

前 言

每年的4月7日为“世界卫生日”，为应对食品安全威胁，世界卫生组织确定“食品安全”为2015年的世界卫生日主题。据世卫组织统计，每年约200多万人（其中多数是儿童）的死亡与食用不安全的食品相关。含有有害细菌、病毒、寄生虫或滥用化学物质的食品可导致从腹泻到癌症等200多种疾病的发生。

受当前科学仪器的分析速度、现场能力、通量、和检测灵敏度的瓶颈限制，食品中性质相近的成分、痕量成分以及复杂基质中标志化合物成分的检测仍是食品检测的难点。质谱技术以其高灵敏度、准确度、高精度以及高通量越来越成为食品安全检测中不可或缺的分析手段。其中，液质联用（LC-MS）已经走过了多年的验证和改良过程，成为了食品安全检测的重要的黄金标准技术之一。

实时直接分析（DART）为新型原位电离新技术，是继LC-MS电喷雾离子化（ESI）及大气压化学电离（APCI）成功解决生物和有机分子分析后，又一具有革命性的当代质谱离子化新技术，能够满足实验室对样品高通量分析的需求和对现场、无损、快速、低碳、原位、直接分析的需求。相比于现行通用的LC-MS技术，DART-MS联用技术更广谱，将不排斥但不再必须使用耗时的色谱分离和繁杂的样品制备或仅需要简单的样品预处理。

自2005年商品化以来，DART实时直接分析技术已经在包括顶尖制药企业、政府实验室、大学、研究院及生物技术公司等600多家实验室广泛应用，并依此发表高端学术论文300多篇。本文集摘选编译了其中涉及食品安全与检测领域的部分摘要，以飨读者。由于编者水平有限，不妥与错误之处在所难免，敬请批评指正！

华质泰科生物技术（北京）有限公司

编译

2015年4月

DART[®] 实时直接分析 绿色检测科技



实时直接分析—质谱系统



2005 年匹兹堡仪器博览会金奖
美国 R&D 100 创新大奖产品

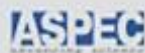
▶ 3 秒钟实现原位分析，无需
样品制备，绿色、广谱、无损



DART[®] 产品优势

- 快速—几秒钟定性和定量分析
- 简便—几乎无需样品处理和制备
- 灵敏—亚 pg 级检出下限
- 高效—全自动、高通量、操作简易
- 无损—原位、非接触、直接分析
- 广谱—可检测液、气、固态样品
- 绿色—无溶剂、色谱柱、试剂瓶等消耗

DART[®] 升级您的现代质谱



华质泰科生物技术(北京)有限公司
ASPEC TECHNOLOGIES LIMITED

邮编: 100101
电话: (010) 6439-9978
电邮: info@aspectechnologies.com
网址: www.aspectechnologies.com

上海办事处
邮编: 201203
电话: (021) -58385315
电邮: info@aspectechnologies.com

DART[®] : 质谱的梦想!



DART[®] 主要技术指标

- 与各种类型的质谱仪如飞行时间、离子阱、三级四极杆及串联质谱联用
- 不需要冗长的样品制备,或仅需要简单的处理,几秒内完成样品分析
- 不需要引入其他化学溶剂,仅以氮气或氦气等做载气,无外来污染源
- 无需流动相、色谱分离设备及色谱柱、试管等耗材
- 在常压下分析液体、固体、气体样品,或不规则形状样品如纤维、玩具、包材等
- 抗盐抗溶剂,四氢呋喃、二甲基亚砜及非挥发性盐类不抑制离子化过程
- 无加合盐离子,离子信号仅组分的单电荷离子或去质离子,分析和谱图解析简单
- 载气为氦气,4.7级以上(99.997%),或氮气:4.8级以上(99.998%)
- 载气流速:2.0-3.5 L/分;待机状态不耗气,表头出口气体压力80 psi
- 载气可加热至25℃--500℃
- 大口径陶瓷离子传输管辅助离子聚焦,增加灵敏度,防止污染。不停机清洗和维护
- 正交抽气泵加速离子和背景分离,保护质谱仪离子采样区和质谱仪间的压差,提高灵敏度和动态范围
- 工作电压:230V, ± 10V;操作温度:10-40℃
- 兼容质谱品牌:安捷伦、岛津、热电、布鲁克、AB SCIEX、JEOL、沃特世,等等

目 录

1. 利用实时直接分析质谱法 (DART-MS) 测定乳汁中的黄曲霉毒素 M1 (AFM1)	1
2. 采用实时直接分析 (DART) 离子源根据由原位电离质谱生成的指纹数据预测饼干中丙烯酰胺的形成.....	1
3. 使用实时直接分析质谱 (DART-MS) 测定玉米中的黄曲霉毒素 AFB1	2
4. 用于调控果汁中聚山梨醇酯型纳米胶束的分析策略	2
5. 采用实时直接分析高分辨质谱 (DART - HRMS) 技术鉴定牛奶和乳制品: 批判性评估	3
6. 利用实时直接分析质谱法高通量分析四种苏丹红	3
7. 用薄层色谱/实时直接分析飞行时间质谱和同位素稀释法分析脂肪类食物中的有机磷杀虫剂.....	4
8. 毛细管电泳与实时直接分析质谱的在线联用	5
9. 使用原位电离质谱检测食品包装中不可见的反印的光引发剂	5
10. 将实时直接分析高分辨质谱用于饲料和食物中抗寄生虫兽药的高通量分析	6
11. 利用实时直接分析与线性四极杆离子阱-轨道阱质谱联用对水果中的外源性物质进行直接表皮监测.....	7
12. 利用 DART 离子源与飞行时间质谱快速鉴定 5-羟甲基糠醛	8
13. 将实时直接分析 (DART) 与单四极杆质谱联用检测茶、速溶咖啡、绿茶饮料和软饮料中的咖啡因.....	8
14. 利用直实时接分析 (DART) 质谱法监控茶叶发酵/生产	9
15. 使用实时直接分析电离与高分辨质谱联用快速监测植物油的热加速反应	9
16. 使用实时直接分析质谱 (DART-MS) 测定厨房器皿中初级芳香胺的快速筛查方法..	10
17. 使用气相色谱-质谱和实时直接分析质谱对用次氯酸钠氧化的米糠进行了评价.....	10
18. 指纹图谱识别食物: 当前食品掺假和污染的检测技术	11
19. 实时直接分析质谱快速用于快速识别农药中的四种高危杀虫剂	11
20. 一种特殊的实时直接分析离子源及其在柠檬和洋葱的挥发性有机化合物分析中的应用.....	12

21. 评估实时直接分析质谱定量检测蜂蜜中 5-羟甲基糠醛的能力	12
22. 利用实时直接分析高分辨质谱快速分析多种咖啡样品中的咖啡因	13
23. DART-轨道阱质谱：一种新的鉴别蜂胶中酚类物质的质谱方法	14
24. 使用实时直接分析/轨道阱质谱快速定性分析添加在食品和营养品中的邻苯二甲酸酯	14
25. 利用实时直接分析电离-高分辨质谱分析大豆中的异黄酮	15
26. 通过新颖的方法分析植物油中的 3-氯丙烷-1, 2 二醇酯类	15
27. 实时直接分析质谱与单液滴液相微萃取联用于快速分析果汁中的多种植物激素	16
28. 对使用实时直接分析 (DART) 与 Exactive 台式轨道阱质谱联用筛选水果及蔬菜中农药的直接擦拭法的评估	16
29. 采用 DART 离子源原位质谱法进行代谢指纹识别/分析：识别啤酒产地的一个强大工具	17
30. 使用实时直接分析 (DART) -质谱和化学计量工具鉴定动物脂肪	17
31. 实时直接分析 (DART) 在食品质量与安全分析中提供了挑战性应用	18
32. 现行的用于分析食物和水中农药及其代谢物的质谱策略	18
33. 一种简单且快速测定鱼和小虾中的多氯联苯、多溴联苯醚和多环芳烃的方法	19
34. 利用大气压解吸离子源与高分辨质谱联用的表面擦拭技术快速筛查农药	20
35. DART-MS/MS 法快速并直接分析保健食品中非法添加的 6 种 PDE5 抑制剂的研究	21
36. 利用超高分辨率质谱分析啤酒中的多种真菌毒素	21
37. 使用原位质谱直接分析水果中的二硫代氨基甲酸酯杀菌剂	22
38. 使用大气压力解析离子源与高分辨质谱联用于快速筛查农药的实际问题	23
39. 使用实时直接分析质谱研究口香糖释放到唾液中的活性成分的释放动力学	24
40. 实时直接分析离子源与傅里叶转换离子回旋共振质谱联用实现超高分辨率质谱分析	24
41. 在常压下用实时直接分析 (DART) 结合高分辨质谱法分析谷物中的多种霉菌毒素	25
42. 使用实时直接分析-飞行时间质谱法快速测定奶粉中的三聚氰胺和三聚氰酸	26
43. 通过使用氙气的实时直接分析 (DART) 质谱选择性离子化奶粉中的三聚氰胺	27
44. 基于四种角度确认的质谱快速准确地鉴定受污染宠物食品中的三聚氰胺	27
45. 通过稳定的米糠提取物抑制促炎性酶、环氧化酶 1、环氧化酶 2 和 5-酯氧化酶的研究	28

46. 利用实时直接分析 (DART) 原位电离质谱用于橄榄油品质和可靠性评估	29
47. GC - TOF-MS 和 DART - TOF-MS: 软饮料分析中的挑战	29
48. 利用 DART-TOF-MS 和 DESI 线性离子阱质谱控制小麦中的嗜球果伞素杀菌剂.....	30
49. 使用 DART-MS 分析实际应用中的香料和香水	26
50. 利用 HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS 和 HPTLC-DART/MS 检测牛奶、酸奶和脂肪中的异丙基硫杂蒽酮 (ITX)	31

1. 利用实时直接分析质谱法 (DART-MS) 测定乳汁中的黄曲霉毒素 M1 (AFM1)

Determination of the aflatoxin M1 (AFM1) from milk by direct analysis in real time – mass spectrometry (DART-MS)

作者: Busman, M.; Bobell, J. R.; and Maragos, C. M.

文献来源: *Food Control*, 47(0):592--598. January 2015.

关键词: 牛奶, 黄曲霉毒素

摘要:

某些生长在农作物上的真菌可产生黄曲霉毒素, 其具有高度致癌性。其中, 黄曲霉毒素 B1 可通过哺乳动物代谢为黄曲霉毒素 M1, 它仍有很强的致癌性并分泌到乳汁中。实时直接分析 (DART) 离子化结合高分辨率质谱 (MS) 被用于从牛奶中提取的常见形式的黄曲霉毒素 AFM1 的快速定量分析。优化了样品制备工序和仪器参数设置, 以敏感而准确地测定 AFM1。黄曲霉毒素 AFM1 的最低校正水平 (LCL) 为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。用基质匹配标准校正加上标记为 ^{13}C 的内标为 AFM1 进行定量分析。加标牛奶提取物的 DART-MS 线性响应范围超过 0.1-2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。良好的回收率 (94.7-109.2%) 和重复性 (RSD 13.5-9.6%) 均在 0.5 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的峰值水平获得。该项研究的结果进一步证明了原位电离-质谱技术在灵敏、简单和快速定量测定复杂基质中真菌毒素方面具有潜在的应用可能性。

2. 采用实时直接分析 (DART) 离子源根据由原位电离质谱生成的指纹数据预测饼干中丙烯酰胺的形成

Prediction of acrylamide formation in biscuits based on fingerprint data generated by ambient ionization mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source

作者: Vaclavik, L.; Capuano, E.; Gökmen, V.; and Hajslova, J.

文献来源: *Food Chemistry*, 173(0):290--297. April 2015.

关键词: 饼干, 丙烯酰胺, 主成分分析

摘要:

这项研究的目的是评估用高通量实时直接分析-高分辨率质谱 (DART-HRMS) 指纹识别和多元回归分析预测饼干样品中的丙烯酰胺形成的潜在可能性, 这些饼干样品是通过各种做法和烘烤条件做成的。通过分析饼干提取物获得信息丰富的质谱指纹, 其制备过程中使用了含水的甲醇。获取的数据的主成分分析 (PCA) 显示了根据这些饼干在烘烤过程中施加加热处理的程度呈现的样品的表现聚类。饼干中预测丙烯酰胺的回归模型是通过数据矩阵的偏最小二乘回归 (PLSR) 分析得到的, 该数据矩阵呈现了结合正负离子模式的指纹。该模式提供了交叉验证的最小的均方根误差 (RMSECV), 等于 5.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 的丙烯酰胺浓度和 14.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 的预测的标准差 (SEP)。所得到的结果表明, 该策略可用于精确预测饼干烘烤期间丙烯酰胺形成的量。丙烯酰胺浓度的这种快速估算可以成为评估工艺有效性的一个有用工具, 旨在减少该食品的加工污染物。然而, 考虑到制作饼干的化学成分的可变性, 应进一步测试这种方法的稳健性。

3. 使用实时直接分析质谱 (DART-MS) 测定玉米中的黄曲霉毒素 AFB1

Determination of the aflatoxin AFB1 from corn by direct analysis in real time – mass spectrometry (DART-MS)

作者: Busman, M.; Liu, J.; Zhong, H.; Bobell, J. R.; and Maragos, C. M.

文献来源: *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(5):932--939. March 2014.

关键词: 玉米, 黄曲霉毒素

摘要:

使用实时直接分析 (DART) 结合高分辨质谱 (MS) 对多种表面上的黄曲霉毒素进行了筛查, 并对从玉米中提取的常见的黄曲霉毒素-AFB1 进行了快速定量分析。为了灵敏而准确地测定黄曲霉毒素 AFB1, 我们优化了样品制备过程和仪器参数设置。用 DART-MS 对玉米中的 84:16 乙腈水提取物进行了分析。黄曲霉毒素 AFB1 的最低校准浓度 (LCL) 为 4 µg/kg。采用了利用 ¹³C 标记的内标物的基质匹配校准法对 AFB1 进行了定量分析。加标的玉米提取物的 DART-MS 在 4-1000 µg/kg 范围内呈线性。采用同位素稀释技术在 20 µg/kg 和 100 µg/kg 的加标水平得到了良好的回收率 (94-110%) 和重现性 (RSD 0.7-6.9%)。通过分析玉米标准物质证明了用 DART-MS 测定玉米中所得到的 AFB1 数据的准确性。

4. 用于调控果汁中聚山梨醇酯型纳米胶束的分析策略

Analytical strategies for controlling poly sorbate-based nanomicelles in fruit juice

作者: Krtkova, V.; Schulzova, V.; Lacina, O.; Hrbek, V.; Tomaniova, M.; and Hajslova, J.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(16):3909--3918. June 2014.

关键词: 果汁, 聚山梨醇, 胶束型纳米粒子

摘要:

本研究对胶束层中含聚山梨醇组分 (聚山梨醇 20 和聚山梨醇 80) 的有机胶束型纳米粒子 (NPs) 进行了检测和定量分析, 该胶束型纳米粒子可用于将生物活性化合物导入果汁中。我们将几种先进的分析技术应用在所使用的分段法开发策略中。在第一阶段中, 采用了利用分子排阻色谱的超高效液相色谱和蒸发光散射检测器组成的系统 (UHPLC-SEC-ELSD) 将胶束成分与其它低分子量样品组分中分离出来。添加到苹果汁中的这些聚山梨醇酯胶束的检测限 (LOD) 为 500 µg/mL。经过筛查步骤之后, 利用质谱 (MS) 检测, 证实了所检测的胶束中聚山梨醇酯的存在。使用两种不同的 MS 技术进行检测: (i) 将利用实时直接分析离子源的大气压高分辨质谱与轨道阱质谱联用 (DART-Orbitrap MS) 能够快速并简便地检测到样品中存在的聚山梨醇酯, 其最低校准浓度 (LCL) 为 1000 µg/mL; (ii) 将超高效反相色谱与高分辨飞行时间质谱联用 (UHPLC-HRTOF-MS) 为聚山梨醇酯提供了高选择性和高灵敏度的检测和定量分析, 其 LCL 为 0.5 µg/mL。

5. 采用实时直接分析高分辨质谱 (DART - HRMS) 技术鉴定牛奶和乳制品: 批判性评估

Authentication of milk and milk-based foods by direct analysis in real time ionization-high resolution mass spectrometry (DART-HRMS) technique: A critical assessment

作者: Hrbek, V.; Vaclavik, L.; Elich, O.; and Hajslova, J.

文献来源: *Food Control*, 36(1):138--145. February 2014.

关键词: 牛奶, 乳制品, 植物油

摘要:

本文对实时直接分析 (DART) 原位电离技术与高分辨质谱 (HRMS) 联用鉴定牛奶和乳制品的可靠性进行了批判性评估。尤其是将 DART-HRMS 使用在以下几种情况中: (i) 区分从多种农场动物种类 (奶牛、山羊和绵羊) 得到的奶液, (ii) 区分传统和有机牧场中所产的牛奶, (iii) 检测添加到乳制品 (软质奶酪) 中的植物油。针对这一目的, 我们对奶液/奶酪甲苯提取物进行了快速轮廓分析。对得到的甘油三酯 (TAG) 轮廓图 (质谱图) 进行了主成分分析 (PCA) 和线性判别分析 (LDA) 处理。根据 LDA 模型, 可以对牛奶样品和山羊/绵羊奶进行可靠地区分。用 DART-HRMS 方法还可以分辨以 50% (v/v) 掺杂水平制备的奶液混合物。对传统和有机牧场中奶液的识别能力较低, 得到了较低的 LDA 模型分类率。另一方面, 可以可靠地检测出添加到软质奶酪中所存在的低至 1% (w/w) 量的植物油 (菜籽油、葵花油和大豆油)。另外, 还可以测定所添加的油的氧化程度。

6. 利用实时直接分析质谱法高通量分析四种苏丹红

High throughput analysis of four Sudan dyes using direct analysis in real time-mass spectrometry

作者: Li, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Bai, Y.; and Liu, H.

文献来源: *Analytical Methods*, . 2014.

关键词: 辣椒粉, 苏丹红

摘要:

本研究开发了一种简单的实时直接分析质谱法 (DART-MS), 高通量测定辣椒粉中的 4 种苏丹红 (I-IV)。在没有进一步处理的情况下, 用正己烷进行简单的湿法萃取来制备样品。对 DART 的参数进行了系统的优化, 以达到最佳的检测性能。用 DIP-it 采样器自动采样。通过比较基质溶液和纯有机溶液的检测限 (LOD) 检测基体效应。最终, 通过 MS/MS 分析结果确认了苏丹红, 基质溶液中的四种分析物的 LOD 结果为 0.5 μg/mL。该方法表现出良好的线性关系, 浓度范围在 1-20 μg/mL 之间的相关系数 (R^2) > 0.99。整个分析过程可以在 15 分钟内完成, 且有良好的回收率 (88-116%) 和另人满意的重现性 (< 26%, n = 3)。

7. 用薄层色谱/实时直接分析飞行时间质谱和同位素稀释法分析脂肪类食物中的有机磷杀虫剂

Thin-layer chromatography/direct analysis in real time time-of-flight mass spectrometry and isotope dilution to analyze organophosphorus insecticides in fatty foods

作者: Kiguchi, O.; Oka, K.; Tamada, M.; Kobayashi, T.; and Onodera, J.

文献来源: *Journal of Chromatography A*, 1370(0):246--254. November 2014.

关键词: 高脂肪食物, 杀虫剂

摘要:

为了评估高危险化学品污染的食物所造成的食品安全突发事件, 同步分析了高脂肪食品中的有机磷杀虫剂, 如用薄层色谱/实时直接分析飞行时间质谱和同位素稀释技术分析煮过的食物。对极性(甲胺磷和乙酰甲胺磷)和非极性有机磷杀虫剂(杀螟松、二嗪磷和 EPN)进行了研究。实验表明, 采用 TLC/DART-TOFMS 法确定色谱模式, 它对极性和非极性农药的同步分析比 GC/MS 或 GC/MS/MS 更 有用, 而且避免了为极性农药的拖尾效应添加保护

剂。采用 DART-TOFMS 时较低的氦气温度(260℃)

适合于目标农药的同时分析。二嗪农和 EPN 在较低

的浓度范围(0.05-5μg)和甲胺磷、高灭磷和杀螟松 在较高的浓度范围(2.5-25μg)内线性关系良好。它 们各自的相关系数分别为 ≥ 0.9989 和 ≥ 0.9959 。虽 然采用了同位素稀释技术, 还是发现了二嗪磷和 EPN 的一些高重复性(相对标准偏差)(>20%)。

HPTLC 板的分析没有采用自动 TLC 点样方式, 可能 是相对标准偏差较高的一个原因。在二嗪农和 EPN

较高的皮克(pg)范围和甲胺磷、高灭磷和杀螟松 较低的纳克(ng)范围内估算出检测限。除了甲胺

磷以外, 采用 TLC/DART-TOFMS 法对高杀虫剂污染 的脂肪类食品(饺子)和生食(柚子)样品(10mg/kg)

进行既复杂又简单的处理, 得到的回收率结果(n=3) 不易受基体效应(95-121%; RSD, 1.3-14%)的影响,

也不似采用 GC/MS/MS(102-117%; RSD, 0.4-8.5%) 法易受到基体效应的影响, 而使用 GC/MS 法的饺子

样品则更容易受到基体效应的影响。结合简单处理 的 TLC 法和 DART-TOFMS 法可被视为与 GC/MS/MS

一样的分析工具, 这对评估高危险化学品污染的食物所造成的食品安全突发事件是有用的。

8. 毛细管电泳与实时直接分析质谱的在线联用

Online Coupling of Capillary Electrophoresis with Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry

作者: Chang, C.; Xu, G.; Bai, Y.; Zhang, C.; Li, X.; Li, M.; Liu, Y.; and Liu, H.

文献来源: *Analytical Chemistry*, 85(1):170--176. 2013.

关键词: CZE, MEKC, 中国白茶, 内源性咖啡因

摘要:

通过同轴提示界面实现了毛细管电泳与原位实时直接分析质谱 (DART-MS) 的在线联用。从 CE 洗脱的分析物直接被 DART 产生的亚稳态氦气流电离然后进入 MS 用于检测, 其中, 可同时进行在线分离和检测。与传统 CE-ESI-MS 相比, CE-DART-MS 可以耐受高浓度的清洁剂和盐, 且避免了收集 CE 流出物以及清洗接口的困难, 既简化了实验过程, 又缩短了分析时间。通过毛细管电泳法 (CZE) 和胶束毛细管电动色谱 (MEKC) 检测 4-氨基安替比林、佐米曲坦和奎宁来验证该技术的性能。这一在线技术显示了良好的重现性, 其保留时间的 RSD (n=5) 为 0.56-1.23%, 峰面积为 2.01-7.41%。在 0.01-0.50 mg/mL 范围内实现了 4-氨基安替比林的定量分析, 其线性相关系数为 0.9995, 检测限为 14.7 fmol。与 CE-ESI-MS 相比, 最大程度地降低了非挥发性盐和清洁剂的离子抑制效应。当四硼酸钠浓度达到 100mM 及 SDS 达到 30mM (30mM 四硼酸钠缓冲液) 时, 信号强度保持不变。此外, 该方法已成功地应用于中国白茶中内源性咖啡因的检测。

9. 使用原位电离质谱检测食品包装中不可见的反印的光引发剂

Non-visible print set-off of photoinitiators in food packaging: detection by ambient ionization mass spectrometry

作者: Bentayeb, K.; Ackerman, L.; Lord, T.; and Begley, T.

文献来源: *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(4):750--759. January 2013.

关键词: 食品包装, 光引发剂

摘要:

使用实时直接分析与飞行时间质谱 (DART/TOF-MS) 联用检测三种不同包装的食物接触面上的不可见的反印的光引发剂。人为地将样品在加工处理中进行反印。油墨配方中包含十二种市售的光引发剂, 包括 α -氨基、吗啉基、 α -羟基苯甲酮、赛吨酮、芳基氧化膦和这些成分中至少三种的聚合物。分析了包装印刷品的主要颜色以及与它们接触的内表面的特定区域。在与图案深色部分接触的食物接触区域中检出了大量的光引发剂。通过 DART 响应表明快速固化 7005 和 4-苯基苯甲酮是每个样品中最易反印的化合物。对未知反印化合物的鉴定方案进行了测试, 结果实现了对二乙二醇醚、芥子酸酰胺和丙烯酸酯的反印检测, 并且得到了溶剂萃取 GC-MS 分析的确认。最后, DART/TOF-MS 扫描了与食品接触面的包装的横断面以反应光引发剂的存在情况。在与印刷图形相对应的图案中发现了更高的光引发剂信号, 这表明 DART/TOF-MS 可以“成像”反印的食品包装。

10. 将实时直接分析高分辨质谱用于饲料和食物中抗寄生虫兽药的高通量分析

Direct analysis in real time high-resolution mass spectrometry for high-throughput analysis of antiparasitic veterinary drugs in feed and food

作者: Martínez-Villalba, A.; Vaclavik, L.; Moyano, E.; Galceran; Teresa, M.; and Hajslova, J.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(3):467--475. 2013.

关键词: 抗寄生虫兽药, QuEChERS, 饲料, 牛奶

摘要:

原理: 实时直接分析 (DART) 是一种新型离子化技术, 该技术已在多种应用中被证明是一种对复杂样品能够有效快速方便地进行质谱分析的工具。本研究探讨了 DART 离子化与轨道阱质量分析器 (orbitrap MS) 高分辨质谱联用用于抗寄生虫兽药的高通量分析的可行性。

方法: 为了获得最好的 DART-orbitrap MS 性能, 对

仪器参数设置进行了逐步优化, 例如离子化气体温度和分辨率。将最优化的方法应用到经 QuEChERS-like 策略预先提取的饲料和牛奶样品测试中。

结果: 根据所描述的方法能够分析大多数抗寄生虫药。DART 正离子模式生成了质子化分子离子 $[M+H]^+$, 在负离子模式下, 观察到了去质子化分子离子 $[M-H]^-$ 。例外的是, 只能观察到聚醚离子载体的加钠离子 $[M+Na]^+$ 。将使用改良的 QuEChERS 方法所提取的牛奶和饲料样品用于苯并咪唑和抗球虫药的鉴定中, 并通过基质匹配校准曲线进行了定量分析。

结论: 每个样品的分析时间少于 1 分钟, 以及高分辨能力 (HR) 下获得精确质量的可能性, 使得 DART-HRMS 技术成为一种快速定性筛查抗寄生虫药的有效工具。另外, 该研究中所获得的结果证明了该方法对于牛奶中苯并咪唑类化合物 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下水平以及鸡饲料中抗球虫药 $0.25 \text{ mg}/\text{kg}$ 水平的目标分析物进行定量分析的可行性。

11. 利用实时直接分析与线性四极杆离子阱-轨道阱质谱联用对水果中的外源性物质进行直接表皮监测

Direct Peel Monitoring of Xenobiotics in Fruit by Direct Analysis in Real-Time Coupled to a Linear Quadrupole Ion Trap-Orbitrap Mass Spectrometer

作者: Farré, M.; Pico, Y.; and Barcelo, D.

文献来源: *Analytical Chemistry*, 85(5):2638--2644. January 2013.

关键词: 果皮, 外源性物质

摘要:

第一次报道了利用实时直接分析与高分辨轨道阱质谱 (DART-HRMS) 联用对放置在其中的果皮 (无任何预处理) 中存在的外源性物质进行了研究。调查了多种变量, 如 DART 气流加热温度、压力、离子源到质谱的距离以及进样速率。DART-MS 对一个样品的分析持续了大约 1 分钟, 并且结合了高分辨和串联质谱同时对无目标或未知的化合物进行分

析的优势。在正离子模式下完成了对采摘后的果皮中的杀菌剂、抗氧化剂和糖类的分析。给出了标记化合物的可能的元素组成。该系统能够检测到的抑霉唑的最低浓度是 1ng (相当于大概 300 μ g/kg), 这大大低于最大残留量。对于橘子和苹果, 直接果皮分析表明了良好的日间精密度 (对于任何浓度都在 20% 之内) 和适合的线性关系 ($R^2 \geq 0.99$), 其中, 苹果的动态范围为 1-2500ng。将使用基于直接果皮筛查的 DART 方法所得到的结果与通过 DART 分析溶剂提取物所得到的结果, 以及通过超高效液相轨道阱质谱 (UHPLC-Orbitrap) 分析这些提取物所得到的结果进行对比, 结果十分一致。因此, 所提出的方法证明了量化的精确性以及无可争议的鉴定特异性。作为一种独立方法, 直接扫描表皮的方法在确保食品安全, 质量和真实性的食物分析中具有更高效益以及潜在的发展空间。

12. 利用 DART 离子源与飞行时间质谱快速鉴定 5-羟甲基糠醛

Rapid determination of 5-hydroxymethyl furfural by DART ionization with time-of-flight mass spectrometry

作者: Rajchl, A.; Drgová, L.; Grégrová, A.; Čížková, H.; Ševčík, R.; and Voldřich, M.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(14):4737--4745. March 2013.

关键词: 5-HMF, 焦糖, 蜂蜜

摘要:

实时直接分析 (DART) 是一种具有快速筛查分析潜力的新技术, 其与高分辨飞行时间质谱 (TOF-MS) 结合可用于定量分析典型的食物温度标记物 5-羟甲基糠醛 (5-HMF)。DART/TOF-MS 方法得到优化和确认。通过使用从葡萄糖中制备得到的稳定同位素标记的 5-HMF 对 5-HMF 进行了定量分析。评估了糖类中 5-HMF 的结构和潜在的高估结果的原因。总共分析了 45 种实际的样本 (蜂蜜和焦糖浓缩甜牛奶) 和 50 种加热蜂蜜的模型样本。证实了使用 DART 分析加热蜂蜜样本的可能性, 并比较了用于确定 5-HMF 的 HPLC 和 DART/TOF-MS 方法。这两种方法之间的线性相关方程是 $DART=1.0287HPLC+0.21340$, $R^2=0.9557$ 。已证明了 DART/TOF-MS 方法可以有效且快速的鉴定多种食物基质, 例如蜂蜜和焦糖中的 5-HMF。

13. 将实时直接分析 (DART) 与单四极杆质谱联用检测茶、速溶咖啡、绿茶饮料和软饮料中的咖啡因

Detection of Caffeine in Tea, Instant Coffee, Green Tea Beverage, and Soft Drink by Direct Analysis in Real Time (DART) Source Coupled to Single-Quadrupole Mass Spectrometry

作者: Wang, L.; Zhao, P.; Zhang, F.; Bai, A.; and Pan, C.

文献来源: *Journal of AOAC International*, 96(2):353--356. 2013.

关键词: 茶, 速溶咖啡, 绿茶饮料, 软饮料, 咖啡因

摘要:

评估了用于快速检测市售样品中的咖啡因, 且无需色谱分离或样品制备的原位电离实时直接分析 (DART) 与单四极杆 MS (DART-MS) 联用技术。检测了四种市售样品: 茶、速溶咖啡、绿茶饮料和软饮料。优化了响应相关的参数: DART 温度和 MS 裂解电压。在优化条件下, 分子离子峰 $[M+H]^+$ 是确认咖啡因的主离子峰。结果显示, DART-MS 是一种能够快速分析市售样品中重要标记分子的有前景的工具。另外, 该系统在高样品通量和实时分析方面展现了极大的潜力。

14. 利用直实时接分析 (DART) 质谱法监控茶叶发酵/生产

Monitoring tea fermentation/manufacturing by Direct Analysis in Real Time (DART) mass spectrometry

作者: Fraser, K.; Lane, G. A.; Otter, D. E.; Harrison, S. J.; Quek, S.; Hemar, Y.; and Rasmussen, S.

文献来源: *Food Chemistry*, 141(3):2060--2065. 2013.

关键词: 茶叶, 咖啡因

摘要:

发酵方法、原产地和季节等因素会影响茶叶 (*Camellia sinensis* L.) 的生化成分。在本研究中, 采用非定向的原位电离结合实时直接分析 (DART) 离子源和质谱 (MS) 法, 研究了乌龙茶在生产和发酵过程中的生化成分。正离子模式谱图中咖啡因的质谱信号占主导, 而在负离子模式谱中可能是表面脂质离子的信号占主导。对谱图的相关分析显示出两种挥发性化合物, 初步鉴定为吲哚和香叶酸, 且铵和咖啡因聚合物/香叶酸加合物在这个过程的发酵阶段中浓度升高。通过结合使用 DART 离子阱 MS_n 和 DART-精确质量 MS₁ 和 MS₂ 法, 对茶叶样品和标准化合物进行了初步鉴定。这项研究突出了 DART-MS 快速监控茶叶发酵等复杂生产工艺过程的潜能。

15. 使用实时直接分析电离与高分辨质谱联用快速监测植物油的热加速反应

Rapid monitoring of heat-accelerated reactions in vegetable oils using direct analysis in real time ionization coupled with high resolution mass spectrometry

作者: Vaclavik, L.; Belkova, B.; Reblova, Z.; Riddelova, K.; and Hajslova, J.

文献来源: *Food Chemistry*, 138(4):2312--2320. June 2013.

关键词: 食用油, 橄榄油, 游离脂肪酸

摘要

将透射型实时直接分析电离与高分辨质谱联用 (TM-DART-HRMS) 监测了各种植物油 (橄榄油、菜籽油、大豆油和葵花油) 在其热诱导的氧化过程中的化学变化。这种新仪器方法可以快速获得检测样品的指纹图谱, 并检测多种样品组分, 如甘油三酯 (TAG)、植物固醇、游离脂肪酸及其各自的氧化产物。我们对从 DART 得到的质谱数据进行了主成分分析 (PCA), 以评估加热和未加热样品之间的成分差异。我们在相当于单一氧化 TAG 的预选择离子的归一化丰度与由高效排阻色谱及示差折光检测 (HP-SEC-RID) 所确定的 TAG 聚合物水平代表的经典标准之间存在良好的相关性。

16. 使用实时直接分析质谱 (DART-MS) 测定厨房器皿中初级芳香胺的快速筛查方法

Development of a rapid screening method to determine primary aromatic amines in kitchen utensils using direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS)

作者: Paseiro-Cerrato, R.; Noonan, G.; and Begley, T.

文献来源: *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(3):537--545. November 2013.

关键词: 初级芳香胺, 厨房器皿

摘要:

初级芳香胺 (PAA) 是一类使用在各种市售产品中的对健康有害的物质。近期的一些研究, 使用一些筛查和确认方法, 报导了某些厨房用器皿中的 PAA 可以转移到 3% (w/v) 的醋酸中。这些方法都需要大量的样品制备, 因此, 本工作的目的就是确定实时直接分析质谱 (DART-MS) 是否可用于作为厨房用器皿中 PAA 的快速筛查工具。我们将从厨房用器皿的直接分析中得到的 DART-MS 结果与用超高效液相色谱串联质谱 (UPLC-MS/MS) 得到的 PAA 迁移结果进行了比较。UPLC-MS/MS 方法具有良好的线性, 合适的灵敏度 ($LOD \leq 1.5 \mu\text{g/L}$; $LOQ \leq 4.5 \mu\text{g/L}$), 重现性为 2.4-13.2%, 以及符合要求的回收率。DART-MS 结果与 UPLC-MS/MS 数据非常一致, 通过 DART-MS 成功地鉴定出了 100% 不合格样品 (PAA 阳性)。

17. 使用气相色谱-质谱和实时直接分析质谱对用次氯酸钠氧化的米糠进行了评价

Evaluation of the Oxidation of Rice Husks with Sodium Hypochlorite Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry

作者: Wang, S.; Fan, X.; Zheng, A.; Lu, Y.; Wei, X.; Zhao, Y.; Wang, R.; Dou, Y.; Wang, Y.; Wang, C.; Zhang, F.; Shen, Y.; Li, C.; Liu, Z.; and Liu, D.Y.

文献来源: *Analytical Letters*, 47(1):77--90. September 2013.

关键词: 米糠, 次氯酸钠氧化

摘要:

米糠粉末在温和条件下经过不同反应时间可以在次氯酸钠水溶液中氧化。我们用傅里叶变换红外光谱、气相色谱-质谱 (GC-MS) 和实时直接分析质谱 (DART-MS) 对氧化产物进行了分析。结果表明, 氧化是解聚生物质中的大分子, 并将羟基转化为羧基的可行途径。总的来说, 我们用 GC-MS 从氧化产物中鉴定出了 113 种分子量小于 500 Da 的有机化合物。作为原位电离技术, DART-MS 被用于生物衍生物的测定中, 并揭示了米糠氧化产物的质量分布和分子结构信息。

18. 指纹图谱识别食物：当前食品掺假和污染的检测技术

Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination

作者: Ellis, D. I.; Brewster, V. L.; Dunn, W. B.; Allwood; William, J.; Golovanov, A. P.; and Goodacre, R.

文献来源: *Chem. Soc. Rev.*, 41:5706--5727. 2012.

关键词: 食品掺假, 食品污染

摘要:

大部分食品掺假和污染事件的出现似乎有一定的规律性, 如广泛宣传的掺假牛奶产品含有三聚氰胺以及最近的欧洲微生物污染的蔬菜。随着全球化和快速分销系统发展, 这些问题可能造成深远的国际影响, 甚至致命的后果。这些在当下全球性潜在的事件, 事实上在过去, 食品的故意掺假也可能与食品加工和生产系统本身相关。本文在介绍一系列当前可获得的用于检测食品掺假和污染的技术之前, 首先引入一些背景知识到这些实践中, 包括过去的和现在的。这些方法包括振动光谱学: 近红外、中红外、拉曼、核磁共振光谱以及一系列的质谱(MS)技术。本课题与此领域尤其相关, 因为它不仅涉及到持续不断的食物摄取者, 而且更是涉及最近所关注的比如食品安全、医药污染和气候变化等问题。希望这篇介绍性的概述可以抛砖引玉, 为科学、技术、工程和相关行业中的研究人员提供系统性思考和多元化方法以解决新问题。

19. 实时直接分析质谱快速用于快速识别农药中的四种高危杀虫剂

Direct analysis in real time mass spectrometry for the rapid identification of four highly hazardous pesticides in agrochemicals

作者: Wang, L.; Zhao, P.; Zhang, F.; Li, Y.; and Pan, C.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(16):1859--1867. 2012.

关键词: 高危农药, 杀虫剂

摘要:

原理: 实时直接分析(DART)是一种在敞开环境下进行的, 适用于快速和直接分析任何材料(气体、液体、固体)且无需样品制备的新的离子源技术。为了利用 DART 质谱的实时分析市售农药中危险成分的能力, 初步进行了一系列高危杀虫剂的快速定性研究。

方法: 通过 DART 电离耦合单四极杆质谱(DART-MS)检测高危农药。在分析前, 选用乙腈溶解样品。通过该技术分析样本只需 5 秒。

结果: 从市售农药中直接检测到了甲拌磷、呋喃丹、丙线磷和氟虫腈。优化了这些化合物的相关电离参数(DART 加热温度、栅极电压和 MS 碎片)以得到更高响应信号。同位素方法也被考虑用于定性鉴别。通过测量所选择的同位素的相对丰度得到的相对标准偏差(RSD, n=5)为 2.3%-15.0%。

结论: 本研究表明 DART-MS 技术能够定性确定市售农药配方中的高危成分。建议将该技术应用于市场上的常规检测中。

20. 一种特殊的实时直接分析离子源及其在柠檬和洋葱的挥发性有机化合物分析中的应用

Confined direct analysis in real time ion source and its applications in analysis of volatile organic compounds of Citrus lemon (lemon) and Allium cepa (onion)

作者: Li, Y.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(10):1194--1202. 2012.

关键词: 柠檬, 洋葱, 挥发性有机化合物

摘要:

DART (实时直接分析) 离子源是一种新型的大气压电离技术, 其能够使高通量的气体、液体和固体得到有效电离。限制该技术在气体分析中更广泛应用的主要问题在于, 由敞开式样品所造成的检测灵敏度不高。本文介绍了一种放在 DART 离子源出口和质谱进样口之间的特殊接口, 这样由大气压辉光放电碰撞和离子化气相分子所生成的等离子体会存在于三通管中从而替代了敞开式环境。这样在高能量亚稳态分子和分析物之间可明显增加碰撞反应的可能性。实验结果表明, 离子化效率可至少提高两个数量级。随后将这项技术应用在柠檬和破损洋葱里的挥发性有机化合物 (VOC) 的实时直接分析中。这种特殊 DART 离子源被证明是研究植物代谢组学的强有力的工具。

21. 评估实时直接分析质谱定量检测蜂蜜中 5-羟甲基糠醛的能力

Assessing the capabilities of direct analysis in real time mass spectrometry for 5-hydroxymethylfurfural quantitation in honey

作者: Chernetsova, E. S.; and Morlock, G. E.

文献来源: *International Journal of Mass Spectrometry*, 314(0):22--32. 2012.

关键词: 蜂蜜, 5-羟甲基糠醛

摘要:

定量分析蜂蜜中 5-羟甲基糠醛 (HMF) 的实例显示出实时直接分析质谱的部分局限性。由于碳水化合物基质在离子化范围内被部分降解为被测物, 所以并不能对被测物进行精确的定量分析。然而, 当 DART 温度降至 150°C, 可以利用两个加标样品进行 DART-MS 筛选。本文研究了仪器参数对于 DART 质谱分析 HMF 和碳水化合物组分时的影响。此外, 获得了使用 DART-MS 进行表面分析扫描的第一手数据, 有利于该方向的进一步研究。

22. 利用实时直接分析高分辨质谱快速分析多种咖啡样品中的咖啡因

Rapid analysis of caffeine in various coffee samples employing direct analysis in real-time ionization-high-resolution mass spectrometry

作者: Danhelova, H.; Hradecky, J.; Prinosilova, S.; Cajka, T.; Riddellova, K.; Vaclavik, L.; and Hajslova, J.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(10):2883--2889. 2012. 10.1007/s00216-012-5820-2

关键词: 咖啡, 咖啡因

摘要:

本研究展示了一种将实时直接分析 (DART) 离子源与高分辨飞行时间质谱 (TOFMS) 联用定量分析多

种咖啡样品中的咖啡因的快速方法的发展和使用。在优化的原位质谱条件下, 在直接、高通量 (<1 min per run) 检测玻璃棒上的提取物之前, 首先用热水对样品进行简单的提取, 而不需要预先的色谱分离。为了使用 DART-TOFMS 定量分析咖啡因, 需要使用外标法。同位素标记的咖啡因被用于补偿咖啡因信号的离子强度的变化。对于速溶咖啡, 当添加浓度分别为 20mg/g 和 60mg/g 时, DART-TOFMS 方法的回收率为 97%, 而对于烘焙咖啡, 当添加浓度分别为 10 mg/g 和 30 mg/g 时, 所得到的值分别为 106% 和 107%。对于所有所测试的添加浓度和基质来说, 整个分析过程的重现性 (表示为相对标准偏差, RSD, %) < 5%。尽管这个方法的线性范围相对窄 (两个数量级), 但在 DART-TOFMS 测量前还是有必要对样品进行优化稀释以避免探测器饱和。

23. DART-轨道阱质谱：一种新的鉴别蜂胶中酚类物质的质谱方法

DART-Orbitrap MS: a novel mass spectrometric approach for the identification of phenolic compounds in propolis

作者: Chernetsova, E.; Bromirski, M.; Scheibner, O.; and Morlock, G.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(10):2859--2867. 2012. 10.1007/s00216-012-5800-6

关键词: 蜂胶, 酚类物质, 蜂产品

摘要:

这是首次使用实时直接分析质谱(DART-MS)分析研究蜂胶,也是首次用高分辨 DART-MS (DART-HRMS) 分析研究蜂产品。使用实时直接分析与轨道阱质谱联用在能够最小化基质效应。负离子模式中识别了蜂胶中的黄酮类化合物和其他酚类化合物,而正离子模式则用来确认所选择的化合物。对于标记成分而言可给出可能的基本形式。用 DART-MS 分析一个样品大约持续 30 秒,并且在将 DART 与轨道阱质谱联用进行数据处理的基础上还兼具了高分辨质谱的所有优势。此研究调查了在具有可调角度的 DART 离子源的热气流中扫描分析多孔平面上干燥蜂胶提取物点的可能性。作为一个独立方法,分析扫描方法对于确认从液体样品分析中所得到的结果,具有高收益以及巨大潜力。由于干燥样品便于储存和运输,因此扫描分析在生物分析领域中具有进一步发展的巨大前景。

24. 使用实时直接分析/轨道阱质谱快速定性分析添加在食品和营养品中的邻苯二甲酸酯

Rapid qualitative analysis of phthalates added to food and nutraceutical products by direct analysis in real time/orbitrap mass spectrometry

作者: Self, R. L.; and Wu, W.

文献来源: *Food Control*, 25(1):13--16. 2012.

关键词: 食品安全, 邻苯二甲酸酯

摘要:

大范围的台湾食品和营养品出现工业增塑剂污染是近来出现的食品安全问题。在有嫌疑的污染物中选出了邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸-2-二乙基己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二异癸酯。本研究描述了一种对这次危机中有嫌疑的多种食物和营养品基质中的这些化合物进行快速定性分析的分析方法。这种方法将实时直接分析(DART)离子源与 Thermo Exactive 轨道阱质谱联用。这种方法能够检测出所有被测食品产品中高于 1.0 µg/mL 水平的目标化合物以及大部分被测样品中 0.5 µg/mL 水平的目标化合物。在被测的营养食品样品中,在 50 µg/g 水平下能够检测出所有样品中的化合物,部分甚至能够在低至 1.0 µg/g 水平下检测得到。

25. 利用实时直接分析电离-高分辨质谱分析大豆中的异黄酮

Analysis of isoflavones in soybeans employing direct analysis in real-time ionization-high-resolution mass spectrometry

作者: Lojza, J.; Cajka, T.; Schulzova, V.; Riddellova, K.; and Hajslova, J.

文献来源: *Journal of Separation Science*, 35(3):476--481. 2012.

关键词: 大豆, 异黄酮

摘要:

将实时直接分析 (DART) 与高分辨质谱联用, 用于对大豆中分离得到的异黄酮进行定量分析。对于染料木素、黄豆苷元、黄豆黄素及其各自的乙酰、丙二酰基和葡萄糖苷形式的分离, 可利用声波降解法对采用 80% 甲醇溶液的提取方式进行改良。对于测定总异黄酮量 (表示为苷配基), 可采用配有 80% 乙醇溶液的酸水解结合回流冷却进行。在后一种情况中所得到的结果与超高液相-轨道阱质谱 (UHPLC-orbitrap MS) 所得到的数据体现了良好的一致性。在非水解提取物的分析中, 观察到了这些数据相对于超高液相-轨道阱质谱所得到的数据均有些高估。对于这一现象的调查表明: 在 DART 离子源中, 源于结合型异黄酮中的游离苷配基在 DART 分析过程中使得“游离的”染料木素/黄豆苷元/黄豆黄素信号有着明显加强。黄豆苷元、染料木素、黄豆黄素依次在 0.5g/kg、1g/kg、0.05g/kg 水平下均有良好的回收率 (95%-102%) 以及重现性 (RSD: 7%-15%)。对于每种分析物所评估的检测限为 5mg/kg。

26. 通过新颖的方法分析植物油中的 3-氯丙烷-1,2-二醇酯类

Novel approaches to analysis of 3-chloropropane-1,2-diol esters in vegetable oils

作者: Moravcova, E.; Vaclavik, L.; Lacin, O.; Hrbek, V.; Riddellova, K.; and Hajslova, J.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(9):2871--2883. 2012.

关键词: 植物油, 3-MCPD

摘要:

利用超高液相色谱 (U-HPLC) 结合基于轨道阱技术 (orbitrap MS) 的高分辨质谱的敏感和精确方法分析植物油中的 9 种 3-氯丙烷-1,2-二醇 (3-MCPD) 酯类。为了消除甘油三酯强大基质效应的干扰, 使用硅胶柱对其进行了净化。使用氘标记的内标物进行定量分析。每种分析物所评估的最低校准水平范围为 2-5 μ g/kg。在 2-10mg/kg 水平下, 具有良好的回收率 (89%-120%) 和重现性 (RSD 5%-9%)。作为一种替代方法, 一种新型的大气电离解吸技术 DART 与离子阱质谱联用技术可被用于对色谱馏分中得到的样品中的 3-MCPD 二酯, 进行无分离、高通量、半定量分析。此外, 报道了使用两种方法检测了实际的植物油样品 (棕榈油、葵花油、菜籽油) 中的 3-MCPD 二酯水平。观察到了由超高液相-轨道阱质谱与 DART-轨道阱质谱所得到的数据具有良好的一致性。由于 3-MCPD 单酯的离子化效率低, 本文所提供的方法还不适用于分析这些在自然发生水平下的污染物。

27. 实时直接分析质谱与单液滴液相微萃取联用于快速分析果汁中的多种植物激素

Direct analysis in real time mass spectrometry combined with single-drop liquid-liquid microextraction for the rapid analysis of multiple phytohormones in fruit juice

作者: Bai, Y.; Zhang, J.; Bai, Y.; and Liu, H.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(8):2307--2314. 2012.

关键词: 果汁, 植物激素, SD-LLLME

摘要:

本课题提供了基于单液滴液相微萃取 (SD-LLLME) 与实时直接分析质谱 (DART-MS) 联用的用于快速测定多种植物激素的快速、简单及有效的方法。使用该方法同时分析了六种植物素-吲哚-3-醋酸 (IAA)、吲哚-3-酪酸 (IBA)、茉莉酸 (JA)、水杨酸 (SA)、脱落酸 (ABA) 和赤霉素 3 (GA 3), 并系统地对比 DART-MS 和 SD-LLLME 所采用的条件进行了优化。得到了令人满意的线性结果 (对于所有的植物激素 R^2 值均为 0.991-0.996), 灵敏度 (检测限为 0.65-72 ng/mL), 以及重现性 (RSD 值为 6.9 -14%)。此外, 将该方法应用于测定三种果汁中的内源激素。检测的不同浓度的植物激素均具有良好的回收率, 并且整个分析过程不超过 30 分钟。因此, DART-MS 与 SD-LLLME 联用是一快速分析复杂基质中以痕量水平浓度存在的目标物的适合且有效的方法。

28. 对使用实时直接分析(DART)与 Exactive 台式轨道阱质谱联用筛选水果及蔬菜中农药的直接擦拭法的评估

Evaluating a direct swabbing method for screening pesticides on fruit and vegetable surfaces using direct analysis in real time (DART) coupled to an Exactive benchtop orbitrap mass spectrometer

作者: Crawford, E.; and Musselman, B.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(10):2807--2812. 2012.

关键词: 水果, 蔬菜, 农药残留物

摘要:

通过将实时直接分析 (DART) 敞开式表面解析离子源与 Exactive® 高分辨轨道阱质谱联用, 建立了对水果以及蔬菜表面上的农药残留物进行快速筛查的方法。使用干净的棉签和聚酯纤维擦拭以收集并保存农药残留物用于后续敞开式解析电离分析, 该过程通过对各种涂有低于美国环境保护机构 (US EPA) 所订立的耐受水平 10 倍和 100 倍水平的农药溶液的表面进行取样。分析的样品包括圣女果、橘子、桃子和胡萝卜, 其表面特征包括平滑、麻点、绒毛以及粗糙。还描述了从商店购买的橘子上的直接分析结果。在所有情况下, 棉签均被直接置于 DART 离子源的加热的电离气体中, 从而在几秒内使样品产生农药的质子化离子。在 25000 单位质量分辨率 (FWHM) 下的离子阱质谱的操作可充分获得高质量的数据。稳定的外部质量校正评估了是否需要添加校正所需的标准物进行质量校正, 从而保证完成多个分析而无需仪器再校正。

29. 采用 DART 离子源原位质谱法进行代谢指纹识别/分析：识别啤酒产地的一个强大工具

Ambient mass spectrometry employing a DART ion source for metabolomic fingerprinting/profiling: a powerful tool for beer origin recognition

作者:Cajka, T.; Riddellova, K.; Tomaniova, M.; and Hajslova, J.

文献来源: *Metabolomics*, 7(4):500--508. 2011.

关键词: 啤酒, 线性判别分析

摘要:

采用 DART 离子源结合高分辨率飞行时间质谱 (TOFMS) 的原位质谱法进行代谢指纹识别/分析, 常作为识别啤酒产地的工具使用。第一步, 优化 DART-TOFMS 仪器条件, 以获得啤酒样品中存在的可电离化合物的最广泛的可能表现 (直接测量, 无需样品制备)。下一步, 获得大量不同啤酒品牌 (特拉普和非特拉普特色啤酒) 的代谢概况 (质谱图)。最后一步, 用偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 法、线性判别分析 (LDA) 法和有多层感知器的人工神经网络 (ANN-MLP) 分析实验数据, 以区分: (i) 标记为罗什福尔 8 的啤酒; (ii) 包含罗什福尔 6、8、10 的啤酒组合; 及 (iii) 特拉普啤酒。从其余的啤酒中区分罗什福尔 6、8 啤酒的模式得到了最好的预测。在这种情况下, 采用的所有化学计量工具提供了准确度 $\geq 95\%$ 的分类。目前的研究表明, DART-TOFMS 代谢指纹识别/分析是一个强大的分析策略, 能够实时进行质量监测和真实性评估。

30. 使用实时直接分析 (DART)-质谱和化学计量工具鉴定动物脂肪

Authentication of Animal Fats Using Direct Analysis in Real Time (DART) Ionization-Mass Spectrometry and Chemometric Tools

作者:Vaclavik, L.; Hrbek, V.; Cajka, T.; Rohlik, B.A.; Pipek, P.; and Hajslova, J.

文献来源: *J. Agric. Food Chem.*, 59(11):5919--5926. 2011.

关键词: Animal fat, Meat; Adulteration; Multivariate analysis

摘要:

将实时直接分析 (DART) 与飞行时间质谱 (TOFMS) 以及化学计量工具联用, 用于动物脂肪 (猪油和牛油) 的鉴定。这一新仪器可被用于快速鉴定分析脂肪样品及其混合物中的三酰基甘油 (TAG) 和极性化合物。除此之外, 还分析了从猪肉、牛肉以及它们的混合物中分离的脂肪。用主成分分析 (PCA) 和逐步线性判别分析 (LDA) 处理了质谱数据。TAG 的 DART-TOFMS 轮廓被发现相对于极性化合物的轮廓更有利于从检测的脂肪类型中被区分。使用 TAG 数据研发的 LDA 模型不仅能够可靠的分类具有代表性的脂肪样品, 还能够检测出脂肪混合物中猪油和牛油的掺杂水平分别为 5% 和 10% (w/w)。这种方法也成功用于检测含有相似脂肪成分的由猪肉和牛肉做成的肉末中。使用从肉类混合物中分离出的脂肪的 DART-TOFMS TAG 轮廓, 检测出添加至牛肉中的猪肉量为 10%, 反之亦然。

31. 实时直接分析 (DART) 在食品质量与安全分析中提供了挑战性应用

Challenging applications offered by direct analysis in real time (DART) in food-quality and safety analysis

作者: Hajslova, J.; Cajka, T.; and Vaclavik, L.

文献来源: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(2):204--218. 2011.

关键词: 食品质量, 代谢组学指纹图谱

摘要:

实时直接分析 (DART) 是一种正在快速崛起的原位电离技术。伴随最小化的样品进样前处理, 在外界空气中可很容易对质谱外部的分析物分子进行离子化。这种电离方法基于大气压力下化学电离这一基本原则。本文强调并批判性的评估了 DART (以及其他相关的解析/电离技术) 与各种类型的质谱仪联用, 在分析复杂食品基质中目标分析物和非目标分析物的应用。基于现有的研究, DART-MS 是一种便捷、高通量的分析工具, 可以做到: i) 化学成分定性; ii) 代谢组学指纹图谱/轮廓; iii) 低分子量食物成分的定量分析, 包括一些痕量有机污染物。对于常规需求, 我们注意到了 DART-MS 的实际使用情况以及可以达到的功能特性。

32. 现行的用于分析食物和水中农药及其代谢物的质谱策略

Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices

作者: Botitsi, H. V.; Garbis, S. D.; Economou, A.; and Tsipi, D. F.

文献来源: *Mass Spectrometry Reviews*, 30(5):907--939. 2011.

关键词: 食物, 水, 农药, QuEChERS

摘要:

分析食物和水中农药及其代谢物这一很活跃的研究领域一直与食品安全和环境问题密切相关。这篇综述讨论了过去几年中广泛应用的农药残留物分析的质谱 (MS) 方法。对于样品准备的主要技术仍是液相萃取和固相萃取。QuEChERS (快速、简便、价廉、有效、耐用、安全) 方法正被逐步用于多种样品基质中的多类农药残留物检测的开发中。各种 MS 检测器—三重四极杆 (QqQ)、离子阱 (IT)、四极杆线性离子阱 (QLIT)、飞行时间 (TOF) 和四极杆飞行时间 (QTOF) 已经成为有力的分析工具, 在检测/定量和/或鉴定/确认农药及其残留物中起到重要作用。分析仪器的近期开发已能将超高效液相 (UPLC) 和快速气相色谱 (GC) 与 MS 探测器联用, 且能够更快的分析更多种农药。新开发的“原位电离”质谱技术 (例如解吸电离离子化 (DESI) 和实时直接分析 (DART)) 与高分辨质谱联用无需液相色谱分离, 有时仅需最小化预处理过程, 已经显示出在农药残留筛查方面的潜力。最近出现的轨道阱质谱可以提供高分辨力和精确质量, 从而可以解决涉及农药残留物的复杂分析问题。

33. 一种简单且快速测定鱼和小虾中的多氯联苯、多溴联苯醚和多环芳烃的方法

Simplified and rapid determination of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shrimps integrated into a single method

作者: Kalachova, K.; Pulkrabova, J.; Drabova, L.;

Cajka, T.; Kocourek, V.; and Hajslova, J.

文献来源: *Analytica Chimica Acta*, 707(1-2):84--91. 2011.

关键词: 鱼, 虾, PCB, PBDE, PAH

摘要:

本研究提供并验证了一种将气相色谱与质谱联用同时确定鱼和小虾中具有代表性的 18 种多氯联苯 (PCBs)、7 种多溴联苯醚 (PBDE) 和 32 种多环芳烃 (PAH) 的快速且灵活的新方法。在定量分析步骤前样品预处理步骤得到了实质性简化, 即在向均一样品中加水后, 通过加入无机盐将不溶于水的被测物转移到乙酸乙酯中。将通过分离得到的包含有机

相粗提物的全部脂肪随后移至二氧化硅微型柱中。这种方法可以在一小时之内处理 6 种样品; 另外, 萃取溶剂的量和其他化学试剂的消耗相比于其他方法都显著降低, 例如在传统的索氏提取后还需硅胶柱层析。目标分析物的回收率即使在最低的添加水平 ($1\mu\text{g}/\text{kg}$) 情况下也能达到 73-120% 的范围, 重现性 (相对标准偏差, RSD) 的范围为 1-20%。在最优化的 GC-MS 条件下 (飞行时间质谱, TOF), 检出限 (LOQ) 如下: PCB 0.1-0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PBDE 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PAH 0.05-0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。显示出采用实时直接分析 (DART) 离子源的原位质谱是样品在分析之前的方法确立以及检测未知样品阶段所需的, 用于掌握提取物中脂肪含量的有效工具。对于其他类似被测物而言, 该方法范围的进一步扩大是很容易实现的。

34. 利用大气压解吸离子源与高分辨质谱联用的表面擦拭技术快速筛查农药

Surface swabbing technique for the rapid screening for pesticides using ambient pressure desorption ionization with high-resolution mass spectrometry

作者: Edison, S. E.; Lin, L. A.; Gamble, B. M.; Wong, J.; and Zhang, K.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(1):127--139. 2011.

关键词: QuEChERS, 农药

摘要:

一种已进入美国的用于农药的快速筛选方法已发展到能够更有效处理产品。使用海绵棉签从葡萄、苹果和橘子的表面收集到 132 种农药组成的多类混合物。用实时直接分析 (DART) 离子源与高分辨 Exactive Orbitrap™ 质谱联用分析棉签上的样本。通

过使用 DART 氦气温度梯度从 100°C 到 350°C 超过 3 分钟, 可得到基于挥发性不同的分析物的最小限度的分离。与质量分辨率为 100000 的 Exactive 联用, 可以允许将色谱步骤与气相/质谱 (GC/MS) 或液相/质谱 (LC/MS) 技术淘汰。现在 86% 的分析物的检测可以达到 2ng/g (每个苹果或橘子) 和 10ng/g (每个葡萄) 级。在 100000 质量分辨率条件下, 对四对同质量化合物进行了分辨率研究。分析物离子质量差别为 25ppm 时成功地将基线分离, 而质量差为 10ppm 时只部分地完成了分离。另外, 用 LC/MS 和 DART-MS 分析了使用 QuEChERS (快速、简便、价廉、耐用和安全) 传统样品预处理方法处理的野外样品, 并且根据目前识别的农药比较了由这两种方法得到的结果。通过减少样品准备和分析时间, 使用棉签可以大幅提高样品通量。

35. DART-MS/MS 法快速并直接分析保健食品中非法添加的 6 种 PDE5 抑制剂的研究

Study on rapid and direct analysis of illegally added six PDE5 inhibitors in health food by DART-MS/MS method

作者: CHENG, Xian-lon; LI, Wen-jie; LI, Wei-jian; XIAO, X.; LIN, R.; and WEI, F.

文献来源: *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 31:438--442. 2011.

关键词: 保健食品, PDE5 抑制剂

摘要:

目的: 建立一种直接分析保健食品中的 6 种磷酸二酯酶 5 (PDE5) 抑制剂: 西地那非、他达拉非、红地那非、羟基豪莫西地那非、氨基他达拉非、伪伐地那非的方法。

方法: 采用直接实时分析 (DART) 离子源结合三重四极杆质谱完成直接分析。DART 离子源的样品传输速度为 0.2 mm/s, 载气温度为 450°C, 毛细管电压保持在 4 kV, 三重四极杆质谱的干燥气温度为 350°C。三重四极杆质谱的干燥气的流速为 10 L/min, 所使用的产物离子扫描模式的扫描范围为 50-550 amu。母离子设置为 m/z 475.1 (西地那非)、m/z 467.2 (红地那非)、m/z 505.1 (羟基豪莫西地那非)、m/z 390.1 (他达拉非)、m/z 391.2 (氨基他达拉非) 和 m/z 460.3 (伪伐地那非)。通过比较样品中检测的质谱峰与参照物的质谱峰完成了定性鉴别。

结果: 对于 6 种 PDE5 中的每一种的检测限均低于 1 μg/g。在 6 个样品中检测到了西地那非, 在 1 个样品中检测到了他达拉非。

结论: 该方法可用于同时检测保健食品中的 6 种 PDE5。

36. 利用超高分辨率质谱分析啤酒中的多种真菌毒素

Analysis of multiple mycotoxins in beer employing (ultra)-high-resolution mass spectrometry

作者: Zachariasova, M.; Cajka, T.; Godula, M.; Malachova, A.; Veprikova, Z.; and Hajslova, J.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(22):3357--3367. 2010.

关键词: 啤酒, 真菌毒素

摘要:

本研究的目的是开发和优化一种简单、高通量的用于控制啤酒中 32 种真菌毒素 (镰刀菌素和链格孢属毒物、黄曲霉毒素、麦角生物碱、棕曲霉毒素和杂色曲霉毒素) 的方法。由于它们具有宽泛的物理化学属性, 需要尽可能的简化样品制备步骤以避免分析物的损失。在啤酒样品中添加乙腈能够沉淀大量的基质成分。通过利用实时直接分析 (DART) 离子源的原位质谱可控制净化效率。可利用超高压相色谱与配有轨道阱 (U-HPLC-Orbitrap-MS) 或者飞行时间 (TOF-MS) 高分辨质谱检测分析物。由于轨道阱技术具有更高的检测能力, 因此选用 U-HPLC-Orbitrap-MS 方法作为决定步骤并且已得到充分验证。为了弥补基质效应的影响, 可采用基质匹配校准法。对于大多数目标真菌毒素的最低校准水平范围为 1-8 μg/L, 分析物的回收率范围在 86%-124% 之间。

37. 使用原位质谱直接分析水果中的二硫代氨基甲酸酯杀菌剂

Direct analysis of dithiocarbamate fungicides in fruit by ambient mass spectrometry

作者: Cajka, T.; Riddellova, K.; Zomer, P.; Mol, H.; and Hajslova, J.

文献来源: *Food Additives & Contaminants: Part A*, 28(10):1372--1382. 2011.

关键词: 水果, DTS, 福美锌

摘要:

二硫代氨基甲酸酯类(DTS)是一种需要特定的单一残留方法,以用于检测和确定符合欧洲对于水果和蔬菜所建立的最大残留限量(MRL)标准的杀菌剂。在本文中,研究了使用原位质谱对水果中的单体DTS(福美双,福美锌)进行的具体测定。研究了两种互补的快速分析方法:(1)实时直接分析(DART)与中-高分辨/精确质量飞行时间质谱(TOFMS)和高

分辨/精确质量轨道阱质谱联用于,以及(2)解吸电喷雾电离(DESI)与时间串联质谱(MS₂)联用。

对于这两种技术而言,置于玻璃表面(DART)或聚四氟乙烯(DESI)上的福美双均可被直接检测。当然,DART也可以用于检测福美锌。在用仪器分析水果基质之前,提取物需要进行简单的处理。粗提取物被置于DART滑轨上,或将玻璃棒浸在提取物中,然后就可以快速检测福美双和福美锌(10个典型样品需要几分钟)。例如福美双,最低校准水平为1mg/kg(DART-TOFMS, DESI-MS₂)和0.1mg/kg(DART-Orbitrap MS)。对于福美锌,能够达到的最低校准水平为0.5mg/kg(DART-TOFMS)和1mg/kg(DART-Orbitrap MS)。在全部例子中,对于一些水果而言,校准水平足够低于EU-MRL所制定的标准。如果使用内标,可以获得(半)定量结果。

38. 使用大气压力解析离子源与高分辨质谱联用于快速筛查农药的实际问题

Practical considerations for the rapid screening for pesticides using ambient pressure desorption ionisation with high-resolution mass spectrometry

作者: Edison, S.; Lin, L.; and Parrales, L.

文献来源: *Food Additives & Contaminants: Part A*, 28(10):1393--1404. 2011.

关键词: 水果, 苹果, 猕猴桃, 农药

摘要:

现已进入美国的一种用于农药的快速筛查方法使得产品加工更加现代化。使用海绵棉签从苹果、猕猴桃、桃子和番茄的表面获得了含有 240、140、132 和 60 种农药的多类混合物。这些挑选出来的混合物包括不同的化学分类、极性、溶解性和规格, 以提供更广阔的视角见证这项技术是如何对各种化合物进行分析的。使用实时直接分析 (DART) 离子源与高分辨 Exactive 轨道阱质谱联用分析这些样品。本研究扩大了使用这种方法所分析的样品类型, 并

探索了从每批样品的混合的多个部分中分析出代表性样品的可能性。已经表明对于具有光滑表面的产品, 例如苹果, 即便十个苹果用一个海绵片取样, 对农药混合物也具有很高的检出率; 对于具有粗糙表面的产品, 例如桃子, 当用一个海绵片对十个桃子取样时检出率降低。为了保证样品预处理的一致性, 选择了包含三个部分的复合规格。不同形态的产品需要一些处理; 例如, 分析猕猴桃时需要在擦拭前先剃掉表面的毛, 这样取样可以有很好的回收率。此外, 通过对储藏在冰箱和室温环境 3 和 8 天后的番茄表面以每种农药 5ng/g 和 10ng/g 水平取样, 然后用这种方法分析了储藏条件对检出率的影响。在两种环境下储存 8 天后混合物中超过 80% 的农药被检出。同样, 在正离子和负离子模式下分析了多类混合物, 且在这两种模式都可以检出多类。一些品种, 例如硫代氨基甲酸酯, 苯酰胺类化合物和有机氯农药只能在正离子模式下观测到, 而苯酰基脲类农药只能在负离子模式检出。

39. 使用实时直接分析质谱研究口香糖释放到唾液中的活性成分的释放动力学

Release kinetics of actives from chewing gums into saliva monitored by direct analysis in real time mass spectrometry

作者: Jeckelmann, N.; and Haefliger, O. P.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(8):1165--1171. 2010.

关键词: 口香糖, 释放动力学

摘要:

通过实时直接分析质谱 (DART-MS) 研究从口香糖中释放进入受试者唾液中的提神类化合物的动力学。设计了一个比当前标准探头大约敏感四倍的新 DART-MS 取样探头。唾液样本的稀释影响的降低, 是使离子抑制作用最小化以及在无内标物的情况下进行定量分析所需要的。新的探头大约可再生三次, 这允许在无需由自动样品定位器提供更高精度的情况下, 手动进样即可完成定量分析。通过使用更为经典的液相色谱/质谱 (LC/MS) 方法分析唾液样本得到的分析结果相比较, 可以验证 DART-MS 完成分析的准确性。结果显示两种技术之间具有良好的一致性。

40. 实时直接分析离子源与傅里叶转换离子回旋共振质谱联用实现超高分辨率质谱分析

The coupling of direct analysis in real time ionization to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for ultrahigh-resolution mass analysis

作者: Rummel, J. L.; McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Eyler, J. R.; and Powell, D. H.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(6):784--790. 2010.

关键词: FT-ICR, 食品, 茶碱

摘要:

实时直接分析 (DART) 是一种用于质谱的原位电离技术, 其可在很少或无需样品制备的条件下实现快速、灵敏的分析。已报道的 DART 主要是与低到中等分辨能力的质谱仪联用, 包括四极杆离子阱 (Q-IT) 和飞行时间 (TOF) 质谱。目前, 已经首次成功地将用户定制的 DART 离子源与两种不同的傅里叶转换离子回旋共振 (FT-ICR) 质谱联用。通过比较 4.7T FT-ICR-MS 和 TOF-MS 所得到的同质量化合物——二异丙基甲基磷酸酯和茶碱的质谱图, 发现 TOF 的分辨能力不足以分析混合的复杂样品。已报道了 9.4T FT-ICR MS 与 DART 联用可实现对 1,2-苯并蒽和 9,10-二联苯蒽的高质量分辨率分析。多环芳香烃类在 DART 离子源与质谱之间的离子化机理中具有空间依赖性。通过介绍和分析食品和原油样品证明了分析多种样品的可行性。DART-FT-ICR-MS 可以快速、高选择性和信息丰富的分析复杂样品, 但其也仅限于分析相对低质量的分析物。

41. 在常压下用实时直接分析 (DART) 结合高分辨质谱法分析谷物中的多种霉菌毒素

Analysis of multiple mycotoxins in cereals under ambient conditions using direct analysis in real time (DART) ionization coupled to high resolution mass spectrometry

作者: Vaclavik, L.; Zachariasova, M.; Hrbek, V.; and Hajslova, J.

文献来源: *Talanta*, 82(5):1950--1957. 2010.

关键词: 谷物, 霉菌毒素

摘要:

用实时直接分析 (DART) 离子化结合基于轨道阱技术的 (超) 高分辨质谱 (orbitrapMS) 快速定量分析通过改良的 QuEChERS 程序生产的小麦和玉米中的多种真菌毒素。经过使用 DART 技术初步评估霉菌毒素主要群体的离子化效率, 优化了样品制备工序和仪器参数设置, 以敏感而准确地确定最密集的离子化毒素 (脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 雪腐镰刀菌烯醇,

玉米赤霉烯酮, 乙酰脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 隐蔽型脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 镰刀菌酮-x, 交链孢酚, 交链孢酚单甲醚, 蛇形菌素, 杂色曲霉素)。相应分析物的最低校正水平 (LCLS) 范围是 50-150 mg kg⁻¹。采用基质匹配标准校正或用市售的 ¹³C 标记内标进行定量分析 (可分析脱氧雪腐镰刀菌烯醇、雪腐镰刀菌醇和玉米赤霉烯酮)。良好的回收率 (100-108%) 和重现性 (RSD 5.4-6.9%) 均用同位素稀释技术在峰值水平 500mg kg⁻¹ 时测得。在基质匹配校正的基础上, 回收率和重现性的范围分别为 84-118% 和 7.9-12.0% (RSD)。证明了采用 DART-轨道阱质谱法定标准物质 (CRM) 获得的小麦/玉米中的脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮的数据的真实性。这些结果与由超高压液相色谱-飞行时间质谱法验证产生的数据具有高度一致性。

42. 使用实时直接分析-飞行时间质谱法快速测定奶粉中的三聚氰胺和三聚氰酸

Rapid determination of melamine and cyanuric acid in milk powder using direct analysis in real time-time-of-flight mass spectrometry

作者:Vaclavik, L.; Rosmus, J.; Popping, B.; and Hajslova, J.

文献来源: *Journal of Chromatography A*, 1217(25):4204--4211. 2010.

关键词: 奶粉, 三聚氰胺, 三聚氰酸

摘要:

采用实时直接分析 (DART) 离子源结合飞行时间质谱法 (TOFMS) 快速半自动化方法, 分析奶粉和奶制品中的三聚氰胺 (MEL) 和三聚氰酸 (CYA) 已在这项研究中得到了证明。使用甲醇-5%甲酸-水混合物进行简单的样品提取, 能够破坏三聚氰胺-三聚氰酸盐复合物, 接下来, 在常压下用质谱法对玻璃棒上的样品提取物进行直接、高通量的 (30 秒/运行周期) 分析, 且事先不用进行任何的色谱分离。优化仪器参数设置后, 分别得到 MEL 和 CYA 的检测限 (检测限) 为 170 和 450 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。在研究的最后阶段, 通过使用基于质量分析器的轨道阱提供的超高分辨能力, 提高了方法性能特征, 证明了可以将谱图干扰降到最小。

43. 使用 DART-MS 分析实际应用中的香料和香水

Direct mass spectrometric analysis of flavors and fragrances in real applications using DART

作者:Haefliger, O. P.; and Jeckelmann, N.

文献来源: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(8):1361--1366. 2007.

关键词: 香料, 香水, 口香糖

摘要:

DART (实时直接分析) 是一种在大气压下将复杂固体样品, 通过简单置于 DART 离子源与质谱仪之间的地电位放电以分析复杂固体样品的新技术。分析物通过中性亚稳态载气被离子化。本文介绍了 DART 首次在复杂的香料和香水原材料分析中的应用。这表明了该技术具有极大的潜能。利用 DART-MS 实现了对闻香纸上香水原材料的半定量分析。在最优条件下, 检测限可达到 100pg。DART 也可用于评估沉积物和如织物和毛发表面上所释放的香味。最后, DART 可允许在少于 30 分钟的时间内对 12 种口香糖样品可能存在的提神化合物进行筛选。

44. 通过使用氩气的实时直接分析 (DART) 质谱选择性离子化奶粉中的三聚氰胺

Selective ionization of melamine in powdered milk by using argon direct analysis in real time (DART) mass spectrometry

作者: Dane, John, A.; and Cody, R. B.

文献来源: *Analyst*, 135(4):696--699. 2010.

关键词: 奶粉, 5-HMF

摘要:

5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 是存在于奶粉中的化学式为 $C_6H_6O_3$ 的化合物。质子化的 5-HMF (计算值 m/z 为 127.0395) 与质子化的三聚氰胺 (计算值 m/z 为 127.0732) 有着近乎相同的 m/z , 这会给检测奶粉中的三聚氰胺带来干扰。在之前的报道中将串联质谱与高分辨质谱联用从 5-HMF 中区分出三聚氰胺。本文提供了一种替代方法, 即利用氩气与乙酰丙酮和吡啶气体结合用于实时直接分析 (DART) 离子源与选择性地离子化三聚氰胺, 消除来自 5-HMF 的干扰。高分辨/精确质量数据用于证实 5-HMF 干扰的消除, 以及证实三聚氰胺的基本组成。通过进一步的改进, 这项技术可以发展成为一种可筛查大量样品的快速分析方法。

45. 基于四种角度确认的质谱快速准确地鉴定受污染宠物食品中的三聚氰胺

Rapid and Unambiguous Identification of Melamine in Contaminated Pet Food Based on Mass Spectrometry with Four Degrees of Confirmation

作者: Vail, T.; Jones, P. R.; and Sparkman, O. D.D.

文献来源: *Journal of Analytical Toxicology*, 31(6):304--312. 2007.

关键词: 宠物食品, 三聚氰胺

摘要:

本文描述了一种无需样品预处理的快速鉴定宠物食品三聚氰胺的方法, 这种方法基于使用实时直接分析 (DART) 的软电离质谱提供了精确测定的质量和同位素峰强度, 内源结合碰撞活化解离 (CAD) 碎片和测定的活性氢。通常, 基于其他电子电离 (EI) 的质谱分析不可靠是因为单一质谱峰 (或很少几个峰) 只能提供非常有限的信息。在这样的例子中, 其它程度的确认对于增加实验结果的可信度是十分必要的。色谱保留时间能够提供一定程度上的可信度, 但是比较耗时, 而且有些样品中, 需要复杂的前处理。当前, 美国食品和药物管理局使用气相色谱/EI-MS 技术测定宠物食品中的三聚氰胺, 该技术在冗长的色谱分离之前还需要样品提取和衍生。在本文所描述的方法中, 通过测定分析物分子中的活性氢数量就可证实鉴定结果, 其中活性氢原子源于分析最初阶段中用重水 (D_2O) 处理得到的氢/氧交换。这四个实验数据的互相关联为受污染宠物食品中的三聚氰胺在无需任何样品预处理或柱分离的前提下提供了清楚地识别。本文还提供了作为确认技术的 H/D 交换方法的检测限和有效性。

46. 通过稳定的米糠提取物抑制促炎性酶、环氧化酶 1、环氧化酶 2 和 5-酯氧化酶的研究

Pro-Inflammatory Enzymes, Cyclooxygenase 1, Cyclooxygenase 2, and 5-Lipoxygenase, Inhibited by Stabilized Rice Bran Extracts

作者: Jr., B. R.; Fink, R. C.; Li, D.; McMichael, M.; Tower, C. M.; Smith, R. D.; and Alberte, R. S.

文献来源: *Journal of Medicinal Food*, 12(3):615-623. 2009.

关键词: 米糠提取物, 促炎性酶

摘要:

作为谷粒的外糠和胚芽以及碾米的副产品的米糠富含植物营养素,但是由于脂含量不稳定,其没有被充分利用。一种新的处理米糠方法可产生稳定的形式,其越来越多的被用在食物和膳食补充剂中。最近的研究表明,尽管对于给予这些健康益处的活性化合物不甚了解,但稳定的米糠(SRB)在治疗糖尿病和关节炎上很有用。因此,我们表征了三种 SRB

提取物的化学成分,并识别了有益于抑制三种促炎性酶(环氧化酶 COX1, COX2 和 5-脂肪氧合酶[5-LOX])特性的功能性活性成分,该活性成分可控制涉及受损关节健康、疼痛和关节炎的炎症级联反应。一种提取物(SRB-AI)表明对于 COX1 和 COX2 有明显抑制作用,COX1 和 COX2 的半抑制浓度(IC₅₀)值分别为 305 mg/mL 和 29 mg/mL,但是对 5-LOX 没有作用。第二个提取物(SRB-AII)抑制 COX1、COX2 和 5-LOX,其 IC₅₀ 值分别为 310 mg/mL、19 mg/mL 和 396 mg/mL。第三个提取物(SRB-AIII)是 SRB-AI 和 SRB-AIII 的混合物,其能够抑制 COX1、COX2 和 5-LOX, IC₅₀ 值分别为 48 mg/mL、11 mg/mL 和 197 mg/mL。通过 DART-TOFMS 分析提取物表明 SRB-AI、SRB-AII 和 SRB-AIII 分别含有超过 620、770 和 810 种化合物。在这些之中,有 17 种被鉴定为作为抑制 COX 和/或 LOX 的重要活性成分。这些 SRB 提取物已经应用在抗炎和保护关节健康的功能性食物和膳食补充剂中。

47. 利用实时直接分析 (DART) 原位电离质谱用于橄榄油品质和可靠性评估

Ambient mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source for olive oil quality and authenticity assessment

作者: Vaclavik, L.; Cajka, T.; Hrbek, V.; and Hajslova, J.

文献来源: *Analytica Chimica Acta*, 645(1-2):56--63. 2009.

关键词: 橄榄油, LDA

摘要:

开发了一种用于鉴定橄榄油样品真伪的新方法, 以区分橄榄油品质的等级。可利用新型的离子源-实时直接分析 (DART) 与高分辨飞行质谱 (TOSMS) 联用, 用于对用甲醇水提取的三酰基甘油 (TAG) 和/或极性化合物进行全面分析。影响 TAG 离子化效率的主要因素是样品溶剂的类型、样品的稀释程度、离子束温度以及掺杂物的多少 (氨蒸汽)。极性化合物的离子化程度主要取决于提取物中水的含量和离子束温度决定。利用 DART-TOF-MS 技术不仅可以容易地区分特级初榨 (橄榄油 EVOO)、橄榄果渣油 (OPO) 和橄榄油 (OO), 还能容易检测出常用的 EVOO 掺杂物 HO (榛果油)。基于线性判别分析 (LDA), 当评估极性化合物和 TAG 的 DART-TOFMS 质量轮廓时, 所介绍的方法可以分别检测到 6% 和 15% (v/v) 的 HO 添加量。

48. GC - TOF-MS 和 DART - TOF-MS: 软饮料分析中的挑战

GC-TOF-MS and DART-TOF-MS: Challenges in the Analysis of Soft Drinks

作者: Cajka, T.; Vaclavik, L.; Riddellova, K.; and Hajslova, J.

文献来源: *LC/GC Europe*, 21(5):250--256. 2008.

关键词: 软饮料, SPME, 防腐剂

摘要:

本文使用气相色谱 (GC) 与 TOS-MS 联用和一种新型离子源-实时直接分析 (DART) 与高分辨时间飞行质谱 (TOF-MS) 联用, 以改善 TOF-MS 分析软饮料的潜力。先用顶空进样固相微萃取 (SPME) 来分离/提取挥发性化合物, 再通过 GC-TOF-MS 鉴定受污染软饮料中的污染化合物。不需要样品制备和色谱分离, 使用 DART-TOF-MS 可获得不同软饮料的正负离子轮廓以确定多种化合物的存在, 包括抗菌性防腐剂、人工甜味剂、酸化剂和糖类。

49. 利用 DART-TOF-MS 和 DESI 线性离子阱质谱控制小麦中的嗜球果伞素杀菌剂

Control of Strobilurin Fungicides in Wheat Using Direct Analysis in Real Time Accurate Time-of-Flight and Desorption Electrospray Ionization Linear Ion Trap Mass Spectrometry

作者: Schurek, J.; Vaclavik, L.; Hooijerink, H.; Lacina, O.; Poustka, J.; Sharman, M.; Caldwell, M.; Nielsen, M. W.F.; and Hajslova, J.

文献来源: *Analytical Chemistry*, 80(24):9567--9575. 2008.

关键词: 小麦中, 嗜球果伞素杀菌剂, QuEChERS

摘要:

原位质谱已被用于分析小麦中的嗜球果伞素残留物。这种新型的、具有挑战性的采用实时直接分析 (DART) 离子源与飞行时间质谱 (TOF-MS) 质谱联用技术以及解析电喷雾离子源 (DESI) 与线性离子阱串联质谱 (LIT MS_n) 联用的技术, 可在不到一

分钟的时间内直接筛选出已处理的谷物中存在的目标杀菌剂。为了使用 DART-TOF-MS 实现定量, 需要准备乙酸乙酯提取物。使用咪鲜胺作为内标物, 通过重复分析添加试样为 50 μg/kg 的包含六种杀菌剂(啉菌酯、啉氧菌酯、啉菌胺、啉菌酯、唑菌胺酯和肟菌酯)的提取物获得性能表征, 以下是各指标范围: 回收率 78-92%, 重现性 (RSD) 8-15%, 线性相关系数 (R²) 0.9900-0.9978。对带有嗜球果伞素的小麦的分析表明利用 DART-TOF-MS 方法获得的数据的真实性, 其结果与通过传统的方法获得的数据相吻合, 例如用 QuEChERS 对样品进行处理步骤后, 再用高效液相色谱与串联质谱联用 (HPLC-MS/MS) 进行定性/定量。使用 DESI-LIT MS_n 的串联质谱提供了足够数量的产物离子, 以用于证实在受污染的小麦样品中识别的啉菌酯和唑菌胺酯。

50. 利用 HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS 和 HPTLC-DART/MS 检测牛奶、酸奶和脂肪中的异丙基硫杂蒽酮 (ITX)

Determination of isopropylthioxanthone (ITX) in milk, yoghurt and fat by HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS and HPTLC-DART/MS

作者: Morlock, G.; and Schwack, W.

文献来源: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(3):586--595. 2006.

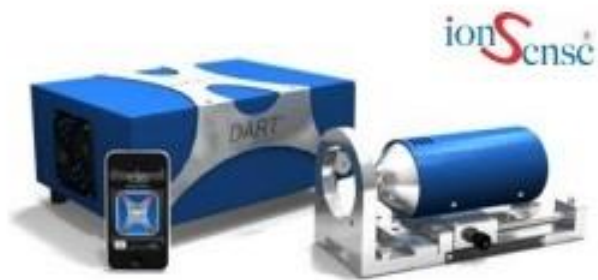
关键词: 牛奶, 酸奶, 脂肪, ITX

摘要:

开发了两种新的用于定量分析牛奶、酸奶和脂肪样品中异丙基硫杂蒽酮 (ITX) 的高效液相色谱 (HPTLC) 方法。利用加速溶剂萃取 (ASE) 使用环己烷和乙酸乙酯的混合物提取了牛奶和酸奶中的 ITX。对于大豆油和人造黄油, 可用乙腈分离 ITX。被作为内标物使用的 ITX 和 DTX (2,4-二乙基-9-氢-噻吨) 可在硅胶 60 HPTLC 板上用甲苯和正己烷 (4:1, V/V) 的混合物或者 RP₁₈ HPTLC 板上用乙腈和水 (9:1, V/V)

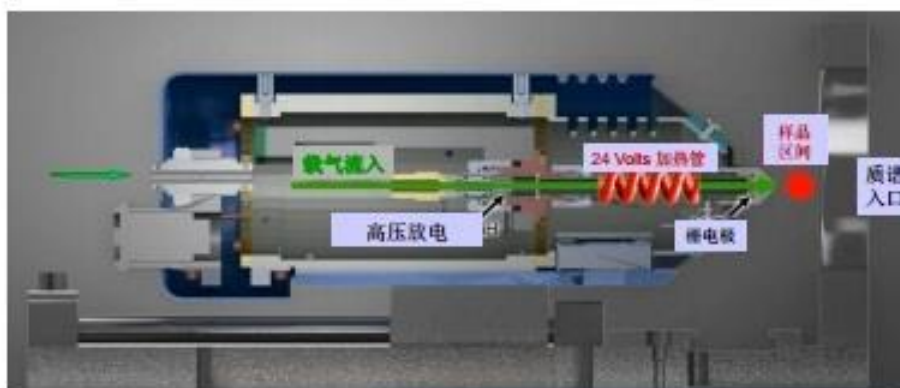
的混合物得以分离。可用 254/>400 nm 的荧光测量来定量分析。对于两种类型的 HPTLC 板上所确定的 ITX 和 DTX 的检测限 (信噪比为 3) 为 64 µg。脂肪类基质 (添加黄油) 中的 ITX 的检测限为 1 µg/kg。在监测的工作范围内 (20–200 µg/kg) ITX 的多元回归显示了相对标准偏差 (sdv) 为 ±1.51% (r=0.99981)。从定量限开始, 响应是线性的 (sdv=±2.18 %, r=0.99893)。至于重现性 (n=9), 在硅胶板上 32 ng 的 ITX 的变异系数 (CV) 是 1.1%, 在反相色谱板上是 2.9%。牛奶、酸奶、大豆油和人造黄油在 20、50 和 100 µg/kg 下的 ITX 检测的重现性 (n=4) 显示了 CV 在 ±1.0 和 6.4 % 之间。结果表明薄层色谱是定量分析奶制品或脂肪基质中 ITX 的快速且有效的替代方法。ITX 在 20 或 50 和 100 µg/kg (n=8) 下的整体平均回收率为牛奶中 41%、酸奶中 70%、大豆油中 6% 和人造黄油中 12%。然而, 使用外标物的校准回收率分别为牛奶和酸奶中约 130%、大豆油中 70% 和人造黄油中 97%。

DART® (Direct Analysis in Real Time) 实时直接分析质谱离子源

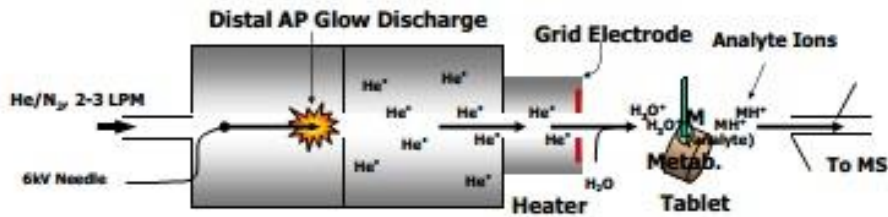


2005 年美国 Pittcon 仪器博览会撰稿人金奖
R&D100 发明大奖

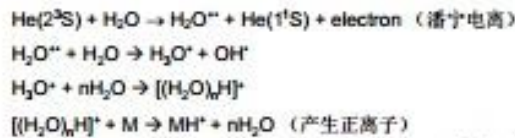
DART® 离子源剖面图



DART® Principle 原理图



· 产生正离子:



Cady, R., et al., Anal Chem, 2005, 77, 2207.

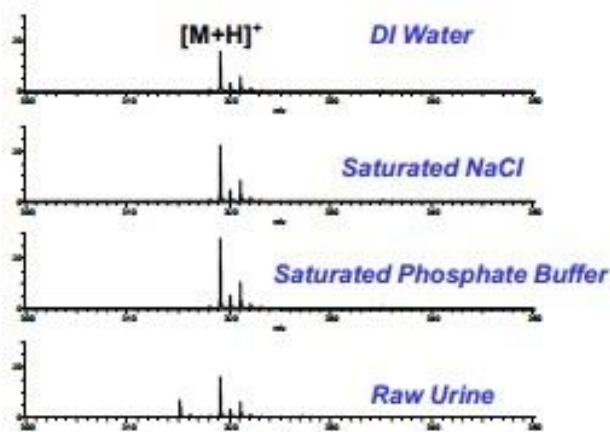
DART® Mechanism 离子化机理



DART® Gases 常用载气

- He* 19.8 eV
 - Water has an IE of 12.6 eV
- Ar* 11.55 eV
- N₂* 8.5 eV to 11.5 eV, some higher states up to > 15 eV

Contamination Resistance 无离子抑制



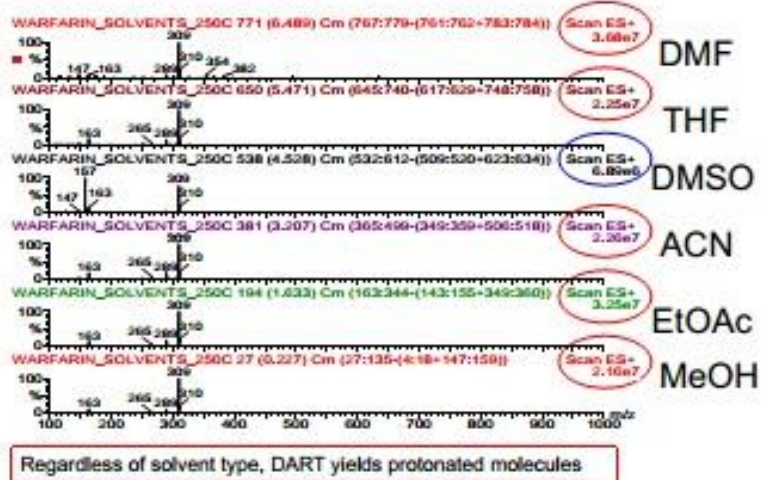
谱图简单
Chlorpromazine
 $[M+H]^+$

无加合离子
No alkali metal
cation adducts

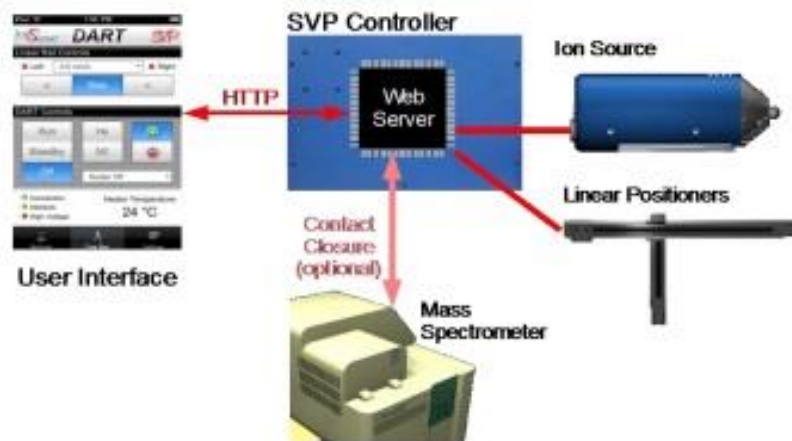
无多电荷产生
No multiple charging

无明显离子抑制
No apparent
suppression

Solvents Friendly 无溶剂效应



Information Flow 图形化控制界面



(封 3)

(封底)