

气相色谱-质谱法测定奶粉中的三聚氰胺

窦宏亮, 张小华, 郑清林, 王传博

(1. 北京普析通用仪器有限责任公司, 北京 101200; 2. 中国计量科学研究院, 北京 100013)

Determination of Melamine in Milk Powder by GC/MS

DOU Hong-liang, ZHANG Xiao-hua, ZHENG Qing-lin, WANG Chuan-bo

(1. Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd, Beijing 101200, China;

2. National Institute of Metrology P.R.China, Beijing 100013, China)

Abstract: Melamine in milk powder was determined by gas chromatography-mass spectrometer(GC/MS) made in china. The results show that the method has a good liner range between $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, R^2 is 0.999 7. The limit of detection is $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the quantitative detection limit is $0.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The recovery for melamine is in the range of 94%-102%. The method has good sensitivity, selectivity and repeatability, which has been applied to the determination of melamine in milk powder.

Key words: melamine; milk powder; GC/MS

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0167-03

三聚氰胺是一种含氮的杂环有机化合物,长期食用含有三聚氰胺的奶制品会导致泌尿系统疾病,严重者可导致死亡^[1-4]。目前检测奶制品中三聚氰胺的方法和仪器较多,其中气相色谱-质谱(GC/MS)分析技术是一种准确可靠、灵敏度高的方法^[1]。目前,用于三聚氰胺检测的气质联用仪主要是进口仪器,利用国产GC/MS测定三聚氰胺的研究尚未见报道。

本研究利用国产GC/MS测定奶粉中三聚氰胺,检测灵敏度能够满足要求,为质谱类仪器的国产化起到了积极的推动作用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

M6 (60EI) 气质联用仪: 北京普析通用公司产品; 离心机: 湖南湘仪公司产品; 超声波清洗器、固相萃取装置、氮吹仪: 天津市恒奥科技公司产品。

三聚氰胺标准品 (>99.9+%)、混合型阳离子交换固相萃取柱: 购自艾杰尔科技公司。衍生试剂为BSTFA+TMCS (99:1): 购自Supeloc公司产品。称取100 mg (精确到0.1 mg) 三聚氰胺标准品于100 mL容量瓶中,用甲醇水溶液溶解并定容,该溶液质量浓度为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,然后按要求用甲醇(色谱纯)稀释成浓度分别为0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列标准工作液。其他试剂均为市购分析纯。

1.2 样品处理

1.2.1 提取 称取奶粉5 g (精确至0.01 g) 样品于50 mL具塞比色管,加入25 mL三氯乙酸溶液,

涡漩振荡 30 s, 再加入 15 mL 三氯乙酸溶液, 超声提取 15 min, 加入 2 mL 乙酸铅溶液, 用三氯乙酸溶液定容至刻度^[2]。充分混匀后, 转移约 30 mL 上层提取液, 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 上清液待净化。

1.2.2 净化 首先依次用 3 mL 甲醇、5 mL 水活化萃取小柱, 然后准确移取 5 mL 待净化样液至萃取柱中。再用 3 mL 水、3 mL 甲醇淋洗, 抽近干后, 用 3 mL 氨化甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液, 50℃ 氮气吹干^[2]。

1.2.3 衍生化 取上述氮气吹干残留物, 加入 600 μL 吡啶和 200 μL 衍生化试剂, 混匀, 70℃ 反应 45 min。

1.3 仪器测量

定性方法: 试样与标准品保留时间的相对偏差不大于 0.5%, 定性离子 m/z 99、171、327、342。
定量方法: 以 m/z 327 为定量离子, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 样品处理

由于硅烷化试剂对活泼氢敏感, 所以在有水的环境中会自行分解失效。因此, 在样品衍生过程中要避免有水的存在^[3]。因为吡啶的挥发性很强, 所以必须保持衍生容器的密封性。在做标准曲线时, 氮吹、衍生所使用的容器要保持一致, 确保结果的准确性。

2.2 测量条件

2.2.1 色谱条件 DB-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 分流/不分流进样口 240℃; 脉冲不分流进样, 时间 0.75 min; 载气 (高纯氮) 流速 1.0 mL·min⁻¹, 恒流; 程序升温: 100℃ 保持 1 min, 以 20℃·min⁻¹ 升至 200℃, 保持 2 min, 再以 10℃·min⁻¹ 升至 250℃, 保持 5 min; 传输线温度 180℃; 进样量 1 μL。

2.2.2 质谱条件 EI 源, 正离子模式; 离子源温度 200℃; 选择离子模式: m/z 327 (定量), m/z 342 (定性), m/z 171 (定性) 和 m/z 99。

2.3 结果分析

2.3.1 线性、定性检出限、重复性 按照上述方法, 将各浓度标样依次进行分析, 以标准工作溶液浓度为横坐标, 定量离子质量色谱峰面积为纵坐标, 绘制标准工作曲线得回归方程 $y=2\ 384x+30.456$, 得出三聚氰胺的浓度在 0.001~2 mg·L⁻¹ 之间呈良好的线性关系, 相关系数 R^2 值达到 0.999 7。本方法在 M6 (60EI) 上的定性检出限为 0.001 mg·L⁻¹, 示于图 1、图 2。仪器的定性, 定量重复性列于表 1。

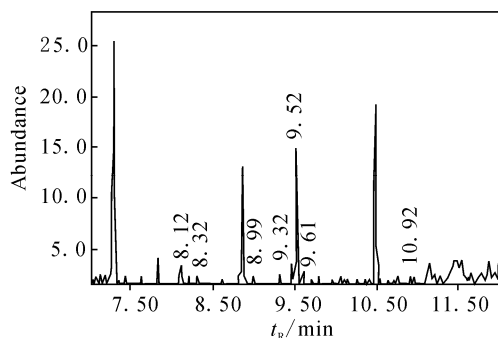


图 1 三聚氰胺标准样品的总离子流图

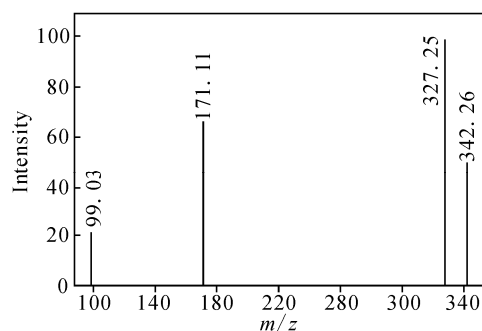


图 2 三聚氰胺选择离子质谱图

表1 三聚氰胺标准品定性定量重复性

编号	1	2	3	4	5	6	RSD/%
保留时间/min	9.49	9.49	9.48	9.49	9.48	9.49	0.05
峰面积 (m/z 327)	4 272	4 214	4 166	4 024	4 135	4 147	1.83

2.3.2 定量检出限和回收率 本方法三聚氰胺在奶粉中的提取回收率为 94%~102% (添加标准品的浓度分别为 0.02、0.04、0.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，添加浓度为 0.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 标准样品 (上机浓度为 0.0025 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的色谱图和对应的选择离子图，示于图 3、图 4。本方法在 M6 (60EI) 上的定量检出限为 0.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

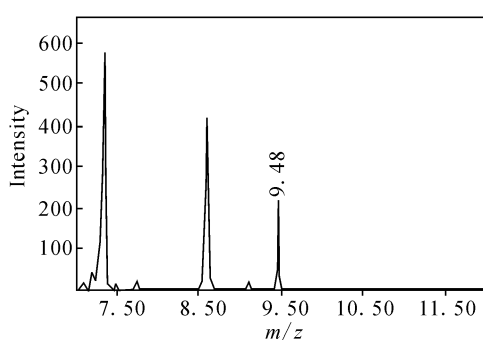


图3 奶粉中三聚氰胺的总离子流图

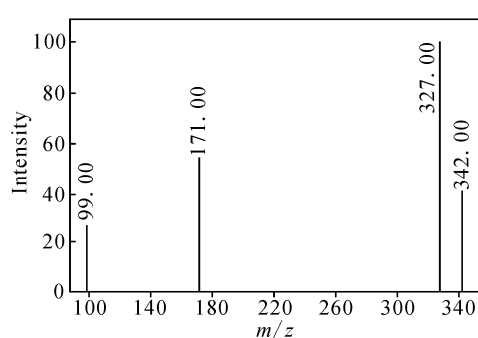


图4 奶粉中三聚氰胺选择离子质谱图

3 小结

采用国产 M6 (60EI) 气质联用仪测定奶粉中的三聚氰胺，灵敏度高，结果准确可靠，适用于奶粉及奶制品中三聚氰胺的测定。

参考文献:

- [1] 吴惠勤, 黄芳, 林晓珊, 等. 气相色谱-质谱法测定奶粉及奶制品中的三聚氰胺[J]. 分析测试学报, 2008, 27(10): 1 044-1 048.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22388—2008 中华人民共和国国家标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 蒋晨阳, 范倩, 林德清, 等. 气质联用法测定饲料中的三聚氰胺[J]. 饲料工业, 2008, 29(8): 48-50.
- [4] 徐英江, 宫向红, 张秀珍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱测定海水及沉积物中三聚氰胺[J]. 质谱学报, 2009, 30(2): 70-73.