



赛默飞色谱及质谱客户解决方案系列

白酒质量及安全检测应用文集

目录

一、前言

二、应用文集

1. ICP-MS 用于重金属安全检测

1.1 iCAP RQ-ICPMS 有机直接进样测定白酒中的有毒有害重金属元素	3
---	---

2. GC/GC-MS 用于白酒质量及安全指标分析

2.1 气相色谱法测定白酒中甲醇浓度	5
--------------------------	---

2.2 气相色谱法测定白酒中的杂醇油	7
--------------------------	---

2.3 内标法 GC-MS 测定白酒中氨基甲酸酯含量	9
----------------------------------	---

2.4 GC-MS 法测定白酒中邻苯二甲酸酯类物质残留量	11
------------------------------------	----

2.5 GC-MSMS 内标法测定白酒中 17 种邻苯二甲酸酯	13
---------------------------------------	----

2.6 基于 CSR 技术和 T-SIM 功能 GC-MS 测定大米中农药多残留	15
--	----

2.7 TSQ 8000 Evo GC-MSMS 一针进样分析大米中 666 种农残组分	18
--	----

2.8 Trace1310-TSQ 气相色谱质谱联用仪 植物性食品中 208 种农残整体解决方案	20
--	----

3. UHPLC 用于白酒中食品添加剂检测

3.1 采用 UHPLC- 电雾式检测器对蒸馏白酒中三氯蔗糖进行高灵敏测定	22
---	----

4. LC-MS/MS 白酒食品添加剂及原料农残检测

4.1 采用 LC-MS/MS 进行白酒中甜味剂分析	26
----------------------------------	----

4.2 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	30
---	----

5. 离子色谱进行白酒质量及安全指标分析

5.1 离子色谱法 - 脉冲安培检测蒸馏白酒中氰化物测定	34
------------------------------------	----

5.2 离子色谱法白酒中甲、乙、丙、丁、戊、己酸及乳酸的测定	36
--------------------------------------	----

三、白酒品质鉴别及组学应用

1. 风味物质分析

1.1 白酒品质分析 --- 气相色谱法测定白酒中的微量成分	39
--------------------------------------	----

1.2 白酒品质分析 --- 气相色谱质谱联用法测定白酒中的微量成分	41
2. 鉴别分析	
1.1 GC-Orbitrap/MS 在不同白酒差异性分析中的应用.....	43
3. 代谢组学应用	
1.1 UHPLC-Orbitrap/MS 高分辨质谱联用仪的组学分析方法 --- 在白酒香型鉴别中的应用	49

前言

白酒行业是我国轻工业中食品工业的重要分支,是农业产业化与农产品深加工行业的重要组成部分。根据《中国酒业“十四五”发展指导意见》介绍,作为我国食品领域的重要产业,在产业经济目标上,预计2025年,白酒行业产量800万千升,实现利润2700亿元,比十三五增长70.3%,年均递增11.2%。为推动白酒行业高质量发展,白酒企业不断提升科研创新能力,加快酒类品质升级。

2021年12月15日,为规范指导白酒生产许可工作,加强白酒质量安全监管,市场监管总局组织起草了《白酒生产许可审查细则(征求意见稿)》,其中明确指出:白酒出厂检验项目至少应包含甲醇、氰化物、酒精度,年份酒出厂检验项目还应包括塑化剂。要求白酒生产企业建立健全白酒质量安全管理制度,开展食品安全自查,严格塑化剂风险防控,严禁甜蜜素、安赛蜜、糖精钠等食品添加剂使用等。

白酒种类和品种繁多,呈区域性分布,生产工艺和产品风格特征迥异。其主要成分是乙醇(酒精)和水,其次是酯类、酸类等物质;经贮存老熟后,具有复合香味;发酵蒸馏的生产工艺,使白酒富含有机酸类、不饱和脂肪酸类、杂环类化合物及微量矿物质元素等对人体有益的成分;但是与此同时,从原料的把关、原料基地的建设、酒类生产、存储、运输、销售等环节的管控不当都会给白酒产品安全带来隐患,影响产品质量,蒸馏酒中常见的有害物质包括:甲醇、醛类、杂醇油、氰化物、铅、农药残留、塑化剂等。

赛默飞世尔作为科学服务行业的领导者,可提供白酒行业全面解决方案,引领白酒行业用户在满足白酒标准的理化指标、食品安全指标、卫生指标方面的基础上,从风味解析与研究、产品追溯、组学研究等多个方面提升白酒品质,促进企业高质量发展。

赛默飞白酒安全检测产品



iCAP™ RQ 电感耦合等离子体质谱仪

- 可进行多元素每周 7 天 24 小时不间断连续分析需要
- 操作简单的同时，能够满足各种级别检测
- 适用于对定量分析有较高要求和那些日常测试样品量非常大的实验室，比如环境分析、食品质量控制和地矿等行业的相关实验室
- 满足超痕分析的需要，如对分析有着很高要求的半导体行业等，操作简单便捷



TSQ Fortis™ 三重四极杆质谱仪

Thermo Scientific™ TSQ Fortis™ 三重四极杆质谱仪为专注于目标物定量分析的实验室提高生产率、可靠性和稳健性。TSQ Fortis 质谱仪能够与行业领先的定量软件、高效液相色谱仪、超高效液相色谱仪以及样品制备系统实现无缝集成；它还能对各种分子形态的目标物定量流程实现更高的效率。



ISQ™ 7610 单四极杆 GC-MS 系统

ISQ 7610 GC-MS 单四极杆气质联用系统，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。

- NeverVent 技术有效提高生产力
- 随时本地升级
- 超宽线性范围，可灵活方法合并
- 轻松方法转移



Dionex Integriion (IN) 高压离子色谱 (HPIC) 系统

Integriion 是一款可靠的集成式高压离子色谱仪。灵活性极大、功能全面，操作简便，配置丰富，更高分辨率，更快分析速度，挑战分离极限。

- 泵耐压高达 6000 psi，流速范围更宽，完全兼容 4 μm 等小粒径色谱柱分离，大大提高分辨率
- HPIC 淋洗液自动生成，利用去离子水电解产生精确浓度的淋洗液，在减少劳动力的同时大幅改善实验结果的重现性
- 集成检测器灵活配置，支持多种检测器，无限拓展离子色谱应用范围
- 无线智能设备监控，随时随地完整详尽地控制系统及其状态，主动维护，防止出错



Vanquish 系列 UHPLC

该系列是我们所有知识和热情的结晶，提供前所未有的革命性的色谱体验。您可得到更好的结果、更多的信息、更强的人机交互。

- 高压二元体系泵提供更强分离能力，最高耐压 1500 bar (22,000 psi)，流速可达 5 mL/min
- 低压四元体系泵提供更多的溶剂选择性，最高耐压 1034 bar (15,000 psi)，流速高达 8 mL/min
- 更精准的样品操作，最多可以加载 23 块多孔板，高达 8832 份样品
- 更有效地控制分离，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，扩散更小



Trace 1610 GC

全新工作模式

- 解决非生产性仪器占用时间
消耗品使用情况追踪及预警，随时显示仪器运行状态，随时调整仪器使用计划
离线维护
简易快速的故障维修
- 降低日常使用成本
使用记录追踪预警更好的消耗品管理
氢气节省 - 氢气节省技术
低热容柱温箱，更短时间达到启动状态，减少能源消耗
仅需备用进样口及检测器模块
- 简化工作流程
操作方便，触摸屏视频指导
即使连接柱锁扣，无需工具色谱柱轻松连接
智能无气路进样口设计，轻松进样口维护
人性化操作，GC 炉温箱照明，滑轨式自动对焦自动进样器，进样针照明及放大镜设计

iCAP RQ-ICPMS 有机直接进样测定白酒中的有毒有害重金属元素

- 参考标准: (GB5009.12\GB5009.268 食品安全国家标准 食品中铅的测定 \ 食品中多元素的测定)

摘要

本文研究运用 ICP-MS 方法白酒直接进样同时测定白酒中铅、锰、砷、汞等重金属元素, 并进行加标回收, 获得优异的检出限、精密度及准确度, 可对白酒进行快速、准确的重金属元素检测。

关键词

白酒 iCAP RQ-ICPMS 重金属

引言

食品安全国家标准《GB 2762-2017 食品中污染物限量》明确规定了蒸馏酒中铅元素的限量需低于 0.5mg/kg, 白酒生产过程中的材料、工艺流程等环节会使酒携带多种重金属元素, 如果超量重金属摄入人体, 会对人体健康造成危害。本文对白酒中铅、锰、砷、汞等重金属元素含量的快速、准确检测方法进行研究。目前, 实验室检测白酒中重金属的方法普遍是: 总砷和无机砷采用氢化物原子荧光光度法, 铅采用原子吸收石墨炉方法, 锰采用原子吸收火焰光度计法, 总汞采用原子荧光光度法。以上这些方法检测白酒中重金属, 消耗时间长, 方法繁琐, 而且存在前处理回收率不佳等问题。ICP-MS 方法具有样品前处理简单、灵敏度高、检出限低、并能够同时测定多种元素等优点, 本文开发了 ICP-MS 方法直接有机进样同时测定白酒中铅、锰、砷、汞、等重金属元素, 方法快速准确, 为白酒安全检测提供了有力手段。

实验部分

1 仪器:

iCAP RQ ICPMS (Thermo Scientific) \ 超纯水机 (Thermo Scientific) \ 20~100 μ L、200~1000 μ L 微量移液器 (Fisher Scientific)

2 试剂及标准品:

硝酸 (Optima Grade, Fisher Scientific) \ 乙醇 (国药) \ 元素标准溶液 (Inorganic)

3 仪器配置:

采用 Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS 进行所有测量。进样系统包括标准的 Peltier 冷却石英旋流雾室、PFA 同心雾化器和可拆卸石英炬管 (1.0 mm 内径, 石英中心管)。标准的镍采样锥和截取锥。仪器使用纯氦作为碰撞气体, 以单一动能歧视 (KED) 碰撞池模式运行。ICPMS 仪器参数如下:

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF 功率(W)	1550	Q Cell 气体(mL/min)	4.2(He)
冷却气(L/min)	14	KED 电压(v)	3
辅助气(L/min)	0.8	驻留时间(ms)	100
雾化气(L/min)	0.72	中心管 (mm)	1.0

4 样品和标准溶液制备:

取 100mL 白酒样品, 加入 1mL 浓硝酸摇匀后直接上机测试。

标准溶液: 采用 50% 乙醇 (v/v) 溶液逐级稀释混合标准溶液点分别为 0、1.0、5、10、50、100 μ g/kg, Hg 工作曲线含量分别为 0、0.5、1.0、2.0 μ g/kg。

在线内标校正溶液: 用 10% 乙醇 (v/v) 溶液稀释得到 20 μ g/kg 混合元素内标液 (Sc、Y、Rh、In、Bi), 通过三通在线加入内标。

5 测试结果:

稳定性: 整个实验过程白酒直接进样, 样品中有很大大一部分乙醇有机相, 实验整个过程是未加氧气, 对于 ICP-MS 本身的有机耐受性是一个很大的挑战。为了验证有机耐受性, 选取标准曲线 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 点每隔 5min 进样一次, 测试 2Hr, 测定结果 RSD% 如下表

元素	51V (KED)	52Cr (KED)	55Mn (KED)	59Co (KED)	60Ni (KED)	63Cu (KED)
RSD%	2.1	2.5	2.7	2.4	2.4	2.6
元素	66Zn (KED)	75As (KED)	111Cd (KED)	205Tl (KED)	208Pb (KED)	238U (KED)
RSD%	2.7	2.4	1.8	1.5	1.4	1.6

从以上结果可以看出 50% (v/v) 的乙醇对于 ICP-MS 的完成可以承受, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度标准溶液连续 2Hr 测试, RSD 在 1.4 到 2.7% 之间, 稳定性完全符合 ICP-MS 对白酒测试稳定性要求。

样品测试结果: 在市场上随机选取了 5 种品牌的白酒进行样品测试, 挑选其中两种汞元素加标 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其它元素加标 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 进行加标回收。

$\mu\text{g}/\text{kg}$	51V (KED)	52Cr (KED)	55Mn (KED)	57Fe (KED)	59Co (KED)	60Ni (KED)	63Cu (KED)
1# 清香型 56% vol	0.61	1.12	9.34	9.32	0.05	1.69	3.08
2# 浓香型 52% vol	0.07	4.01	13.04	61.10	0.09	3.64	0.36
3# 浓香型 45% vol	ND	4.15	0.20	33.90	ND	0.07	ND
4# 酱香型 52% vol	ND	0.53	0.39	15.05	ND	0.45	ND
5# 清香型 38% vol	ND	1.80	0.78	20.03	ND	0.78	2.45
4#+20ppb 回收率 %	95.2	95.1	96.5	98.9	96.3	96.6	97.9
5#+20ppb 回收率 %	99.6	99.0	100.2	98.5	100.8	102.8	104.5
LOD	0.046	0.079	0.013	0.755	0.007	0.020	0.093
$\mu\text{g}/\text{kg}$	66Zn (KED)	75As (KED)	111Cd (KED)	202Hg (KED)	205Tl (KED)	208Pb (KED)	238U (KED)
1# 清香型 56% vol	5.48	0.69	ND	ND	ND	0.16	ND
2# 浓香型 52% vol	16.45	37.55	1.15	ND	0.16	0.07	0.03
3# 浓香型 45% vol	10.08	12.64	0.26	ND	ND	1.94	ND
4# 酱香型 52% vol	1.04	2.59	ND	ND	ND	0.13	ND
5# 清香型 38% vol	9.04	0.68	ND	ND	ND	0.43	ND
4#+20ppb 回收率 %	103.0	106.2	106.8	95.2	100.1	97.3	98.7
5#+20ppb 回收率 %	116.3	113.5	114.0	96.4	104.1	100.6	100.9
LOD	0.265	0.021	0.001	0.010	0.005	0.002	0.002

以上测试结果表明, 白酒样品可以简单的直接进行测定, 而且在酒精度差别比较大的两种白酒中加标回收率在 95.1% 到 116.3% 之间, 可以达到样品准确测定的效果。

结论

本文介绍了 ICP-MS 直接进样测定白酒中的重金属元素的方法。在整个实验中采用乙醇基体匹配的方式, 配制标准曲线, 而且在不加氧气消除有机物的条件下直接测定, 考验了仪器对有机物的耐受性, 样品加标回收率 % 在 95.1% 到 116.3% 之间, 2Hr 的稳定性 RSD% 在 1.4% 到 2.7% 之间, 完全满足了白酒对于快速、准确重金属测定的需要。

气相色谱法测定白酒中甲醇浓度

参考标准 --GB 5009.266-2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定

摘要

建立白酒中甲醇的含量测定方法；本文采用 TRACE1310 气相色谱仪，FID 检测器，按照《GB 5009.266-2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定》进行白酒中甲醇浓度的测定，方法准确度高，标准曲线线性范围 50、100、200、400、1000mg/L；较国家标准更宽，线性关系良好；适用于白酒中甲醇的质量控制。

关键词

白酒 甲醇 气相色谱

引言

甲醇和乙醇（即酒精）虽同属脂肪醇，结构上仅有一碳之差，但其毒性却大相径庭。甲醇是有着严重毒性的有机化合物，少量饮用后轻则失明，重则致死。甲醇在白酒生产中主要是由酿酒原料中的果胶物质，在高温高压条件下，通过一系列的生化反应生成。甲醇加水稀释后与酒精有相近的气味，且售价远低于食用酒精，“问题白酒”中甲醇超标者居多；我国对蒸馏酒及配制酒的卫生标准《GB 2757-2012》中规定，以粮谷类为原料的白酒中甲醇含量不得超过 0.6g/L，以其他原料生产的白酒中甲醇含量不得超过 2.0g/L（甲醇指标按 100% 酒精度折算）。白酒中的甲醇含量超过国家卫生标准时，则不能上市销售，以保障消费者的饮用安全。甲醇是白酒相关企业及部门的理化卫生指标的必检项目。

实验部分

1 仪器耗材：

TRACE 1310 气相色谱仪，FID 检测器、毛细管色谱柱 TG-WAXMS（30m×0.32mm×0.25μm，26088-1430）。

2 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TG-WAXMS（30m×0.32mm×0.25μm）石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：柱温：55℃（2min）-10℃/min-90℃（0.5min）-40℃/min-200℃（2min）；
- 3) 进样体积：1 μL；
- 4) 载气：氮气，纯度 ≥99.999%，流速 1.0 mL/min；
- 5) 进样口温度：250℃；
- 6) 进样方式：分流进样，分流比 25:1；
- 7) FID 温度 250℃；氢气 35mL/min，空气 350mL/min，尾吹气氮气 40mL/min。

3 样品前处理：

（1）发酵酒及其配制酒

吸取 100mL 试样于 500mL 蒸馏瓶中，并加入 100mL 水，加几颗沸石（或玻璃珠），连接冷凝管，用 100mL 容量瓶作为接收器（外加冰浴），并开启冷却水，缓慢加热蒸馏，收集馏出液，当接近刻度时，取下容量瓶，待溶液冷却到室温后，用水定容至刻度，混匀。吸取 10mL 蒸馏后的溶液于试管中，加入 0.1mL 叔戊醇标准溶液，混匀，备用。

（2）酒精、蒸馏酒及其配制酒

吸取试样 10mL 于试管中，加入 0.1mL 叔戊醇标准溶液，混匀，备用；当试样颜色较深，按照上述步骤操作。

4 典型色谱图与实验结果

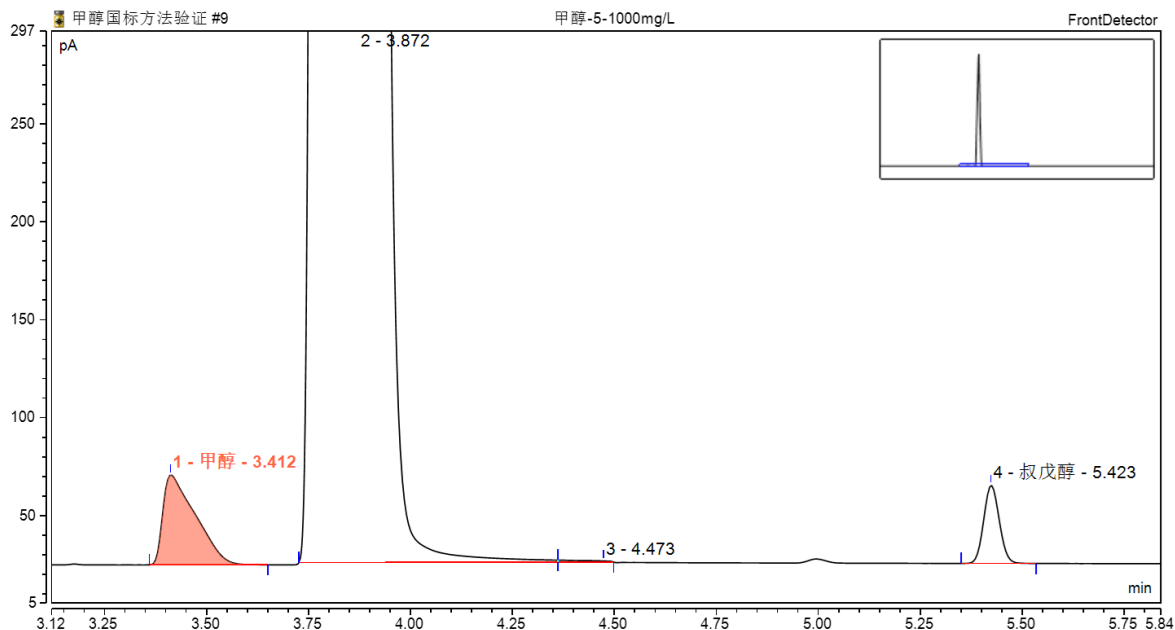


图 1-1 甲醇溶液色谱图 (含内标叔戊醇)

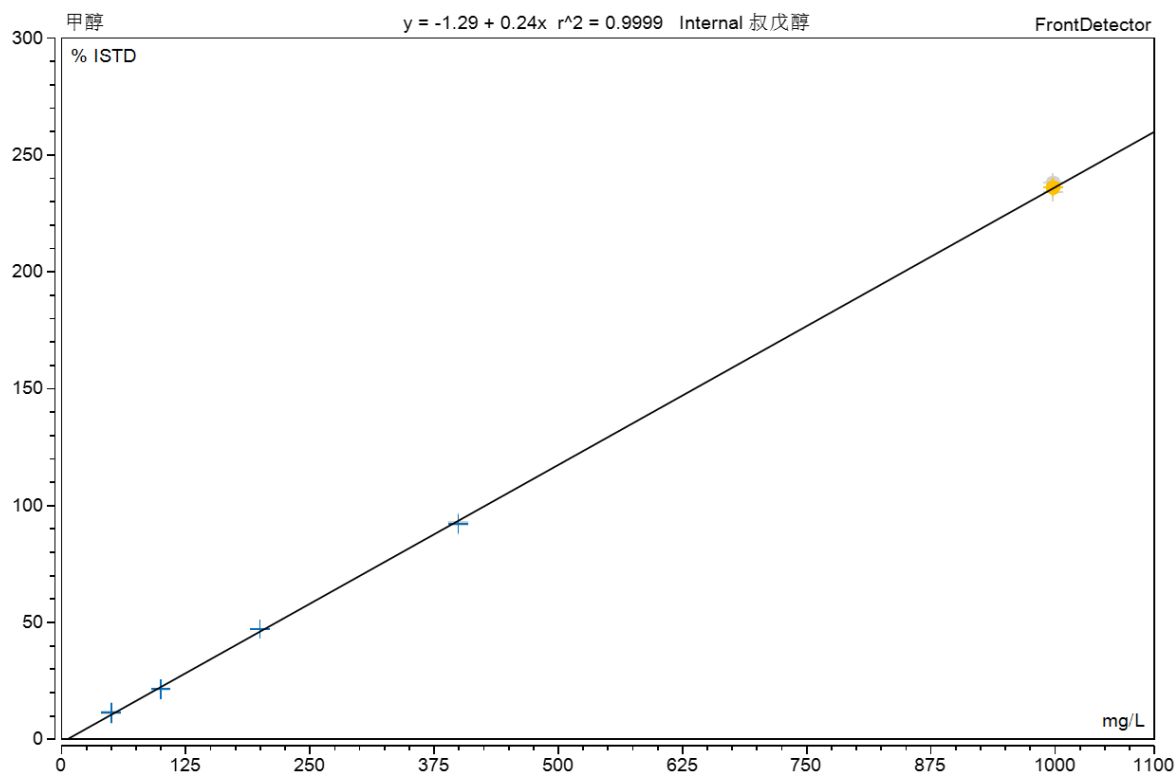


图 1-2 甲醇曲线方程 (内标法)

结论

本文基于《GB 5009.266-2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定》，建立了白酒中甲醇的测定方法，内标法定量。线性范围：50、100、200、400、1000mg/L，线性相关系数 $R^2=0.9999$ ，线性良好，重复性 $RSD=2.65\%$ ，定量准确，满足国标分析检测的要求。

气相色谱法测定白酒中的杂醇油

参考标准 - GB/T 5009.48-2003 蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法（高级醇）

摘要

本文按照《GB 5009.48-2003 蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法》进行白酒中杂醇油浓度的测定，方法准确度高，线性关系良好；适用于白酒中杂醇油的检测。

关键词

白酒 杂醇油 气相色谱

引言

杂醇油是工业发酵生产酒精、白酒等的副产物，包括正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、仲戊醇、己醇和庚醇等。这些醇的分子量比乙醇的分子量大，又称为高级醇。杂醇油是白酒中醇甜和助香剂的主要物质，也是形成香味物质的前驱物质。但这些高级醇中，除了异戊醇微甜外，其余均呈苦味，含量过多不仅会导致产品辣、苦、涩，影响酒的口感，而且对人体有毒害作用，因此其含量必须控制在一定范围内，国标规定白酒中杂醇油的含量为 $\leq 0.20\text{g} / 100\text{ml}$ (以异丁醇、异戊醇计)。本文采用气相色谱法对白酒中杂醇油进行检测，方法分离度好，重复性高，结果准确。

实验部分

1 仪器耗材：

TRACE 1310 气相色谱仪，FID 检测器、毛细管色谱柱 TG-624SILMS (30m×0.25mm×1.4μm, PN: 26059-3320)。

2 GC 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TG-624SILMS (30m×0.25mm×1.4μm) 石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：50℃ (3min) -15℃ /min-100℃ -25℃ /min-250℃ (2min)；
- 3) 进样体积：1 μL；
- 4) 载气：氦气，纯度 ≥99.999%，流速 1.0 mL/min；
- 5) 进样口温度：250℃；
- 6) 进样方式：分流进样，分流比 30:1；
- 7) FID 温度 250℃；氢气 35mL/min，空气 350mL/min，尾吹气氮气 40mL/min。

3 样品前处理：

同标准方法

4 典型色谱图与实验结果

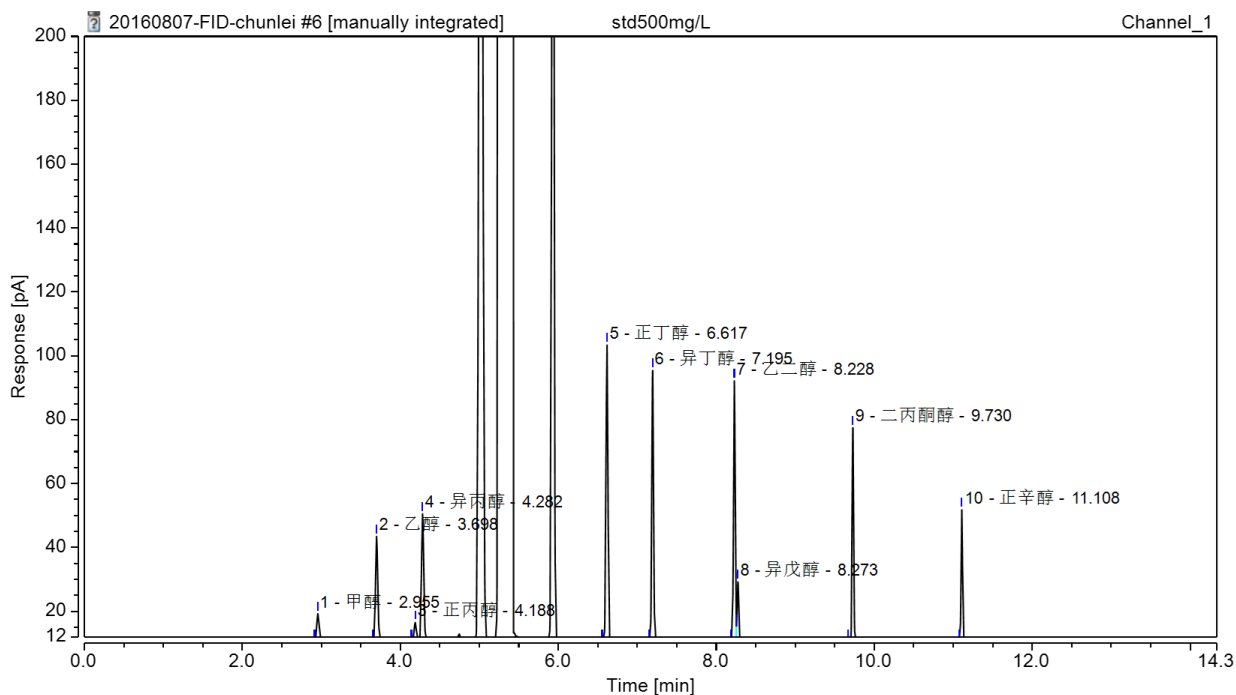


图 2-1 标准溶液色谱图

表 2-1 保留时间、线性及 RSD 结果

编号	化合物名称	保留时间 (min)	线性相关系数 (R^2)	RSD (%), n=5
1	正丙醇	4.188	0.99787	3.26
2	异丙醇	4.282	0.99797	2.94
3	正丁醇	6.617	0.99905	3.29
4	异丁醇	7.195	0.99916	3.10
5	乙二醇	8.228	0.99930	3.02
6	异戊醇	8.273	0.99967	3.22
7	二丙酮醇	9.730	0.99933	3.68
8	正辛醇	11.108	0.99967	2.53

结论

杂醇油是指除甲醇、乙醇以外的高级醇，白酒中杂醇油成分复杂，它包括正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、己醇、庚醇等，因杂醇油的沸点比乙醇高，在酒尾中含量较高。本文建立了白酒中杂醇油的测定方法，分离效果好，线性良好，结果准确。

内标法 GC-MS 测定白酒中氨基甲酸酯含量

参考标准 - GB 5009.223-2014 食品安全国家标准 食品中氨基甲酸酯的测定

摘要

按照《GB 5009.223-2014 食品安全国家标准 食品中氨基甲酸酯的测定》，建立了 ISQ-LT GC-MS 结合 CSR 大体积进样技术测定白酒中氨基甲酸酯的含量，进样量为 13 μ L，考察了方法检出限、校准曲线及线性范围、响应值日内日间重复性、保留时间日内日间重复性、系统抗污染能力等，同位素内标法定量。

关键词

白酒，氨基甲酸酯，CSR 技术，内标法，GC-MS

引言

氨基甲酸酯 (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酯主要来源。调查显示, 如果饮用氨基甲酸酯含量超过 30 \times 10⁻⁶g/kg 的酒, 人饮用后患癌的机率大大增加。国际上已就不同酒精饮品的氨基甲酸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酯最高限量, 国、日本、韩国等相继制订出部分酒的氨基甲酸酯最高限值。本文按照《GB 5009.223-2014 食品安全国家标准 食品中氨基甲酸酯的测定》, 建立了 ISQ-LT GC-MS 结合 CSR 大体积进样技术测定白酒中氨基甲酸酯的含量。

实验部分

1 仪器耗材:

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪, 毛细管色谱柱 TG-WAX MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, PN:26088-1420)。

2 GC-MS 仪器条件:

- 1) 色谱柱: TG-WAXMS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 石英毛细管柱;
- 2) 进样口温度: 220 $^{\circ}$ C;
- 3) 升温程序: 初始温度为 50 $^{\circ}$ C, 保持 1min, 以 8 $^{\circ}$ C /min 升至 180 $^{\circ}$ C, 保持 10min;
- 4) 载气: 氦气 (纯度 \geq 99.999%);
- 5) 载气流速: 1.0mL/min;
- 6) 进样量: 1 μ L;
- 7) 进样方式: 不分流进样。
- 8) 离子源: EI 源;
- 9) 离子源温度: 250 $^{\circ}$ C;
- 10) 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C;
- 11) 采集模式: SIM 模式 (44,62,74,89,64,76)。

3 样品前处理:

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

4 典型谱图与实验结果:

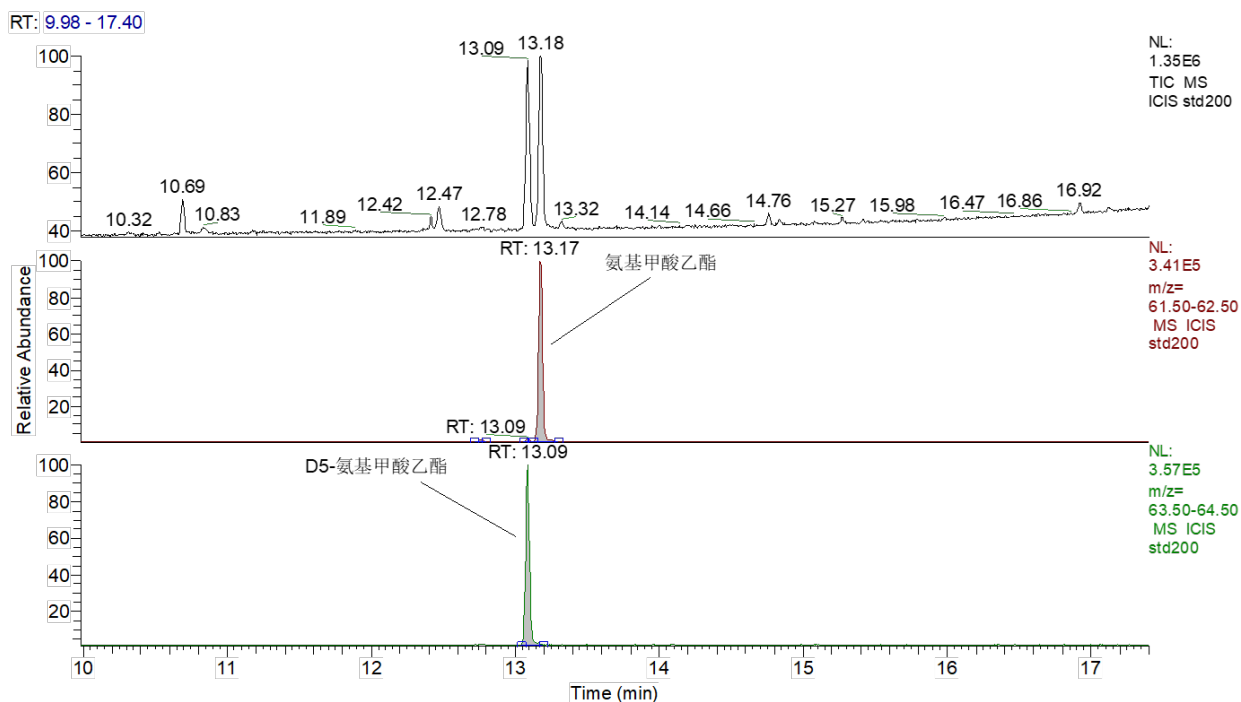


图 3-1 标准溶液色谱图 (std200 µg/L)

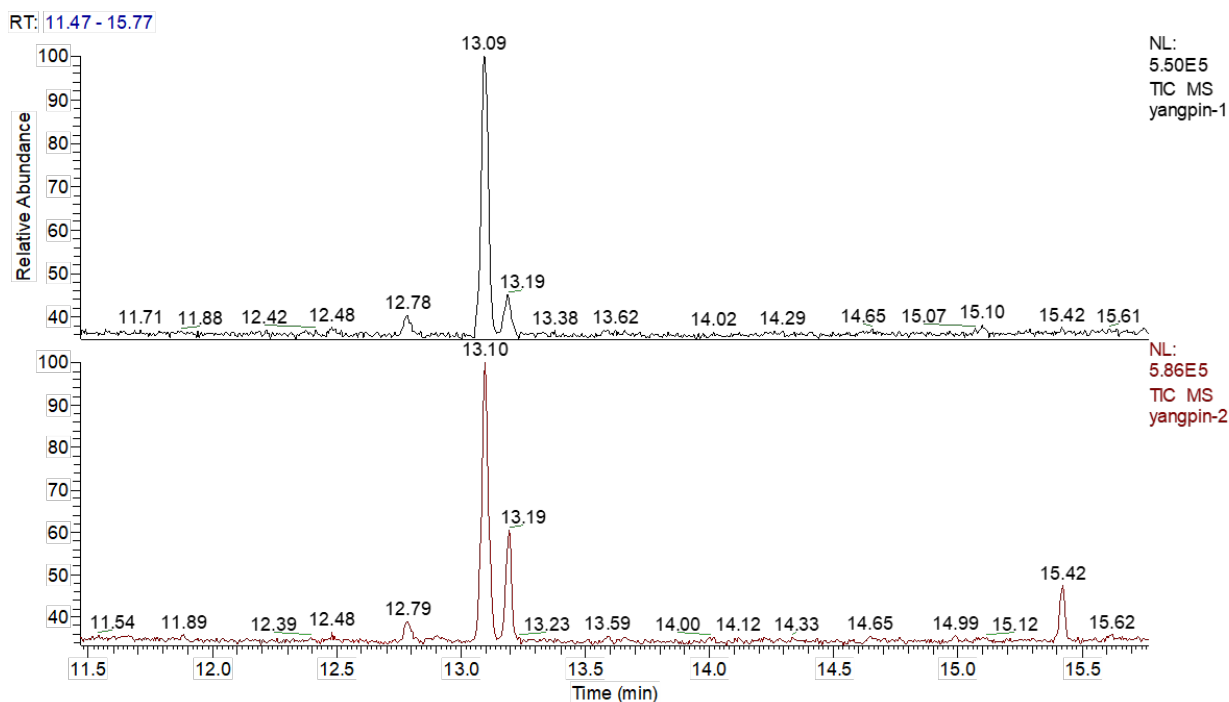


图 3-2 95% 乙醇 (供试样品)

结论

按照国标方法，建立了 ISQ- LT-GC-MS 测定白酒中氨基甲酸乙酯的含量，进样量为 1µL，考察了方法检出限、校准曲线及线性范围、响应值日内日间重复性、保留时间日内日间重复性、系统抗污染能力等，同位素内标法定量。实验结果表明：在 10.0 ~ 1000ng/mL 浓度范围内，相关系数 R^2 范围 0.9997 ~ 0.9999，线性良好；检出限为 0.033ng/mL；响应值日内日间重复性 2.55 ~ 4.20% 之间；保留时间日内日间重复性 0.00 ~ 0.06% 之间；系统抗污染能力目标峰为 0.02，内标峰为 0.03，结果良好，该方法满足分析检测的要求。

GC-MS 法测定白酒中邻苯二甲酸酯类物质残留量

参考标准 - GB5009.271—2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定

摘要

本文建立了白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类物质的气相色谱质谱检测方法。样品去除乙醇后采用正己烷提取，在 0.10 ~ 4.0 mg/L 范围内，目标物的峰面积与其质量浓度的线性关系良好 ($R^2 > 0.99$)。在 0.10、0.30 mg/L 的添加水平，样品添加平均回收率为 83.2-110%，相对标准偏差 (RSD, n=5) 为 1.3-8.4%。该方法具有灵敏、简单快速、准确、线性范围宽等优点，可满足白酒中邻苯二甲酸酯类物质的检测需要。

关键词

邻苯二甲酸酯，白酒，气相色谱质谱法

引言

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, 而白酒中的乙醇对 PAEs 具有很好的溶解性, 因此白酒中也存在这类化合物污染的风险。本实验根据国家标准方法, 建立了白酒中邻苯二甲酸酯类物质残留的检测方法。

实验部分

1 仪器耗材:

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪, 毛细管色谱柱 TG-35 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μ m, PN:26094-1420)。

2 GC 仪器条件:

- 1) 色谱柱: TG-35MS (30 m×0.25 mm×0.25 μ m) 石英毛细管柱或相当者;
- 2) 程序升温: 80°C 保持 1 min, 以 10°C /min 升温至 280°C, 保持 10 min;
- 3) 进样体积: 1 μ L;
- 4) 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 流速 1.0 mL/min;
- 5) 进样口温度: 240°C;
- 6) 进样方式: 不分流进样;
- 7) 质谱条件: 离子源: EI 源; 离子源温度: 300°C; 传输线温度: 280°C; 采集模式: 全扫描模式; 扫描范围 50-350m/z。

3 样品前处理:

采用去除乙醇后正己烷提取

4 典型谱图与实验结果:

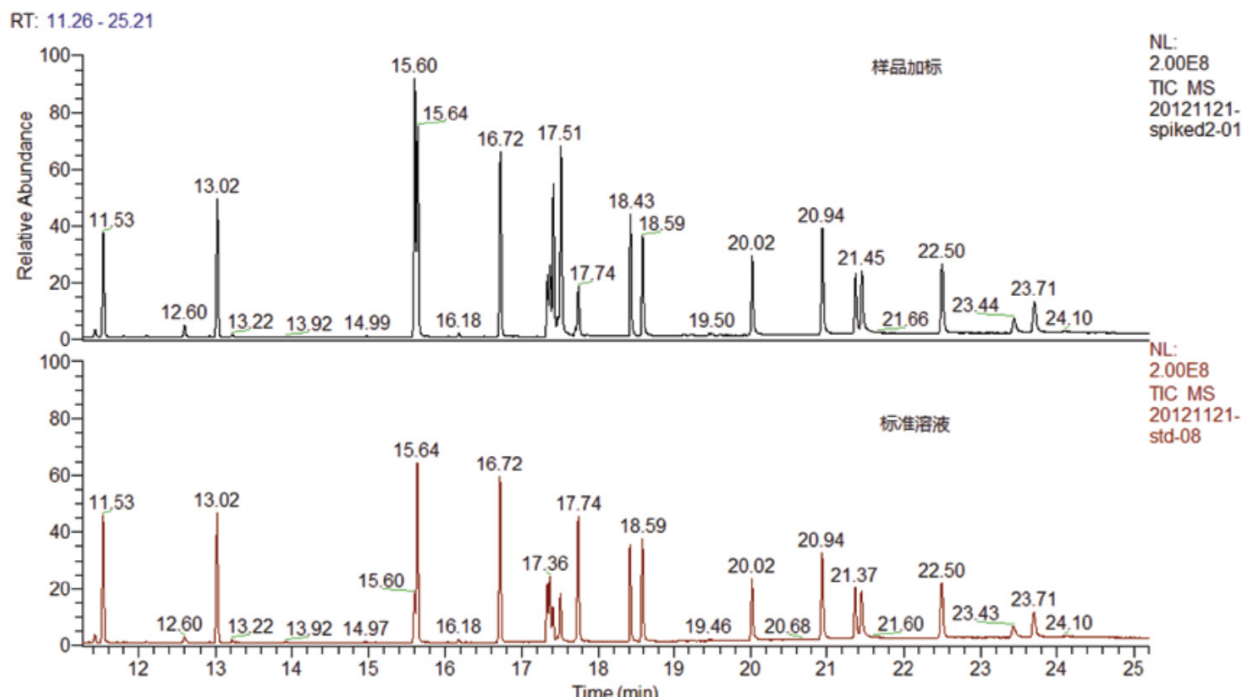


图 4-1 样品加标与标准溶液谱图

表 4-1 方法线性关系、检出限、定量限

化合物	保留时间min	定量离子	线性范围mg/L	相关系数r ²	检出限μg/L	定量限μg/L
DMP	11.53	163	0.1-4	0.9994	0.1	0.3
DEP	13.02	149	0.1-4	0.9999	0.1	0.3
DIBP	15.64	149	0.1-4	0.9981	0.1	0.3
DBP	16.72	149	0.1-4	0.9986	0.1	0.3
DMPP	17.33/17.36	149	0.1-4	0.9993	0.2	0.6
DMEP	17.74	59	0.1-4	0.9984	0.2	0.6
DAP	18.43	149	0.1-4	0.9996	0.1	0.3
DEEP	18.59	72	0.1-4	0.9996	0.1	0.3
DHP	20.02	149	0.1-4	0.9990	0.1	0.3
BBP	20.94	149	0.1-4	0.9998	0.2	0.6
DEHP	21.37	149	0.1-4	0.9969	0.2	0.6
DBEP	21.45	149	0.1-4	0.9993	0.5	1.5
DCHP	22.50	149	0.1-4	0.9985	0.2	0.6
DOP	23.43	149	0.1-4	0.9998	0.5	1.5
DPP	23.70	225	0.1-4	0.9988	0.2	0.6
DNP	24.0-24.4	149	0.4-4	0.9983	50	150

结论

本方法采用去除乙醇后正己烷提取，气相色谱质谱联用仪检测的技术，建立了白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类物质残留的分析方法。在 0.10 ~ 4.0 mg/L 范围内，目标物的峰面积与其质量浓度的线性关系良好 ($R^2 > 0.99$) 在 0.1、0.3 mg/L 两个添加水平下，回收率为 83.2-110%，相对标准偏差 (RSD, n=5) 为 1.3-8.4%；方法检出限除邻苯二甲酸二壬酯为 50 μg/L 外，其余 15 种化合物为 0.1 ~ 0.5 μg/L，定量限为 0.3 ~ 1.5 μg/L。该方法具有灵敏、简单快速、准确、线性范围宽等优点，可满足白酒中邻苯二甲酸酯类物质的检测需要。

GC-MSMS 内标法测定白酒中 17 种邻苯二甲酸酯

参考标准 - GB5009.271—2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定

摘要

本文采用三重四级杆质谱法来测定酒类产品中的邻苯二甲酸酯类物质残留，具有操作方便，选择性好，灵敏度高，线性范围宽等优点。采取的同位素内标法定量酒中的邻苯二甲酸酯，可以校正和消除操作条件对分析结果产生的影响，提高分析结果的准确度，获得了 17 种邻苯二甲酸酯的良好线性系数，确保了准确的定量结果。

关键词

苯二甲酸酯，白酒，气相色谱三重四极杆质谱法

引言

本文采用三重四级杆气相色谱质谱联用仪内标法分析检测酒产品中 17 种邻苯二甲酸酯的方法。通过二级质谱扫描充分减少了在复杂基质样品中的背景干扰影响，提高了目标化合物的检测灵敏度，同位素内标方法会减少仪器稳定性的影响，抵消提取过程的干扰影响。

实验部分

1 仪器耗材：

Trace1310 - TSQ 气相色谱质谱联用仪，毛细管色谱柱 TR-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, PN:260F142P)。

2 GC 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TR-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：60 °C 保持 1 min，以 20 °C /min 升至 220 °C，保持 1min，再以 5 °C /min 升至 290 °C，保持 3 min；
- 3) 进样体积：1 μL；
- 4) 载气：氦气，纯度 ≥99.999%，流速 1.0 mL/min；
- 5) 进样口温度：250 °C；
- 6) 进样方式：不分流进样；
- 7) 质谱条件：离子源：EI 源；离子源温度：280 °C；传输线温度：280 °C；采集模式：Timed-SRM。

3 样品前处理：

采用去除乙醇后正己烷提取

4 典型谱图与实验结果:

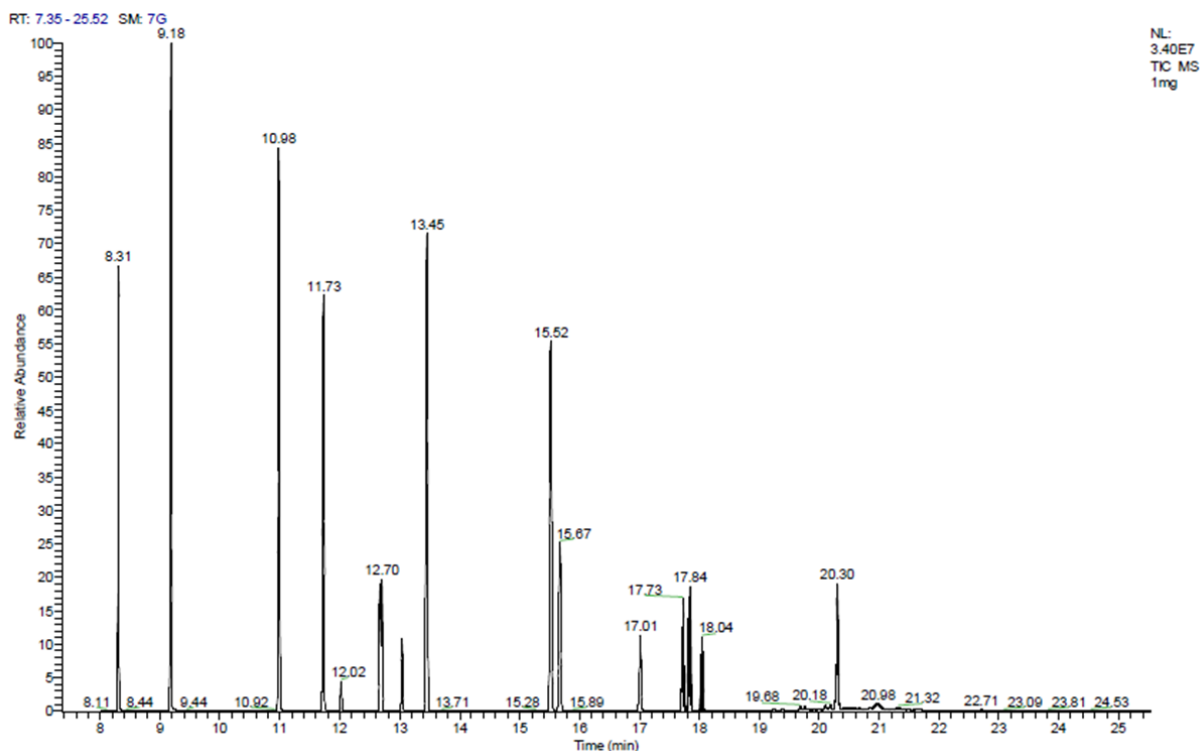


图 5-1 1mg/L 19 种邻苯二甲酸酯的 TIC 图 (含内标物)

结论

用三重四级杆质谱法来测定酒类产品中的邻苯二甲酸酯类物质残留, 具有操作方便, 选择性好, 灵敏度高, 线性范围宽等优点。本文采取的同位素内标法定量酒中的邻苯二甲酸酯, 可以校正和消除操作条件对分析结果产生的影响, 提高分析结果的准确度。在外标法定量塑化剂的过程中, 由于塑化剂残留的影响, 往往导致一些邻苯二甲酸酯类物质线性差, 尤其是 DBP 和 DEHP, 本文通过这两种物质的同位素内标校正, 获得了 17 种邻苯二甲酸酯的良好线性系数, 确保了准确的定量结果, 大大解决了气相色谱串联质谱法用分析检测邻苯二甲酸酯存在的困难。

基于 CSR 技术和 T-SIM 功能 GC-MS 测定大米中农药多残留

摘要

本文基于国标方法，结合赛默飞特有的 ASE 提取技术、CSR 大体积进样技术和 Time-SIM 功能建立了测定大米中常检农药多残留检测方法。实验结果表明各组分线性关系良好，测定低限为 0.01 mg/kg，回收率良好，满足白酒酿造过程中原料的农残检测需求。

关键词

农药残留 大米 GC-MS

引言

酿酒所用的原料，谷物和薯类作物等，其在田间生长过程中，由于病虫害的发生，不可避免地喷施化学农药；而在仓储过程中，又经常使用熏蒸剂来降低仓储害虫的危害，这均造成原料中农药残留情况的发生，进而对白酒产生潜在的风险。进行酿酒原粮及白酒中农药多残留分析方法的研究具有重要的实际意义，本文建立了酿酒原粮中常见农药多残留分析方法，可用于日常监管和品质保障；方法灵敏度高，前处理简单，可很好的满足分析检测需求。

实验部分

1 仪器耗材：

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪，毛细管色谱柱 TG-5SIL MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, P/N 26096-1420)。

2 GC 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TG-5SILMS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：50 °C 保持 2 min，以 50 °C /min 升至 150 °C，再以 5 °C /min 升至 200 °C，最后以 16 °C /min 升温到 300 °C，保持 4 min；
- 3) 进样体积：5 μL；
- 4) 载气：氦气，纯度 ≥99.999%，流速 1.2 mL/min；
- 5) 进样口温度：250 °C；
- 6) 进样方式：不分流进样；
- 7) 质谱条件：离子源：EI 源；离子源温度：300 °C；传输线温度：300 °C；采集模式：Time-SIM

表 6-1 SIM 参数信息

英文名称	中文名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
Dichlorvos	敌敌畏	5.76	109	185	187
Chlorothalonil	百菌清	12.57	266	264	268
Iprobenfos	异稻瘟净	13.18	204	122	91
Acetochlor	乙草胺	13.85	146	59	162
Chlorpyrifos Methyl	甲基毒死蜱	13.89	286	288	290
Heptachlor	七氯	14.35	272	100	274
Pirimiphos-methyl	甲基嘧啶磷	14.79	290	276	233
Fenitrothion	杀螟硫磷	14.85	260	109	277
Malathion	马拉硫磷	15.10	173	127	93
Chlorpyrifos	毒死蜱	15.29	314	286	258
Aldrin	艾氏剂	15.34	263	261	265
Parathion	对硫磷	15.48	291	139	109
Deltamethrin	溴氰菊酯	23.04	181	251	253

3 样品前处理:

(1) 提取

称取 5.0g 大米样品（精确到 0.01g）与 5g 左右硅藻土混匀，移入加速溶剂萃取仪（ASE）中的 34mL 萃取池中（萃取池底部加滤纸片），在 10.34Mpa 压力、80℃条件下，加热 5min，用乙腈静态萃取 3min，循环 2 次，然后用池体积 60% 的乙腈冲洗萃取池，并用氮气吹扫 100s，萃取完毕后，将萃取液混匀，在低于 40℃水浴的旋转蒸发器浓缩至 1 ~ 2mL，待净化。

(2) 净化

活化柱：将 Envi-18 柱（C18 柱）置 SPE 装置上，在柱中加入约 1cm 高的无水硫酸钠，用 10mL 乙腈预洗柱，用洗耳球吹去柱中的气泡，弃去淋洗液，直至液面到达无水硫酸钠的顶部，关闭 SPE 装置流速控制开关。

上柱净化：将活化后的 Envi-18 柱转移至 15mL 玻璃离心管上，将样品浓缩液转移至柱上，样品被全部吸附后，用 2mL 乙腈洗涤鸡心瓶（涡旋），并将洗涤液移入柱中，重复操作三次以上，继续用乙腈洗涤柱，直至收集流出液共 15mL，将净化液在 < 40℃下氮气吹干，及时用乙酸乙酯定容至 1mL，过滤膜，装入进样瓶，供配气相色谱质谱仪分析。

CSR 大体积进样原理介绍

溶剂浓缩大体积进样技术（Concurrent Solvent Recondensation, 简称 CSR），即在进样口和分析柱间连接一段空的预柱，且衬管中装填玻璃棉，采用传统的分流不分流进样口，进样口处于恒定的较高温，自动进样器插入汽化室 5 mm，保持针头部分温度较低，快速注入样品。样品以带状液体的状态离开注射器，被收集在衬管底部的少量玻璃棉上，开始缓慢汽化。由于衬管是一个密闭体系，蒸汽体积迅速膨胀，取代和压缩载气，使得衬管内压力迅速增大，而载气阻止了溶剂蒸汽从汽化室溢出，从而产生了“压力涌浪”效应，迫使溶剂蒸汽转移到低温的预柱上。溶剂蒸汽在柱头上冷凝形成液膜，进一步加速了蒸汽的转移，此时溶剂汽化和冷凝同时发生，使得进样体积不再受汽化体积的限制，从而实现大体积进样，预柱起承载样品的作用。图 1 为 CSR 基本原理图解，图 2 为 CSR 进样过程。

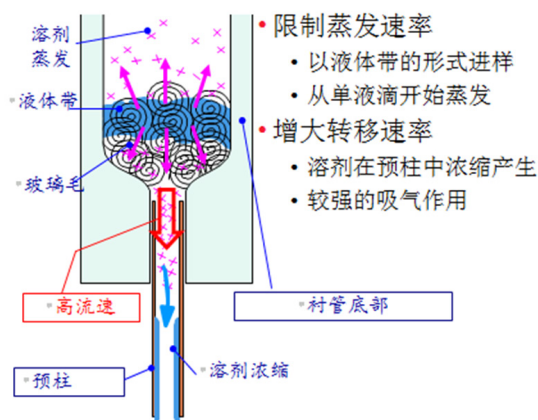


图 6-1 CSR 基本原理图解

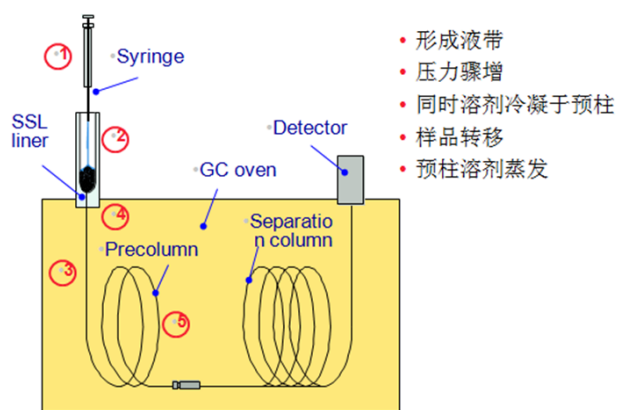


图 6-2 CSR 进样过程

CSR 技术具备以下三个特点：显著提高检测灵敏度、分析高、低沸点化合物无歧视、简化前处理过程，避免低沸点化合物浓缩时有损失。

4 典型谱图与实验结果:

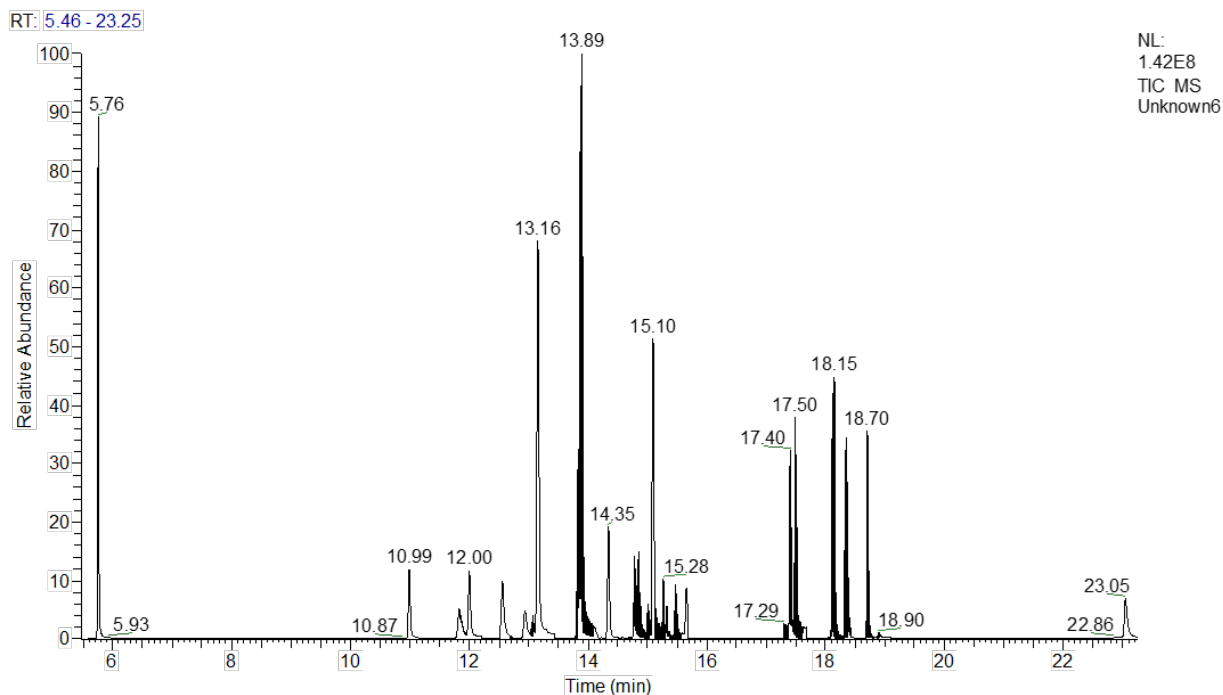


图 6-3 标准品溶液 TIC 图

结论

本文基于国标方法，结合赛默飞特有的 ASE 提取技术、CSR 大体积进样技术和 Time-SIM 功能建立了测定大米中常检农药多残留检测方法。实验结果表明各组分在 0.02 ~ 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，相关系数 $R^2 > 0.999$ ，线性关系良好，该方法各组分测定低限为 0.01 mg/kg，回收率良好，满足分析检测的要求。

TSQ 8000 Evo GC-MSMS 一针进样分析大米中 666 种农残组分

摘要

本文介绍了应用三重四极杆气相色谱质谱联用仪一针进样同时检测白酒原料中的 666 种农残组分，可以帮助实验人员快速并准确定量白酒原料中有害物质。绝大部分化合物在 5-500 ppb 间的响应水平（在与校准曲线基质相同的情况下）的线性都 >0.99。

关键词

农药残留 大米 GC-MS

实验部分

1 仪器耗材：

Trace1310-TSQ 气相色谱质谱联用仪，毛细管色谱柱 TG-5SIL MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm，P/N 26096-1420）。

2 GC 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TG-5SIL MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：40 °C 保持 1.5 min，以 25 °C /min 升至 90 °C，保持 1.5 min，再以 25 °C /min 升至 180 °C，保持 1.5 min，以 5 °C /min 升至 280 °C，最后以 10 °C /min 升温到 300 °C，保持 5 min；
- 3) 进样体积：1 μL；
- 4) 载气：氦气，纯度 ≥99.999%，流速 1.2 mL/min；
- 5) PTV 进样口：75 °C 保持 0.1 min，2.5 °C /min 升至 300 °C，保持 3.0 min，再以 14.5 °C /min 升至 330 °C，保持 10 min；
- 6) 进样方式：不分流进样；
- 7) 质谱条件：离子源：EI 源；离子源温度：300 °C；传输线温度：280 °C；采集模式：Timed-SRM

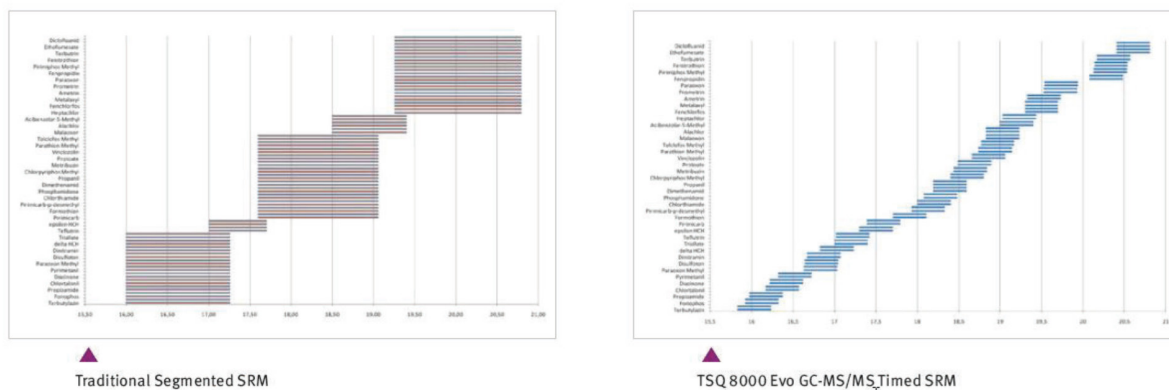


图 7-1 Timed-SRM 采集方法

3 样品前处理：

采用 QUECHERS 技术制备 1g/mL 的大米基质提取物，最终提取物在环己烷 / 乙酸乙酯（50:50=V/V）溶剂中进行溶剂交换。

4 典型谱图与实验结果：

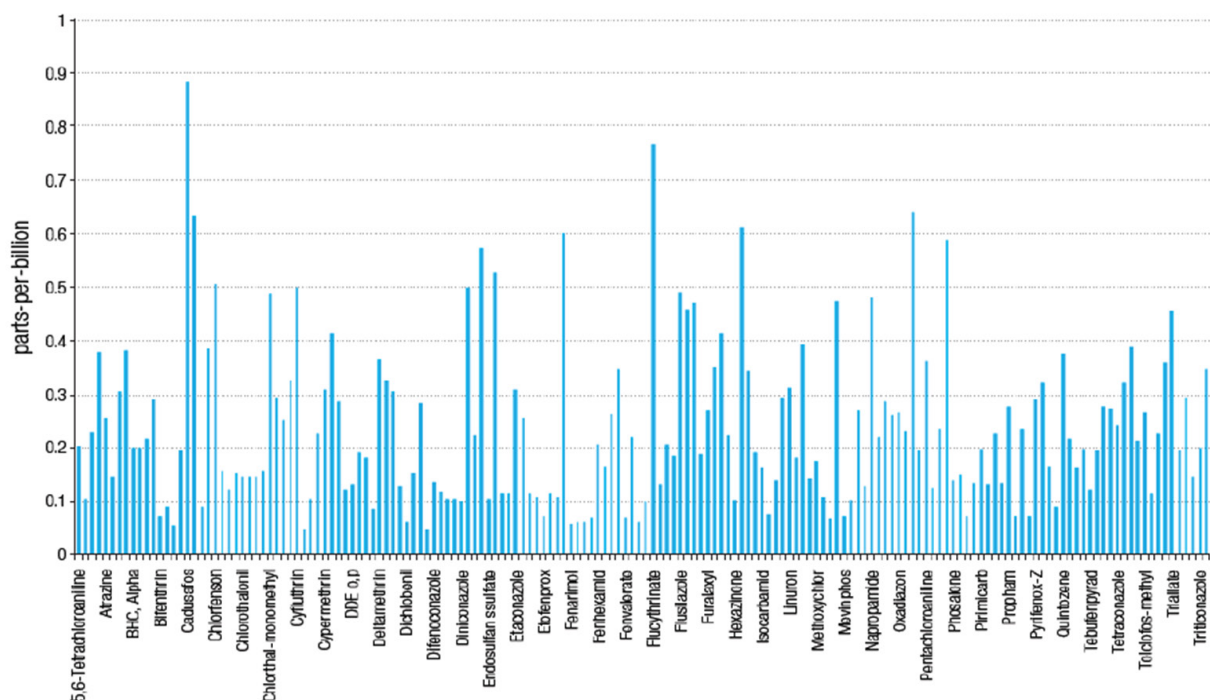


图 7-2 LOD 低于 1 ppb 的农药

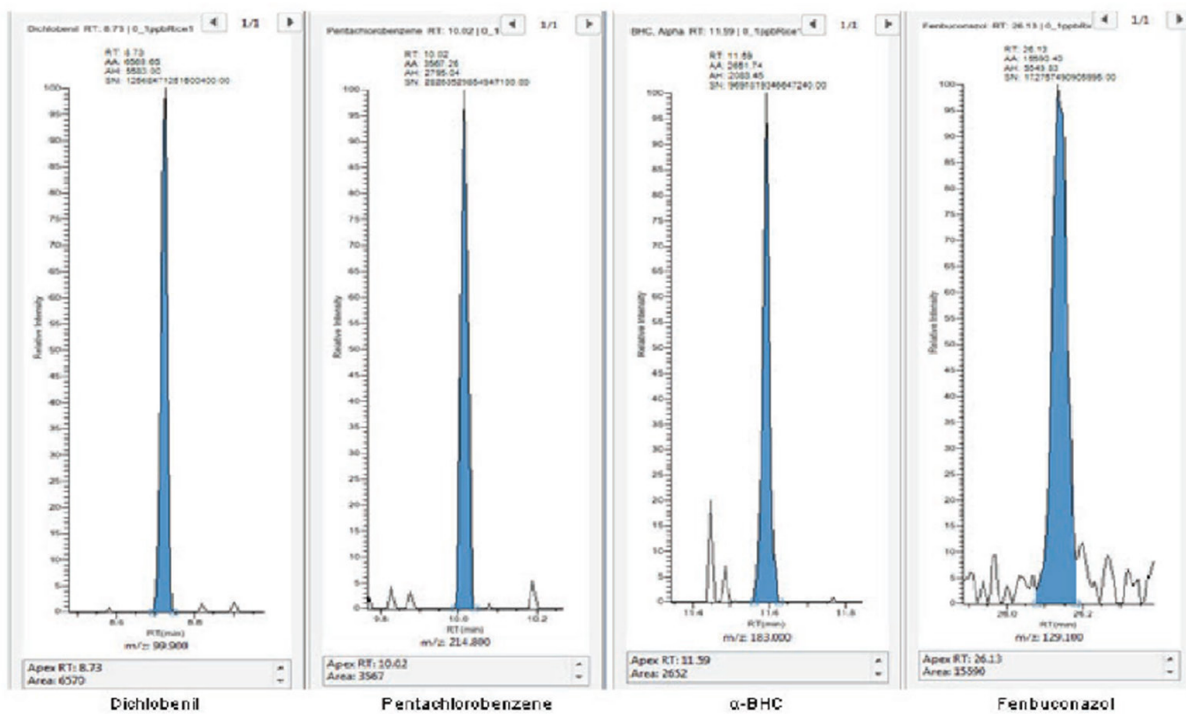


图 7-3 四种以其 LOD 浓度添加至大米基质中的农药谱图

结论

本文建立了一个能够检测超过 666 种农药和其他杂质的方法，并且一部分农药以 500 μs 的弛豫时间进行了数据采集。尽管采集条件比较极端，所测农药的平均水平低于 2 ppb，也低于 EU 通常要求的 10 ppb 限制。此外，绝大部分化合物在 5-500 ppb 间的响应水平（在与校准曲线基质相同的情况下）的线性都 >0.99。

植物性食品中 208 种农残整体解决方案

参考标准 - GB 23200.113-2018 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

摘要

基于 GB 23200.113 中 QuEChERS 前处理技术，基于 TSQ 9000 的 Time-SRM 扫描方式建立了一针检测大米中 208 种农药的方法。该实验方案的检出限水平远超国标方法的要求，大部分化合物回收率在 80-120% 之间。

关键词

植物性食品 农残 GC-MSMS

实验部分

1 仪器耗材:

Trace1310-TSQ 气相色谱质谱联用仪，毛细管色谱柱: Pesticides II (30m×0.25mm×0.25 μm with 5m guard, PN: 26RD142F)。

2 GC 仪器条件:

- 1) 色谱柱: Pesticides II (30m×0.25mm×0.25 μm with 5m guard) 石英毛细管柱或相当者;
- 2) 程序升温: 40 °C 保持 1.5 min, 以 25 °C /min 升至 90 °C, 保持 1.5 min, 再以 25 °C /min 升至 180 °C, 保持 1.5 min, 以 5 °C /min 升至 280 °C, 最后以 10 °C /min 升温到 300 °C, 保持 5 min; ;
- 3) 进样体积: 1 μL;
- 4) 载气: 氦气, 纯度 ≥99.999%, 流速 1.2 mL/min;
- 5) 进样口温度: 270°C;
- 6) 进样方式: 不分流进样;
- 7) 质谱条件: 离子源: EI 源; 离子源温度: 300°C; 传输线温度: 280°C; 采集模式: Time-SRM

3 样品前处理:

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 (3.4), 充分混匀后, 放入 -20°C 冰箱冷冻 10 min, 再加入 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠等盐包 (PN: 60105-335-P), 盖上离心管盖, 剧烈震荡 1 min 后 9000 r/min 离心 6 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA 及 400 mg C18 的 15 mL 塑料离心管中 (PN: 60105-225-P), 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。

4 典型谱图与实验结果:

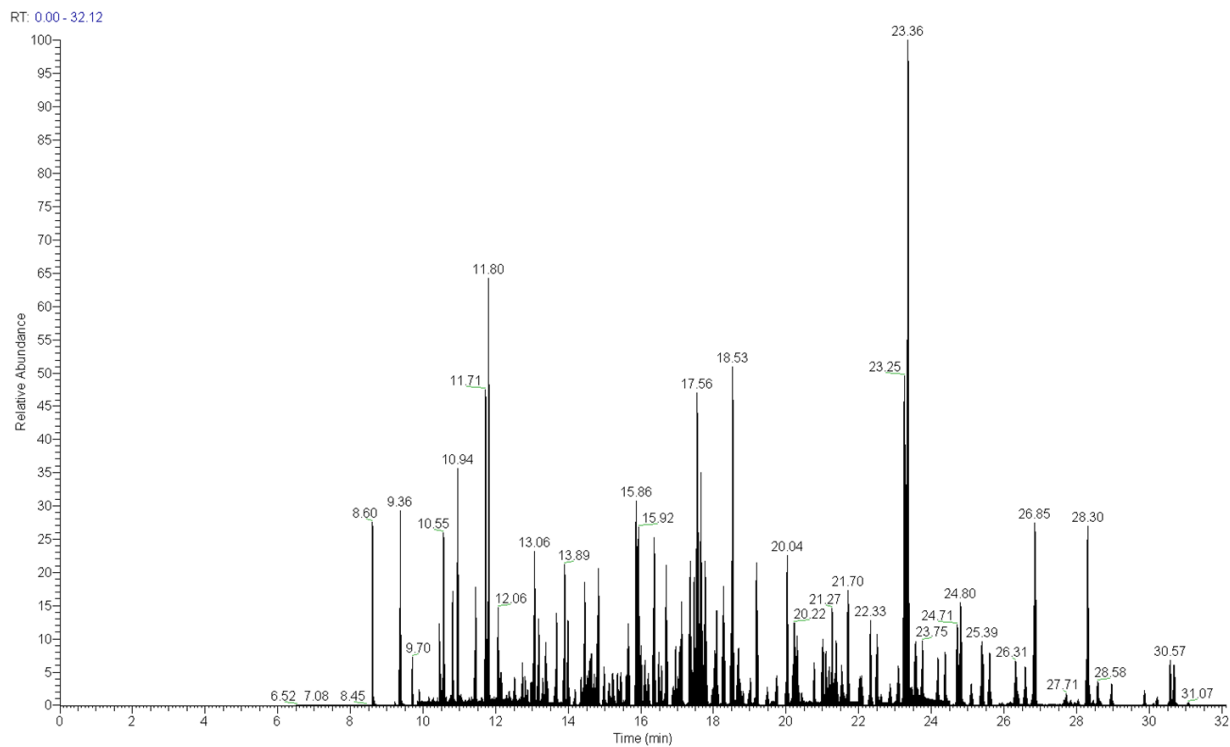


图 1 大米基质中 200ppb 农残混标

结论

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 R^2 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，大米基质中混合农药的谱图如图 1 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，大部分化合物回收率在 80-120% 之间。

采用 UHPLC- 电雾式检测器对蒸馏白酒中三氯蔗糖进行高灵敏测定

参考标准 - GB 22255-2014 食品安全国家标准 食品中三氯蔗糖（蔗糖素）的测定

摘要

本文采用比 ELSD 灵敏度更高的电雾式检测器（以下简称 CAD），以及柱性能更好 Accucore™ 核壳型色谱柱对蒸馏型白酒中三氯蔗糖进行检测，取得了较为理想的效果：方法定量限可达 0.04mg/kg，满足 GB22255-2014 定量限 7.5mg/kg 的基本要求。

关键词

高效液相色谱，三氯蔗糖，蒸馏白酒，电雾式检测器

引言

近年来随着市场竞争的日益激烈，个别企业为了迎合销售者不断提升的产品需求，尝试添加甜味剂来改变白酒风味，增加回甜感；我国强制性国家标准《GB2760-2014 食品添加剂使用标准》明确规定，蒸馏酒中禁止加入各类甜味剂。因此，如何快速准确的对白酒中可能添加的甜味剂进行检测成为白酒监管部门的一大挑战。

三氯蔗糖是一种以蔗糖为原料生产的功能性甜味剂，其甜度是蔗糖的 600 倍，由于安全性相对较高，近年来在食品和保健品中的应用日益广泛。与其它常见的甜味剂（如安赛蜜、糖精钠等）不同，三氯蔗糖不含生色基团，没有明显的紫外吸收，因此国家标准《GB22255 -2014 食品中三氯蔗糖的测定》规定采用 RI 或 ELSD 对三氯蔗糖进行测定，但由于 RI 和 ELSD 的仪器灵敏度较低，方法检测限仅为 2.5ppm，对于规定不得检出三氯蔗糖的白酒样品，可能产生假阴性结果。本文采用比 ELSD 灵敏度更高的 CAD 检测器，及柱性能更好的核壳型色谱柱对白酒中三氯蔗糖进行检测，取得了较为理想的效果：方法定量限可达 0.04 mg/kg，远远满足国标定量限 7.5mg/kg 的基本要求。

实验部分

1 仪器与试剂：

高效液相色谱仪（Thermo Scientific Ultimate™ 3000 系列，包括带在线脱气单元的低压四元梯度泵，自动进样器，柱温箱，电雾式检测器）\ 超纯水机（Thermo Scientific GenPure Pro UV-TOC, P/N: 50131948）\ 乙腈（色谱纯，Fisher Chemical, P/N:A998-4）\ 三氯蔗糖标准品（Dr. Ehrenstorfer GmBH）

2 标准品溶液：

精密称取三氯蔗糖对照品适量，加水溶解定容为 1.0 mg/mL 的混合溶液，作为 1000 ppm 的标准贮备液。精密量取标准贮备溶液适量，以水稀释制成浓度为 10、5、2、1、0.5、0.2ppm 的系列混合标准溶液。

3 样品溶液制备：

精密称取样品 5.0 g，置于 50 mL 蒸发皿中，于沸水浴上蒸干，残渣用 1.00 mL 流动相溶解，溶液过 0.45 μm 滤膜，取续滤液作为供试品溶液。

色谱条件：

色谱柱	Accucore C18 (4.6×150mm, 2.6 μm) ; (P/N: 17126-154630)
柱温	35 °C ;
进样量	20 μL ;
流动相	乙腈 : 水 (10:90)
流速	1.0ml/min
检测器	CAD Veo RS, 雾化温度 50°C, Filter: 5.0

4 实验结果：

色谱柱选择：尝试采用常规 C18 色谱柱结合 ELSD 对样品进行分析，不但分析时间长，且基质干扰严重，个别样品经质谱

二次确认发现为假阳性，后改为柱效更高的 Accucore C18 色谱柱，结果发现可有效排除基质干扰（图 1 中三氯蔗糖色谱峰与附近杂质峰在普通 C18 色谱柱上完全重叠）。

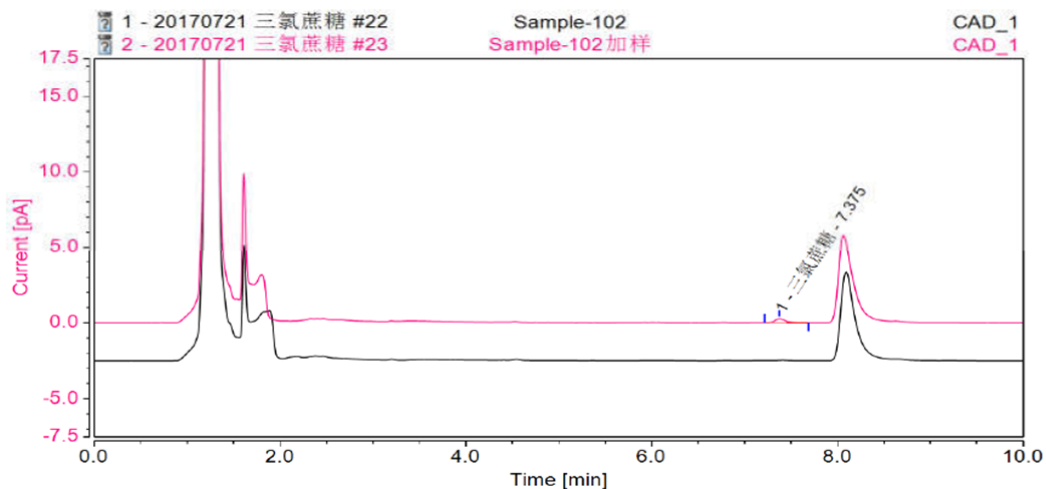


图1. 样品及加标样品色谱图（红：加标样品，黑：样品）

CAD 检测器雾化温度优化：对于挥发性较弱的化合物，可通过提高 CAD 检测器雾化管温度有效降低流动相本底干扰，从而提高信噪比和方法灵敏度。经对比发现，CAD 对三氯蔗糖检测灵敏度明显高于 ELSD，当进一步提高 CAD 雾化温度后（由 35℃ 提高至 50℃），在相同进样量下，三氯蔗糖信噪比可进一步提高 5 倍以上，故确定本方法的雾化温度为 50℃。（对于 Veo 检测器而言，50℃ 为雾化温度上限值。）

表 2 CAD 雾化温度优化

检测器	上样量 / ng	信噪比
ELSD	400	18.9
CAD-35 度	100	98.0
CAD-50 度	100	545.2

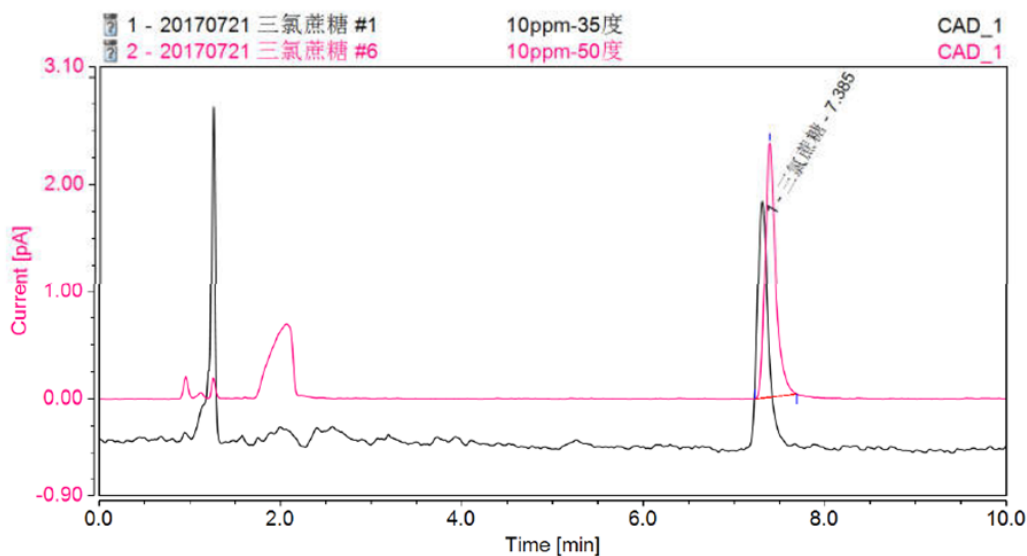


图2 标准品测定色谱图（CAD 蒸发管温度：红 50℃，黑 35℃）

方法的重现性：取浓度为 1 ppm 标准溶液，连续进样 5 次，保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.07% 和 1.13%，说明本方法精密度良好。

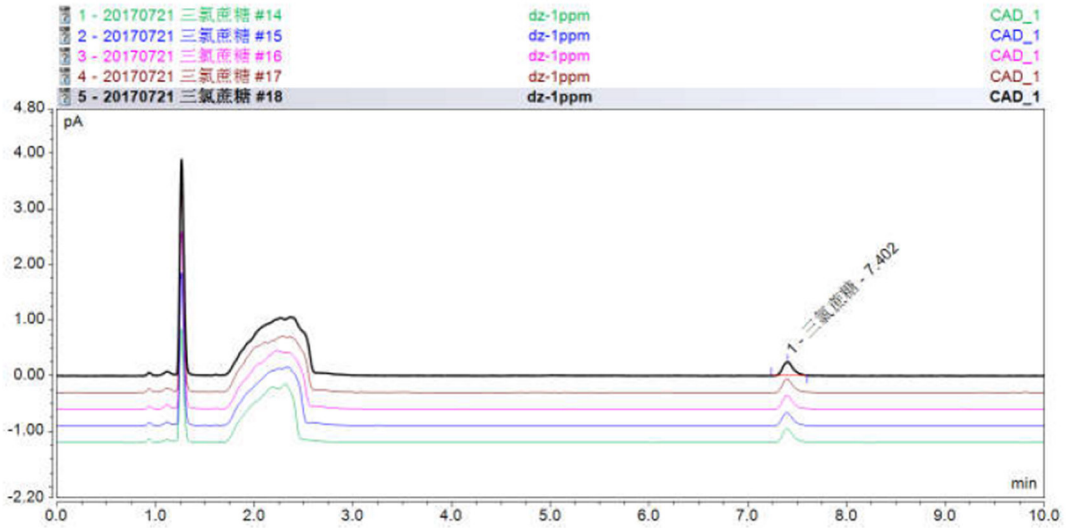


图3 加标样品重复性测定色谱图

方法的线性、检出限: 取不同浓度三氯蔗糖对照品溶液分别进样 20 μL , 以三氯蔗糖的浓度 x 与峰面积 y 直接进行线性回归。

结果表明: 在 0.2-10.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围, 呈现出良好的线性关系, 线性方程及曲线见表 3 及图 4。

取浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液, 分别进样 20 μL , 测得信噪比约为 10 和 3, 故本品的仪器定量限为 0.2 $\mu\text{g/mL}$, 检测限 0.1 $\mu\text{g/mL}$ (图 5); 按照前处理方法进行折算, 方法定量限可达 0.04 $\mu\text{g/mL}$, 方法检测限可达 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 。

表 3 方法线性考察结果

峰名称	评估类型	数据点	判定系数	C0(截距)	C1(斜率)
三氯蔗糖	Area	6	0.9995	-0.0001	0.0327

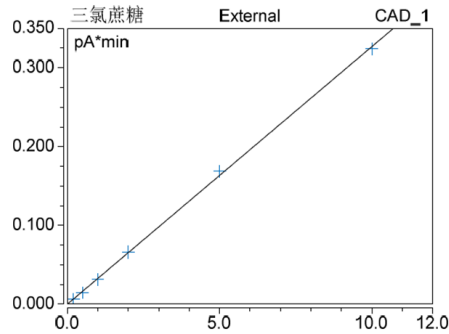


图4 线性回归曲线

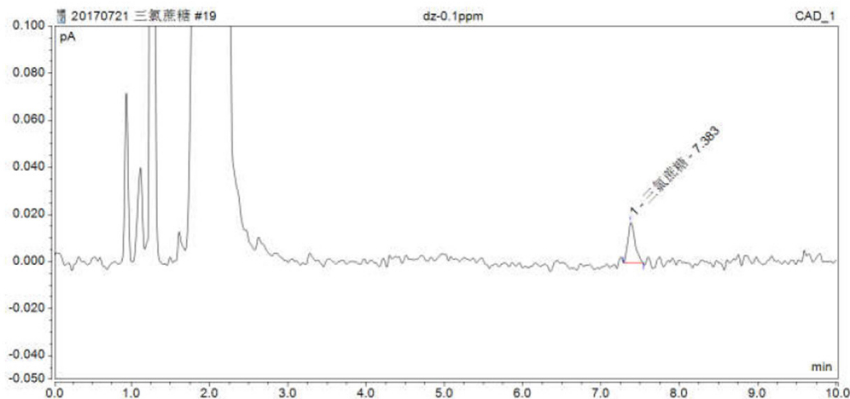


图5 方法检测限测定色谱图(0.1 $\mu\text{g/mL}$)

实际样品的分析：按上述方法分别测定 3 种白酒样品，结果见表 4。

表 4 样品考察结果

批号	含量 mg/g
#102	未检出
#152	123.9
#153	144.1

方法的加标回收率：取样品 #102 做加标回收率考察，结果见表 5。

表 5 加标回收率考察结果

编号	实测值	加标量 μg/5g	加标测定值 μg/5g	回收率 %	平均回收率 %
1	未检出	1.000	1.051	105.1	109.0 (RSD: 2.9%, n=6)
2	未检出	1.000	1.122	112.2	
3	未检出	1.000	1.107	110.7	
4	未检出	1.000	1.071	107.1	
5	未检出	1.000	1.120	112.0	
6	未检出	1.000	1.067	106.7	

表 6 方法线性考察结果

方法	检测限 μg/g	定量限 μg/g
GB22255-201	2.5	7.5
CAD 方法	0.02	0.04

结论

本实验采用 Accucore™ 柱，结合电雾式检测器建立了白酒中三氯蔗糖的灵敏快速测定方法。与 ELSD 方法比较，不但灵敏度更高，而且 CAD 检测器在中低浓度范围响应基本接近线性，选择合适的浓度范围后可直接进行线性拟合，结果统计比 ELSD 的“双对数拟合”更加方便。根据方法学考察结果显示，各项数据优于现有的国家标准方法，可作为白酒中三氯蔗糖检测的方法参考。

采用 LC-MS/MS 进行白酒中甜味剂分析

参考标准 - GB 5009.97-2016 食品安全国家标准 食品中环己基氨基磺酸钠 (甜蜜素) 的测定

摘要

本文建立了超高效液相三重四极杆串联质谱直接进样分析白酒中痕量甜味剂的方法。样品不经净化,通过优化整体分析方案,并结合 Thermo Scientific 三重四极杆串联质谱高灵敏度和抗基质干扰能力强等独特优势,排除了溶剂效应和基质干扰对定性和定量带来的影响。

采用 ESI 源,扫描方式为选择反应监测 (SRM),不分时间段正负切换实时扫描。结果表明:6 种甜味剂在 0.1~1000ng/mL 线性关系良好, R^2 均大于 0.99;定量限 6 种甜味剂均为 0.1 ng/mL。采用该方法对白酒、红酒、黄酒进行分析,均取得了满意的结果;适用于酒类样品中痕量甜味剂的直接进样分析。

关键词

超高效液相三重四极杆串联质谱;甜味剂;酒;TraceFinder

引言

国标《GB/T 2760-2011 食品添加剂卫生标准》中,明确规定白酒中不得添加任何甜味剂。但一些白酒生产企业为迎合消费者需求,在白酒中加入甜味剂以增加酒体甜味和回甜感,改善口感,从而赚取高额利润。白酒中甜味剂的检测方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法、离子色谱法等。但这些方法检测限高,且易出现假阴性结果,而企业加到白酒中的甜味剂仅需微量甚至痕量即可改善白酒的口感。2017 年 3 月 1 日正式实施的食品安全国家标准《GB 5009.97-2016》规定了食品及白酒中甜蜜素的测定方法,该标准为强制性标准,并将液质联用方法用于酒类样品中甜蜜素测定。液质联用方法测定酒中甜蜜素具有灵敏度高、选择性好等优势,可以大大降低检测限和假阴性结果的出现几率。

本方法在遵循国家标准的基础上,进一步做了整体分析方案的优化,使得酒类样品不经过复杂前处理可以直接进样分析,排除了溶剂效应和基质干扰对定性和定量带来的影响。采用选择反应监测正负切换实时扫描,甜蜜素负离子定量,正负两个定性离子,定性能力得到增强,实际样品分析结果满意,可用于酒中痕量甜味剂直接进样分析。

实验部分

1 仪器及耗材:

液相色谱三重四极杆串联质谱 (LC-MS/MS),配 ESI 源;Hypersil GOLD C18 色谱柱 (2.1×100mm,1.9 μ m)。

2 试剂与标准:

6 种甜味剂标准品 (纯度大于 98.5%, Dr. Ehren-storfer Gm bH);乙腈 (色谱纯, Fisher Scientific);甲醇 (色谱纯, Fisher Scientific);乙酸 (色谱纯, Fisher Scientific);除有说明,所用水均为超纯水。

3 样品处理和标准溶液的配制:

甜蜜素标准品储备液浓度为 1.0 mg/mL,精确移取一定体积,用流动相逐级稀释成 0.1~1000.0 ng/mL 的标准工作溶液。样品前处理方法一:样品过膜,用超纯水稀释 10 倍后直接进样分析,进样量 5 μ L。样品前处理方法二:样品过膜,直接进样分析,进样量 1 μ L。

4 仪器条件:

色谱柱: Hypersil GOLD C18 (2.1×100 mm, 1.9 μ m);流动相: 甲醇 - 水 (0.01% 甲酸) / (5:95, v/v);流速: 0.35mL/min;柱温: 35 $^{\circ}$ 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 (0.01%乙酸)	B (乙腈)	流速(μ L/min)
0.00	95	5	350
0.50	95	5	350
2.50	10	90	350
4.20	10	90	350
4.30	95	5	350
5.50	95	5	350

质谱条件: ESI 源, 毛细管电压 3.5 kV (+) / 3.5kV (-); 雾化温度 400°C; 离子传输管温 300°C; 鞘气: N₂, 45arb; 辅助气: N₂, 10 arb; 碰撞气: 高纯 Ar, 1.5 mTorr; 不分时间段正负切换选择反应监测扫描, 6 种甜味剂的监测离子对、S-lens 电压以及碰撞能等参数见表 2。

表 2 三种甜味剂 SRM 参数

化合物	保留时间 (min)	母离子	子离子	碰撞能	Tube Lens
甜蜜素 (-)	3.28	178.0	80.0*/96.1	40/35	101
甜蜜素 (+)	3.28	202.0	122.0	10	60
纽甜 (-)	3.59	377.2	200*/230.1/345.2	16/18/10	127
安塞蜜 (-)	2.40	162.0	78.2/82.2*	31/15	63
糖精钠 (-)	2.82	182.0	106.1*/42.5	18/24	98
阿斯巴甜 (-)	2.97	293.1	200.0*/217.0/261.0	11/10/10	91
三氯蔗糖 (-)	2.86	395	359.0*/178.0	12/18	167

注: *为定量离子

5 结果与讨论

质谱条件的优化: 为得到最优的质谱参数, 本文采用“T”三通流动注射泵连续进样方式, 对 6 种甜味剂的质谱条件进行优化, 整个过程由软件自动完成。结果表明: 6 种甜味剂均在负离子模式下容易电离, 响应好于正模式。由于甜蜜素结构特殊性, 其准分子离子峰有 [M+H]⁺、[M-Na]⁻ 两种形式。准分子离子峰为 [M-Na]⁻, m/z=178, 有两个子离子分别为 m/z=80 和 m/z=96.1。正模式下响应较弱, 准分子离子为 [M+H]⁺, m/z=202, 有一个子离子为 m/z=122。优化的 SRM 参数见表 2。

溶剂效应: 实验发现白酒中乙醇含量较高, 强极性的基质直接进样分析对保留较弱的化合物有很明显的溶剂效应, 主要表现为响应降低峰宽较大、峰前伸严重甚至出现肩峰。本文比较了不同进样量和稀释倍数对溶剂效应的影响。设置进样量分别为 10 μ L、5 μ L、1 μ L 分析白酒样品, 结果表明进样量为 10 μ L 和 5 μ L 溶剂效应均较明显, 当进样量减少至 1 μ L 时, 目标物峰形尖锐、对称。分别进样白酒样品、用超纯水稀释 5 倍和 10 倍的白酒样品, 进样量均为 5 μ L, 结果表明稀释 10 倍的样品无溶剂效应, 峰形较好。TSQ Endura 凭借较高的灵敏度, 在减少进样量或样品稀释后, 依然可以保证酒中痕量甜味剂的准确定量。

仪器灵敏度、线性范围和精密性: 减少进样量, 稀释样品可以作为降低基质效应的手段, 但对仪器灵敏度要求比较高。本文通过逐级稀释甜味剂高浓度标准品, 进样分析, 测试了仪器灵敏度, 结果表明 TSQ Quantis 具有出色的灵敏度表现, 6 种甜味剂 ESI (-) 模式下 LOQ 均为 0.1ng/mL, 如图 1 所示。将标准储备液用流动相逐级稀释成 0.05~1000.0 ng/mL 的标准

工作溶液。以浓度为横坐标，峰面积响应值为纵坐标，绘制标准曲线。结果表明：6种甜味剂在0.1~1000ng/mL线性关系良好， R^2 均大于0.99。

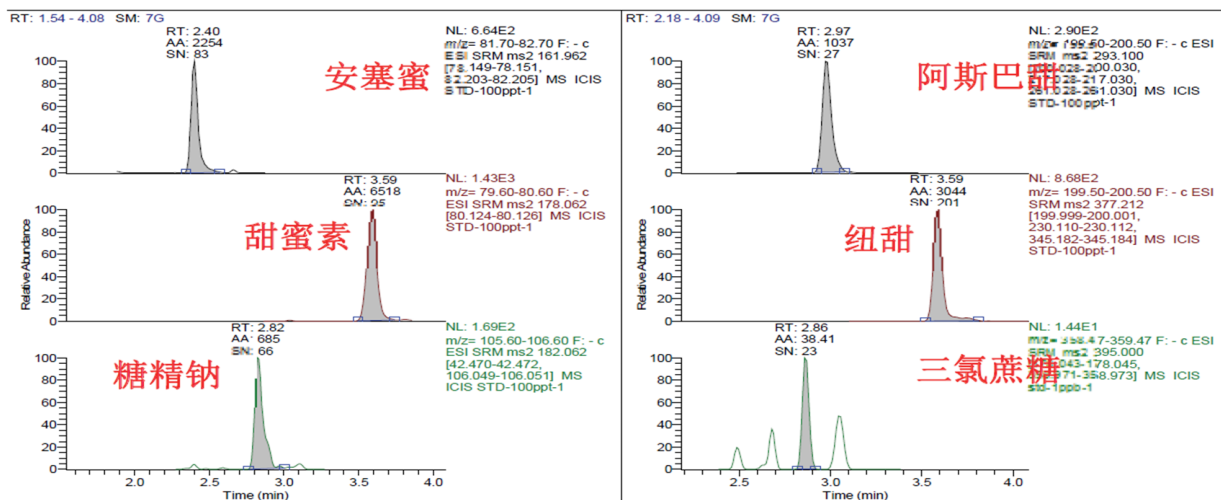


图1 6种甜味剂在LOQ浓度的提取离子图

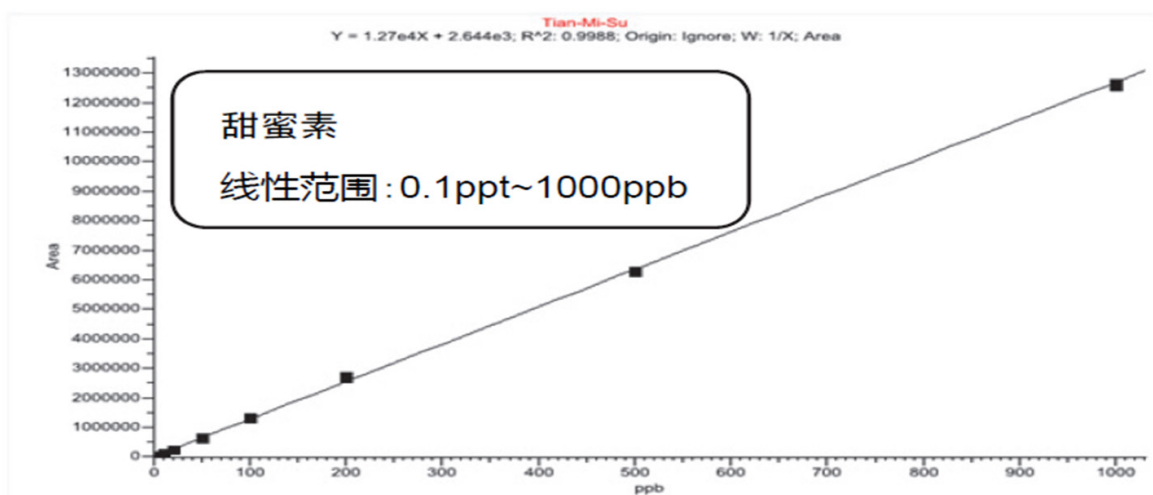


图2 甜蜜素标准曲线

结果重现性：本文连续进样3针标准溶液考察了仪器重现性，实验结果表明，6种甜味剂的RSD值均小于5%，数据重现性良好，见表3。

表3 甜蜜素连续进样6针峰面积重现性

化合物	浓度 ng/mL	A1	A2	A3	RSD%
甜蜜素 (-)	1.0	12251	12678	12348	1.8
安塞蜜 (-)	1.0	4413	4058	4320	4.3
糖精钠 (-)	1.0	5124	5006	4930	1.9
纽甜 (-)	1.0	4570	4673	4531	1.6
阿斯巴甜 (-)	1.0	4808	4207	4484	4.0%
三氯蔗糖 (-)	10.0	1808	1698	1483	4.9%

实际样品分析：按照本文所建立方法分析白酒、红酒、黄酒，加标量为 100 ppb，过膜，进样量 1 μ L。由图 3 可以看出，6 种甜味剂各离子通道在扫描时间内不存在干扰峰和溶剂效应，可准确定量定性。

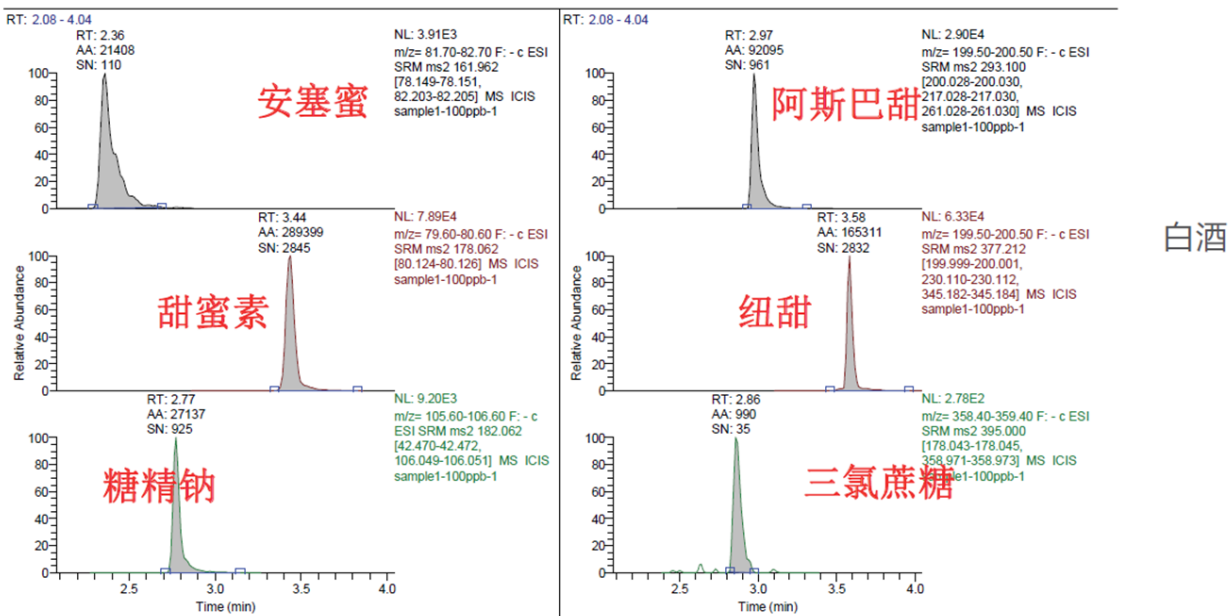


图 3 加标量为 100 ppb 的白酒、红酒、黄酒样品实际分析结果

软件 TraceFinder 进行数据处理：本文所有数据处理工作均由 TraceFinder 完成。TraceFinder 应用程序为高通量定量分析提供面向工作流程的方法，用于特定的数据分析、仪器控制和方法开发等。可自动快速创建方法、加载样品、自动生成数据、手动查看和编辑结果，并完成数据查看和报告处理。TraceFinder 提供改善的离子比率计算结果、并可以指定离子比率计算方式。TraceFinder 应用程序能够导出 .xml 和 .csv 格式的 SRM 参数，这些文件随后可导入到其它应用程序或仪器方法中。

Sample Results					
Flags	Status	Filenam	Sample Type	IR	Confirm
	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa
46	●	Sample- Unknown		●	●
47	●	Sample- Unknown		●	●
48	●	Sample- Unknown		●	●
49	●	Sample- Unknown		●	●
50	●	Sample- Unknown		●	●
51	●	Sample- Unknown		●	●
52	●	Sample- Unknown		●	●
53	●	Sample- Unknown		●	●
54	●	Sample- Unknown		●	●
55	●	Sample- Unknown		●	●
56	●	Sample- Unknown		●	●
57	●	Sample- Unknown		●	●

结论

本文建立了液相色谱 - 三重四极杆串联质谱分析酒类样品中甜味剂的方法。借助三重四极杆串联质谱高灵敏度和抗基质干扰等独特优势，并优化整体分析方案，样品不经净化可直接进样分析，无溶剂效应和基质干扰，灵敏度和定性准确度高。实际样品分析具有简单快速，无溶剂效应，基质干扰小，重现性好等优点。完全满足酒类样品中痕量甜味剂的快速分析要求。数据处理工作由 TraceFinder 完成，该软件用于特定的数据分析、仪器控制和方法开发等。可自动快速创建方法、加载样品、自动生成数据、并完成数据查看和报告处理。即可用于大规模定量，也可用于污染物和添加剂等自动快速筛查。

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

参考标准 - GB 23200.121-2021 食品安全国家标准 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

摘要

本文基于赛默飞液相色谱 - 三重四极杆串联质谱平台，建立了针对包含白酒原料谷物在内的常见植物源性食品中 375 种农药的超高效液相色谱串联三重四极杆质谱分析方法。方法选用 Acclaim Vanquish C18 色谱柱(150x2.1mm, 2.2 μ m), 以甲醇 - 水 (均含 0.1% 甲酸, 2.5 mM 甲酸铵) 为流动相进行梯度洗脱, 流速 0.3 mL/min, 柱温 40 $^{\circ}$ C。采用 ESI 源, 正负模式同时采集, 扫描方式为选择反应检测 (SRM)。结果表明: 在基质标曲条件下, 375 种农药在 2.5-100 ng/mL 的范围内的线性相关系数均大于 0.99; 方法灵敏度和重现性结果良好, 适用于谷物等植物源性食品基质农药残留的检测。

关键词

植物源性食品 农药残留 LC-MS/MS

引言

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, 简化了实验前处理流程, 提高了分析效率。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。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, 可为白酒酿造过程中原料的多农残检测提供有效手段。

实验部分

1 仪器及耗材:

Thermo Scientific 超高效液相色谱 - 三重四极杆串联质谱仪; 陶瓷均质子 (P/N 60105-370-B); 微孔滤膜: Titan3, 17mmPTFE 过滤器, 0.2 μ m (P/N 42213-NP); 色谱柱: Acclaim Vanquish C18 2.2 μ m 2.1 x 150 mm (P/N 071399-V); 国标 GB23200.121-2021 方法涉及的 QuEChERS 等耗材如下表:

2 试剂及标准溶液:

甲醇 (质谱纯, 美国 Thermo Fisher 公司); 水 (质谱纯, 美国 Thermo Fisher 公司); 甲酸 (HPLC 纯, 美国 Thermo Fisher 公司); 甲酸铵 (HPLC 纯, 美国 Thermo Fisher 公司)。375 种农药标准溶液单标, 浓度 100 μ g/mL (购于阿尔塔科技); 储备液: 精确吸取相应标准品溶液, 用甲醇稀释配置成 100 ng/mL 的混合储备液; 标准曲线溶液: 以 QuEChERS 净化后的对应的植物源性食品 空白基质作为溶剂, 稀释成系列工作标准溶液, 2.5、5.0、10、20、50 和 100 ng/mL, 考察仪器灵敏度、重现性和线性范围;

3 仪器条件:

色谱柱: Acclaim VanquishTM C18, 2.1x150mm, 2.2 μ m (P/N 071399-V); 柱温: 40 $^{\circ}$ C; 进样量: 2 μ L; 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);

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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C; 碰撞气压力: 2 mTorr。

4 样品前处理:

谷物: 称取 5 g 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 15 mL 乙腈 - 醋酸溶液及 1 颗陶瓷均 质子, 剧烈震荡 1 min, 加入 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠 (P/N 60105-335-B), 剧烈震荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。吸取 1mL 上清液至内含 150 mg 无水硫酸镁、50 mg C18 和 50 mg PSA 的 2mL 塑料离心管中 (P/N 60105-204-B), 涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min, 吸取上清液过微孔滤膜, 待测定。

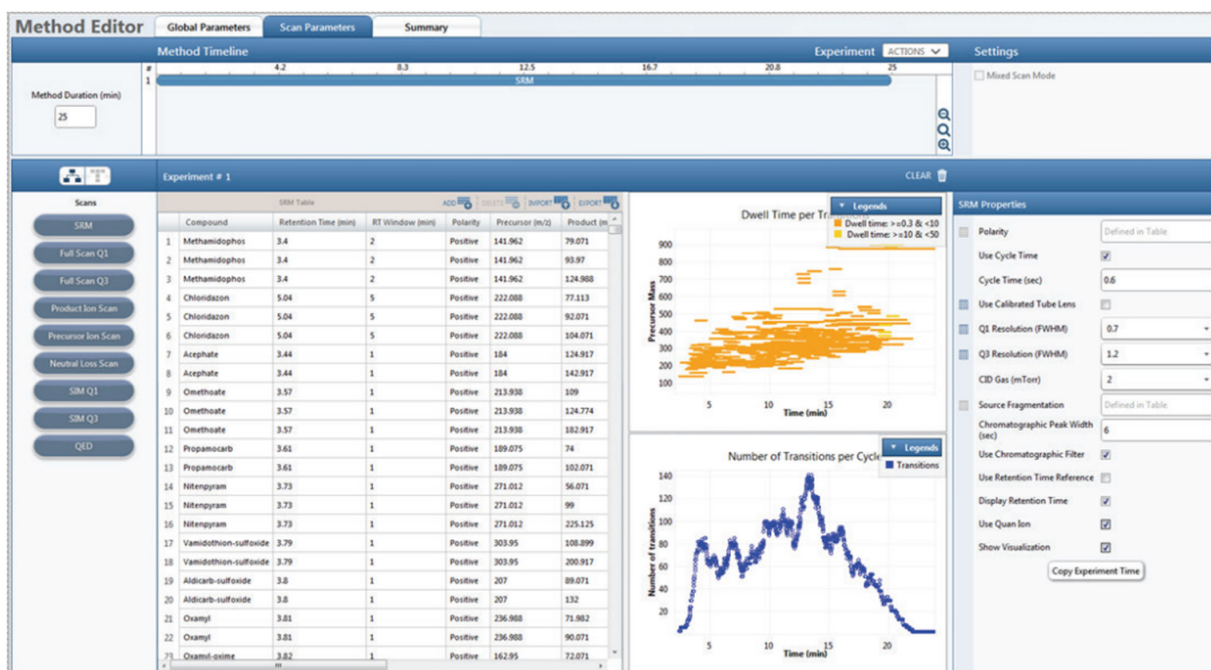
5 实验结果:

部分反应监测离子对信息

序号	化合物	RT (min)	Polarity	Precursor (m/z)	Product (m/z)	CE (V)	Tube Lens (V)	Source Fragmentation
1	Abamectin B1a	18.96	Positive	895.5	449.1 751.3	44.68 40.68	160	47.3
2	Acephate	3.44	Positive	184	124.9 142.9	18.61 10.23	60	5.0
3	Acetamiprid	4.99	Positive	223	99.0 126.0	25.99 21.03	76	5.0
4	Acetochlor	12.08	Positive	270.1	148.1 224.1	20.39 10.23	98	0.0
5	Alachlor	12.22	Positive	270.1	162.1 238.1	20.73 10.23	76	5.0

快速定量筛查方法的建立 基于 Trace Finder 软件强大的农药残留数据库功能, 可以通过 GB23200.121 方法包中提供的仪器采集方法, 或者 XML 格式的方法文件, 在质谱模块 TSQ 下拉菜单导入 Mass list XML 格式的农残化合物信息列表, 可快速建立植物源性基质多农残的定量筛查采集方法。包含全部 375 种农药化合物保留时间、离子对 (母离子和子离子)、Lens 电压和碰撞能量等一系列质谱参数, 无需手动输入化合物的信息, 使用方便, 既节约大量的工作时间, 也避免手动输入引起的错误。利用赛默飞三重四极杆快速高效扫描功能 (600 SRM /s), 采用 Timed-SRM 模式, 可实现对植物源性食品中多农残进行高通量的采集。

375 种农药化合物仪器采集方法



本方法基于赛默飞 QuEChERS 提取盐包以及净化盐包对五种植物源性样品进行前处理, 上一针进样, 正负模式同时采集, 可在 20 min 内轻松实现对植物源性食品中 375 种农药的筛查和确证可大大节省人力和物力成本。对称且尖锐的色谱峰表明待测农药组分在保留时间窗口内均可以实现高效的色谱分离效果。

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。样品基质 90% 以上的农残均可以实现回收率在 70-120% 之间。采用标准中规定的 QuEChERS 前处理方法可能会导致部分农药出现回收率偏低的情况，可通过如下的一些方法来解决：一是按标准的要求对净化管中相关填料的比例进行调整来进行前处理；而对于一些基质比较干净的样品，也可以不用净化，待 QuEChERS 提取过程完成后，直接取适量的有机相上机检测，这样可以避免净化过程中由于填料的吸附引起的回收率低的情况。

结论

本文根据最新的农残检测标准，优化了一个高灵敏且可重现的检测流程，对植物源性基质中的 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，进行快速、高效、重现性好的前处理制备。结合使用赛默飞超高效液相色谱 - 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。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。

离子色谱法 - 脉冲安培检测蒸馏白酒中氰化物

参考标准 - GB2757-2012 食品安全国家标准 蒸馏酒及其 配制酒

摘要

本文开发了离子色谱检测白酒中氰化物的方法，可快速准确的获得结果。脉冲安培检测器测定氰根，选择性好，且灵敏度高，可检测到 $\mu\text{g/L}$ 浓度级别。方法前处理简单，适用于市场上各品牌白酒样品的分析，也可应用于生产过程的实时监测，可保障生产效率、产品品质和消费者的饮酒安全。

关键词

离子色谱；脉冲安培检测；蒸馏白酒；氰化物

引言

氰化物拥有令人生畏的毒性，是严重危害食品安全的剧毒化合物，但其却广泛存在于自然界。典型如木薯、杏等植物中均存在与糖分子结合以含氰糖苷形式存在的氰化物。而木薯则是酒精工业的良好原料，以木薯或野生植物酿制的酒，研究发现其氰化物含量均较高，因而氰化物也成为白酒的一项重要安全检测指标。我国在相应国标《GB2757-2012 食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》中规定氰化物指标均按 100%酒精度折算时，白酒中氰化物应小于 8 mg/L （以 HCN 计算）。目前，国内检测白酒中氰化物含量的国家标准方法为比色法，其必须经过蒸馏步骤，且常存在浑浊现象而严重干扰测定结果。气相色谱法虽无需蒸馏但需要经过复杂处理将氰化物转化为溴化氰再进行检测。本文旨在建立一套离子色谱检测白酒中氰化物的简单方法，借助于离子交换色谱柱的分离能力减少样品基体对于氰化物结果的干扰。

实验部分

1 仪器及耗材：

ICS-2100 型离子色谱仪，带有 EG 淋洗液发生器；ED50A 电化学检测器，带有 Ag 工作电极、pH/Ag/AgCl 复合参比电极、Ti 对电极的；Chromleon 6.80 色谱工作站；

色谱柱：IonPac AS11-HC， $9 \mu\text{m}$ ， $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ （P/N: 052960），IonPac AG11-HC， $13 \mu\text{m}$ ， $4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ （P/N: 052962）

柱温： $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ；流速： 1.00 mL/min ；进样方式：自动

进样；定量环： $25 \mu\text{L}$ ；

淋洗液： 12 mmol/L 氢氧化钾，EG 产生，等度淋洗；

流速： 1.00 mL/min ；

2 检测方式：

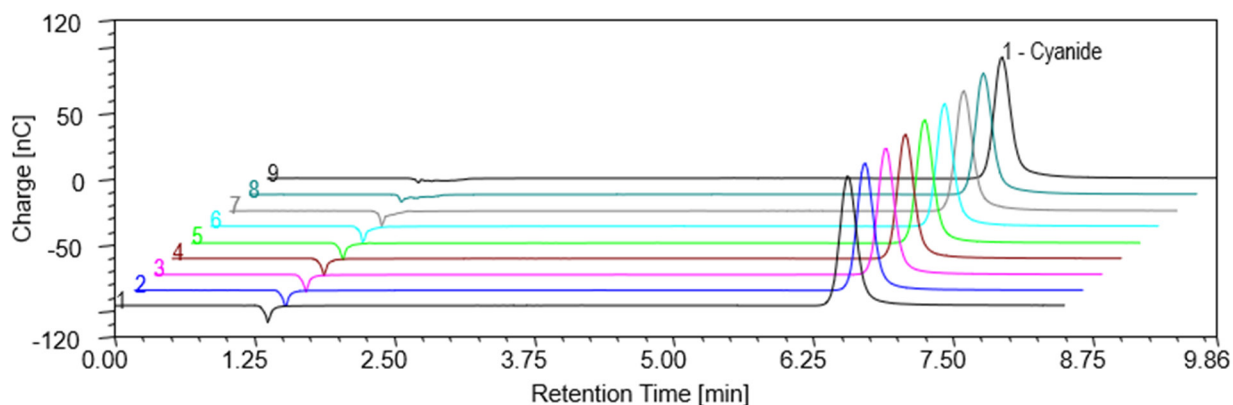
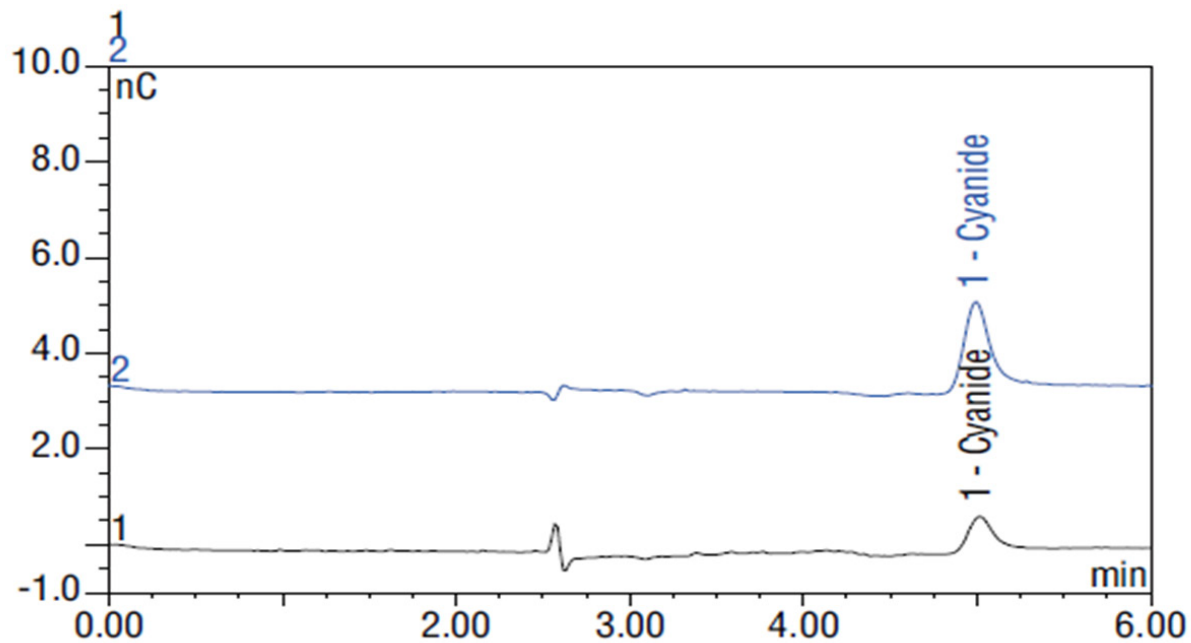
银工作电极，Ag/AgCl 参比电极模式，脉冲安培三电位波形检测；

3 样品前处理：

取 1 mL 白酒样品，以 10 mmol/L 氢氧化钠稀释定容至 100 mL 。经 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤后，直接进样。

4 测试结果：

以峰高定量时，氰根离子在 $1\text{-}2000 \mu\text{g/L}$ 范围内具有相对更好的线性，线性相关系数（ R^2 ）达到 0.9999。根据三倍信噪比（Signal/Noise =3）可计算出方法的检出限分别为 $0.2 \mu\text{g/L}$ ，最低检出浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ ，对应白酒样品中的最低检出浓度为 0.05 mg/L 。



1. 白酒样品；2. 白酒样品加标 10 $\mu\text{g/L}$ 氰根

不同的乙醇含量条件下,氰化物的测定结果基本趋于一致。也就是说,对于白酒样品,可简单稀释或不稀释即可直接进样测定,样品前处理及其简单。

结论

本文开发的离子色谱检测白酒中氰化物的方法简单,借助于离子交换色谱柱的分离能力可以减少样品基体对于氰化物结果的干扰,获得快速准确的结果。脉冲安培检测器测定氰根,选择性好,且灵敏度高,可检测到 $\mu\text{g/L}$ 浓度级别。样品无需复杂的蒸馏和衍生等处理步骤,经稀释过滤后即可进样检测,适用于市场上各品牌白酒样品的分析,也可应用于生产过程的实时监测,可保障生产效率、产品品质和消费者的饮酒安全。

离子色谱法测定白酒中甲、乙、丙、丁、戊、己酸及乳酸

参考标准 - GB/T10781.1-2021 白酒质量要求 第一部分：浓香型白酒 白酒中己酸含量的测定

摘要

本文参考将于 2022 年 4 月 1 日实施的《GB/T 10781.1-2021 白酒质量要求 第一部分：浓香型白酒 白酒中己酸含量的测定》；针对浓香型白酒中的己酸及其它有机酸的含量进行检测。在 0.2 – 20 mg/L 范围内具有良好的线性，线性相关系数在 0.9990-0.9999 之间。完全满足国标方法的要求，为白酒中有机酸的检测提供有效方案。

关键词

白酒 己酸 离子色谱

引言

酸是白酒中的重要呈味物质，与其他香味物质相互组成白酒所独有的芳香。含酸量小的酒，酒味淡而无味，后味短；含酸量大的酒，则酒味粗糙。适当的酸在酒里能具有缓冲的作用，清除酒的苦味、杂味和燥辣感。白酒中的有机酸类物质是形成相对应的乙酯类香味成分的前体物质。不同的有机酸与醇在微生物酶的催化作用下，生成不同的酯。其中己酸乙酯在浓香型白酒中的含量最高，对浓香型白酒的贡献也最大，是浓香型白酒的主体香味物质，也是判定浓香型白酒质量等级的关键指标。因此，准确测定发白酒中的己酸等有机酸的含量极为重要。本文采用离子色谱针对白酒中包含己酸在内的 7 种有机酸进行了检测，方法线性范围宽，检出限低，为白酒中有机酸的检测提供了有效手段。

实验部分

1 仪器及耗材：

ICS-3000 型离子色谱仪，色谱柱类型尺寸：分析柱：IonPacAS11-HC，250*4mm 保护柱：IonPacAG11-HC，50*4mm；

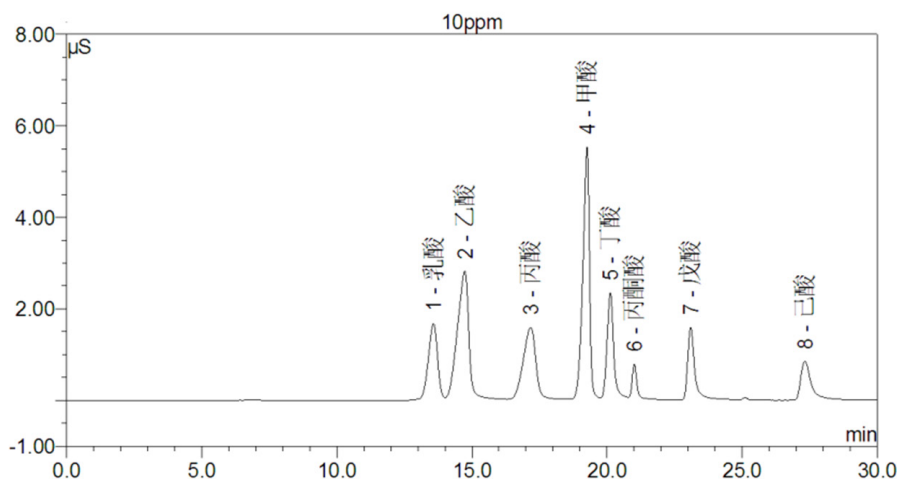
2 试剂：

淋洗液组成及流速：NaOH/ NaOAc 梯度淋洗：KOH 梯度 0-15 min，0.8 mM；15-27 min，12 mM；27.1-31 min，45 mM；31.1-35 min，0.8 mM 流速 1.0mL/min；

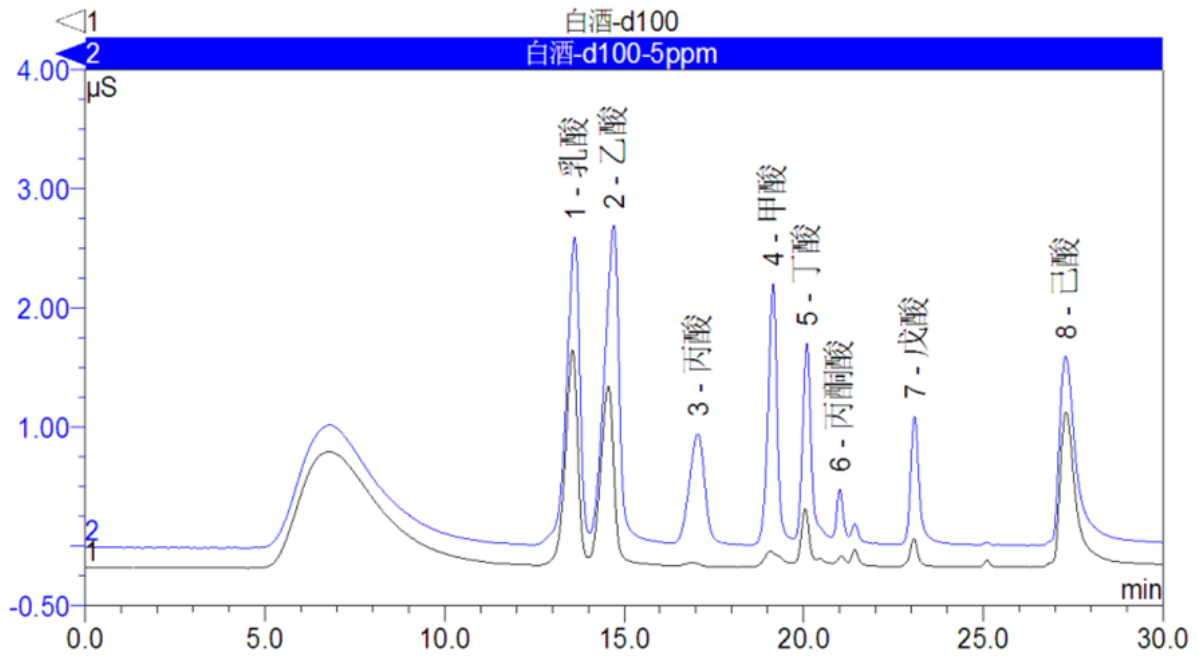
3 样品前处理：

量取液体酒样 1 mL 到 100 mL 容量瓶中，以超纯水定容到刻度，摇匀后通过 0.22 μ m 尼龙滤膜后收集 2mL 流出液，直接进样分析。

4 样品测试结果：



10 mg/L 有机酸混合标准溶液分离谱图



白酒稀释 100 倍及加标 5ppm 分离色谱图

	红星 二锅头 (mg/L)	茅台镇 二锅头 (mg/L)	牛栏山 二锅头 (mg/L)	高粱酒 (mg/L)	五粮液 (mg/L)	加标值 (mg/L)	加标测得 值 (mg/L)	加标 回收率
乳酸	2.20	3.94	3.65	0.89	10.53	5.00	15.98	108.9 %
乙酸	6.23	6.17	5.03	1.75	4.66	5.00	10.03	107.5 %
丙酸	0.04	ND	ND	ND	0.15	5.00	5.37	104.4 %
甲酸	ND	ND	ND	ND	0.65	5.00	5.71	101.2 %
丁酸	ND	ND	0.05	0.54	1.63	5.00	7.06	108.5 %
戊酸	ND	ND	ND.	0.05	1.20	5.00	6.30	102.0 %
己酸	ND	1.31	2.87	2.05	17.75	5.00	22.72	99.6%

结论

乳酸、甲、乙、丙、丁、戊、己酸在 0.2 – 20 mg/L 范围内具有良好的线性，线性相关系数在 0.9990-0.9999 之间。根据信噪比 $S/N=3$ (25 μ L 进样)，噪音按照 2 nS 计算得这七种有机酸的方法检出限分别为 0.035、0.018、0.034、0.013、0.023、0.033、0.062 mg/L。该方法中常见氟离子、氯离子、硝酸根，硫酸根，磷酸根对这几种有机酸测定无干扰。

白酒品质、鉴定及组学分析

品质是酒类产品质量的最重要因素，影响酒品质的原因主要是我国酒类生产现状特点本身造成的，以及为争取最大利益人为导致的真实性。（1）生产品质风险因素包括：开放式生产、经验式控制、多微发酵、机械化程度低。（2）品质真实性风险：工业酒精勾兑、液态发酵酒冒充固态发酵酒、抵挡酒假冒高档酒。

酒类质量控制一直是酒生产的重中之重，鉴于以上潜在的质量安全风险，应加强研究，深入探索发酵机理和开发先进检测方法，建立完善的指标评价体系。从本质上揭示有害物质产生的机理和各种风味物质产生的代谢途径，从而规范企业生产。除甲醇、杂醇油、塑化剂、重金属等常规理化检测指标外，白酒中风味物质的检测也十分关键，风味物质的种类和含量十分丰富，主要包括醇类、醛类、酸类、酯类、芳香族化合物等多种类型化合物，这些物质是决定白酒香气、口感和风格的关键。

通过研究白酒中特征性风味化合物的差异可有效鉴别白酒类别，更好的分析不同类型白酒的差异性，是明晰不同风格白酒、全面认识白酒风味组分特征的基础。开展不同香型、相同香型不同产区白酒样品的风味物质分析，可为白酒质量分级、白酒品质可视化表达、真实性鉴别提供科学技术依据。气相色谱、气相色谱质谱联用仪由于其分离效果好、分析速度快且尤其适用于低沸点、挥发性物质分析等优点，已经成为白酒风味物质研究的主要手段。

白酒品质分析 --- 气相色谱法测定白酒中的微量成分

摘要

本文采用气相色谱法白酒直接进样测试白酒中的微量成分，以乙酸正丁酯为内标，以 FID 检测器，建立了白酒中 12 种微量成分的定量方法。本方法克服了常规法测定白酒中微量成分操作繁琐、时间长的缺点，实现了较好的分离效果和实验精密度。

关键词

微量成分 白酒 气相色谱

引言

白酒的主要成分是乙醇和水，其中有大约 2% 的微量成分，包括高级醇、有机酸、酯类、多元醇、酚类及其他族化合物；种类众多的微量有机化合物作为白酒的呈香呈味物质，决定着白酒的风格和质量。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格特点。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。在现行国标中，酒中乙酸乙酯、杂醇油等微量成分的含量都是通过采用填充柱色谱法或毛细柱色谱法进行测定的，本方法采用程序升温毛细管色谱法，对白酒中的微量成分的含量进行分析。

实验部分

1 仪器耗材：

TRACE 1310 气相色谱仪，FID 检测器、毛细管色谱柱 TR-FFAP (60m×0.25mm×0.25 μ m, PN:260N154P)。

2 GC 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TR-FFAP (60m×0.25mm×0.25 μ m) 石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：柱温：40 $^{\circ}$ C (4min) -5 $^{\circ}$ C /min-60 $^{\circ}$ C (1min) -20 $^{\circ}$ C /min-220 $^{\circ}$ C (10min)；
- 3) 进样体积：1 μ L；
- 4) 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，流速 1.0 mL/min；
- 5) 进样口温度：220 $^{\circ}$ C；
- 6) 进样方式：分流进样，分流比 50:1；
- 7) FID 温度 250 $^{\circ}$ C；氢气 35mL/min，空气 350mL/min，尾气氮气 40mL/min。

3 典型色谱图与实验结果：

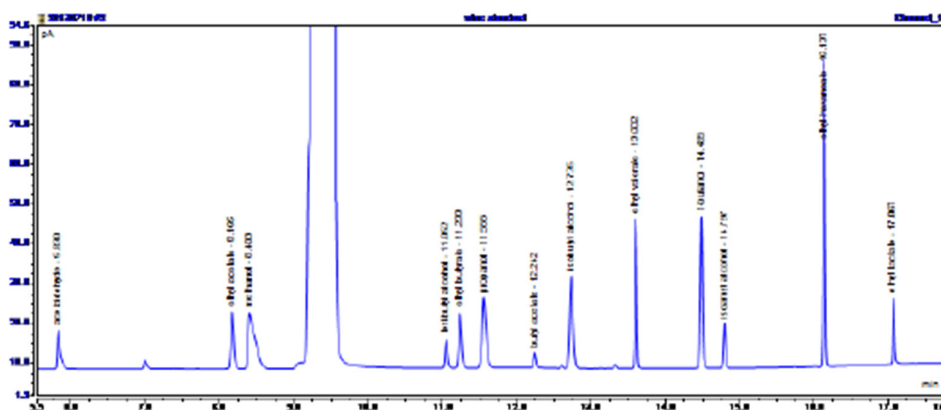


图 9-1 标准溶液色谱图

表 9-1 实际样品的测试结果 (mg/L)

保留时间	化合物名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
5.83	乙醛	74.1	29.1	37	44.1	51.3
8.16	乙酸乙酯	1141.0	628.2	1265.7	1639.2	806.1
8.40	甲醇	5.5	3.6	5.0	7.1	9.2
11.05	仲丁醇	2.4	1.1	2.0	2.0	1.6
11.23	丁酸乙酯	6.7	15.0	15.0	10.3	11.7
11.56	正丙醇	23.2	20	85.7	111	104.1
12.74	异丁醇	21.8	19.8	9.5	11.9	10.1
13.60	戊酸乙酯	5.1	9.8	4.2	3.6	2.1
14.48	正丁醇	31.3	20.5	28.9	19.3	15.8
14.80	异戊醇	1594.3	1098.2	1986.3	50.0	47.1
16.14	己酸乙酯	372.3	185.9	458.1	552.8	425.3
17.07	乳酸乙酯	287.1	225.9	657.2	1108.9	519.3

结论

本文采用赛默飞世尔气相色谱仪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。

白酒品质分析 --- 气相色谱质谱联用法测定白酒中的微量成分

摘要

本文采用气相色谱质谱联用仪，以乙酸正丁酯为内标，建立了白酒中微量成分的定量方法，方法简单，定量准确，为质量控制提供了一种高效、准确的分析方法。

关键词

微量成分 白酒 气相色谱质谱联用

引言

随着经济的发展，消费者对于白酒的品质要求越来越高，造假者的对名酒的仿制现象也越来越多，白酒行业面临着品质要求及防伪要求的双重考验，分析并鉴定白酒中的微量成分，对于研究白酒中主要风味物质的构成，改善口感，鉴定品质等级和打假都起到指导作用。气相色谱质谱联用技术目前已经是白酒行业白酒成分研究工作的重要工具，具有高灵敏度、高分离度、高选择性和快速分析等优点，采用 GC-MS 分析白酒中的微量成分，能够准确定性，精确定量。本实验采用赛默飞气质联用仪，对白酒中十几种微量成分进行定性分析，结果准确可靠。

实验部分

1 仪器耗材：

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪，毛细管色谱柱 TR-FFAP (60m×0.25mm×0.25μm, PN:260N154P)

2 GC-MS 仪器条件：

- 1) 色谱柱：TR-FFAP (60m×0.25mm×0.25μm) 石英毛细管柱或相当者；
- 2) 程序升温：40℃保持 4 min，以 5℃ /min 程序升温至 60℃，保持 1min，再以 20℃ /min 升温至 220℃，保持 10 min；
- 3) 进样体积：1 μL；
- 4) 载气：氦气，纯度 ≥99.999%，流速 1.0 mL/min；
- 5) 进样口温度：270℃；
- 6) 进样方式：分流进样，分流比 50:1；
- 7) 质谱条件：离子源：EI 源；离子源温度：250℃；传输线温度：250℃；采集模式：全扫描模式；扫描范围 20-300m/z。

3 典型色谱图：

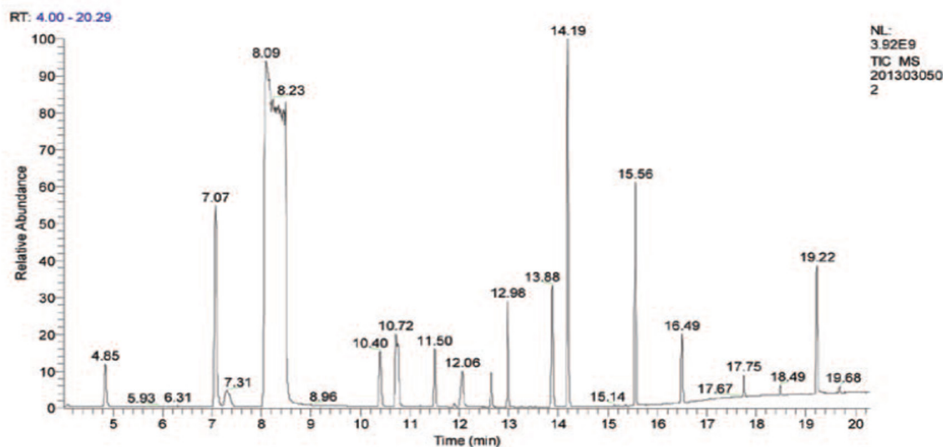


图 10-1 标准溶液色谱图

表 10-1 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	乙酸正丁酯 (内标)	43	413694191	1
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

结论

本文采用赛默飞世尔气相色谱质谱联用仪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。

鉴定分析 ----GC-Orbitrap/MS 在不同白酒差异性分析中的应用

摘要

本文利用 Orbitrap Exploris GC 对不同白酒中的挥发性和半挥发性物质进行分析，从而对白酒进行化学轮廓描绘分析，使得对样品快速、可靠、不局限于组分浓度的表征成为可能。不同组的样品点能够通过 PCA 分析有效的聚在一起，PC1、PC2 两个主成分可以解释 78% 的变异量；火山图 ($p < 0.05$, FoldCharge > 1.0) 验证 PCA 结果，通过火山图可以快速找到样品中的标志性化合物，通过研究白酒中特征性风味化合物的差异可有效鉴别白酒类别，更好的分析不同类型白酒的差异性，是明晰不同风格白酒、全面认识白酒风味组分特征的基础。

关键词

白酒 差异性分析鉴定 GC-Orbitrap/MS

引言

白酒中风味物质的种类和含量十分丰富，主要包括醇类、醛类、酸类、酯类、芳香族化合物等多种类型化合物，这些物质是决定白酒香气、口感和风格的关键。气相色谱质谱联用仪由于其分离效果好、分析速度快且尤其适用于低沸点、挥发性物质分析等优点，已经成为白酒风味物质研究的主要手段。通过研究白酒中特征性风味化合物的差异可以有效的鉴别白酒的类型，更好的分析不同类型白酒的差异性，是鉴别不同风格白酒，全面认识白酒风味特征组分的基础。随着高分辨质谱技术的发展和运用，白酒风味物质的研究又多了一种新的手段和方案，高分辨质谱的高灵敏度和超高的分辨率可帮助我们发现其他分析手段可能忽视的特征物质，为发现新化合物、寻找低浓度关键标志物提供了可能。Orbitrap Exploris GC 系列高分辨气质联用仪，具有数据质量精度高、分析动态范围宽，其高分辨、高灵敏度的特点，可提供 ppt 级全扫描 HRAM 数据，低于 1ppm 的质量精度，可满足各种检测需求；借助独有的 Compound Discoverer 软件，可以快速发现样品集之间的真正差异，两种分析手段的组合使用可以大大助力白酒风味物质研究工作。

实验部分

1 仪器耗材：

使用 Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris™ 质谱仪，配备 Thermo Scientific™ TriPlus RSH 自动进样器及 Thermo Scientific™ TRACE 1310 气相色谱仪，毛细管色谱柱 TG-WaxMS (60m×0.25mm×0.25μm, PN:26088-1540)。

2 仪器条件：

SPME Arrow 条件：

- | | |
|--|----------------------|
| 1) 萃取头: 用 DVB/Carbon WR/PDMS SPME Arrow 萃取头; | 6) 萃取炉振荡速率: 1000rpm; |
| 2) 平衡温度: 55℃; | 7) 解析温度: 250℃; |
| 3) 平衡时间: 5min; | 8) 解析时间: 3min; |
| 4) 萃取时间: 20min; | 9) 老化温度: 270℃; |
| 5) 孵化炉振荡速率: 500rpm; | 10) 老化时间: 10min。 |

GC 条件：

- 1) 色谱柱: TG-WaxMS (60m×0.25mm×0.25μm) ;
- 2) 程序升温: 40℃保持 5min, 以 5℃ /min 程序升温至 240℃, 保持 15min
- 3) 载气: 氦气, 纯度 ≥99.999%, 流速 1.2 mL/min;
- 4) 进样口温度: 250℃;
- 5) 进样方式: 分流进样, 分流比 20:1。

Orbitrap 质谱条件:

离子源: EI 源; 分辨率: 60000 FWHM (200m/z) 离子源温度: 300°C; 采集模式: 全扫描模式; 扫描范围 35-500m/z。

3 数据处理:

使用 Thermo Scientific™ TraceFinder (version 4.1) 采集并处理数据。通过 Tracender Deconvolution Plugin 对数据进行解卷积处理, 然后再将解卷积之后的高分辨质谱图与 GC-Orbitrap/MS 高分辨自建库和商业数据库 (NIST、Wiley 等) 进行比对, 采用高分辨过滤值 (HRF Score)、谱库比对的正向匹配度 (SI 值) 和保留指数 (Retention Index, RI), 共同确证未知化合物的定性结果; 使用 Compound Discoverer 进行数据差异性分析。

4 结果与讨论:

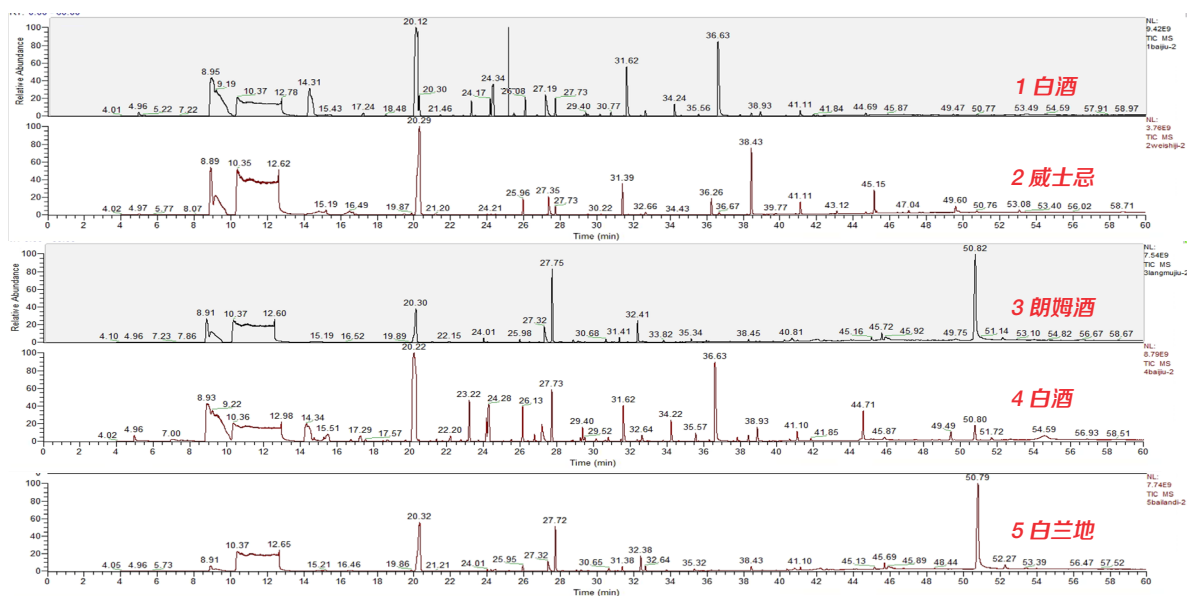


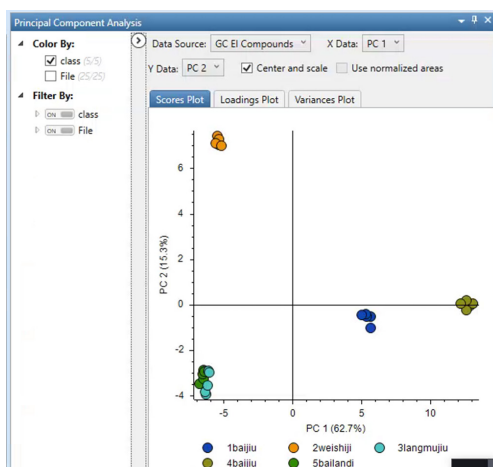
图 14-1 样品色谱图

(1) 解卷积分析 -Deconvolutionplugin

通过解卷积处理, 在 TIC 阈值 10000, SI>500 的条件下, 样品 1 白酒, 2 威士忌, 3 朗姆酒, 4 白酒, 5 白兰地五个样品中分别解析出化合物 541、445、490、724、356 个。

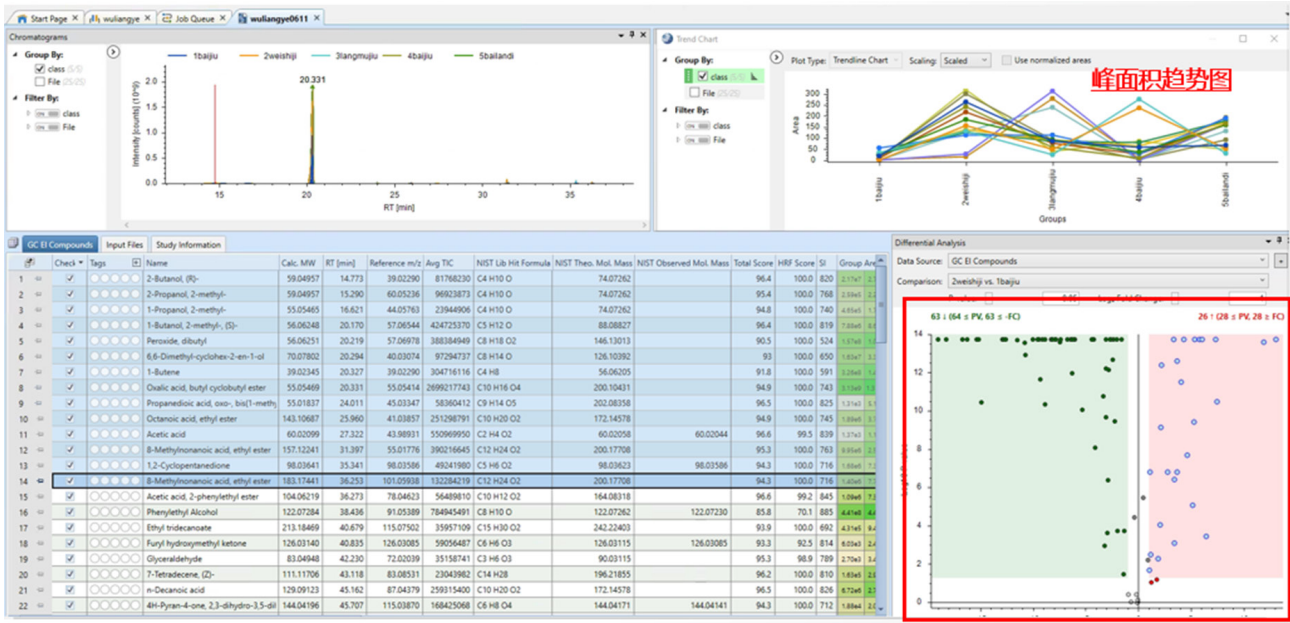
(2) 差异性化合物分析 -Compound Discoverer

Compound Discoverer 软件是常用的组学分析软件, 通过非靶向代谢组学分析手段, 对不同的样品进行组成分析, 及差异化对比。设置 TIC 阈值 20000000, SI>500, 对 5 个白酒样品进行差异分析。



PCA 结果展示

PCA 结果表明, 不同组的样品点能有效聚在一起, 说明不同组样品间重复性结果良好。



火山图分析结果

火山图分析结果 -1 白酒 VS 2 威士忌具有代表性的 26 个上调组分

Name	RT [min]	Reference m/z	Avg TIC	Formula	Total Score	HRF Score	SI	Group Area: 1baijiu	Group Area: 2weishi
2-Butanol,(R)-	14.773	39.0229	81768230	C ₄ H ₁₀ O	96.4	100	820	21697476.97	279349376
2-Propanol,2-methyl-	15.29	60.05236	96923873	C ₄ H ₁₀ O	95.4	100	768	259150	22839429
1-Propanol,2-methyl-	16.621	44.05763	23944906	C ₄ H ₁₀ O	94.8	100	740	465231	1736853
1-Butanol,2-methyl-,(S)-	20.17	57.06544	424725370	C ₅ H ₁₂ O	96.4	100	819	7875009	86825785
Peroxide,dibutyl	20.219	57.06978	388384949	C ₈ H ₁₆ O ₂	90.5	100	524	157292929	1070651441
6,6-Dimethyl-cyclohex-2-en-1-ol	20.294	40.03074	97294737	C ₈ H ₁₄ O	93	100	650	16291648	33218005.44
1-Butene	20.327	39.0229	304716116	C ₄ H ₈	91.8	100	591	326216809	1488881027
Oxalicacid,butylcyclobutylester	20.331	55.05414	2699217743	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	94.9	100	743	3131781349	13126809985
Propanedioicacid,oxo-,bis(1-methylethyl)ester	24.011	45.03347	58360412	C ₉ H ₁₄ O ₅	96.5	100	825	1305.231654	5095743
Octanoicacid,ethylester	25.96	41.03857	251298791	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	94.9	100	745	1885246	37842146
Aceticacid	27.322	43.98931	550969950	C ₂ H ₄ O ₂	96.6	99.5	839	1370.633399	11626032
8-Methylnonanoicacid,ethylester	31.397	55.01776	390216645	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	95.3	100	763	9953682	254880692
1,2-Cyclopentanedione	35.341	98.03586	49241980	C ₅ H ₆ O ₂	94.3	100	716	1678448	7339594
8-Methylnonanoicacid,ethylester	36.253	101.05938	132284219	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	94.3	100	716	1399811	77155480
Aceticacid,2-phenylethylester	36.273	78.04623	56489810	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	96.6	99.2	845	1092038	73669507
PhenylethylAlcohol	38.436	91.05389	784945491	C ₈ H ₁₀ O	85.8	70.1	885	441127547	4467976336
Ethyltridecanoate	40.679	115.07502	35957109	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	93.9	100	692	431286	944927
Furylhydroxymethylketone	40.835	126.03085	59056487	C ₆ H ₆ O ₃	93.3	92.5	814	6033	242321
Glyceraldehyde	42.23	72.02039	35158741	C ₃ H ₆ O ₃	95.3	98.9	789	2701	34827
7-Tetradecene,(Z)-	43.118	83.08531	23043982	C ₁₄ H ₂₈	96.2	100	810	163175	29456452
n-Decanoicacid	45.162	87.04379	259315400	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	96.5	100	826	6717403	272229573
4H-Pyran-4-one,2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	45.707	115.0387	168425068	C ₈ H ₈ O ₄	94.3	100	712	18815	200108
4H-Pyran-4-one,3,5-dihydroxy-2-methyl-	46.085	113.02303	18959297	C ₈ H ₈ O ₄	94.4	97.1	778	10651	384339.3562
Undecanoicacid	49.599	129.09073	63241172	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	95.8	100	788	342935	54987629
5-Hydroxymethylfurfural	50.852	126.03085	3004598737	C ₆ H ₆ O ₃	94.8	100	737	748404	12746999

白酒 VS2 威士忌具有代表性的 63 个下调组分

Name	RT[min]	Referencem/z	AvgTIC	Formula	Total Score	HRF Score	SI	GroupArea: 1baijiu	GroupArea: 2weishiji
Aceticacidethylester	4.966	42.01003	189280871	C ₄ H ₆ O ₂	97.1	99.8	861	125329583	18280484
Ethane,1,1-diethoxy-	9.096	103.07509	200522009	C ₆ H ₁₄ O ₂	96.9	100	844	919797100	53283530
Butanoicacid,ethylester	14.305	88.05162	846431101	C ₆ H ₁₂ O ₂	96.2	100	808	2173789910	2978906
Butane,1,1-diethoxy-3-methyl-	15.515	75.04383	133725781	C ₉ H ₂₀ O ₂	94.7	100	733	249609893	2937892
1-Propene,3-(ethenyloxy)-	16.78	40.03081	46950817	C ₅ H ₆ O	95	99.7	757	1276380	164930
Pentanoicacid,ethylester	17.29	57.06979	161932568	C ₇ H ₁₄ O ₂	93.5	100	676	311861344	582.0335561
(R)-(-)-2-Pentanol	17.577	55.05413	34972629	C ₅ H ₁₂ O	96.4	100	817	34582447	454.8272642
1-Butene	18.473	42.04199	25411719	C ₄ H ₈	95.5	100	775	6762699	83016
Pentanoicacid,4-methyl-,ethylester	18.769	74.03598	24460958	C ₈ H ₁₆ O ₂	94.1	100	702	1331068	459.6022526
Hexane,1,1-diethoxy-	19.735	82.07743	24187371	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	96.1	100	804	116187	46621.00472
Formicacid,2-methylbutylester	20.073	74.03598	416907750	C ₆ H ₁₂ O ₂	90.4	100	520	288363633.6	37471.45193
N-Nitrosopropylalanine	20.093	99.08021	653872027	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₄	83.7	96.7	501	2382608696	7813
Hexanoicacid,propylester	20.197	117.09057	3376597282	C ₉ H ₁₈ O ₂	92	100	597	788924816.3	7535.919296
3-Methyl-hexanoicacid	20.214	56.02559	1098918971	C ₇ H ₁₄ O ₂	91.6	99.6	585	46782851.73	27020.9699
2-Pentanol,3-methyl-	20.486	83.08526	22971534	C ₆ H ₁₄ O	94.2	99	732	95455	548.0226306
1-Pentanol	21.439	39.02291	63311154	C ₅ H ₁₂ O	96.2	100	808	23080022	1196091
Propane,1,1-diethoxy-2-methyl-	22.133	71.04893	25869285	C ₈ H ₁₈ O ₂	94.1	99.7	713	5397240	63405
Furfurylethylether	22.197	82.04088	109934702	C ₇ H ₁₀ O ₂	88.5	79	843	65688901	1561.136483
Hexanoicacid,propylester	22.766	117.09069	36667671	C ₉ H ₁₈ O ₂	96	100	797	32599194	1082
Heptanoicacid,ethylester	23.119	83.08537	287244075	C ₉ H ₁₈ O ₂	95.6	100	777	29295108	97107
(+)-5-Methyl-2-hexanol	23.117	83.08527	72066853	C ₇ H ₁₆ O	95.7	100	786	29295108	96126
Heptanoicacid,ethylester	23.201	67.05405	1062324391	C ₉ H ₁₈ O ₂	95.1	100	755	31155087	57358
L-Lacticacid	23.274	43.01784	33012256	C ₃ H ₆ O ₃	97.9	99.5	904	1492.226621	563.4215644
Hexanoicacid,butylester	23.704	86.07236	26314099	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	96.3	100	815	247283	544.8104918
Aceticacidethylester	4.966	42.01003	189280871	C ₄ H ₆ O ₂	97.1	99.8	861	125329583	18280484
Ethane,1,1-diethoxy-	9.096	103.07509	200522009	C ₆ H ₁₄ O ₂	96.9	100	844	919797100	53283530
Butanoicacid,ethylester	14.305	88.05162	846431101	C ₆ H ₁₂ O ₂	96.2	100	808	2173789910	2978906
Butane,1,1-diethoxy-3-methyl-	15.515	75.04383	133725781	C ₉ H ₂₀ O ₂	94.7	100	733	249609893	2937892
1-Propene,3-(ethenyloxy)-	16.78	40.03081	46950817	C ₅ H ₆ O	95	99.7	757	1276380	164930
Pentanoicacid,ethylester	17.29	57.06979	161932568	C ₇ H ₁₄ O ₂	93.5	100	676	311861344	582.0335561
(R)-(-)-2-Pentanol	17.577	55.05413	34972629	C ₅ H ₁₂ O	96.4	100	817	34582447	454.8272642
1-Butene	18.473	42.04199	25411719	C ₄ H ₈	95.5	100	775	6762699	83016
Pentanoicacid,4-methyl-,ethylester	18.769	74.03598	24460958	C ₈ H ₁₆ O ₂	94.1	100	702	1331068	459.6022526
Hexane,1,1-diethoxy-	19.735	82.07743	24187371	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	96.1	100	804	116187	46621.00472
Formicacid,2-methylbutylester	20.073	74.03598	416907750	C ₆ H ₁₂ O ₂	90.4	100	520	288363633.6	37471.45193
N-Nitrosopropylalanine	20.093	99.08021	653872027	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₄	83.7	96.7	501	2382608696	7813
Hexanoicacid,propylester	20.197	117.09057	3376597282	C ₉ H ₁₈ O ₂	92	100	597	788924816.3	7535.919296
3-Methyl-hexanoicacid	20.214	56.02559	1098918971	C ₇ H ₁₄ O ₂	91.6	99.6	585	46782851.73	27020.9699
2-Pentanol,3-methyl-	20.486	83.08526	22971534	C ₆ H ₁₄ O	94.2	99	732	95455	548.0226306
1-Pentanol	21.439	39.02291	63311154	C ₅ H ₁₂ O	96.2	100	808	23080022	1196091
Propane,1,1-diethoxy-2-methyl-	22.133	71.04893	25869285	C ₈ H ₁₈ O ₂	94.1	99.7	713	5397240	63405
Furfurylethylether	22.197	82.04088	109934702	C ₇ H ₁₀ O ₂	88.5	79	843	65688901	1561.136483
Hexanoicacid,propylester	22.766	117.09069	36667671	C ₉ H ₁₈ O ₂	96	100	797	32599194	1082
Heptanoicacid,ethylester	23.119	83.08537	287244075	C ₉ H ₁₈ O ₂	95.6	100	777	29295108	97107
(+)-5-Methyl-2-hexanol	23.117	83.08527	72066853	C ₇ H ₁₆ O	95.7	100	786	29295108	96126
Heptanoicacid,ethylester	23.201	67.05405	1062324391	C ₉ H ₁₈ O ₂	95.1	100	755	31155087	57358
L-Lacticacid	23.274	43.01784	33012256	C ₃ H ₆ O ₃	97.9	99.5	904	1492.226621	563.4215644
Hexanoicacid,butylester	23.704	86.07236	26314099	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	96.3	100	815	247283	544.8104918

Name	RT[min]	Referencem/z	AvgTIC	Formula	Total Score	HRF Score	SI	GroupArea: 1baijiu	GroupArea: 2weishiji
1-Pentanol,3-methyl-	24.166	55.05413	777967378	C ₆ H ₁₄ O	96.2	99.3	823	841494627	13077618
Propanoicacid,2-hydroxy-,propylester	24.283	44.0257	1613810738	C ₆ H ₁₂ O ₃	95.4	100	770	19260353	533.9548517
L-Lacticacid	24.307	47.03782	448684182	C ₃ H ₆ O ₃	95.8	98.1	827	25244984	83930
Propanoicacid,2-hydroxy-,ethylester,(L)-	24.461	75.04385	30486720	C ₅ H ₁₀ O ₃	97.6	99.8	882	35782462.41	901010
Hexanoicacid,butylester	25.464	83.04893	87117067	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	96	100	798	5859982	86968
Octanoicacid,ethylester	26.139	80.06181	959256041	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	94.8	100	739	14565463	2106
Isopentylhexanoate	26.779	67.05403	152319824	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	97.5	100	875	1205174	144771
Aceticacid	27.194	60.02047	902230768	C ₂ H ₄ O ₂	96.8	99.5	850	3769636310	629590
3-Furaldehyde	27.748	95.0124	3402770306	C ₅ H ₄ O ₂	84.6	68.7	857	2868447983	552398287
2,3-Butanediol,[R-(R*,R*)]-	29.284	72.05679	75316877	C ₄ H ₁₀ O ₂	97.1	99.8	857	1761033	2852
α-Hydroxyisocaproicacid	29.399	76.01524	306789362	C ₆ H ₁₂ O ₃	94.2	100	707	53159819	221988
Propanoicacid	29.474	74.03596	63726423	C ₃ H ₆ O ₂	95.3	99.9	769	80023699	9667587
Phenacylidenediacetate	29.507	77.0383	75488896	C ₁₂ H ₁₂ O ₅	96.2	99.9	812	33077040	8105374
2,3-Butanediol,[S-(R*,R*)]-	30.119	58.03667	26573425	C ₄ H ₁₀ O ₂	97.5	100	876	1183665	1738
2-Ethylhexanaethyleneglycolacetal	30.176	41.03861	49009939	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	96.5	99.8	826	70303000	11669766
Hexanoicacid,hexylester	30.805	75.04382	147308935	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	95.4	100	768	19513749	19344
8-Methylnonanoicacid,ethylester	31.494	89.0549	52571940	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	95	100	749	393728	523.8045025
Butanoicacid	31.624	73.02821	1603732827	C ₄ H ₈ O ₂	96.6	99.8	832	3301147487	7163732
2-Furanmethanol	32.408	98.03586	472322338	C ₆ H ₆ O ₂	96.7	99.9	836	40592059	8817712
n-Butylmethacrylate	32.624	59.049	70539475	C ₈ H ₁₄ O ₂	94.9	99.2	758	43220851	5184774

各样品中主要成分的相对含量（仅列举含量大于1%的物质）

Name	RT	1 白酒 (%)	2 威士忌 (%)	3 朗姆酒 (%)	4 白酒 (%)	5 白兰地 (%)
丙烯酸正戊酯	8.878	0.922	2.233	1.573	0.455	0.293
乙酸丙酯	8.891	12.414	15.003	10.492	6.489	2.076
1,1- 二乙氧基乙烷	9.096	2.526	0.184	0.105	5.419	0.068
丁酸乙酯	14.305	5.969	0.01	0.005	2.506	0.003
1,1- 二乙氧基 -3- 甲基丁烷	15.515	0.685	0.01	0.003	2.739	0.003
过氧化二异丙苯	20.219	0.432	3.751	1.311	0.411	2.575
1,2- 戊二醇	20.259	0.587	1.707	1.282	6.739	1.772
正丁烯	20.327	0.896	5.152	2.692	1.741	5.597
草酸丁基环丁基酯	20.331	8.6	45.447	22.859	11.375	43.308
3- 甲基 -1- 戊醇	24.166	2.311	0.045	0.051	2.141	0.198
醋酸	27.194	10.351	0.002	3.905	4.717	2.275
3- 糠醛	27.748	7.877	1.912	32.248	15.092	19.632
丁酸	31.624	9.065	0.025	0.016	4.01	0.016
糠醇	32.408	0.111	0.031	1.832	0.152	1.295
戊酸 -2- 甲基 - 酸酐	34.631	0.003	0	0	0.004	0
2-Pentanone,1,3-dimethoxy-3-methyl-	36.613	7.424	0.033	0.011	5.004	0.022
正戊酸	36.624	5.992	0.033	0.013	2.572	0.019
苯乙醇	38.436	1.211	15.469	0.734	1.675	1.36
辛酸	41.109	1.009	1.245	0.214	1.242	0.462
5- 羟甲基糠醛	50.749	0.002	0.044	7.19	0.014	7.232

结论

(1) 本文利用 Orbitrap Exploris GC 对不同白酒中的挥发性和半挥发性物质进行分析, 从而对白酒进行化学轮廓描绘分析, 使得对样品快速、可靠、不局限于组分浓度的表征成为可能。

(2) 通过解卷积处理, 在 5 个样品中共解析出化合物 541/445/490/724/356 个, 白酒中除乙醇和水以外, 其他的微量成分主要是酸类、酯类、醇类、酮类、醚类、醛类以及含氮化合物类, 通过面积归一化法结果得知, 两款白酒中主要的物质包括丁酸乙酯, 乙酸丙酯, 醋酸等, 威士忌酒中苯乙醇含量显著高于其他酒类, 朗姆酒和白兰地酒中 5-羟甲基糠醛含量较高, 威士忌和白兰地酒中草酸丁基环丁基酯含量最高, 静电场轨道阱 GC-MS 联用仪具有数据质量精度高、峰容量高等特点, 在白酒微量成分分析及风格形成机理研究领域有很大的优势。

(3) 通过 Compound Discoverer3.2 软件对样品进行多元数据分析, PCA 结果显示两组样品有一定差异。不同组的样品点能够通过 PCA 分析有效的聚在一起, PC1、PC2 两个主成分可以解释 78% 的变异量, 其中朗姆酒和白兰地差异较小, 两款白酒差异不大。火山图 ($p < 0.05, \text{FoldChange} > 1.0$) 验证 PCA 结果, 通过火山图可以快速找到样品中的标志性化合物, 2 威士忌 vs 1 白酒具有代表性的 26 个下调化合物, 63 个上调化合物, 其他化合物比较结果见附件。通过研究白酒中特征性风味化合物的差异可有效鉴别白酒类别, 更好的分析不同类型白酒的差异性, 是明晰不同风格白酒、全面认识白酒风味组分特征的基础。

(4) Orbitrap Exploris GC 系列高分辨气质联用仪, 具有数据质量精度高、分析动态范围宽, 其高分辨、高灵敏度的特点, 可提供 ppt 级全扫描 HRAM 数据, 低于 1ppm 的质量精度, 可满足各种检测需求, 还可扩展为全二维模式, 结合无需液氮冷却的固态解调器, 安装方便, 可随时灵活切换。

超高效液相色谱 - 四级杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱联用的组学分析方法 --- 在白酒香型鉴别中的应用

摘要

本实验展示了基于组学的分析方法在食品种类鉴别中的工作流程。结果表明 Orbitrap 高分辨质谱技术结合组学分析软件 SIEVE 及统计学分析软件 SIMCA，可以有效地鉴别浓香、酱香和清香三种香型的白酒。通过对已知样本的预判测试，显示出所建立模型可以很好的用于三种香型白酒的区分。利用本文建立的这一套工作流程，可以推广到食品组学研究领域更广泛范围的品种鉴别、产地溯源、质量控制等各个研究方向。

关键词

Q Exactive; 静电场轨道阱高分辨质谱; 组学分析; 白酒; 香型鉴别

引言

我国固态发酵白酒质量的影响因素很多，每个生产批次所产酒的酒质是不一致的。为了统一达到本品所固有的各种微量成分和它们之间适宜的比例，往往进行勾兑。经过勾兑后的成品白酒，具有其固定的化学成分组成以及这些成分之间的固定量比关系，从而形成各自不同的香型和风味。目前对白酒香气成分的分析多采用 GC 或 GC/MS 的方法，分析的对象以挥发、半挥发类物质为主。白酒中还有一部分不挥发的物质，其中大部分不挥发物质以酸类物质为主，是白酒中重要风味物质，构成白酒风味的骨架成分，基于气相色谱的分析方法无法进行检测。而对于香型的鉴定，主要依靠品酒师的感官鉴别。该方法简单快捷，但对人员要求较高，且较为主观。本实验采用超高效液相色谱 (UHPLC) 和基于 Orbitrap 高分辨质谱技术的 Q Exactive 台式质谱仪，结合组学分析软件 SIEVE 和统计学软件 SIMCA 对不同香型的白酒进行了组学研究，利用多元统计分析建立了一种快速、准确、客观地鉴别白酒香型的新方法，并对找到的标志物进行了鉴定。

实验部分

1 仪器和耗材:

Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris™ 四级杆 / 静电场轨道阱高分辨质谱仪; Thermo Scientific™ : Ultimate 3000 RSLC 超高效液相色谱仪; 色谱柱: Thermo Scientific™ Accucore C8 (100×2.1, 2.6 μm);

2 仪器条件:

流动相组成及梯度:

流动相	描述
水相 (W)	5 mM 甲酸铵以及 0.1% 甲酸水溶液
有机相 (M)	5 mM 甲酸铵以及 0.1% 甲酸甲醇溶液

Time (min)	%A	%B
-5	100	0
0	100	0
1	100	0
10	85	15
15	55	45
20	0	100
25	0	100

A: 98; 2 (W:M) B: 2; 98 (W:M)

Orbitrap 质谱条件:

质谱扫描参数	设定值
Scan Mode	Full MS-ddMS2 (TOP 3)
Full MS scan range	100-900 m/z
Resolution	70,000 (FWHM) at m/z 200, Full MS 17,500 (FWHM) at m/z 200, MS/MS
Isolation width	2.0 m/z
NCE(Stepped NCE)	40 (50%)

3 样品信息及分析流程:

样品信息: 实验分别收集了浓香型、酱香型和清香型三种香型的白酒样品。每种香型内均包含不同品牌，不同品质等级等多个样本。因白酒样本复杂，在不同品牌或是同一品牌不同等级之间存在多样性和差异性，为减少不确定因素，先将三个香型的样本分成不同品牌和同一品牌不同等级两个组，分别进行分析和比较。

不同品牌组：每种香型包含各个名优品牌中最具有代表性的高端酒样，每个样本均是对应香型中的典型样本。力求通过对该组的分析找出不同品牌之间按照香型区分的标志物。

不同等级组：每种香型包含同一典型品牌中从高端到低端的不同等级的样本。对该组的分析可以找出不同等级的样本之间共有的可以区分其他香型的标志性化合物，也可验证在对不同品牌组分析中找到的典型标志性化合物是否存在于该品牌各个等级的样品中。

表 1. 不同品牌组样品信息表

组别	香型	样品 (酒精度)		
A1	酱香型 (J)	郎酒 (酱, 53°)	仙潭 (53°)	
A2	浓香型 (N)	泸州老窖 (52°)	五粮液尖庄 (52°)	剑南春 (46°)
A3	清香型 (Q)	宝丰 (大曲清香, 52°)	江津 (小曲清香, 52°)	红星二锅头 (麸曲清香, 56°)

表 2. 不同等级组样品信息表

组别	香型	样品
B	浓香型 (N)	五粮液 level.1-level.4
C	酱香型 (J)	郎酒 level.1-level.5
D	清香型 (Q)	宝丰 level.1-level.5

为了最大程度地保留样本内的化学成分，样本仅使用 0.22 μm 的滤膜过滤后，即采用正负切换扫描的方式对数据进行采集。数据用 SIEVE 软件进行峰提取、过滤、对齐和差异化比较；使用 SIMCA 进行 PCA、OPLS-DA 等多元统计分析，并利用建立的数学模型对未知样品进行判别预测，分析流程见图 1。

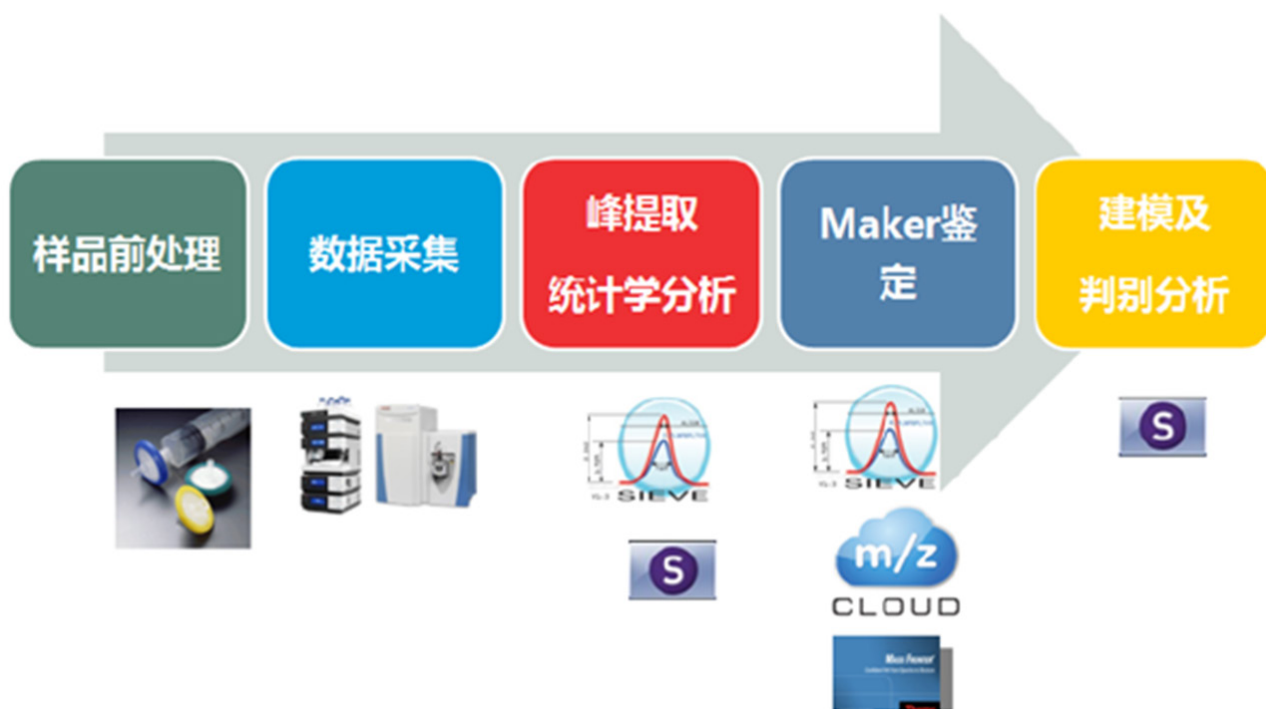


图 1. 基于组学分析方法的全流程解决方案

4 实验结果及讨论

实验条件的选择：为保证白酒样品中尽可能多的成分能够有效地被测定，本实验对不同型号的色谱柱进行了考察，包括：Accucore aQ、Accucore Hilic、Accucore C8、Syncronis C18 和 Hypercarb。实验结果表明 Accucore C8 色谱柱在正离子模式下能够对白酒样品中的化合物进行较好的分离和有较高的响应。

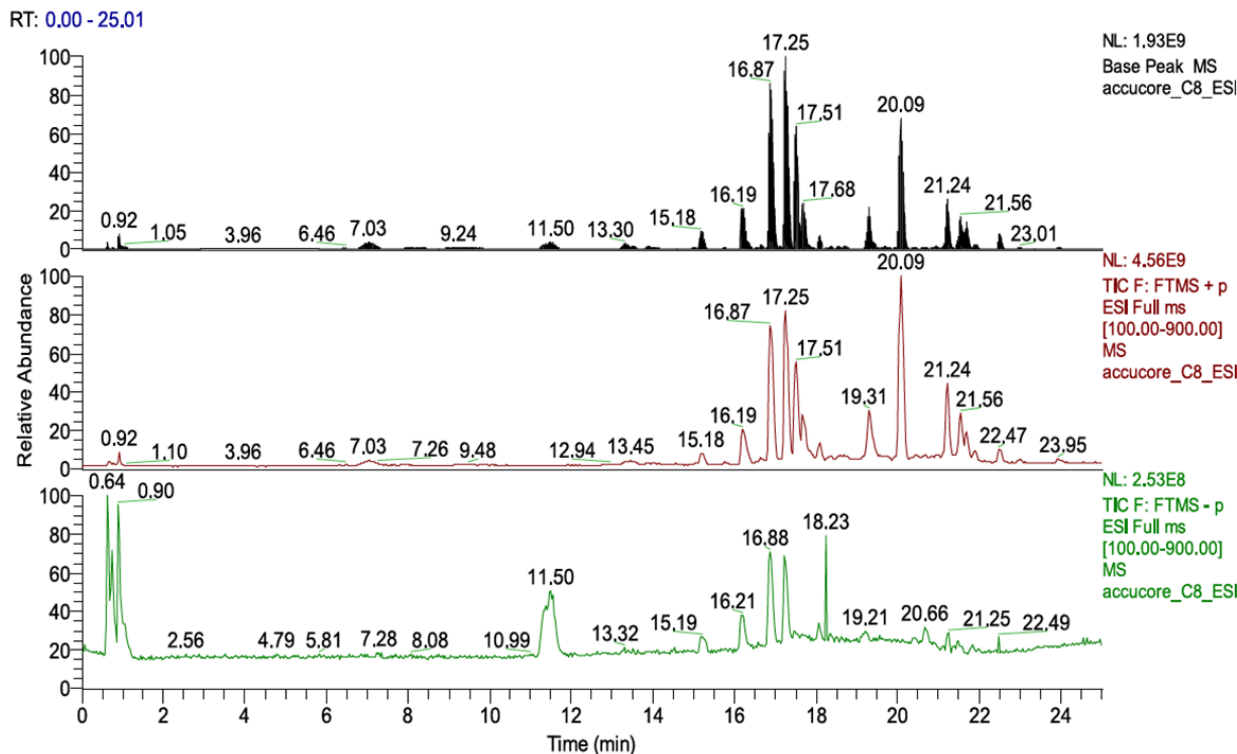


图 2. Accucore C8 色谱柱的 BP(±)、TIC(+) 和 TIC(-) 色谱图

数据重现性: 在组学相关试验中，方法的重现性至关重要，需要保证数据在质量精度、保留时间及响应强度等方面具有很好的重现性。本实验在进样序列中穿插了 QC 样品，对系统的稳定性进行了考察。在整个进样周期（48 小时）内，保留时间（RT）偏差 < 2 s，以某一化合物考察的响应值（NL）RSD 为 10% 左右，质量精度偏差在 1 ppm 以内。实验结果表明，采用外标法进行一次校正后，系统有良好的稳定性、重现性和质量精度。

统计学分析: 采用 SIEVE 软件对组分进行提取、过滤 (P-Value < 0.05) 及统计学分析。不同品牌组 and 不同等级组分别得到 486 个和 1246 个化合物。通过 SIMCA 软件对上述化合物的 PCA 分析表明，在这两个分析组中 3 种香型的白酒均能较好的分开，聚类趋势明显，无明显离群组分且与其他组别有较明显差异。

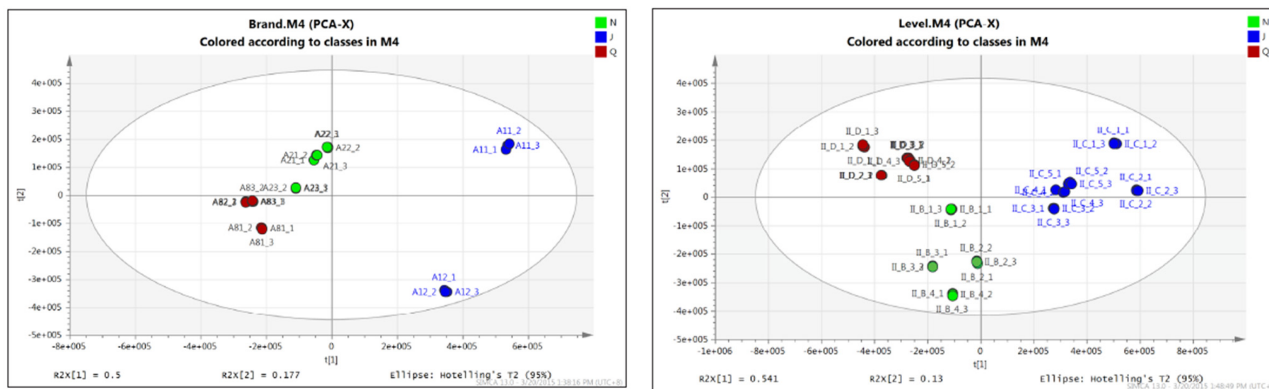


图 3 三种香型白酒的主成分分析 (PCA) 图。

(A: 不同品牌组; B: 不同等级组)

采用 SIEVE 软件找出所得化合物中 ratio 差别较大，且在 XIC 图中有明确色谱峰的化合物，作为潜在标志物，如图 4 所示（以化合物 S1 示例）。最终在两个分析组中分别确定的标志物见表 5 和表 6。其中有 5 个化合物为两个分析组的共有标志物。以这 5 个共有标志物为指标，采用 SIMCA 软件进行正交校正偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA)，最大化地凸显模型内部不同组别之间的差异。分析结果表明三种香型的白酒可以得到良好的区分（图 5）。

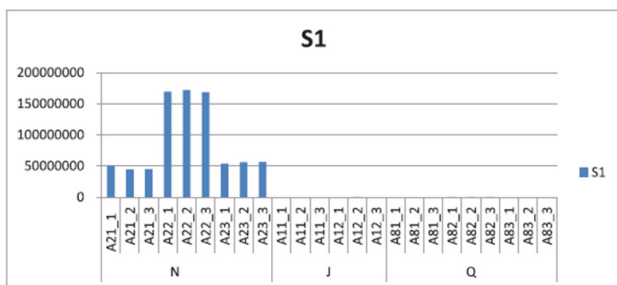


图 4. 不同品牌组中化合物 S1 (m/z221.1209; RT:17.5 min) 分别在三种香型的样品中响应强度图

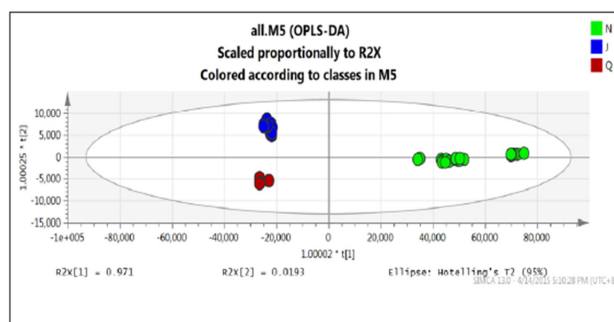


图 5. 三种香型白酒的 OPLS-DA 分析图 (以 5 个共有标志物为指标)

表 5. 不同品牌组中 6 个标志物 (“*” 为共有标志物)

浓香型 (N)			酱香型 (J)		
m/z	RT(min)	化合物	A1	RT(min)	化合物
221.1209*	17.5	S1	255.1702*	18.3	S4
145.1226*	19.2	S2	184.0641*	0.75	S5
131.107*	19.2	S3	215.1279	15.8	S6

表 6. 不同等级组中 9 个标志物 (“*” 为共有标志物)

浓香型 (N)			酱香型 (J)		
m/z	RT(min)	化合物	A1	RT(min)	化合物
221.1206*	17.5	T1	199.0755	18.2	T6
207.1052	15.8	T2	179.1543	19.2	T7
193.0894	13.4	T3	255.1703*	18.3	T8
145.1224*	19.2	T4	184.064*	0.75	T9
131.1067*	19.2	T5			

建模与预判: 以此 OPLS-DA 分析的模型对已知另一典型浓香型白酒样品 (沱牌曲酒, 50°) 进行预判分析, 来考察选取的 5 个标志物对 3 种香型白酒的鉴别能力。结果表明, 测试样品可以很好的和浓香型样品聚合在一起, 和另外两种组能很好的区分, 判断结果正确 (图 6)。

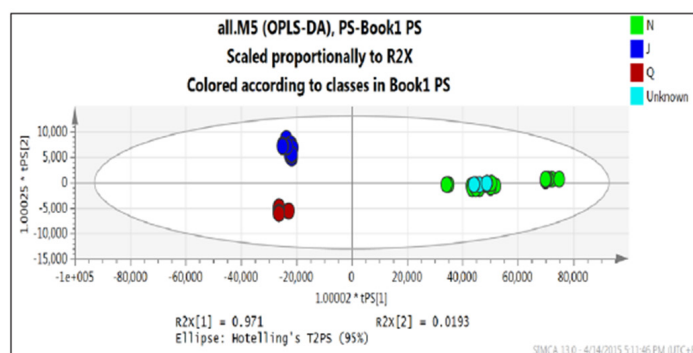


图 6. 预判分析图

标志物鉴定: 根据标志物的精确质量数、同位素分布和二级碎片离子等信息, 采用 Xcalibur 软件、MassFrontier 软件和 ChemSpider 网络数据库进行了鉴定和确证, 鉴定结果见表 7。

表 7. 鉴定标志物信息表 (“*” 为共有标志物)

	No.	m/z	RT (min)	Compound
浓香型	1	221.1206*	17.5	1-(Butylsulfanyl)-3-methoxy-2-propanyl acetate
	2	145.1224*	19.2	Ethyl caproate
	3	131.1067*	19.2	Methyl caproate
	4	207.1052	17.5	1-(Propylsulfanyl)-3-methoxy-2-propanyl acetate
	5	193.0894	13.4	1-(Ethylsulfanyl)-3-methoxy-2-propanyl acetate
酱香型	6	255.1702*	18.3	(1-Cyclopentyl-3-oxo-piperazin-2-yl)-acetic acid ethyl ester
	7	184.0640*	0.75	2-(Trimethylammonio)ethyl sulfate
	8	215.1279	15.8	Ethyl (2Z)-2-(ethoxymethylene)-3-oxohexanoate
	9	199.0755	18.2	(2E)-1-(2-Furyl)-3-phenyl-2-propen-1-one
	10	179.1543	19.2	2-Isobutyl-3,5,6-trimethylpyrazine

结论

本实验展示了基于组学的分析方法在食品种类鉴别中的工作流程。结果表明 Orbitrap 高分辨质谱技术结合组学分析软件 SIEVE 及统计学分析软件 SIMCA，可以有效地鉴别浓香、酱香和清香三种香型的白酒。在实验中鉴定到了 5 个共有标志物，其中包括浓香型白酒被广为认知的特征成分己酸乙酯，与既有研究一致，也表明所选标志物具有极高的可信度。通过对已知样本的预判测试，显示出所建立模型可以很好的用于三种香型白酒的区分。标志物未在清香型白酒中发现，可能与清香型白酒本身就分 3 种亚型有关。另外，通过样本量的增加，所建立的模型进行样品预测的准确度可能会进一步提高。后续还可采用该流程和方法对 12 种白酒香型中的其他香型和不同年份的白酒样品进行分析和比较。利用本文建立的这一套工作流程，可以推广到食品组学研究领域更广范围的品种鉴别、产地溯源、质量控制等各个研究方向。

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