并在此过程中对肌体造成损害。丙烯酰胺的毒性主要包括神经毒性、生殖毒性、遗传毒性、免疫毒性及潜在致癌性，被国际癌症机构列为 2A 类致癌物。丙烯酰胺属于一种内源性化合物，含有淀粉或糖的食物在加热时形成，薯片在生产中会产生丙烯酰胺。

目前国内一般参照 GB5009.204-2016，丙烯酰胺的分析采用 GC-MS 用电子电离 (EI) 模式。由于基质源离子会干扰丙烯酰胺 m/z 71、55 和 41 的片段离子，因此在食品中定量测量是困难的。丙烯酰胺经常需要衍生化以提高质谱仪的灵敏度。

本文采用赛默飞石墨固相萃取柱 (Hypercarb) 对薯片进行萃取，结合 TG-WAXMS 色谱柱在非衍生下测定丙烯酰胺。Hypercarb SPE 是 100% 多孔石墨化碳组成，碳原子排列成六边形为骨架的多片层结构，提供了高极性化合物的保留，而且还可以去除潜在的基质干扰；TG-WAXMS 色谱柱是一款以聚乙二醇为键合相的极性色谱柱，聚合物紧密覆盖在极性去活表面，具备极佳的热稳定性，可更好地耐氧化、耐挥发酸碱腐蚀引起的损害。在分析丙烯酰胺中表现出高的灵敏度和出色的分离度。

2. 样品前处理

用研钵将薯片碾碎，称出 1.00 g 放入 25 mL 离心管中，分别加入丙烯酰胺标准品，用 2% 甲酸水溶液定容至 10 mL，配置成 0.25、0.50、1.00、2.50、5.00 和 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 基质曲线，室温下震荡 30 min，0.22 μm 滤膜过滤待净化。

SPE 操作步骤

500 mg，6 mL HyperSep Hpercarb 固相萃取柱 (PN: 60106-402)

活化

4 mL 甲醇，4 mL 水，4 mL 2% 甲酸水溶液一次活化

上样

先取 1 mL 续滤液过柱，再将 1 mL 水洗脱杂质，弃去滤液；用 4 mL 甲醇洗脱目标化合物，收集滤液后氮吹干，用 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 D3- 丙烯酰胺甲醇内标复溶，过 0.22 μm 滤膜，气质分析。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: TG-WAXMS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm (PN: 26088-1420)

进样口: 230 $^{\circ}\text{C}$ ，不分流时间 1min

流速: 氦气，恒流 1.2 mL/min

进样量: 2 μL

程序升温: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0min; 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 250 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10min

仪器: Trace 1310

质谱条件

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度: 150 $^{\circ}\text{C}$

扫描方式: ISQ EI, SIM 模式

4. 实验谱图

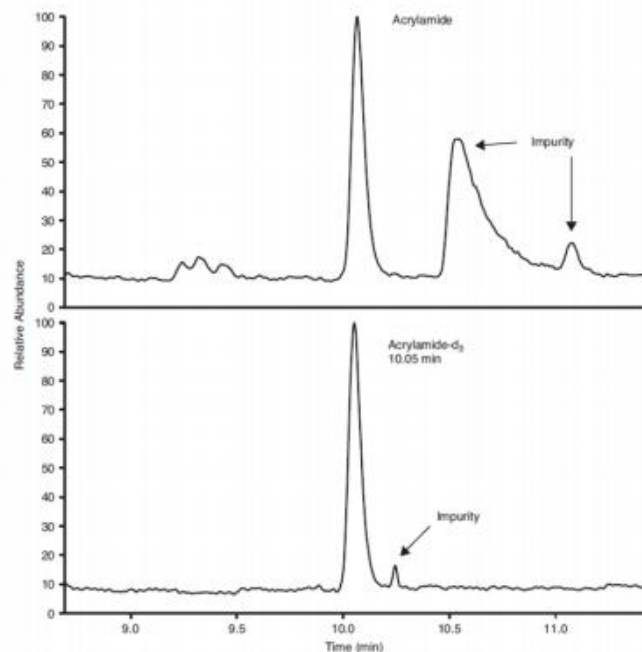


图 1 薯片基质加标 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内标和丙烯酰胺谱图

5. 实验数据

浓度, $\mu\text{g/mL}$	计算浓度	偏差, %
0.25	0.225	-9.83
0.50	0.469	-6.22
1.00	0.983	-1.70
2.50	2.520	0.79
5.00	4.979	-0.41
10.0	10.037	0.37

表 1 基质曲线数据

6. 结论

采用赛默飞聚乙二醇极性色谱柱 TG-WAXMS 和 Hypercarb 固相萃取小柱非衍生法分析薯片中丙烯酰胺, 免去衍生化前处理, 简单方便的同时避免衍生试剂造成的毛细管色谱柱不可逆的损坏, 采用标准添加校正曲线估计薯片中丙烯酰胺含量为 450 ng/g, 方法检出限低至 ng/g 水平。

食品中丙烯酰胺的测定

1. 实验背景

丙烯酰胺 (Acrylamide) 于 2002 年在食品中被发现, 它是由于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应而形成的。这意味着富含碳水化合物的食物特别容易受到影响, 在各种热处理食品中确定存在高浓度的丙烯酰胺。由于潜在的健康风险, 这引起了广泛的恐慌, 但这并不完全令人惊讶, 在食品中发现丙烯酰胺以前, 人们就对其毒理学特性进行了研究。根据国际癌症研究机构 (International Agency for Research on Cancer) 的研究, 丙烯酰胺被列为可能对人类有致癌作用的物质, 在哺乳动物体内和体外研究后, 丙烯酰胺也被列为生殖和致突变的毒物。

目前国内食品中丙烯酰胺的检测标准主要为 GB 5009.204-2014 食品中丙烯酰胺的测定, 该方案前处理使用基质固相分散萃取或者 Accucat 固相萃取柱, 整体方案步骤繁多, 操作复杂, 对样品的净化效果和重现性有着极大的考验。赛默飞支持食品行业客户多年, 对食品中丙烯酰胺的测定有多种方案, 包括使用 Hypercarb 固相萃取小柱前处理配合 GC/MS 测定, 也可以快速准确测定薯片中的丙烯酰胺。考虑到食品基质的复杂性以及丙烯酰胺的极性和低质量, 同样存在诸多困难。

本文对食品中丙烯酰胺的前处理方法进行了改进, 消除了样品提取过程中存在大量脂质的问题, 尤其是薯片样品。采用 HyperSep SLE 96 孔板, 改进后的方案第一步去除脂肪和更多的亲脂化合物, 第二步使用特定的洗脱溶剂确保更干净的提取物, 保证极好的回收率。更重要的是, 一系列样品基质不会造成质谱离子抑制。同时优化了色谱方案, 使用 Hypercarb 色谱柱, 更小的进样量, 得到更高的信噪比, 进一步降低了色谱柱和系统污染的可能性。

2. 样品前处理

样品提取

称取 1g 薯片、咖啡粉或均质婴儿食品于 15 mL 离心管中, 加入 10 mL 水, 震荡 30 min。

加入 2 mL 二氯甲烷, 充分震荡 10 min, 5000 r/min 离心 5min。取上层溶液待净化。

SPE 操作步骤

HyperSep SLE 96 孔板 (pH 9), 200 mg /2 mL (PN: 60109-200-2-9W)

上样: 准确量取 200 μ L 提取液加入到 96 孔板中, 静置 15 min (可适当抽真空或施加压力)

洗脱: 用 2 *750 μ L 乙酸乙酯 / 四氢呋喃 (50/50,v/v) 洗脱至

含 20 μ L 乙二醇的 2 mL 96 孔板中 (PN: 60180-P135), 抽真空使板充分干燥

将洗脱液 40 $^{\circ}$ C 氮吹至净干, 用水定容至 200 μ L, 加盖垫 (PN: 60180-M131) 充分旋涡混合, 5000 r/min 离心 15min, 取上清液过 0.2 μ m 亲水 PTFE 滤膜 (PN:42213-NPL) 后待上机。

3. 仪器条件

色谱条件

色谱柱: Hypercarb 2.1 x 100 mm, 5 μ m (PN: 35005-102130)

流动相: A: 0.5% 甲酸 / 水 B: 甲醇

梯度条件:

Time/min	A/%	B/%
0	100	0
0.5	100	0
2	90	10
2.01	0	100
3	0	100
3.01	100	0
4.5	100	0

流速: 0.5 mL/min

进样量: 1 μ L

柱温: 60 $^{\circ}$ C (柱前预加热, still air)

仪器: TSQ Endura

质谱条件

离子源类型: 电喷雾离子源 (H-ESI), 正离子模式

监测模式: 选择反应监控 (SRM)

喷雾电压: 3500V

鞘气压力: 50 Arb

辅助气压力: 15 Arb

蒸发温度: 400 $^{\circ}$ C

离子传输管温度: 350 $^{\circ}$ C

碰撞气压力: 1.5 mTorr

SRM 质谱采集参数:

Compound	Precursor (m/z)	Product (m/z)	CE (V)
Acrylamide	72.3	55.3	11
Acrylamide-d3	75.3	58.3	12

4. 实验谱图

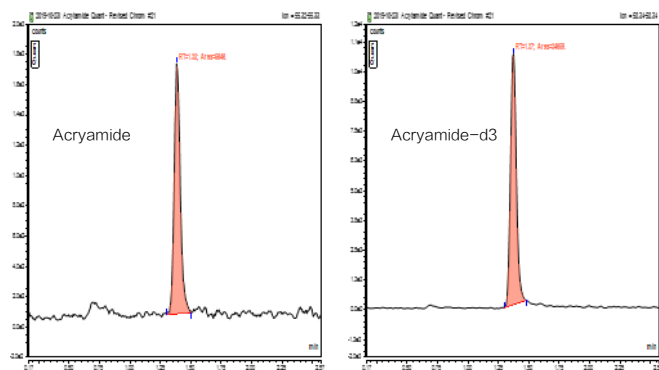


图 1 丙烯酰胺 (Acrylamide) 250 ng/mL 标准品谱图

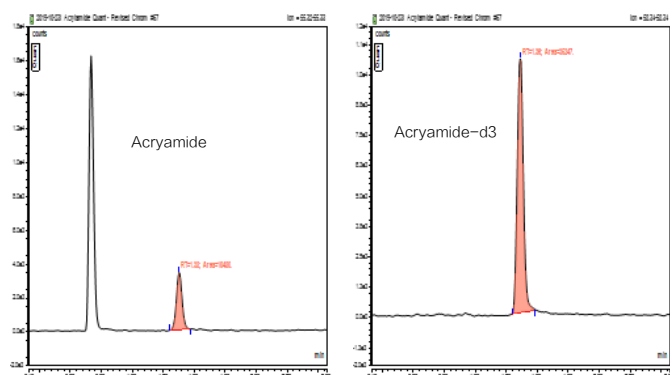


图 2 薯片基质加标丙烯酰胺 (Acrylamide) 250 ng/mL 谱图

5. 实验数据

线性范围 100–5000 ng/mL

回收率: 250 ng/mL 浓度加标回收率在 82.5–106% 之间

6. 结论

本文建立了简单、可靠的前处理方案用于食品基质中丙烯酰胺的测定, 使用强大的 HyperSep SLE 技术, 改进的前处理方案消除了基质效应干扰, 确保较高的回收率。采用 Hypercarb 液相色谱柱, 整体分析时间 4.5min, 适合于实验室各种食品基质的高通量分析。

SPME-GC-MS/MS 快速分析葡萄酒的烟雾污染

1. 实验背景

野火在世界许多地方发生得越来越频繁，许多重要的葡萄酒产区也越来越受到关注。当葡萄生长季节发生野火时，葡萄园和葡萄会暴露在烟雾中，由此产生的葡萄酒可能会有不必要的感官特征。由此产生的烟熏味、灰烬味、医药味和药品味会影响葡萄酒质量，进而影响市场价值，并造成重大经济损失。挥发性酚（VP），如愈创木酚和 4-甲基愈创木酚是烟雾污染葡萄酒的关键标志。渗透葡萄皮后，这些化合物可以与浆果组织中的天然糖结合，形成结合糖苷。结合糖苷被认为是烟雾污染的前体，因为它们可以在葡萄酒酿造步骤或葡萄酒储存和成熟期间进一步释放游离 VPs。因此，测定这些化合物（游离和结合形式）对于减少因生产受烟雾污染的葡萄酒而造成的经济损失至关重要。

目前，对于游离 VPs 和结合 VPs 的推荐分析方法或标准化方案尚无共识。LC-MS 方法用于酚类化合物的直接分析会受到离子抑制，通常需要固相萃取（SPE）提取净化，然后进行衍生化步骤，前处理比较复杂。

本应用采用一种快速、简便的分析方法测定成品酒中 9 种游离 VPs 和结合 VPs。GC-MS/MS 使用选择性反应监测（SRM）确保基质样品具有适当的选择性和灵敏度。此外，HS-SPME 技术能够实现全自动样品提取和 VPs 预浓缩，方法快速高效。所有目标化合物在 <12 分钟内分离，TraceGOLD™ TG-WAXMS 色谱柱具有一致的对称峰形和良好的色谱分离度，包括对，间-甲酚这组化合物能达到基线分离。

2. 样品前处理

基质混合标准工作曲线

制备 1000 mg/L 的混合储备标准溶液，并使用模型酒（13% 乙醇，在 1000 mL 水中加入 5g/L 酒石酸，最终 pH 值 =3.5）稀释，以获得范围为 0.1-100 µg/L 的校准溶液。将校准溶液 10 mL 转移至 20 mL 顶空小瓶中，并加入 10µL 内标（10 mg/L）。向小瓶中添加 NaCl（2 g）以提高目标化合物的提取效率。

样品提取

游离 VP: 葡萄酒样品 10 mL 中加入 10µL 内标

结合 VP: 在葡萄酒样品 10 mL 中加入 10 µL 内标，加入 HCl（最终 pH=1.5），并在 95°C 下培养 4 小时，以允许 VPs 以自由

形式释放。样品在环境温度下冷却，然后用氢氧化钠（NaOH，4 M）加入小瓶中，将 pH 值调节至 3.5。分析前加入 NaCl（2 g）。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: TraceGOLD™ TG-WAXMS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (PN 26088-1420)

进样口: 260°C, 不分流

流速: 氦气, 恒流 1.2 mL/min

程序升温: 40°C 保持 3.5 min; 35°C /min 升温到 150°C, 15°C /min 升温到 160°C, 20°C /min 升温到 250°C, 保持 3.2 min。

仪器: Trace 1310 /TSQ 9000

HS-SPME 条件

SPME: DVB/CWR/PDMS fiber (PN 36SP05T3)

衬管: SPME 衬管 (PN 453A1335)

孵化温度: 40°C, (二甲氧基苯酚, 80°C)

萃取时间: 10 min (二甲氧基苯酚, 30 min)

进样口解析: 3 min

质谱条件

离子源温度: 270°C

传输线温度: 250°C

扫描方式: ISQ EI, SRM 模式

4. 实验谱图

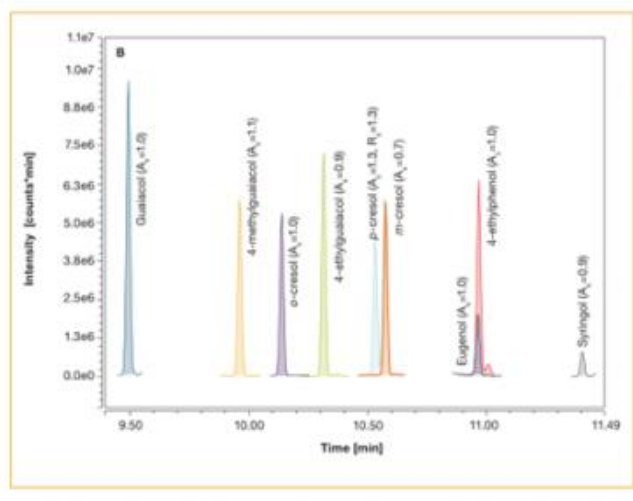
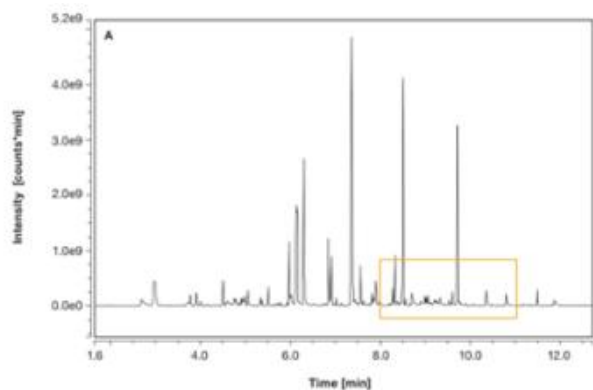


图 1 对添加量为 5 µg/L 的葡萄酒样品进行 TIC (全扫描: m/z 50 - 500, A 图) 和 SRM (B 图) 采集。除丁香酚和 4-乙基苯酚 (RT=10.92 min) 外, 所有化合物都实现了色谱分离。而这两种化合物可以根据其特征离子进行鉴别。

5. 实验数据

回收率: 用标准溶液加标三个葡萄酒空白样品, 在研究在 5, 25, 50 µg/L 三个浓度水平的回收率在 69% 至 130% 之间。

方法检出限: 下表展示了 9 种挥发性酚的方法检出限。

Target analyte	RT (min)	Coefficient of determination (R ²)	AvCF %RSD	Calculated MDL (µg/L)
Guaiacol	9.52	1.000	1.5	0.03
4-methylguaiacol	9.96	1.000	1.8	0.04
o-cresol	10.13	1.000	1.4	0.03
4-ethylguaiacol	10.32	0.999	2.1	0.03
p-cresol	10.51	0.999	3.0	0.16
m-cresol	10.57	0.999	2.5	0.05
Eugenol	10.92	0.998	5.7	0.04
4-ethylphenol	10.92	0.999	4.1	0.07
Syringol	11.40	0.995	6.0	1.50

表 1 9 种挥发性酚的方法检出限 (MDL)

葡萄酒 4 种样品的测试结果如下表, 样品 1 和 4 的 VPs 总量计算表明, 葡萄可能暴露于山火中, 愈创木酚和 4-甲基愈创木酚的计算值分别大于 10µg/L 和 5µg/L。

Sample	Form	Average amount [µg/L]								Average variation (%RSD)	
		Guaiacol	4-methylguaiacol	o-cresol	4-ethylguaiacol	p-cresol	m-cresol	Eugenol	4-ethylphenol	Intra-day	Inter-day
1	Free	4.5	1.2	1.8	0.5	1.0	0.9	2.9	0.4	11	15
	Total	16.6	8.7	3.0	0.6	4.3	2.6	4.8	1.7	7	16
2	Free	1.7	0.6	0.7	0.5	0.7	0.4	2.6	0.5	15	19
	Total	6.1	2.2	1.5	0.6	2.1	1.2	4.9	1.7	10	20
3	Free	1.9	0.6	1.0	0.5	0.6	0.4	4.3	0.2	12	20
	Total	4.8	1.5	1.6	0.6	1.8	1.1	8.8	1.1	8	14
4	Free	8.0	2.4	1.5	0.7	1.8	0.9	4.8	0.6	7	14
	Total	13.7	5.6	2.2	0.8	3.4	1.9	8.5	2.2	7	14

表 2 4 种葡萄酒中游离和总挥发性酚的检出量

6. 结论

TSQ 9000 GC-MS/MS 系统与配置用于 HS-SPME 采样的 TriPlus RSH 自动进样器相结合, 能够快速、稳健地分析葡萄酒中的游离 VPs 和糖苷结合 VPs, 使此配置适用于需要快速、高通量的葡萄酒质量评估测试的葡萄酒厂和葡萄酒分析实验室。

所有 9 种目标化合物在 <12 分钟内分离, 具有一致的优异峰形和良好的色谱分离度, 包括对, 间-甲酚能基线分离。

酒中氨基甲酸乙酯的测定

——参考标准：GB5009.223-2014 食品中氨基甲酸乙酯的测定

1. 实验背景

氨基甲酸乙酯 (Ethyl Carbamate, EC), 又叫乌拉坦 (Urethane), 是一种多位点致癌物, 可导致肺癌、淋巴瘤、肝癌、皮肤癌等疾病。人类从膳食中摄入的氨基甲酸乙酯, 主要来自发酵食物和饮品, 其中酒精饮品是已知的氨基甲酸乙酯主要来源。调查显示, 如果饮用氨基甲酸乙酯含量超过 $30 \times 10^{-6} \text{ g/kg}$ 的酒后患癌的机率大大增加, 根据加利福尼亚环保机构的一项统计数据得知, 假设每个人的患癌症的机率为 1×10^{-5} , 推断氨基甲酸乙酯的摄入量大约为 $0.7 \mu\text{g/d}$ 。因此酒中氨基甲酸乙酯是危害人类健康的一个不可忽视的因素。国际上已就不同酒精饮品的氨基甲酸乙酯含量进行了广泛研究, 一些国家已制定出酒精饮品的氨基甲酸乙酯最高限量, 如加拿大是首个就多种酒精饮品制订氨基甲酸乙酯最高限量的国家, 由 $30 \mu\text{g/L}$ (葡萄酒) 至 $400 \mu\text{g/L}$ (水果白兰地) 不等。美国、日本、韩国等亦相继制订出部分酒的氨基甲酸乙酯最高限值。

本文按照 GB 5009.223-2014 标准, 采用液液萃取的前处理方法, 使用赛默飞 TG-WAXMS 色谱柱测定酒类样品中的氨基甲酸乙酯。TG-WAXMS 色谱柱是一款以聚乙二醇为键合相的极性色谱柱, 聚合物紧密覆盖在极性去活表面, 具备极佳的热稳定性, 可更好地耐氧化、耐挥发酸碱腐蚀引起的损害。在分析氨基甲酸乙酯中表现出高的分辨率和优异的峰型。

2. 样品前处理

精确称取样品 10 g 于 50 mL 离心管中, 加水调节样品中乙醇含量至 20% 以下。加入 2 g 氯化钠振摇 2-3 min, 加入 10 mL 二氯甲烷, 涡旋混匀 1 min, 离心分层, 收集有机相。再重复提取一次, 将 2 次有机相合并, 浓缩至近干, 采用 1 mL 乙腈复溶待测。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: TG-WAXMS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm (PN: 26088-1420)

进样口: 220 $^{\circ}\text{C}$, 不分流时间 2min

流速: 氦气, 恒流 1.0 mL/min

进样量: 13 μL

程序升温: 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1min; 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持

10min

仪器: Trace 1310 SSL-LV

质谱条件

离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

扫描方式: ISQ EI, SIM 模式 (44,62,4,89,64,76)

4. 实验谱图

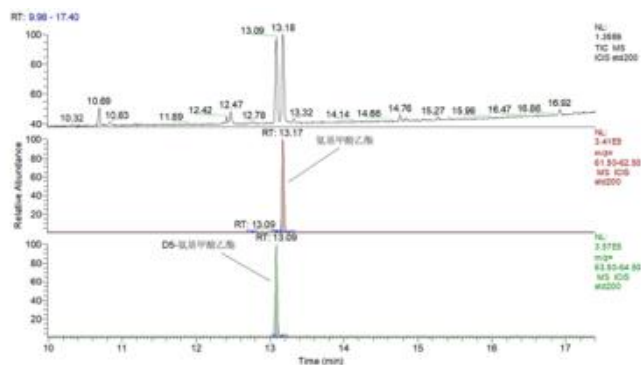


图 1 标准品 200 $\mu\text{g/L}$ 谱图

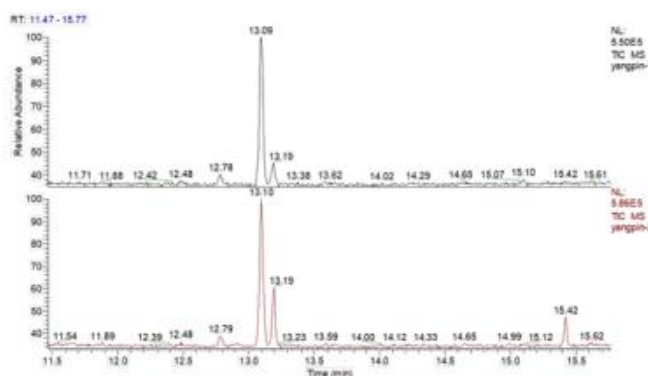


图 2 样品谱图

5. 实验数据

时间 /Day	1	2	3	4	5
校准曲线斜率	0.0053	0.0052	0.0052	0.0052	0.0052
线性相关系数 R ²	0.9997	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999
10ng/mL S/N	73	104	90	100	92
检出限 (DL) ng/mL	0.0033				

表 1 检出限及线相关系数数据

6. 结论

本文针对酒类样品中氨基甲酸酯的分析，显示赛默飞 TG-WAXMS 色谱柱结合 ISQ GCMS 仪器在分析氨基甲酸酯中有高的分辨率和稳定性，对连续 5 天监测表现出良好的线性和低检出限。



黄酒中氨基甲酸乙酯的含量测定

——参考标准：GB/T 34266-2017 黄酒中氨基甲酸乙酯预防控制技术措施指南

1. 实验背景

氨基甲酸乙酯又名尿烷，它也是发酵食物和酒精饮品在发酵或贮存过程中天然产生的污染物。氨基甲酸乙酯并不是剧毒化合物，但具有致癌性。含酒精的饮料，特别是某些水果白酒和威士忌，往往含有高浓度的氨基甲酸乙酯。如果饮用氨基甲酸乙酯含量 $> 30 \times 10^{-6}$ g/L 的酒，人饮用后患癌的机率大大增加。根据加利福尼亚环保机构的一项统计数据得知，假设每个人患癌症的几率为 1×10^{-5} ，可推断这个人氨基甲酸乙酯的摄入量大约为 0.7 $\mu\text{g/day}$ 所以对发酵酒中的氨基甲酸乙酯准确定量也非常重要。

SN/T 0285-2012 出口酒中氨基甲酸乙酯残留量检测方法 气相色谱 - 质谱法，利用二氯甲烷对样品进行萃取，结合气相色谱与质谱检测器进行测定。GB 5009.223-2014 食品安全国家标准 食品中氨基甲酸乙酯的测定中使用碱性硅藻土小柱净化样品后采用气相色谱质谱联用的方法测定。

参考 GB/T 34266-2017 黄酒中氨基甲酸乙酯预防控制技术措施指南，本方案开发了液相的检测方法，方案中使用 Accucore® C18 色谱柱，9-羟基占吨衍生后在荧光检测器下检测氨基甲酸乙酯标准品在 2 ng/mL ~ 1000 ng/mL 范围内线性相关系数 $R^2 > 0.998$ 。测定了市售的黄酒，氨基甲酸乙酯的残留在 121 ng/mL 范围内。

2. 样品前处理

标品配置

9-羟基占吨用丙醇配置成浓度为 0.02 mol/L 的衍生试剂；氨基甲酸乙酯用 40% 乙醇水溶液配置成 4.2 mg/mL 的标准品母液。依次用 40% 乙醇水溶液配置浓度分别为 2.6 ng/mL、6.5 ng/mL、13 ng/mL、65 ng/mL、130 ng/mL、650 ng/mL 和 1300 ng/mL 的标准溶液，取 500 μL 标准品和 100 μL 的 9-羟基占吨溶液，加入 50 μL 浓度为 1.5 mol/L 的 HCl 在黑暗中反应 30 min 得到 2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、500.0 ng/mL、1000.0 ng/mL 的标准品溶液。

样品提取

黄酒样品稀释五倍。取 500 μL 样品和 100 μL 的 9-羟基占吨溶液，加入 50 μL 1.5 mol/L 浓度为的 HCl 在黑暗中反应 30 min。反应后的溶液过微孔滤膜，为待测样品进样分析。

仪器条件

色谱条件：

色谱柱：Accucore® C18, 2.6 μm , 4.6 \times 150 mm (PN: 17126-154630)

流动相 A：乙腈

流动相 B：0.02 mol/L 乙酸钠

流速：0.8 mL/min

检测器：荧光检测器 $E_x 245 \text{ nm}$, $E_m 600 \text{ nm}$

柱温：30 $^\circ\text{C}$

进样量：15 μL

仪器：ThermoFisher UltiMate3000

3. 实验谱图

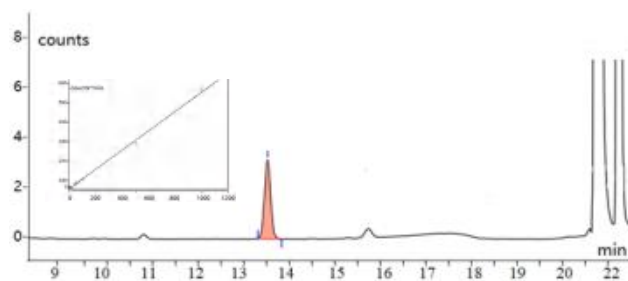


图 1 氨基甲酸乙酯标准品图及曲线图

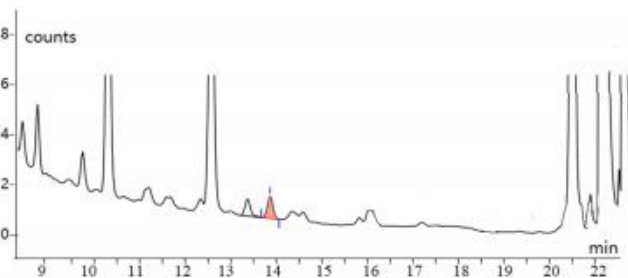


图 2 黄酒中的氨基甲酸乙酯的测试结果

4. 实验数据

氨基甲酸酯标准品的线性范围为 2 ng/mL ~ 1000 ng/mL 范围内线性相关系数 $R^2 > 0.998$ 。

测定了市售的黄酒，氨基甲酸酯的残留在 121 ng/mL 范围内。

5. 结论

本方案使用 AccucoreC18 色谱柱，在乙腈乙酸钠体系下，采用九-羟基占吨衍生后在荧光检测器下直接进行样品测定，避免复杂的样品前处理操作。该方法具有准确、线性范围宽等优点，可满足酒中氨基甲酸酯的检测需要。



食品中多溴二苯醚的测定

1. 实验背景

PBDEs 是一类溴化烃化合物，基本结构含两个由氧原子连接的苯环。PBDEs 共可能存在 209 种同系物，它们在苯环中的溴原子数量和位置不同。PBDEs 在不同材料中用作添加阻燃剂，例如塑料、纺织品、室内装潢材料以及电路装置，它们可渗入环境中持久存在并可导致生物积累。因此，某些有毒、致癌的 PBDEs (包括五溴、四溴和十溴二苯醚) 已经被禁止使用，也已列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物列表中。

PBDE 分析的主要挑战是复杂基质中的分析灵敏度和选择性、关键对化合物的色谱分离、高溴代化合物的降解以及样品分析成本。尤其是关键对化合物 (BDE-49 和 BDE-71) 的色谱分离较为困难，因为许多同系物为同量异位化合物，具有相同的 SRM 离子对，这就意味着必须对其进行色谱分离，另外还有一个挑战是 BDE-209 易分解和拖尾。

本文使用赛默飞 TG-PBDE 色谱柱分析多溴二苯醚，相较于目前市面常用的 60 米毛细管柱，赛默飞 15 米的 TG-PBDE 柱子在保证峰型、更加优异的分离度和分辨率的同时，具有更低的价格优势。TG-PBDE 是一款专门为多溴联苯类化合物设计预脱活的色谱柱，它具有分析速度快、选择性高、低流失、耐高温的优异特性，结合赛默飞 TSQ9000 GCMSMS 三重四级杆为分析多溴联苯醚减少可能导致 PBDEs 假阳性和错误定量的基质和背景化学离子干扰，实现复杂基质中有毒化合物的超痕量检测。

2. 样品前处理

将 10 g 均质化 / 冷冻干燥样品用 200 mL 正己烷溶解并用 ¹³C PBDE 内标物进行同位素标记，上样至含酸化二氧化硅、碱化二氧化硅以及活性炭的多层硅胶柱上，然后使用 100 mL 正己烷和 400 mL 正己烷 / 二氯甲烷 (60:40, v:v) 洗脱多填充硅胶 / 活性炭色谱柱上的多溴二苯醚，蒸发至干并用 0.5 mL 正己烷复溶。萃取物使用硅铝柱进一步净化，再用 20 mL DCM / 正己烷 (30:70) 洗脱，蒸发近干，用正壬烷复溶至 25 μL 待测。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: TG-PBDE 15 m × 0.25 mm × 1.10 μm (PN: 26061-0350)

进样口: PTV, 65°C, 冷针不分流

流速: 氦气, 恒流 1.5 mL/min

进样量: 2 μL

程序升温: 100°C 保持 2min; 30°C /min 升温到 340°C, 保持 3min

仪器: Trace 1310

质谱条件

离子源温度: 300°C

传输线温度: 300°C

扫描方式: ISQ AEI, T-SRM 模式

4. 实验谱图

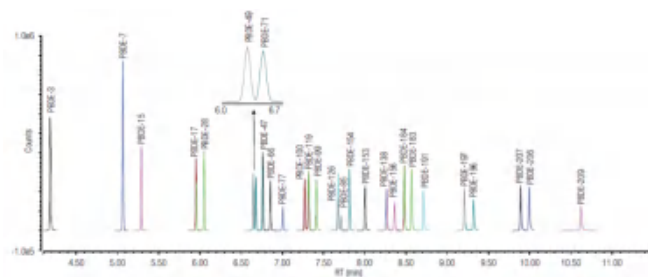


图 1 标准品 1-5 pg/L T-SRM 谱图

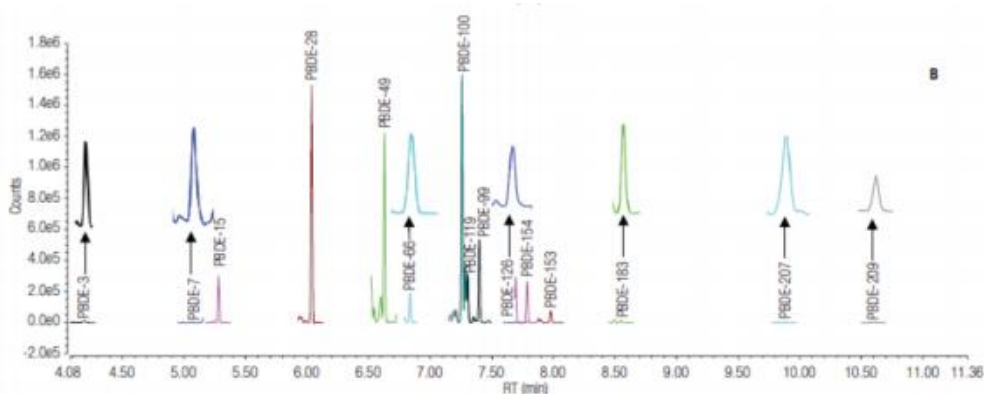


图2 鱼肉样品 T-SRM 谱图

5. 结论

本文采用赛默飞 TG-PBDE 脱活、低流失的专用色谱柱结合三重四级杆 TSQ9000，建立了多种食品复杂基质如鱼油、牛奶的测定方法。本方案中关键对化合物分离度好，对低挥发性沸点高的化合物 BDE-209 峰型优异，分析时间短（13min）等优势，适合高通量、样本多样的实验分析。

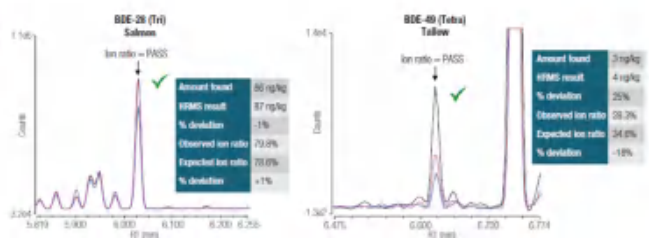


图3 鲑鱼中 BDE-28（左侧）和牛脂中 BDE-49（右侧）的 SRM 谱图

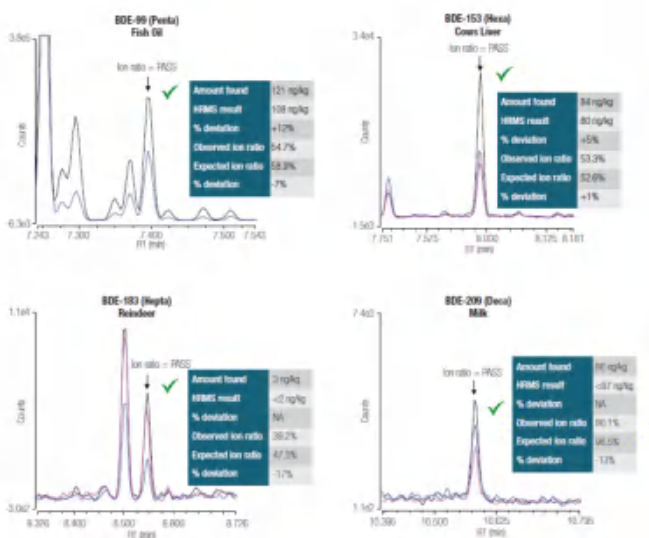


图4 鱼油中 BDE-99(左上侧)、牛肝中 BDE-153(右上侧)、驯鹿中 BDE-183(左下侧)和牛奶中 BDE-209(右下侧)的 SRM 谱图



BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定

——参考标准：BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定

1. 实验背景

氯酸盐和高氯酸盐是水体中常见的 2 种氯化消毒副产物。这两种氯氧化物具有极好的水溶性，可以通过环境水体迁移至土壤中，并被植物根部吸收在果实、茎、叶等部位富集，动物通过饮水和食用植物将氯氧化物摄入体内在生物体内进一步富集。国际癌症研究中心 (IARC) 将氯酸盐列为中等毒性化合物，而高氯酸盐则是一种新型的持久性污染物质，其作为一种强力甲状腺毒素，会导致成人新陈代谢功能紊乱。目前大量研究结果表明，饮用水、牛奶、鱼肉、茶叶等都有可能受到这几种物质的污染。因此精确检测食品中的氯酸盐、高氯酸盐显得尤为重要。

近年来，应用于检测氯酸盐和高氯酸盐的方法有分光光度法、离子色谱法、离子色谱 - 质谱联用技术、高效液相色谱 - 质谱 / 质谱法等。离子色谱有很大优势，但在实际应用中存在普及率低、离子色谱柱不耐受有机溶剂、大体积进样易造成柱子过载等问题。随着液相色谱 - 质谱联用技术的发展，这种技术灵敏度高、定性准确，正越来越广泛地应用在了高氯酸盐的检测分析中。BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定标准正是因此应运而生。

本方案参照 BJS 201706 检测标准采用赛默飞超高效液相色谱系统 Vanquish Flex 与赛默飞 TSQ 系列三重四极杆质谱系统联用，建立了同时测定乳制品中氯酸盐和高氯酸盐的方法。样品经过前处理优化后，采用 Hypersep Retain PEP 小柱进行净化，使用 Acclaim Trinity P1 色谱柱能够有效保留和分离氯酸盐、高氯酸盐，方法灵敏度、线性、重现性满足现行检测标准要求。

2. 样品前处理

乳粉：2 g 样品，加入 5 mL 0.1% 甲酸水，水浴超声 20min，涡旋振荡 5 min，加入 10 mL 甲醇，混匀，10000 rpm 4 °C 冷冻离心 10 min。

液体乳：5 g 样品，加入 1 mL 0.1% 甲酸水，涡旋振荡 5 min，加入 9 mL 甲醇，混匀，10000 rpm 4 °C 冷冻离心 10 min。

移取 5 mL 上清液至 15 mL 离心管中，于 -20 °C 冰箱冷冻 30min（由于提取液含水，冷冻过程中可能会出现冰晶，室温下涡旋融化冰晶），10000 rpm 4 °C 冷冻离心 5 min。移取 3 mL 至 SPE 小柱（Hypersep Retain PEP 150mg/6 mL, PN:60107-211），弃去约 1mL 流出液，收集续滤液，滤液过再生纤维素滤膜（PN: 52213-RC）上机测试。

3. 仪器条件

色谱条件

色谱柱：Acclaim Trinity P1 2.1 x 50 mm, 3 μm (PN: 075565) 或者 Acclaim Trinity P1 2.1 x 10 mm, 3 μm (PN: 071389)

保护柱：Acclaim Trinity P1 保护柱芯 (PN: 071391)+ 保护柱套件 (PN: 069707)

流动相：A: 20mM 甲酸铵 B: 乙腈

2.1 x 50 mm, 3 μm 规格色谱柱 梯度条件：

Time/min	A/%	B/%
0	65	35
0.5	65	35
4	35	65
5	10	90
7	10	90
8	65	35

流速：0.4 mL/min

进样量：5 μL

柱温：35 °C

质谱条件

离子源类型：电喷雾离子源（H-ESI），负离子模式

喷雾电压：3000V

鞘气压力：50 Arb

辅助气压力：10 Arb

蒸发温度：400 °C

离子传输管温度：300 °C

碰撞气压力：1.5 mTorr

质谱采集参数：

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
氯酸根	82.962	66.988*	81	19.7
	84.962	68.917	81	19.74
高氯酸根	98.962	82.97*	71	24.46
	100.962	84.97	72	24.97
氯酸根内标	88.95	70.988*	72	20.75
高氯酸根内标	106.95	88.97*	73	25.47

* 定量离子对。

4. 实验谱图

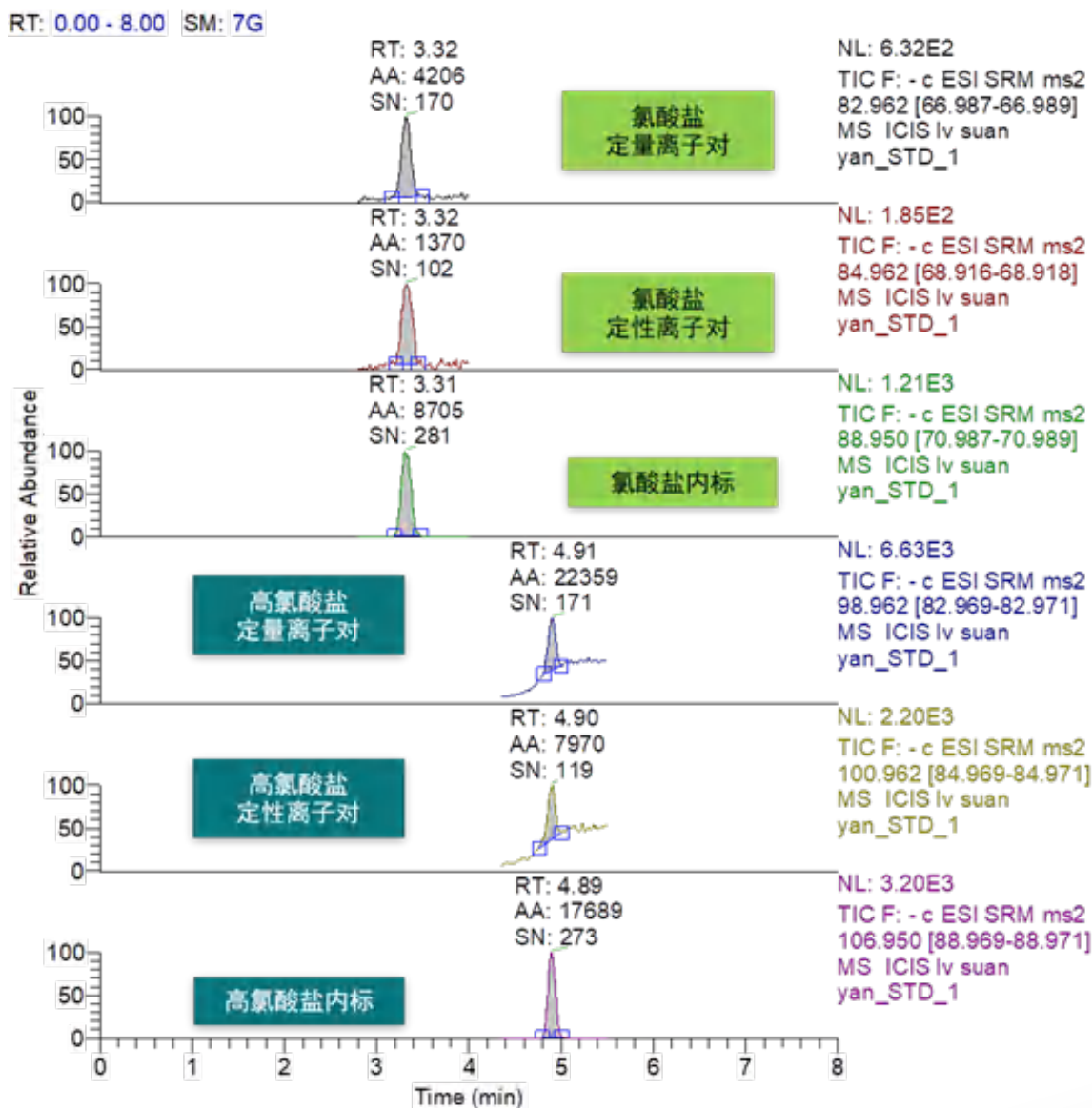


图1 硝酸盐、高氯酸盐检出限色谱图

5. 实验数据

线性范围：硝酸盐 2–100 ng/mL
高氯酸盐 1–50 ng/mL

回收率：硝酸盐回收率在 85–106% 之间
高氯酸盐回收率在 86–108% 之间

6. 结论

应用该方法对奶粉和液体奶制品等实际样本进行检测，方法学完全满足要求。分析结果表明，优化后的前处理方案能够有效去除样品中的脂肪，同时配备保护柱能够有效减缓色谱柱的污染。该方法简便易用、重现性良好、线性范围宽，方法灵敏度完全满足乳品中硝酸盐和高氯酸盐准确定量的检测要求。

应用编号：CCS-SP-025

QuEChERS 样品前处理结合 LC-MS/MS 测定粮谷中的 16 种真菌毒素

1. 实验背景

真菌毒素是真菌在适宜条件下产生的有毒次级代谢产物，能够引发人类、动物各种急、慢性疾病主要威胁人类健康的真菌毒素种类有单端孢霉烯族类毒素、伏马类毒素、赭曲霉毒素、黄曲霉毒素等。目前，大部分的国家和地区都制定了粮食中真菌毒素限量标准，我国也高度重视真菌毒素污染问题，在 2015 年新修订的《食品安全法》中，首次将生物毒素明确列入重点关注的污染物质中。GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量 也规定了食品中黄曲霉毒素 B1、黄曲霉毒素 M1、脱氧雪腐镰刀菌烯醇、展青霉素、赭曲霉毒素 A 及玉米赤霉烯酮的限量指标。据报道我国每年有 3100 万吨粮食在生产、储存、运输过程中被真菌污染，约占粮食年总产量的 6.2%。为了保证我国粮食质量安全，避免不必要的经济损失，及时快速监测调查真菌毒素污染种类、水平及其风险尤为重要。

由于真菌毒素种类多样，且存在协同污染，为确保全面、快速的了解粮食中真菌毒素的污染情况，迫切需要一种简单、快速、灵敏、同时准确测定粮食中多种真菌毒素的方法。目前真菌毒素的检测方法主要有薄层色谱法、酶联免疫吸附法、高效液相色谱法、液相色谱串联质谱法。薄层色谱法程序复杂、可重复性和再现性差，基于抗原抗体相互作用的酶联免疫吸附法虽有较高的选择性，但无法准确定量，同时由于前处理简单，没有有效的净化，易受基质干扰，产生假阳性。免疫亲和柱前处理净化方法由于其特异性吸附，净化效果好，但是一方面操作复杂，另外一方面成本较高，不适合大规模检测。LC-MS/MS 法已成为真菌毒素检测最广泛的检测方法，能够覆盖广泛的化合物，同时具备良好的选择性和灵敏度。

本文使用 QuEChERS 作为前处理净化方法，操作简单，重复性好，回收率高。采用 Accucore AQ HPLC 色谱柱分离，表面多孔增强核技术的运用，兼容 100% 水相，同时增强了对极性化合物的保留及选择性。赛默飞高效液相色谱仪 Ultimate 3000 和三重四极杆质谱仪 TSQ Vantage MS/MS 联用用于 16 种真菌毒素及 3 种内标物的快速有效地分析。

2. 样品前处理:

样品提取:

1. 称取 5g 均质后的样品放入 50mL 离心管中
2. 加入 10 mL 水
3. 震荡 15 min
4. 加入 250 μ L of 1 μ g/mL 内标物，再加入 10 mL 2% 甲酸乙腈
5. 震荡 15 min
6. 加入 HyperSep Dispersive SPE 萃取包 (PN:S1-10-ORIG-POT; 4g MgSO₄, 1g NaCl)
7. 快速震荡 1 min.
8. \geq 3000 g 离心 5 min

样品净化:

1. 移取 1 mL 上清液到 HyperSep Dispersive SPE 净化管中 (PN:60105-204; QuEChERS 2mL 离心管 带 150mg MgSO₄, 50mg PSA 50mg C18)
2. 震荡 30 s
3. \geq 3000 g 离心 5 min
4. 移取 500 μ L 净化液 到 5 mL 试管中，氮吹干，用 500 μ L 甲醇 / 水 (50:50, v/v) 复溶
5. 用 0.2 μ m 滤头 (亲水 PTFE, PN:42213-NPL) 过滤后上机检测

3. 仪器条件

液相条件:

色谱柱:	Accucore aQ, 100 \times 2.1 mm, 2.6 μ m (PN:17326-102130)
保护柱:	Accucore aQ, 10 \times 2.1 mm, 2.6 μ m (PN: 17326-012105)
柱温:	45 $^{\circ}$ C
进样体积:	5 μ L
自动进样器温度:	10 $^{\circ}$ C
流速:	400 μ L/min
流动相	A: 10 mM 甲酸铵水溶液
流动相	B: 甲醇

表 1. LC 梯度

Time(min)	A(%)	B(%)
0	100	0
1	75	25
4	75	25
5	60	40
8	60	40
8.5	40	60
9.5	40	60
10	0	100
13	0	100
13.2	100	0
17	100	0

质谱条件:

电离方式:	APCI+ & APCI- , 快速极性转换
喷雾电压:	5 μ A (APCI+), 20 μ A (APCI-)
雾化温度:	250 $^{\circ}$ C
离子传输管温度:	250 $^{\circ}$ C
鞘气压力:	50 arbitrary units
辅助气压力:	15 arbitrary units
反吹气:	0 arbitrary units
扫描方式:	EZ method (SRM)

表 2 SRM 真菌毒素类化合物的保留时间及离子信息

Analyte	分析物	tR(min)	母离子	子离子 2	CE 1	子离子 2	CE 2	S-lens(V)
Nivalenol	雪腐镰刀菌烯醇	2.47	357.34 [M+HCOO]-	281.91	16	311.79	15	65
Deoxynivalenol	脱氧雪腐镰刀菌烯醇	2.93	341.42 [M+HCOO]-	265.87	13	295.96	16	63
Fusarenon X	镰刀菌酮	3.56	354.9 [M+H]+	136.97	31	174.96	19	76
Neosolaniol	新茄镰孢菌醇	3.96	399.91 [M+NH4]+	184.99	20	215.03	16	81
3-Acetyldeoxynivalenol	乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇	4.68	338.89 [M+H]+	231.1	13	90.98	48	74
3-Acetyldeoxynivalenol-D3	乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇-D3	4.64	341.92 [M+H]+	230.99	14	213.04	15	80
Aflatoxin G2	黄曲霉毒素 G2	6.62	330.83 [M+H]+	189.02	36	245.05	27	137
Aflatoxin G1	黄曲霉毒素 G1	7.03	328.83 [M+H]+	199.02	41	200.03	36	143
Thiabendazole-13C6	噻苯咪唑-13C6	7.01	207.91 [M+H]+	181.02	25	137.04	32	123
Aflatoxin B2	黄曲霉毒素 B2	7.47	314.85 [M+H]+	287.06	23	259.01	27	129
Aflatoxin B1	黄曲霉毒素 B1	7.93	312.84 [M+H]+	241.02	36	285.05	22	121
Diacetoxyscirpenol	双乙酰基草镰刀菌醇	8.1	383.93 [M+NH4]+	247.06	13	229.08	16	82
Ochratoxin A	赭曲霉毒素 A	9.18	403.8 [M+H]+	238.93	23	220.9	36	101
Alternariol	交链孢酚	10.08	257.65 [M-H]-	214.03	23	216.01	26	113
β -zearalanol	β -玉米赤霉醇	10.48	321.51 [M-H]-	277.94	24	303.86	24	125
α -zearalanol	α -玉米赤霉醇	11.11	321.51 [M-H]-	277.94	24	303.86	24	125
T-2 toxin	T-2 毒素	11.09	483.91 [M+NH4]+	185.02	21	214.99	17	84
Zearalenone	玉米赤霉烯酮	11.3	317.5 [M-H]-	176.13	27	273.95	22	110
Gemfibrozil-D6	二甲苯氧庚酸-D6	11.66	255.79 [M-H]-	122.41	21	-	-	60

4. 实验谱图

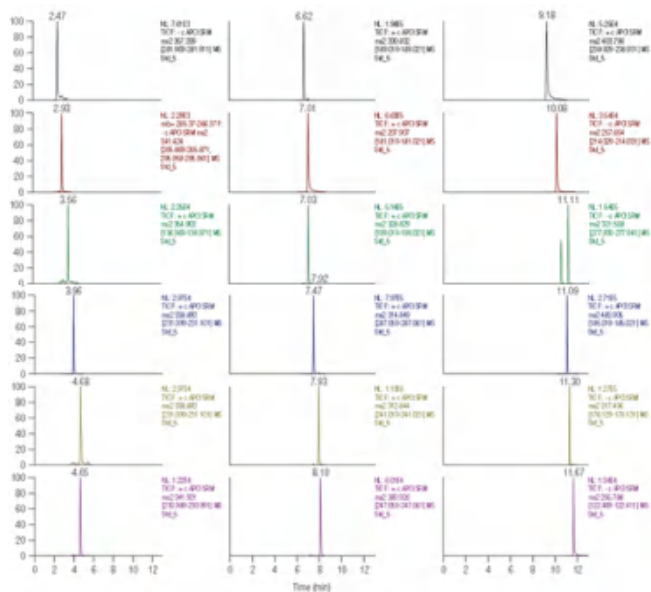


图 1 16 种真菌毒素及 3 种内标 100 µg/kg 色谱图

5. 实验数据

表 3 不同添加浓度下的 16 种真菌毒素回收率及 RSD 值

Analyte	分析物	20µg/kg		100µg/kg	
		回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %
Nivalenol	雪腐镰刀菌烯醇	71.4	11.2	67.2	6.5
Deoxynivalenol	脱氧雪腐镰刀菌烯醇	106.7	4.1	97	2.8
3-Acetyldeoxynivalenol	乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇	100.4	3.9	97.2	1.9
Fusarenon X	镰刀菌酮	96.3	3.9	96.2	3.8
Neosolaniol	新茄镰孢菌醇	100.5	3.3	99.4	2
Diacetoxyscirpenol	双乙酰基草镰刀菌醇	102.6	2.8	99	2.3
Alternariol	交链孢酚	94.8	4.9	85.9	5.4
β -zearalanol	β -玉米赤霉醇	94.5	9.2	92.7	4.6
α -zearalanol	α -玉米赤霉醇	93.9	10.5	89	3.5
Zearalenone	玉米赤霉烯酮	92.4	9.4	87.6	4.5
Ochratoxin A	赭曲霉毒素 A	93.8	3	94.7	3.8
T-2 toxin	T-2 毒素	96.2	4.5	94.2	2.8
Aflatoxin B1	黄曲霉毒素 B1	97	2.7	91.7	5.4
Aflatoxin B2	黄曲霉毒素 B2	97.4	2.9	91.4	4.8
Aflatoxin G1	黄曲霉毒素 G1	95	3.3	92	4.1
Aflatoxin G2	黄曲霉毒素 G2	95.5	3.1	93.9	2.7

LOQ: ≤ 10 ng/g

6. 结论

开发了一种快速和简单的 QuEChERS 前处理方法用于粮谷中 16 种典型真菌毒素的分析, 使用 Accucure aQ 表面多孔增强核色谱柱, 能够达到 α - 和 β - 玉米赤霉醇的基线分离, 采用 LC-MS/MS 方法, 17min 内快速完成低浓度真菌毒素的分析, 并获得较好的线性、精确度, 回收率数据及可接受的 LOQ, 该方法完美适合于粮谷中多种真菌毒素的分析。

奶粉中黄曲霉毒素 M1 的分析

——参考标准：GB 5009.24-2016 食品中黄曲霉毒素 M 的测定

1. 实验背景

黄曲霉毒素作为一种霉菌毒素，是粮食在未能及时晒干及储藏不当时产生霉菌的代谢产物，广泛存在。因其具有很强的毒性和致癌性，在国家食品标准、饲料标准中都对此设置了严格的规定。黄曲霉毒素 M1 属于真菌毒素，是黄曲霉毒素 B1 在动物体内羟基化代谢产物，具有剧毒性和强致癌性，由于其可能诱发肝癌，早在 1993 年就被世界卫生组织癌症研究机构列为一类致癌物。由于黄曲霉毒素具有含量低、结构相似的特点，这就要求检测方法灵敏度高，特异性强，集分离与检测为一体，方可达到这样的要求。本文采用高效液相色谱法对黄曲霉毒素进行分析，克服了黄曲霉毒素含量低的问题，得到了高灵敏度的结果。

2. 样品前处理

称取奶粉 5 g，置 100 mL 量瓶中，加 50℃ 温水 20 mL 使溶解，振荡 30 S；加入氯化钠 2 g，振荡使溶解；继续加入 50 mL 乙腈，振荡 30 S，混匀后加乙腈至刻度，涡旋振荡使混匀。过滤，取滤液 40 mL，40 °C 氮气流下挥至近干。残留物加入 20 mL 10% 乙腈使溶解，过黄曲霉毒素 M1 免疫亲和柱（PN：60105-102-B），待样品完全通过免疫亲和柱之后，加 10 mL 水清洗亲和柱。最后用乙腈 2 mL 洗脱，收集洗脱液 1.5 mL，氮气吹干。加入 200 μL 正己烷和 200 μL 三氟乙酸，振荡混匀，在 40℃ 下反应 10 min，取出，氮气流下挥干，加 10% 乙腈 0.5 mL，振荡 10 s。

3. 实验条件

仪器型号：

Ultimate 3000 系列：

泵：LPG-3400SD

自动进样器：WPS-3000SL

柱温箱：TCC-3000RS

检测器：FLD

色谱软件：Chromleon Chromatography Data System

检测器类型、工作参数及 S/N 号：

荧光检测器，FLD-3400

ResponseTime = 1

FLD_FlowCell.Temperature.Nominal = 35.00 [°C]

FLD_FlowCell.ReadyTempDelta = 1.00 [°C]

BaselineBehavior = Append

Data_Collection_Rate.Nominal = 10.00 [Hz]

Emission_1.ExWavelength = 365.0 [nm]

Emission_1.EmWavelength = 435.0 [nm]

Emission_1.Sensitivity = 6

Emission_1.PMT = Auto

Emission_1.FilterWheel = Auto

色谱条件：

色谱柱：Hypersil GOLD 5 μm，250 x 4.6mm（PN：25005-254630）

流动相：	Time (min)	CH ₃ CN (%)	Methanol (%)	Water (%)
	0	16.5	16.5	67
	25	16.5	16.5	67

进样量：20 μL

流速：800 μL/min

柱温：25℃

4. 实验谱图

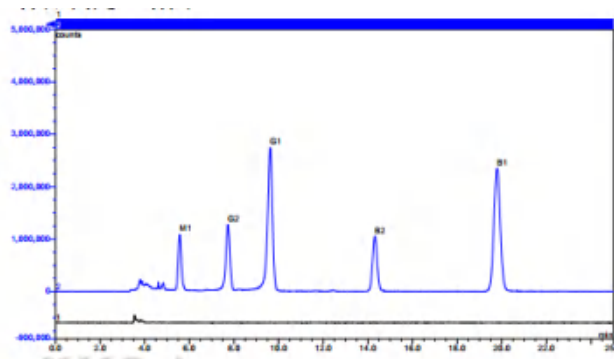


图 1 样品测定色谱图（上：1ppb 加标色谱图；下：空白样品色谱图）

5. 结论

本文使用 Thermo Scientific™ Hypersil GOLD C18，色谱柱，采取柱前衍生法与荧光检测器结合，对奶粉中黄曲霉毒素 B1，B2，G1，G2，M1 进行分析，得到了良好的峰形和分离，以及高灵敏度的检测结果。

应用编号：CCS-SP-004

花生酱中黄曲霉毒素 B1,G1,B2,G2 的测定

——参考标准 GB 5009.22-2016 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定

1. 实验背景

黄曲霉毒素 (AFT) 是黄曲霉和寄生曲霉等某些菌株产生的双呋喃环类毒素。其衍生物有约 20 种, 分别命名为 B1、B2、G1、G2、M1 等。其中以 B1 的毒性最大, 致癌性最强, 被列为一级致癌物。黄曲霉毒素主要污染粮油及其制品, 各种植物性与动物性食品也能被污染。而花生酱是先将花生去壳, 再经过烘焙、去红衣、碾磨等工序加工制得的, 因此, 花生酱也会有被黄曲霉毒素污染的风险。目前, 我国已经制定一系列相关标准适用于食品中黄曲霉毒素的检测, 黄曲霉毒素测定的样品前处理方法一般采用净化柱或免疫亲和柱净化, 仪器检测方法主要有液相色谱串联质谱法、高效液相色谱法等。

本文参考食品安全国家标准《GB 5009.22-2016 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定》第三法, 前处理使用赛默飞黄曲霉毒素总量免疫亲和柱, 完全按照国标方法处理, 结合高效液相色谱光化学柱后衍生法对黄曲霉毒素进行分析, B 族和 G 族 4 种黄曲霉毒素回收率好, 灵敏度高, 完全满足国标的要求。

2. 样品前处理

称取 5.0 g (精确到 0.01 g) 花生酱到 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈: 水 (84:16), 涡旋混匀 20 min, 4000 r/min 下离心 8 min, 取上清液 1 mL 于 15 mL 离心管中, 加入 9 mL 水, 混匀待净化。将黄曲霉毒素总量免疫亲和柱 (PN:60105-103-B) 恢复到室温, 去掉两端堵头, 将待净化样品液以 1-2 滴/秒的速度通过免疫亲和柱, 弃掉流出的液体, 加 10 mL 水淋洗柱子, 弃掉流出的液体, 用真空泵抽干柱子中的水, 加入 2*1 mL 赭曲霉毒素缓慢洗脱, 流速约为 2-3 秒/滴, 最后在 50°C 下氮吹至近干, 用流动相定容至 1 mL, 过 0.22 μm 滤膜待测。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Acclaim C18 色谱柱, 4.6 × 150 mm, 5 μm (PN:059148)

流动相: 甲醇: 水 = 45:55

流速: 1 mL/min

检测器: 荧光检测器

激发波长: 360 nm

发射波长: 440 nm

进样量: 10 μL

柱温: 40°C

仪器: Ultimate 3000 HPLC 系统 + 光化学柱后衍生器

4. 实验谱图

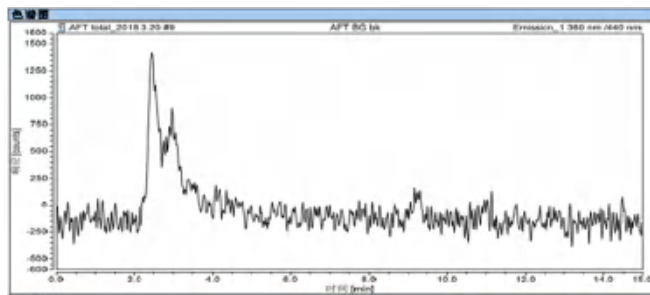


图 1. 花生酱空白基质谱图

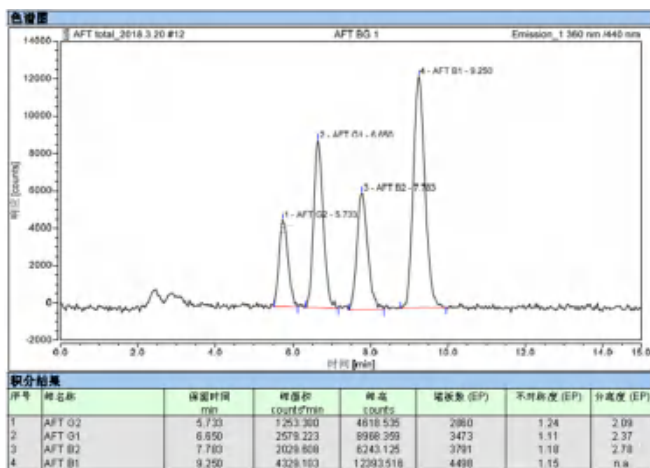


图 2. 花生酱基质加标 20 ng/mL (上机浓度 5 ng/mL) 色谱图
出峰顺序: 1. G2 2. G1 3. B2 4. B1

5. 实验数据

化合物	保留时间 (min)	回收率 1(%)	回收率 2(%)
AFT G2	5.7	104.75	101.40
AFT G1	6.6	101.78	99.34
AFT B2	7.7	106.69	101.51
AFT B1	9.2	105.50	104.60

表 1. 花生酱基质加标 20 ng/mL 回收率结果

6. 结论

本文采用赛默飞黄曲霉毒素总量免疫亲和柱, 按照国标方法进行样品前处理, 加标 20 ng/mL, 使用 Acclaim C18 色谱柱, 结合 Ultimate 3000 高效液相色谱仪, 黄曲霉毒素 B 族和 G 族四个化合物分离度良好, 空白样品加标回收率在 99.34%~106.69% 之间, 完全满足 GB 5009.22-2016 第三法实验分析要求。

应用编号: CCS-SP-206

食品中赭曲霉毒素 A 的测定

——参考标准：GB 5009.96-2016 食品中赭曲霉毒素 A 的测定

1. 实验背景

由赭曲霉 (*Aspergillus Ochratoxin*) 和 硫色曲霉 (*A.spLphureus*) 等产生的赭曲霉毒素 (Ochratoxin) 有 A、B、C、D 四种化合物。其中, 赭曲霉毒素 A (Ochratoxin A, OTA) 是最重具卫生学意义的霉菌代谢产物。赭曲霉毒素 A 是一种强致死性化合物, 它会导致肝、肾坏死性病变。对雏鸭经口测试, LD50 仅为 0.5 mg/kg 体重, 其毒性与黄曲霉素相当。在肝癌高发区的谷物中可分离出赭曲霉毒素。赭曲霉毒素 A 的污染范围较广, 几乎可污染玉米, 小麦等所有的谷物和中药材。

目前已有粮食和食品中赭曲霉毒素 A 的检验标准。本文以薏苡仁、淡豆豉和白扁豆为基质, 发展赭曲霉毒素 A 的前处理和分离检测方法, 以期对同类型的检测提供参考。

2. 样品前处理

提取液: 甲醇: 水 (8:2, v:v)。

PBS 溶液: 称取 8 g 氯化钠、1.2 g 磷酸氢二钠、0.2 g 磷酸二氢钾、0.2 g 氯化钾, 溶解于 990 mL 水中, 用浓盐酸调节 pH 7, 用水稀释至 1 L。

清洗液缓冲: 称取 25 g 氯化钠、5 g 碳酸氢钠溶于水中, 加入 0.1 mL 吐温 -20, 用水稀释至 1 L。

称取 15 g 样品加入到 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 提取液, 加入 0.75 g 氯化钠, 振摇后涡旋 3 min, 超声 20 min, 中间振摇 3 次, 11000 r/min 离心 15 min 后取上清液。取 2 mL 上清液, 吹除去大部分的甲醇后, 用 PBS 溶液定容到 10 mL, 过 0.22 μm 滤膜。取过滤后的提取液 5 mL, 以 1 滴每 3 秒流速流过赭曲霉毒素免疫亲和柱 (PN:60105-105-B), 然后 2~4 mL 空气排空, 10 mL 清洗缓冲液、10 mL 水依次淋洗免疫亲和柱, 弃去淋洗液, 抽干小柱。1.5 mL 甲醇洗脱, 40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮气吹干, 用流动相定容至 1 mL, 供检测。

测试用对照品的配制: 使用流动相将 10 mg/L 的赭曲霉毒素 A 标准溶液依次稀释成 3.13 $\mu\text{g/L}$ 、6.25 $\mu\text{g/L}$ 、12.50 $\mu\text{g/L}$ 、25.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 、100.00 $\mu\text{g/L}$ 和 200.00 $\mu\text{g/L}$ 的线性标准溶液。

3. 仪器条件

色谱条件:

色谱柱: Acclaim C18 4.6 \times 150 mm, 5 μm
(PN:059148)

流动相: 乙腈: 水: 冰醋酸 (48:51:1, v:v:v)
流速: 1 mL/min
检测器: 荧光, Ex: 333 nm; Em: 460 nm
柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$
进样量: 20 μL
仪器: Ultimate 3000

4. 实验谱图

1. 线性

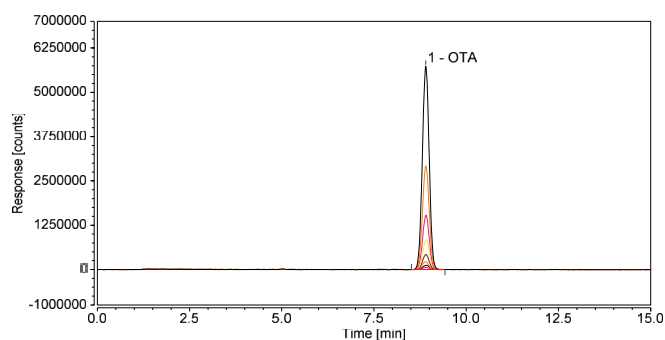


图 1 线性叠加谱图 (从低到高依次代表浓度为 3.13 $\mu\text{g/L}$ 、6.25 $\mu\text{g/L}$ 、12.50 $\mu\text{g/L}$ 、25.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 、100.00 $\mu\text{g/L}$ 和 200.00 $\mu\text{g/L}$ 的 OTA 标准溶液)

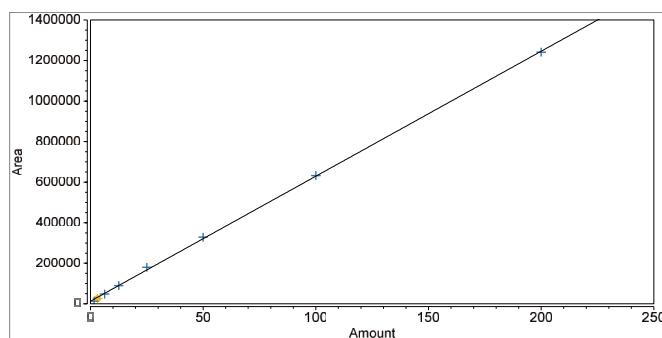


图 2 OTA 标准曲线图

表 1 赭曲霉毒素 A 线性曲线

名称	线性曲线
OTA	$A = 6166C + 12898$, $R^2 = 1.000$

2. 重复性

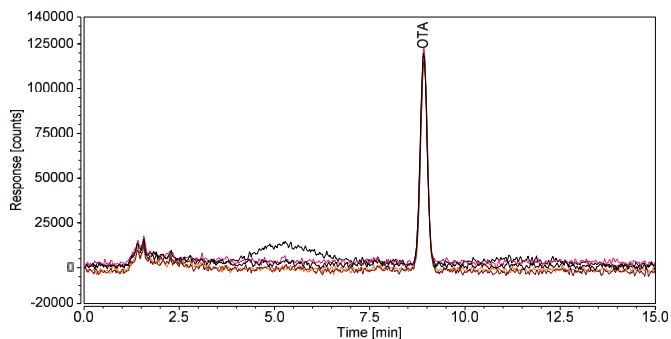


图3 低浓度样品 (3.13 µg/L OTA) 重复性

表2 低浓度样品进样重复性

名称	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	样品浓度 (µg/L)
OTA	0.09%	0.67%	3.13

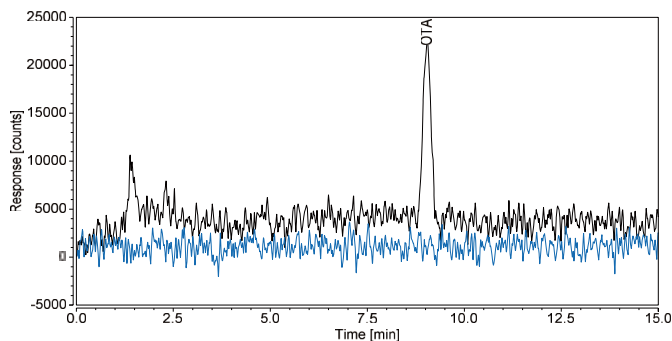


图6 定量限 (0.55 µg/L OTA) 谱图与空白叠加谱图

表4 赭曲霉毒素 A 的 LOD 和 LOQ

名称	保留时间 (min)	LOD (S/N=3) (µg/L)	LOQ (S/N=10) (µg/L)
OTA	9.05	0.15	0.55

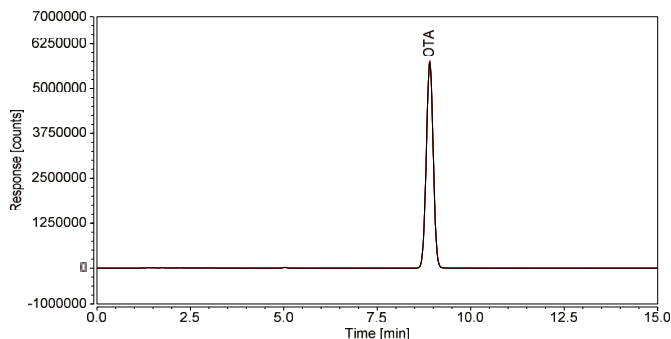


图4 高浓度样品 (200 µg/L OTA) 重复性

表3 高浓度样品进样重复性

名称	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	样品浓度 (µg/L)
OTA	0.01%	0.11%	200

回收率

表5 回收率数据

名称	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
薏苡米	2.5	99.8
淡豆豉	2.5	100.2
白扁豆	2.5	97.4

6. 结论

本文开发了赭曲霉毒素 A 测定的方法。以赭曲霉毒素 A 对照品为样品, 考察了液相方法的检测限、检出限和线性范围。以薏苡仁、白扁豆和淡豆豉为基质, 考察了前处理方法的净化能力和基质干扰情况。结果表明, 该前处理方法回收率高、具有较好的净化能力, 赭曲霉毒素 A 出峰位置附近无干扰峰, 可用于薏苡仁、白扁豆和淡豆豉赭曲霉毒素 A 的检测。液相方法重复性好、具有较宽的线性范围、较低的检测限和检出限。

5. 实验数据

检出限和定量限

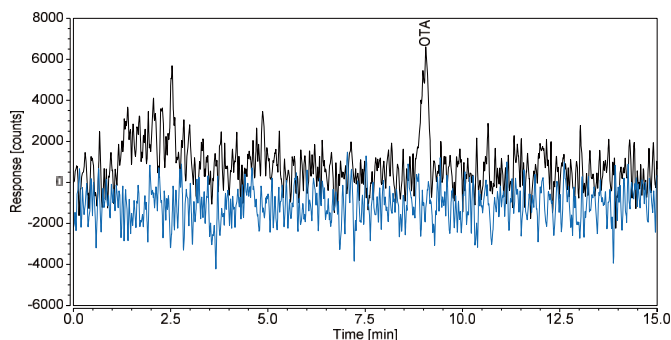


图5 检出限 (0.15 µg/L OTA) 谱图与空白叠加谱图

应用编号: CCS-ZY-292

鲜榨果汁中展青霉素的检测

——参考标准：GB 5009.185-2016 食品安全国家标准 食品中展青霉素的测定

1. 实验背景

近年来，真菌毒素在食品中造成的污染事件频频爆发，引发了公众的极大关注。展青霉素 (Patulin, PAT) 又称棒曲霉素，作为一种广泛存在的真菌毒素，是由曲霉属和青霉等真菌产生的对人和动物健康有害的次级代谢产物。

展青霉素被国际癌症研究机构 (IARC) 归为第三类可疑致癌物质。世界卫生组织 (WHO) 和欧盟规定展青霉素在食品中的安全限量为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。我国 GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量，规定果蔬汁类及其饮料中展青霉素的限量为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。16 年的食品国家标准出台了 GB 5009.185-2016 食品中展青霉素的测定。

本文采用 HyperSep C18 固相萃取小柱进行样品前处理，操作简单、省时、省力，能够得到较高和稳定的回收率，回收率在 94-101% 之间。使用 Hypersil GOLD C18 色谱柱，在 LC-MS 上具有出色的峰形和分辨率。完全满足 GB 5009.185-2016 第二法高效液相色谱法的要求。

2. 样品前处理

样品提取

取 1g 均质离心后的样品，加入 0.5mL 醋酸缓冲液 (pH4)。

SPE 操作步骤

500mg 3mL HyperSep C18 固相萃取柱 (PN:60108-304)

活化

10 mL 甲醇，3 mL 10% 甲醇，10 mL 水

上样

上样，2-3 mL/min

清洗

5 mL 正己烷，柱子抽干，通气 15 min

洗脱

正己烷：乙酸乙酯：丙酮 = 1:5:4，1:4:5，1:3:6 每个梯度洗脱体积为 5 mL；洗脱液加入 1 滴冰醋酸，40°C 氮气吹干，立即用 1 mL 醋酸缓冲液溶解

3. 色谱条件

色谱柱：Hypersil Gold C18, 5 μm , 4.6 \times 250mm (PN:25005-254630)

流动相：乙腈 (A) : 水 (B) = 1:10 (v/v)

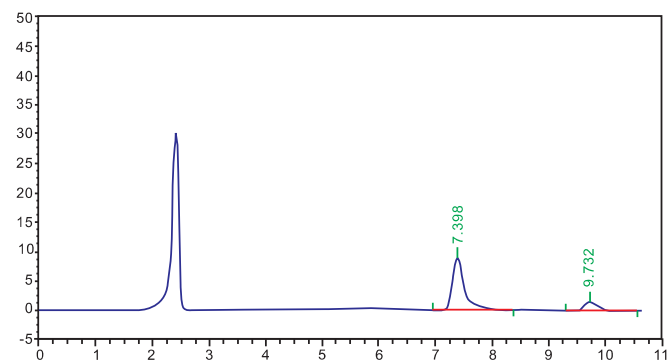
流速：1 mL/min

检测波长：UV 276 nm

柱温：40°C

进样量：5 μL

4. 实验谱图



展青霉素 (Rt=7.4min) HPLC 色谱图

5. 实验数据

回收率在 94-101% 之间。

6. 结论

本文采用 HyperSep C18 固相萃取小柱进行样品前处理，操作简单、省时、省力，能够得到较高和稳定的回收率，回收率在 94-101% 之间。使用 Hypersil GOLD C18 色谱柱，在 LC-MS 上具有出色的峰形和分辨率。完全满足 GB 5009.185-2016 第二法 高效液相色谱法的要求。

食品国标配置方案

农药残留

样品基质	检测项目	国标号	货号	描述	货号	描述	
植物源性食品 (蔬菜水果食用菌谷类植物油坚果茶叶香辛料)	喹啉铜	GB 23200.117-2019 植物源性食品中喹啉铜残留量的测定 高效液相色谱法	60107-212	HyperSep Retain PEP, 200mg, 6ml 固相萃取小柱 30/包	25005- 254630	250x4.6mm 5 μm Hypersil GOLD	
蔬菜, 水果和 食用菌	208 种农药 及其代谢物	GB 23200.113-2018 植物源性食品中 208 种农药及其代谢 物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用 法	S1-10-EN-POT	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 1 g 柠檬 酸钠, 50/盒	26RD142F	Pesticides II 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm with 5m guard	CCS- SP-201 灵敏度, 稳定 性强, 加标 回收率在 60- 120%; 90% 在 80-120%
			S2-15-P-EN-KIT	900mg MgSO ₄ , 150mg PSA, 15mg GCB, ,15 mL, 50/盒			
			S1-15-AOAC-POT	6g MgSO ₄ , 1.5g 醋酸钠, 50/盒			
			S2-15-FW-AOAC- KIT	1200mg MgSO ₄ , 400mg PSA, 400mg C18, 15 mL, 50/盒			
			S1-15-AOAC-POT	6g MgSO ₄ , 1.5g 醋酸钠, 50/盒			
			S2-15-PF-AOAC- KIT	1200mg MgSO ₄ , 400mg PSA, 400mg C18, 400mg GCB, 15 mL, 50/盒			
谷物, 油料和 坚果							
茶叶和香辛料							
蔬菜, 水果, 食用菌和糖料	331 种农药 及代谢物	GB 23200.121-2021 植物源性食品中 331 种农药及其代谢 物残留量的测定	S1-10-EN-CH-KIT	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 1 g 柠檬 酸钠, 带 50mL 离心管和陶瓷 均质子	071399	Acclaim C18, 2.2μm 2.1 x 150mm	CCS- SP-214- AN_21030
			S2-2-GFV-EN-KIT S2-2-P-EN-KI	25mg PSA, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 离心管 25mg PSA, 2.5mg GCB, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 离 心管			
			S1-15-AOAC-CH- KIT	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋 酸钠, 带 50mL 离心管和陶 瓷均质子			
			S2-2-FW-AOAC- KIT	50mg PSA, 50mg C18, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 离心管			
			S1-15-AOAC-CH- KIT	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋 酸钠, 带 50mL 离心管和陶 瓷均质子			
			S2-2-FW-AOAC- KIT	150mg MgSO ₄ , 50mg C18, 50mg PSA, 25mg GCB, , 2 mL 离心管			
谷物, 油料, 坚果							
茶叶和香辛料							
植物油			S1-10-EN-CH-KIT	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 1 g 柠檬 酸钠, 带 50mL 离心管和陶瓷 均质子			
			S2-2-FW-AOAC- KIT	50mg PSA, 50mg C18, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 离心管			
			S1-10-EN-CH-KIT	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 1 g 柠檬 酸钠, 带 50mL 离心管和陶瓷 均质子			
			S2-2-FW-AOAC- KIT	50mg PSA, 50mg C18, 150mg MgSO ₄ , 2 mL 离心管			
水果, 蔬菜 (苹果、柑桔、 葡萄、甘蓝、 芹菜、西红柿) 粮谷	500 种农药	GB 23200.8-2016 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学 品残留量的测定 气相色谱 - 质谱法 GB 23200.9-2016 粮谷中 475 种农药及相关化学品的残 留量的测定 气相色谱 - 质谱法	60108-701	HyperSep C18 固相萃取 柱, 2g/15mL, 20/包	26090-1420	TG-1701MS 30m x 0.25mm x 0.25μm	
			60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/ 包			
水果, 蔬菜	450 种农药	GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学 品残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱 法	60108-432	HyperSep Amino 固相萃 取小柱, 1g/6mL, 30/包	17326- 152130	Accucore aQ 2.1*150mm, 2.6μm	
大米, 糙米, 大麦, 小麦, 玉米	涕灭砒威、 吡唑醚菌 酯、啉菌 酯等 65 种农 药	GB 23200.34-2016 食品中涕灭砒威、吡唑醚菌酯、啉菌 酯等 65 种农药残留量的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法	60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/ 包	059144	Acclaim C18 2.1*150mm, 5μm	
蔬菜, 水果和 食用菌; 谷物 茶叶和香辛料 油料和坚果 植物油	氨基甲酸酯	GB 23200.112-2018 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药 及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 柱后衍生法 食品中有机磷农药残留量的测定 气相 色谱 - 质谱法	60108-519-P	HyperSep 氨基 样品制备 柱, 500mg/6mL 30/包	059141	Acclaim C8 4.6*250mm, 5μm	
			60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/ 包			
			S2-15-FW-AOAC- KIT	1200mg MgSO ₄ , 400mg PSA, 400mg C18, 15 mL, 50/盒			
			S1-15-AOAC-POT	6g MgSO ₄ , 1.5g 醋酸钠, 50/盒			
			60106-CH-50	50mL 陶瓷均质子, 100/ 包			
S2-15-FW-AOAC- KIT	1200mg MgSO ₄ , 400mg PSA, 400mg C18, 15 mL, 50/盒						

油料作物和坚果	有机磷	GB 23200.116-2019 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法	S2-15-FW-EN-KIT	900mg MgSO ₄ , 150mg PSA, 150mg C18, 15 mL, 50/ 盒	26089-2980; 26099-3360	TG-17MS 30m x 0.53mm x 1µm TG-1MS 30m x 0.53mm x 1.50µm	
茶叶和调味料			60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/ 包			
植物油			S1-15-AOAC-POT	6g MgSO ₄ , 1.5g 醋酸钠, 50/ 盒			
			60106-CH-50	50mL 陶瓷均质子, 100/ 包			
蜂蜜		GB 23200.97-2016 蜂蜜中 5 种有机磷农药残留量的测定 气相色谱法	NA	NA	26090-1420	TG-1701MS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
动物源性食品		GB 23200.91-2016 动物源性食品中 9 种有机磷农药残留量的测定 气相色谱法	NA	NA	26089-2980	TG-17MS 30m x 0.53mm x 1µm	
乳及乳制品	有机氯	GB 23200.86-2016 乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法	60108-431-P	HyperSep Florisil SPE, 1g/6mL 30/ 包	260C142P	TR-35MS GC Column 30m x 0.25mm, 0.25µm	标准中用柱
水果, 蔬菜	有机氯和拟除虫菊酯类	GB/T 5009.146-2008 植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留量的测定	60106-402	HYPERCARB 500mg/6mL SPECOLUMN 20Pk	26096-1420	TG-5SILMS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
猪牛羊等动物	拟除虫菊酯类	SN/T 4813-2017 进出口食用动物拟除虫菊酯类残留量测定方法 气相色谱-质谱/质谱法	80020-432-1000 80020-429-100 80020-430-100	无水硫酸镁; PSA; C18	26096-1420	TG-5SILMS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
大米, 糙米, 大麦, 小麦, 玉米	烯啶虫胺, 吡虫啉等 20 种农药	GB 23200.37-2016 食品中烯啶虫胺、吡虫啉等 20 种农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法	60105-209	6mL GCB/PSA SPE, 500mg/500mg, 30/ 包	059144	Acclaim C18 2.1 x 150mm, 5µm	莠去津、乙炔菌核利、腐霉利、氟菌唑、抑霉唑、噻嗪酮、丙环唑、氯苯嘧啶醇、啶菌灵
植物源性食品	百草枯, 敌草枯	SN/T 0293-2014 出口植物源性食品中百草枯和敌草枯残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法	60107-420	PEP WCX 60mg 3mL, 50/Pack	083242	Acclaim Trinity Q1 2.1 x 50 mm 3µm	CCS-HJ-023 峰型好
大豆, 玉米	噻唑类杀菌剂	SN/T 3699-2013 出口植物源食品中 4 种噻唑类杀菌剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法	60108-305-P	HYPERSEP C18 500MG/6ML PK/30	059129	Acclaim C18 2.1 x 100 mm 3µm	CCS-SP-188, 峰型良好, 分离度优异
西瓜, 葡萄, 菜心, 小麦, 茶叶, 洋葱			60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/ 包			
水产品	氟乐灵	GB 31660.3-2019 水产品中氟乐灵残留量的测定 气相色谱法	60180-431-P	HyperSep Florisil 样品制备柱, 1g/6mL 30/ 包	26096-1420	TG-5SILMS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
蔬菜, 水果	多菌灵、甲基硫磺灵	NY/T 1680-2009 蔬菜水果中多菌灵等 4 种苯并咪唑类农药残留量的测定	80020-429-100 80020-432-1000	QuEChERS 大包装填料 PSA, 100g QuEChERS 无水硫酸镁 1KG	063199	Acclaim Polar Advantage II, 4.6 x 250 mm, 5 µm	

兽药及违禁药物

动物源性食品	多兽药	T/FDSA 007-2019	60107-203	HyperSep Retain PEP 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/ 包	VDX-102130 17626-102130	Accucore VDX 2.1 x 100mm, 2.6µm Accucore RP-MS 2.1 x 100mm, 2.6µm	CCS-SP-065
食用动物及动物饲料	伊维菌素	SN/T 5121-2019 进出口食用动物、饲料中伊维菌素残留测定 液相色谱-质谱/质谱法	NA	NA	17126-104630	Accucore C18 色谱柱 100x4.6mm 2.6µm	
食用动物(猪, 牛, 羊)	新霉素	SN/T 5119-2019 进出口食用动物中新霉素药物残留测定 酶联免疫吸附法和液相色谱-质谱/质谱法	60108-305-P	HyperSep C18 样品制备柱, 500mg/6mL 30/ 包	97505-052130	Syncronis HILIC 50 x 2.1mm 5µm	
食用动物、饲料	链霉素、二氢链霉素	SN/T 5117-2019 进出口食用动物、饲料 链霉素类(链霉素、二氢链霉素) 药物残留测定 液相色谱-质谱/质谱法	60107-203	HyperSep Retain PEP 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/ 包	25103-152130	Hypersil GOLD Silica 150x2.1mm 3µm	
奶粉和牛奶	链霉素, 双氢链霉素, 卡那霉素	GB/T 22969-2008 奶粉和牛奶中链霉素, 双氢链霉素和卡那霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60108-423 60108-204	HyperSep SCX SPE 小柱 500mg, 3mL, 50/ 包 HyperSep WCX SPE 小柱 500mg, 3mL, 50/ 包	059130	Acclaim C18 2.1 x 150 mm 3µm	
食用动物、饲料	卡巴氧	SN/T 5115-2019 进出口食用动物、饲料中卡巴氧测定 液相色谱-质谱/质谱法	60107-405	HyperSep Retain-AX 500mg 3mL 固相萃取柱, 50/ 包	28026-102130	ACCUCORE POLAR PREMIUM, 2.6UM 100X2.1MM 色谱柱	
食用动物、饲料	氟苯尼考	SN/T 5114-2019 进出口食用动物、饲料氟苯尼考(氟甲砜霉素)测定液相色谱-质谱/质谱法	NA	NA	25002-102130-V	Hypersil GOLD VANQUISH 色谱柱, 1.9um 100 x 2.1mm	
动物性食品	氟苯尼考	GB 31658.5-2021 动物性食品中氟苯尼考及氟苯尼考胺残留量的测定液相色谱-串联质谱法	60107-303	HyperSep Retain CX 60mg 3ml	97102-102130	Syncronis C18 1.7um 2.1 x 100 mm	
食用动物、饲料	硝基咪唑	SN/T 5113-2019 进出口食用动物、饲料中咪唑测定 液相色谱-质谱/质谱法和液相色谱法			25002-102130-V	Hypersil GOLD VANQUISH 色谱柱, 1.9um 100 x 2.1mm	

猪肉, 牛肉, 鸡肉, 猪肝和水产品	硝基咪唑	GB/T 20752-2006 猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60107-203	HyperSep Retain PEP 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/包	25003-152130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 3 μ m 150 x 2.1mm	CCS-SP-034
水产品		GB 31656.13-2021 水产品中硝基咪唑类代谢物多残留的测定 液相色谱-串联质谱法			25003-152130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 3 μ m 150 x 2.1mm	
食用动物、饲料	吡嗪酮	SN/T 5111-2019 进出口食用动物、饲料吡嗪酮药物残留测定 液相色谱-质谱/质谱法	60107-206	HyperSep Retain PEP 500mg 6mL 固相萃取小柱 30/包	25005-152130	150x2.1mm 5 μ m Hypersil GOLD	
动物源性食品 动物肌肉、内脏组织、水产品、牛奶等	四环素	GB/T 21317-2007 动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法与高效液相色谱法	60107-203	HyperSep Retain PEP 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/包	17126-102130	Accucore C18 100 x 2.1mm, 2.6 μ m	
动物源性食品	喹诺酮	GB/T 21312-2007 动物源性食品中 14 种喹诺酮药物残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法 牛奶中喹诺酮类药物多残留的测定 高效液相色谱法	60107-412	Retain AX 200mg 6ml	25003-102130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 3 μ m 100 x 2.1mm	CCS-SP-007 可参考
动物性食品	磺胺类	GB 29694-2013 动物性食品中 13 种磺胺类药物多残留的测定 高效液相色谱法	60107-303	Retain CX 60mg 3ml	25005-254650	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 5 μ m, 250 x 4.6mm	CCS-SP-005 可参考
动物源性食品	氯霉素	GB/T 22338-2008 动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定	60108-431-P	Florisil 1000mg/6mL SPE Column 30Pk	26096-1420	TG-5SILMS 30m x 0.25mm x 0.25 μ m	
蜂蜜		SN/T 2063-2008 进出口蜂蜜中氯霉素残留量的检测方法 液相色谱串联质谱法	60107-206	HyperSep Retain PEP 500mg 6mL 固相萃取小柱 50/包	25205-154630	Hypersil GOLD C8 色谱柱, 5 μ m, 150 x 4.6mm	CCS-SP-030 可参考
动物性食品		GB 31658.2-2021 动物性食品中氯霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60108-304	HyperSep C18 500mg 3ml	25005-153030	Hypersil GOLD C18 5 μ m 150 x 3mm	
动物源性食品	β -受体激动剂	GB/T 22286-2008 动物源性食品中多种 β -受体激动剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法	60107-303	HyperSep Retain CX 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/包	25005-152130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 5 μ m 150 x 2.1mm	CCS-SP-001 可参考
	α -受体激动剂 (替扎尼定、赛拉嗪、溴莫尼定、安普乐定和可乐定)	GB 31660.6-2019 动物性食品中 5 种 α 2-受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60107-303	HyperSep Retain CX 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/包	25002-103030	100x3mm 1.9 μ m Hypersil GOLD	
动物源性食品	利巴韦林	SN/T 4519-2016 出口动物源食品中利巴韦林残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法	60106-301	HyperSep™ Hypercarb™ 固相萃取小柱, 200mg/3mL 30/包	35005-102130	Hypercarb 2.1*100mm, 5 μ m	CCS-SP-037 可参考
鸡肉	金刚烷胺	DB37/T 2833-2016 鸡肉中金刚烷胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60107-303	HyperSep Retain-CX 60mg 3mL 固相萃取小柱, 50/包	25002-102130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 100 x 2.1mm	
动物性食品		GB 31660.5-2019 动物性食品中金刚烷胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	80020-429-100	PSA, 100g, 1 瓶	25003-152130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 3 μ m 150 x 2.1mm	
动物源性食品 (猪肉, 猪骨)	糖皮质激素	SN/T 2222-2008 进出口动物源性食品中糖皮质激素类药物残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	60108-304-P	HyperSep C18, 500mg/3mL 50/包	25205-154630	Hypersil GOLD C8 色谱柱, 5 μ m, 150 x 4.6mm	CCS-SP-004 可参考
动物源性食品	50 种激素	GB/T 21981-2008 动物源食品中激素多残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/包	17126-102130	Accucore C18 2.6 μ m 2.1 x 100mm	
动物可食性组织, 牛奶	庆大霉素	农业部 1163 号公告 -7-2009 动物性食品中庆大霉素残留检测 高效液相色谱法	60108-303-P	HyperSep C18, 200mg/3mL 50/包	35005-102130	Hypercarb 2.1*100mm, 5 μ m	CCS-SP-165 可参考
蜂蜜	甲硝唑	GB/T 20744-2006 蜂蜜中甲硝唑、洛硝咪唑、二甲硝咪唑残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60108-204	HyperSep Carboxylic Acid (WCX) SPE 小柱 500mg, 3mL, 50/包	25303-152130	Hypersil GOLD aQ 色谱柱, 3 μ m, 150 x 2.1mm	
蜂王浆, 蜂王浆冻干粉	林可霉素、红霉素、替米考星、泰乐菌素、螺旋霉素、克林霉素、吉他霉素、交沙霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	GB/T 22946-2008 蜂王浆和蜂王浆冻干粉中林可霉素、红霉素、替米考星、泰乐菌素、螺旋霉素、克林霉素、吉他霉素、交沙霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60107-206	HyperSep Retain PEP 500mg 6mL 固相萃取小柱 30/包	25303-152130	Hypersil GOLD aQ 色谱柱, 3 μ m, 150 x 2.1mm	
水产品	红霉素	GB 29684-2013 水产品中红霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60107-212	HyperSep Retain PEP 200mg 6mL 固相萃取小柱 30/包	25002-152130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 150 x 2.1mm	
	9 中大环内酯类	GB 31660.1-2019 水产品中大环内酯类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60108-601-B	1g/6mL 中性氧化铝 (2g/6mL 暂无)	25005-152130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 5 μ m 150 x 2.1mm	
动物性食品	醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮	GB 31660.4-2019 动物性食品中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	60107-303	HyperSep Retain-CX 60mg 3mL 固相萃取小柱, 50/包	25002-052130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 50 x 2.1mm	
猪肌肉, 肝脏, 肾脏及尿液	赛庚啶及可乐定	GB 31660.7-2019 猪组织和尿液中赛庚啶及可乐定残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	80020-430-100 60107-303	C18, 100g, 1 瓶 HyperSep Retain-CX 60mg 3mL 固相萃取小柱, 50/包	25002-102131	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 100x 2.1mm	

牛可食性组织, 牛奶	氮氨基嘧啶	GB 31660.8-2019 牛可食性组织及牛奶中氮氨基嘧啶残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法	NA	NA	25002-102131	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 100x 2.1mm	
家禽肌肉, 肝脏, 肾脏组织	乙氧酰胺苯甲酯	GB 31660.9-2019 家禽可食性组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的测定 高效液相色谱法	60180-403	HyperSep Florisil SPE Column, 100, 1pk100	25005-254630	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 5 μ m 250 x 4.6mm	
食品	纳他霉素	GB/T 21915-2008 食品中纳他霉素的测定液相色谱法			063199	Acclaim PA2 4.6 x 250 mm 5 μ m	CCS-SP-189, 具有优异的峰型和更好的分离度
动物性食品	四环素类、磺胺类和喹诺酮类药物	GB 31658.17-2021 动物性食品中四环素类、磺胺类和喹诺酮类药物残留量的测定液相色谱 - 串联质谱法	60107-212 F2502-1	HyperSep Retain PEP, 200mg, 6mL Target 2 尼龙针式过滤器 (带预过滤器) 30mm*0.45 μ m	97102-052130	Syncronis C18 1.7 μ m 2.1 x 50 mm	
水产品	土霉素、四环素、金霉素和多西环素	GB 31656.11-2021 水产品中土霉素、四环素、金霉素和多西环素残留量的测定	60107-206	HyperSep Retain PEP 500mg 6mL	059149	Acclaim C18 5 μ m 4.6 x 250mm	

生物毒素

食品	黄曲霉毒素 B1, B2, G1, G2	GB 5009.22-2016 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定	60105-103-B	黄曲霉毒素总量检测柱, 3mL, 20/包	25302-102130 97105-154630	Hypersil GOLD aQ 1.9 μ m 100 x 2.1mm Syncronis C18 5 μ m 4.6 x 150mm	
液态奶及奶制品, 特殊膳食食品	黄曲霉毒素 M	GB 5009.24-2016 食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素 M 族的测定	60105-102-B	黄曲霉毒素 M1 检测柱, 3mL, 20/包		Syncronis C18 5 μ m 4.6 x 150mm	
主要谷物 小麦, 玉米, 稻谷等	16 种真菌毒素	LS/T 6133-2018 粮油检验 主要谷物中 16 种真菌毒素的测定 液相色谱 - 串联质谱法	S1-10-ORIG-POT S2-2-FW-AOAC-KIT	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 50/包 150mg MgSO ₄ , 50mg PSA, 50mg C18, 2 mL, 100/盒	17326-102130	Accucore aQ 色谱柱 150x4.6mm 2.6 μ m	CCS-SP-137- 粮食中 16 种真菌毒素的分离 CCS-SP-177-AN_19024_CCS_食品_QuEChERS 样品前处理结合 LCMSMS 测定粮谷中的 12 种真菌毒素
食品 谷物, 油料及制品	赭曲霉毒素 A	GB 5009.96-2016 食品中赭曲霉毒素 A 的测定	60105-105-B	赭曲霉毒素免疫亲和柱, 3mL, 20/包	059148	Acclaim C18 5 μ m, 150mm x 4.6mm	CCS-ZY-292 可参考
玉米及其制品	伏马毒素	GB 5009.240-2016 食品中伏马毒素的测定	60108-521	HyperSep SAX 固相萃取柱, 500mg/3mL 50/包	25005-254630 25002-102130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 5 μ m 250 x 4.6mm Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 100 x 2.1mm	
食品	玉米赤霉烯酮	GB 5009.209-2016 食品中玉米赤霉烯酮的测定	60105-106-B	玉米赤霉烯酮免疫亲和柱, 3mL, 20/包	74104-154630	Accucore C18 色谱柱, 4 μ m 150 x 4.6mm	
粮食及粮食制品, 酒类, 酱油、醋、酱及酱制品	T-2 毒素	GB 5009.118-2016 食品中 T-2 毒素的测定	60105-107-B	T-2 毒素检测柱, 3mL, 20/包	25005-154630	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 5 μ m 150 x 4.6mm	
食品	展青霉素	GB 5009.185-2016 食品中展青霉素的测定	60107-411	HyperSep Retain-AX 150mg 6mL 固相萃取柱 30/包	25002-102130	Hypersil GOLD C18 色谱柱, 1.9 μ m 100 x 2.1mm	
水产品	河豚毒素	GB 5009.206-2016 水产品中河豚毒素的测定			16726-102130	ACCUCORE 150-AMIDE-HILIC, 2.6 μ m 100X2.1mm	

食品接触材料污染物

塑料制品	多溴联苯和多溴二苯醚	GB/T 37639-2019 塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定 气相色谱 - 质谱法	60108-710	HyperSep Silica 固相萃取小柱, 2g/15mL, 20/包	26061-0350	TG-PBDE 色谱柱, 15m x 0.25mm x 0.10 μ m	赛默飞专用柱 TG-PBDE,
		GB/T 37638-2019 塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定 高效液相色谱法	60108-710	HyperSep Silica 固相萃取小柱, 2g/15mL, 20/包	059149	Acclaim 120 C18 5 μ m 分析柱 (4.6 x 250mm)	
出口食品接触材料 高分子材料	芳香胺	SN/T 3045-2011 出口食品接触材料 高分子材料 有害芳香胺迁移量的检测方法 高效液相色谱法	60107-206	HyperSep Retain PEP 500mg 6mL 固相萃取小柱 30/包	26096-1430	TG-5SILMS 30m x 0.32mm x 0.25 μ m	参考 19 年国家食品污染物和有害因素风险监控
					063199	Acclaim PA11 5 μ m, 4.6 x 250mm	
纸和纸板	矿物油	SN/T 4895-2017 食品接触材料 纸和纸板 食品模拟物中矿物油的测定 气相色谱法			26098-1420	TG-5MS 30m x 0.25mm x 0.25 μ m	

食品包装材料	全氟辛酸磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA)	GB 31604.35-2016 食品接触材料及制品 全氟辛酸磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定	60108-601-B	1g/6mL 中性氧化铝 (2g/6mL 暂无)	25303-152130	150x2.1mm 3um Hypersil GOLD aQ	
食品接触材料及制品	邻苯二甲酸酯	GB 31604.30-2016 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定	NA	NA	26098-1420	TG-5MS 30m x 0.25mm x 0.25um	
食品接触材料及制品 (聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂及其成型品)	双酚 A	GB 31604.10-2016 食品接触材料及制品 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷 (双酚 A) 迁移量的测定	NA	NA	25005-154630	150x4.6mm 5um Hypersil GOLD C18	

营养素

饲料	维生素 B2	GB/T 14701-2019 饲料中维生素 B2 的测定	NA	NA	25305-254630	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD aQ	
食品	维生素 B2	GB 5009.85-2016 食品中维生素 B2 的测定	NA	NA	25305-154630	150x4.6mm 5um Hypersil GOLD aQ	
	维生素 B1	GB 5009.84-2016 食品中维生素 B1 的测定	NA	NA	25005-254630	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD C18	
	维生素 B6	GB 5009.154-2016 食品中维生素 B6 的测定	NA	NA	25005-154630	150x4.6mm 5um Hypersil GOLD C18	
	维生素 K1	GB 5009.158-2016 食品中维生素 K1 的测定	60108-601-B	1g/6mL 中性氧化铝 (2g/6mL 暂无)	25005-254630	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD C18	
食品	烟酸, 烟酰胺	GB 5009.89-2016 食品中烟酸和烟酰胺的测定	NA	NA	25005-254630	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD C18	
婴幼儿配方食品, 乳粉, 乳品, 豆浆, 含乳饮料等	牛磺酸	GB 5009.169-2016 食品中牛磺酸的测定	NA	NA	25005-254631	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD C19	丹磺酰氯柱前衍生法
食品, 配方食品	维生素 ADE	GB 5009.82-2016 食品中维生素 A、D、E 的测定	60108-411	HyperSep Silica 固相萃取小柱, 500mg/6mL 30/包 (第三法使用)	075718	Acclaim 120 C30 5um 分析柱 (4.6 x 250mm)	CCS-SP-163- 在线二维液相色谱法快速同时测定婴幼儿配方奶粉中维生素 A、D 和 4 种 VE 异构体的含量 Accucore PFP 2.6UM*3.0*150MM, Acclaim C30 5*4.6*250
					16726-104630	ACCUCORE 150-AMIDE-HILIC, 2.6UM 100X4.6MM	
食品	咖啡酸、p-香豆酸、阿魏酸、短叶松素、松属素、短叶松素 3-乙酸酯、白杨素和高良姜素	GH/T 1280-2019 蜂胶中咖啡酸、p-香豆酸、阿魏酸、短叶松素、松属素、短叶松素 3-乙酸酯、白杨素和高良姜素含量的测定 反相高效液相色谱	NA	NA	25005-154630	150x4.6mm 5um Hypersil GOLD	
食品 (果汁, 饮料, 糖果, 饼干, 糕点, 果冻, 罐头, 面制品和烘焙食品馅料)	有机酸	GB 5009.157-2016 食品有机酸的测定	60108-434	HyperSep SAX 固相萃取小柱, 1g/6mL 30/包	064985	Acclaim Mixed-Mode WAX-1, 250mm x 4.6mm, 5um	CCS-SP-181, 流动相中未添加离子对试剂
食品	胡萝卜素	GB 5009.83-2016 食品中胡萝卜素的测定	NA	NA	075719	Acclaim C30 3um*4.6*150mm	α 和 β 胡萝卜素, 分离度可以达到 2.4
	α-胡萝卜素 β-胡萝卜素 γ-胡萝卜素 番茄红素	/			27826-152130	Accucore C30 2.6um, 2.1 x 150mm	4 种类胡萝卜素异构体可以达到理想的分离效果 0.6mL/min 的流速下, α 和 β 胡萝卜素的分离度可以达到 1.7, 分离时间不超过 8min, 柱压不超过 400bar; 0.4mL/min 的流速下, α 和 β 胡萝卜素的分离度可以达到 2.12, 分离时间不超过 12min, 柱压不超过 300bar
蜂蜜	氨基酸	SN/T 5223-2019 蜂蜜中 18 种游离氨基酸的测定 高效液相色谱 - 荧光检测法				氨基酸分析柱 150 x 4.6 3.5um	衍生化用 GOLD C18; 不衍生化用 Hypercarb

婴幼儿食品, 乳品	核苷酸	GB 5413.40-2016 婴幼儿食品和乳品中核苷酸的测定	NA	NA	059149	Acclaim C18 5μm, 4.6 × 250mm	Acclaim C30 可以提供更 好的分离度, 参考 CCS- SP-038
食品 (谷物, 乳制品, 果蔬制品, 蜂蜜, 糖浆, 饮料等)	果糖、葡萄 糖、蔗糖、 麦芽糖、乳 糖	GB 5009.8-2016 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、 乳糖的测定	NA	NA	30705- 254630	Hypersil APS-2 250x4.6mm 5um	
食品 (口香糖, 饼干, 糕点, 面包, 饮料)	木糖醇、山 梨醇、麦芽 糖醇、赤藓 糖醇	GB 5009.279-2016 食品中木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇、赤 藓糖醇的测定	NA	NA	25705- 254630	Hypersil Amino, 5μm 4.6 × 250mm	
食品 (以淀粉, 淀 粉糖或蔗糖为 原料)	D- 甘露糖 醇	GB 1886.177-2016 食品添加剂 D- 甘露糖醇	NA	NA	69108- 307780	HyperREZ XP Carbohydrate Ca 2+ 7.7*300 mm 8μm	
食品	脂肪酸	GB 5009.168-2016 食品中脂肪酸的测定	NA	NA	260M238P	TR- FAME 100m × 0.25mm, 0.20μm	26054-5920 TG-FAME 50m × 0.25mm × 0.2μm 可获得 快速方法
食品 (动植物油脂, 氢化植物油, 精炼植物油脂 和煎炸油)	反式脂肪酸	GB 5009.257-2016 食品中反式脂肪酸的测定	NA	NA	260M238P	TR- FAME 100m × 0.25mm, 0.20μm	
食品	叶黄素	GB 5009.248-2016 食品中叶黄素的测定	60108-604-B	中性氧化 铝, 500mg/3mL, 50/ 包	075718	Acclaim C30 5um*4.6*250mm	
食品	抗坏血酸	GB 5009.86-2016 食品中抗坏血酸的测定			064985	Acclaim Mixed-Mode WAX-1, 4.6 × 250 mm 5 μm	CCS- SP-192, 提 供完美重现性

添加剂

食用动物、饲 料	三聚氰胺	SN/T 5118-2019 进出口食用动物、饲料中三聚氰胺残留 测定液相色谱 - 质谱 / 质谱法	60107-303	HyperSep Retain-CX 60mg 3mL 固相萃取小柱, 50/ 包	97305- 102130	Synchronis aQ 100x2.1x5um	
原料乳, 乳制 品		GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法	60107-303	HyperSep Retain-CX 60mg 3mL 固相萃取小柱, 50/ 包	97105- 254630; 97205- 254630	Synchronis C8 250x4.6x5um Synchronis C18 250x4.6x5um	
食用动物、饲 料	孔雀石绿、 结晶紫	SN/T 5116-2019 进出口食用动物、 饲料孔雀石绿、结晶紫测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法	60108-801-B 60107-303	碱性氧化铝, 1g/6mL, 30/ 包 HyperSep Retain-CX 60mg 3mL 固相萃取小柱, 50/ 包	25002- 054630	50x4.6mm 1.9u GOLD	饲料需配 60108- 801-B 和 60107-303, 其他样品, 需配 60108- 801-B
饲料	苏丹红	NY/T 3320-2018 饲料中苏丹红等 8 种脂溶性色素的测定 液相色谱 - 串联质谱法	80020-429-100	PSA, 100g, 1 瓶	068982	Acclaim C18 100 × 2.1mm, 2.2μm	CCS- SP-007
食品		GB/T 19681-2005 食品中苏丹红染料的检测方法 高效液 相色谱法	60108-605-B	中性氧化 铝, 500mg/6mL, 30/ 包	059133	Acclaim C18 150 × 4.6mm, 3μm	
盐渍辣椒, 方 便面, 大酱, 牛奶, 橙汁, 糕点, 酱油, 果酒	丙酸, 山梨 酸, 苯甲酸, 脱氢乙酸, 对羟基苯甲 酸异丙酯, 对羟基苯甲 酸甲酯, 对 羟基苯甲酸 乙酯, 对羟 基苯甲酸丙 酯, 对羟基 苯甲酸丁酯 和对羟基苯 甲酸异丁酯	SN/T 3545-2013 出口食品中多种防腐剂的测定方法	80020-432-1000	无水硫酸镁, 1kg, 1 瓶	260N143P	TR-FFAP GC Column 30m, 0.32mm ID, 0.25um Film	
食品	苯甲酸、山 梨酸和糖精 钠	GB 5009.28-2016 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定			25005- 254630 100001- 254630 059149	Hypersil GOLD 250x4.6mm 5um Umisil(3) C18 250 × 4.6mm 5um Acclaim C18 250 × 4.6mm 5um	乙酸铵流动相 配制: 3.08g 乙酸铵溶于 2L 水, 加 200μL 纯乙酸
食品	脱氢乙酸	GB 5009.121-2016 食品中脱氢乙酸的测定			062902	Acclaim Organic Acid, 4.0 × 250 mm 5 μm	CCS- SP-185, 完美 解决脱氢乙酸 峰型问题, 在 实际样品测定 中有不俗表现
	防腐剂	快速方案			17126- 154630	Accucore C18 2.6μm 4.6 × 250mm	一针 7 分钟

食品 饮料、配制酒、 硬糖、蜜饯、 淀粉软糖、巧 克力豆及着色 糖衣制品	合成着色剂	GB 5009.35-2016 食品中合成着色剂的测定	60107-611-B	聚合物 WAX 小柱, 150mg/6mL	25005- 254630	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD	CCS- SP-183, 柠 檬黄和新红的 分离度优异
	合成着色剂	快速方案	60107-211	HyperSep Retain PEP 150mg 6mL 固相萃取柱 30/包	17626- 104630	Accocure RP-MS 2.6um4.6 x 100mm	通过净化策略 前处理方法, 更快速简单, 茶叶回收率 80% 以上; 分析时间缩短 50%, 可分离 10 种色素
风味食品	红曲红素, 红曲素, 红 曲红胶	GB 5009.150-2016 食品安全国家标准 食品中红曲色素的 测定	60107-212	HyperSep Retain PEP 200mg 6mL 固相萃取小柱 30/包	25005- 254630	250x4.6mm 5um Hypersil GOLD C18	
食品	抗氧化剂	GB 5009.32-2016 食品中 9 种抗氧化剂的测定	60108-701	HyperSep C18 固相萃取 柱, 2g/15mL, 20/包	059149	Acclaim C18 250 x 4.6mm, 5um	CCS- SP-070
出口食品		SN/T 3849-2014 出口食品中多种抗氧化剂的测定	60108-303-P	HyperSep C18 样品制备 柱, 200mg/3mL 50/包	059149	Acclaim C18 250 x 4.6mm, 5um	
进出口食品 (水, 牛奶, 水果, 奶粉, 谷物, 水产品, 动物组织)	高氯酸盐	SN/T 4089-2015 进出口食品中高氯酸盐的测定	60108-303-P	HyperSep C18 样品制备 柱, 200mg/3mL 50/包	075565 071389	Acclaim Trinity P1, 50mm x 2.1mm, 3um(茶 叶) 100mm x 2.1mm, 3um (配方奶粉)	Trinity P1 - 氯 酸盐高氯酸盐, 分离效果好峰 型佳
食品	氯酸盐和高 氯酸盐	BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定	60107-211	HyperSep Retain PEP 150mg 6mL 固相萃取柱 30/包	075565 071390	Acclaim Trinity P1, 50mm x 2.1mm, 3um(茶 叶) 100mm x 2.1mm, 3um (配方奶粉)	CCS- SP-025, 标 准推荐柱
食品	16 种邻苯 二甲酸酯	GB 5009.271-2016 食品中邻苯二甲酸酯的测定	60105-341	QuEChERS 6g MgSO ₄ , 1.5g CH ₃ COONa, 50 个 /包	26098-1420	TG-5MS 30m x 0.25mm x 0.25um	CCS- SP-020 QuEChERS 作为塑化剂分 析的前处理方 法, 对于不同 形态的不同基 质样品均有较 高的回收率。 结合核壳柱的 LC/MS 方法可 对 22 种塑化剂 实现较好的保 留和分离。
			S2-2-FW-AOAC- KIT	150mg MgSO ₄ , 50mg PSA, 50mg C18, 2mL, 100/盒	17126- 102130	AccuCore RP-MS 柱, 2.6m, 100mm x 2.1mm	
肉及肉制品, 水产动物及制 品	亚硝酸胺	GB 5009.26-2016 食品中 N-亚硝酸胺类化合物的测定	S1-10-ORIG-POT	4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 50/ 包	26088-1420	TG-WAXMS 30m x 0.25mm x 0.25um	CCS- SP-210 采用 Hypersep Florisil SPE 柱净化对样 品进行预处 理, 使用 TG- WAXMS 色谱 柱能完美保留 亚硝酸胺, 9.5min 完成样品分析, 无杂质干扰, 峰形佳, 所得 化合物的标准 曲线线性、回 收率均符合检 测要求, 可准 确、灵敏、快 速定量检测肉 制品中亚硝酸 胺类物质含量。
			60108-431-P	HyperSep Florisil, 1g/6mL 30/包			
食品	甜蜜素 (环己基氨 基磺酸钠)	GB 5009.97-2016 食品中环己基氨基磺酸钠的测定	NA	NA	26098-2980	TG-5MS 30m x 0.53mm x 1um	
食品	乙二胺四乙 酸盐	GB 5009.278-2016 食品中乙二胺四乙酸盐的测定	60107-411	HyperSep Retain-AX 150mg 6mL, 30/包	059149	Acclaim C18 250 x 4.6mm, 5um	
食品	纽甜	GB 5009.247-2016 食品中纽甜的测定	60108-305-P	HyperSep C18 500mg 6mL, 30/包	25005- 254630	Hypersil GOLD 250 x 4.6mm, 5um	
糕点等	丙酸钠, 丙 酸钙	GB 5009.120-2016 食品中丙酸钠、丙酸钙的测定			97305- 254630	Syncroni aQ, 5 um 4.6 x 250 mm	第一法, CCS- SP-184, 可 有效避免基质 影响
					26088-2230	TG-WAXMS 30m x 0.25mm x 0.5um	第二法
小麦粉	硫脲	BJS 201602 小麦粉中硫脲的测定	60109-200-2-9W	HyperSep SLE 96-well plate 200 mg (pH 9)/2 mL	97505- 254630	Syncroni HILIC, 250 x 4.6 mm, 5um	AN_21023 CCS, 对标准 进行了优化
食品	丙烯酰胺	GB 5009.204-2014 食品中丙烯酰胺的测定			35005- 102130	Hypercarb 100 x 2.1 mm, 5 um	CCS- SP-179, 高 回收, 快速分 析
食品	香兰素、甲 基香兰素、 乙基香兰素 和香豆素	GB 5009.284-2021 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰 素和香豆素的测定			059149	Acclaim C18 5um 4.6 x 250mm	

其它

食用动物、饲料	丙二醇	SN/T 5112-2019 进出口食用动物、饲料丙二醇含量测定 气相色谱法和气相色谱-质谱法			26088-1420	TG-WAXMS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
食品	苯并(a)芘	GB 5009.27-2016 食品中苯并(a)芘的测定	60105-BAP1-B 60105-BAP2-B	HyperSep BAP 苯并芘专用柱 22g/60mL 氧化铝层析柱, 12/µk HyperSep BAP 苯并芘专用柱 500mg/6mL 分子印迹柱, 30/µk	25005-254630	250x4.6mm 5µm Hypersil GOLD	
出口食品 (甘蓝, 苹果, 番茄, 柑橘, 玉米, 大豆, 大米, 花生油, 鸡肉, 蜂蜜)	烯效唑类植物生长调节剂	SN/T 3935-2014 出口食品中烯效唑类植物生长调节剂残留量的测定 气相色谱-质谱法	60108-509-B	GCB/NH2 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/包	26090-1420	TG-1701MS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
水产品	辛基酚、壬基酚、双酚A、己烯雌酚、雌酮、17α-乙炔雌二醇、17β-雌二醇、雌三醇	GB 31660.2-2019 水产品中辛基酚、壬基酚、双酚A、己烯雌酚、雌酮、17α-乙炔雌二醇、17β-雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法	60107-203	HyperSep Retain PEP 60mg 3mL 固相萃取小柱 50/包	26098-1420	TG-5MS 30m x 0.25mm x 0.25µm	
食品	偶氮甲酰胺	GB 5009.283-2021 食品中偶氮甲酰胺的测定			25005-254630	Hypersil GOLD 5µm 4.6 x 250mm	

样品前处理选择指南

工具 1——干扰物去除选择指南

干扰物	样品前处理 选择性弱 → 选择性强				
	过滤	蛋白质沉淀 + 过滤	SLE	QuEChERS	SPE
颗粒物	++	++	++	++	++
蛋白质		++	++	++	++
低聚表面活性剂		++		+	++
脂质		+	+	++	++
盐			++	+	++
色素			+	+	++
极性有机酸			++	++	++

++ 去除效果好; + 部分去除

工具 2——应用指南

行业	应用	技术	产品
食品和饮料	农药	过滤	Titan3/Target2 过滤器 + 全塑料注射器
		QuEChERS	HyperSep QuEChERS 净化产品
	兽药	SPE	HyperSep Retain PEP HyperSep SPE
	食品添加剂	SPE	HyperSep Retain SPE HyperSep SPE
	毒素	SPE	HyperSep 免疫亲和柱
		QuEChERS	HyperSep QuEChERS 净化产品
环境监测	半挥发性化合物	SPE	HyperSep SPE
		SPE	HyperSep SPE
	油类和脂类	除水	HyperSep SPE
		SPE	HyperSep SPE
	新型污染物	SLE	HyperSep SLE
		SLE	HyperSep SLE
临床研究和法医学		过滤	Titan3/Target2 过滤器 + 全塑料注射器
		蛋白质沉淀后过滤	HyperSep 蛋白质沉淀板
	生物样本分析	SPE	SOLA/SOLA μ HyperSep Retain SPE
		SLE	HyperSep SLE
制药 (DMPK)		SOLA/SOLA μ	
		SPE	HyperSep Retain SPE
	生物样本分析	微型 SPE	HyperSep 微型 SPE 孔板和吸头
		蛋白质沉淀过滤	HyperSep 蛋白质沉淀板
		SLE	HyperSep SLE
制药 (中药)	农药	QuEChERS	HyperSep QuEChERS 净化产品
		SPE	HyperSep Retain PEP HyperSep SPE
	毒素	SPE	HyperSep 免疫亲和柱
		QuEChERS	HyperSep QuEChERS 净化产品
生物技术	蛋白质 / 多肽纯化	裂解物过滤	Titan3/Target2 过滤器 + 全塑料注射器
		SPE	SOLA μ HRP
		微型 SPE	HyperSep 微型 SPE 孔板和吸头

工具 3——典型固定相及使用条件

分离机理	典型固定相	结构	分析物类型	上样溶剂	洗脱溶剂
正相（吸附）	硅胶, 氧化铝, Florisil	-SiOH, Al ₂ O ₃ , Mg ₂ SiO ₃	弱极性到中等极性	溶剂强度较小, 如己烷	溶剂强度较大, 如甲醇, 乙醇
正相（极性键合相）	Cyano 氰基, 氨基, 二醇基 Diol	-CN, -NH ₂ , -CH(OH)-CH(OH)-	中等极性到强极性	溶剂强度较小, 如己烷	溶剂强度较大, 如甲醇, 乙醇
反相（非极性键合相—强疏水性）	C18, C8, PS-DVB	(-CH ₂) ₁₇ CH ₃ , (-CH ₂) ₇ CH ₃ , PS-DVB	疏水性（强非极性）	高极性, 如水, 甲醇 / 水, 乙腈 / 水	中等极性, 如甲醇, 乙腈
反相（非极性键合相—中等疏水性）	苯基		中等非极性	高极性, 如水, 甲醇 / 水, 乙腈 / 水	中等极性, 如甲醇, 乙腈
反相（非极性键合相—弱疏水性）	Hypercarb	石墨化碳	极性	水或样品溶液	溶剂强度较大, 如乙酸乙酯或 DCM。可在洗脱剂中加入 0.1% TFA 增强对极性分析物的洗脱能力。
聚合物型反相（疏水 - 亲水平衡）	PA 聚酰胺, Retain PEP, SOLA HRP	极性修饰的苯乙烯 - 二乙烯基苯	酸性, 碱性, 中性	水或缓冲液	中等极性, 如甲醇, 乙腈
阴离子交换（弱）	氨基, HyperSep WAX, SOLA WAX	-NH ₂ , (-CH ₂) ₃ NH ₂ , 	离子型（可离子化）, 酸性	水或缓冲液 (pH=pKa-2)	A. 缓冲液 (pH=pKa+2) B. 吸附剂或分析物为中性时的 pH 值 C. 高离子强度缓冲液
阴离子交换（强）	季胺, HyperSep SAX, Retain AX, SOLA SAX	(-CH ₂) ₃ NH ₂ , 	离子型（可离子化）, 酸性	水或缓冲液 (pH=pKa+2)	A. 缓冲液 (pH=pKa-2) B. 吸附剂或分析物为中性时的 pH 值 C. 高离子强度缓冲液
阳离子交换（弱）	羧酸, HyperSep WCX, SOLA WCX	(-CH ₂) ₃ COOH, 	离子型（可离子化）, 碱性	水或缓冲液 (pH=pKa+2)	A. 缓冲液 (pH=pKa-2) B. 吸附剂或分析物为中性时的 pH 值 C. 高离子强度缓冲液
阳离子交换（强）	烷基磺酸, HyperSep SCX, Retain CX, SOLA SCX	(-CH ₂) ₃ SO ₃ H, 	离子型（可离子化）, 碱性	水或缓冲液 (pH=pKa-2)	A. 缓冲液 (pH=pKa+2) B. 吸附剂或分析物为中性时的 pH 值 C. 高离子强度缓冲液

食品行业常用耗材列表

Hypersep SPE 玻璃固相萃取装置

描述	部件号	数量
真空泵, 欧式插头 (220 V)	60104-241	1/ 包
16 位真空固相萃取装置	60104-232	1/ 包
24 位真空固相萃取装置	60104-233	1/ 包
16 位真空固相萃取装置旋转阀门	60104-242	16/ 包
24 位真空固相萃取装置旋转阀门	60104-244	24/ 包
适用于 1 mL、3 mL 和 6 mL SPE 固相萃取柱的转换接头	60104-259	15/ 包



HyperSep SPE 正压固相萃取装置

描述	部件号	数量
正压固相萃取装置, 带 13 mm 收集架	60104-236	1/ 包
正压固相萃取装置, 带 16 mm 收集架	60104-274	1/ 包
转换板, 用于 PP 固相萃取装置的 1 mL 小柱	60104-265	1/ 包
转换板, 用于 PP 固相萃取装置的 3 mL 小柱	60104-266	1/ 包
转换板, 用于 PP 固相萃取装置的 6 mL 小柱	60104-267	1/ 包
转换板, 用于 PP 固相萃取装置的 10 mL/15 mL 小柱	60104-271	1/ 包
用于 13 mm 试管的收集架	60104-268	1/ 包
用于 16 mm 试管的收集架	60104-269	1/ 包
安装套件 (包含空气过滤器, 1/4 OD 导管, 1/4 压力接头, 一套垫片)	60104-272	1/ 包



样品瓶 (9mm 2mL 样品瓶与盖垫可自由搭配)

描述	样品瓶部件号	盖垫部件号	套装部件号	数量
SureStop 9mm 2mL 螺口样品瓶套装, 带书写标签; 红色 PTFE/ 白色硅胶垫	6PSV9-1PASS (透明) 6PSV9-2PASS (棕色)	6PSC9ST1R	6AK592W	100/ 包
2mL 透明螺口瓶, 9mm SURESTOP 短螺纹, GOLD 惰 性玻璃, 带书写标签, AVCS 蓝色盖, 白色硅胶 / 红色 PTFE 隔垫	6PSV9-1PG		6PKG592W	100/ 包
SureSTART 9mm 2mL 聚丙烯透明螺口样品瓶 带 350μL 内插管; 蓝色 PTFE/ 白色硅胶垫, 预开口	6PSV9-04PP	6PSC9STS1R		100/ 包
SureSTART 9mm 2mL 透明螺口全回收样品瓶, 带 10μL 储液槽, 可用体积 1.2mL; ; 粘合式透明 PTFE/ 透明硅胶, 预开口	6PSV9-TR1	6PSC9STBS1		100/ 包
SureSTART 9mm 透螺口 V 型底样品瓶, 可用体积 1mL	6PSV9-V1			100/ 包
SureSTARTI 9mm 透明螺口带 350μL 内插管样品瓶	C4000-LV1W			100/ 包
SureSTART 9mm 2mL 螺口硅烷化样品瓶	6PSV9-03FIVP (透明) 6PSV9-03FIVAP (螺口)			100/ 包
内插管, 300μL PolySpring 带弹簧	6PME03C1SP			100/ 包

Titan3 和 Target2 过滤器

- 有优秀的耐溶剂性、专门挑选低萃取率的聚丙烯树脂，适合各类 HPLC 样品基质
- 过滤温度高达 100°C 的溶液，可以在 125°C 下灭菌 15 分钟
- Titan3 系列彩色套环设计，增强了套管强度，30 mm 产品耐压高达 120 psi
- Titan3 系列大部分 30 mm 产品均提供 1 mm 预过滤器，有利于含较大颗粒样品过滤



类型	Titan3				Target2			
	默认 100 支 / 包，标 * 为 200 支 / 包，标 # 为含预过滤器							
	17 mm×0.2 μm	17 mm×0.45 μm	30 mm×0.2 μm	30 mm×0.45 μm	17 mm×0.2 μm	17 mm×0.45 μm	30 mm×0.2 μm	30 mm×0.45 μm
聚醚砜 (水相)	42213-PS *	44513-PS*	42225-PS	44525-PS	F2513-17	F2513-14	F2500-17	F2502-14
尼龙 (有机相)	42213-NN *	44513-NN *	42225-NN #	44525-NN #	F2513-2	F2513-1	F2500-2	F2502-1 #
PTFE (有机相)	42213-NP *	44513-NP *	42225-NP #	44525-NP #	F2513-4	F2513-3	F2500-4	F2500-3
亲水 PTFE (水相有机相通用)	42213-NPL *	44513-NPL*	42225-NPL #	44525-NPL #				
PVDF (有机相)	42213-PV *#	44513-PV *	42225-PV #	44525-PV	F2513-6	F2513-5	F2500-6	F2500-5
醋酸纤维素 (水相)	42213-CA*	44513-CA*	42225-CA	44525-CA	F2513-16	F2513-15	F2500-16	F2500-15

更多规格针式过滤器，请咨询我们。

氮吹仪

产品	描述	规格	部件号	
Reacti-Therm 加热模块	加热功能	单块型	TS-18822	
	加热功能	三块型	TS-18824	
Reacti-Therm 加热和搅拌模块	加热和搅拌功能	单块型	TS-18821	
	加热和搅拌功能	三块型	TS-18823	
Reacti-Vap 氮吹组件	Reacti-Therm 单块型加热模块	吹口数: 9	TS-18825	
	Reacti-Therm 三块型加热模块	吹口数: 27	TS-18823	
Reacti-Block 铝块	Reacti-Block A-1	0.3 或 1mL Reacti-vial 小反应样品瓶	13 孔 / 块	TS-18801
	Reacti-Block B-1	3-5mL 反应样品瓶	9 孔 / 块	TS-18802
	Reacti-Block M-1	27.5mL 管	6 孔 / 块	TS-18811
	Reacti-Block Q-1	10mL Reacti-vial 小反应样品瓶	8 孔 / 块	TS-18814
	Reacti-Block T-1	16mm 试管	9 孔 / 块	TS-18817
Reacti-vial 磁力搅拌子	3.0、5.0 和 10.0mL Reacti-vials 样品瓶	6/ 包	TS-16000	
	0.3 或 1 mL Small Reacti-vials 样品瓶	6/ 包	TS-16010	
真空水解管	5mL	1/ 包	TS-29571	
Reacti-Therm 温度计	0~200°C	1/ 包	TS-18915	
Reacti-Vap 氮吹组件配件	针头长度 × 规格: 64mm (2.5in) ×16	9/ 包	TS-18782	



赛默飞世尔科技

上海

上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼
邮编 201206
电话 021-68654588*2570

北京

北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心C座7层/8层
邮编 100000
电话 010-87946888

广州

广州国际生物岛寰宇三路36、38号合景星辉广场北塔204-206 单元
邮编 510000
电话 020-82401600

成都

成都市临江西路1号锦江国际大厦1406 室
邮编 610041
电话 028-65545388*5300

沈阳

沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109 室
邮编 110013
电话 024-31096388*3901

西安

西安市高新区科技路38号林凯国际大厦
1006-08单元
邮编 710075
电话 029-84500588*3801

南京

南京市中央路201号南京国际广场南楼1103室
邮编 210000
电话 021-68654588*2901

武汉

武汉市东湖高新技术开发区高新大道生物园路
生物医药园C8栋5楼
邮编 430075
电话 027-59744988*5401

昆明

云南省昆明市五华区三市街6号柏联广场写字
楼908单元
邮编 650021
电话 0871-63118338*7001

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号

赛默飞世尔科技在全国有共21个办事处。本资料中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。



赛默飞
官方微信



赛默飞
中国技术培训中心
China Service Training Center

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC