

# 采用 GC-MS3100 测定乳制品中的三聚氰胺方法研究

北京东西分析仪器有限公司 北京 100049

**摘要：**应用 GC-MS3100 分析测定奶粉中的三聚氰胺，参照国标 GB/T 22388-2008 和地方标准 DB13/T 1000-2008，采用 SIM 离子扫描方式，外标法定量，对气-质联用分析条件进行了考察。该方法在乳制品中三聚氰胺的加标回收率在 80-108% 之间，相对标准偏差在 5% 以内，在 0.05mg-50mg/l 之间保持良好的线性，相关系数在 0.999 以上，最低检测限稳定在 0.01mg/kg。

**关键词：**乳粉，三聚氰胺，GC-MS3100 气质联用仪

将工业原料三聚氰胺人为的添加在饲料及原料乳中，引发了一场食品安全危机，三聚氰胺的检测也成为热点，目前国家标准<sup>[1]</sup>和地方标准<sup>[2]</sup>近数十种。本试验参考国家标准，利用我公司生产的 GC-MS3100 建立了奶粉中三聚氰胺含量的 GC-MS 检测方法。用三氯乙酸水溶液超声提取乳制品中的三聚氰胺，离心、固相萃取净化，硅烷化衍生，最后由气相色谱-质谱联用仪检测。选择离子监测（SIM）的质谱扫描模式、外标法定量。考察了试验过程中影响分析结果偏差的因素，改善了方法的精密度。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及材料

仪器： GC-MS 3100 联用仪（北京东西分析仪器有限公司）

试剂：方法中所用试剂除另外说明外，所有试剂均为分析纯，水为去离子水。衍生化试剂：N，O-双三甲基硅基三氟乙酰胺（BSTFA）+1%三甲基氯硅烷（TMCS）(SUPELCO 公司)，吡啶（优级纯，天津市津科精细化工研究所），甲醇（色谱纯，天津四友精细化学品有限公司），氨水，三氯乙酸（北京金龙化学试剂有限公司），乙酸铅（北京益利精细化学品有限公司），三聚氰胺标准品（已知含量 $\geq 99\%$ ，中国计量科学研究院），甲醇溶液（1：4）：

三聚氰胺标准储备液：准确称取三聚氰胺标准品 0.1000 g 于 100 mL 的容量瓶中，用甲醇溶解并定容至刻度（借助超声波仪使其溶解）。此溶液浓度为 1000 mg/L，于 4℃ 冰箱内保存，有效期 3 个月。

三聚氰胺标准中间液：吸取标准储备液（1.9）10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用甲醇水溶液（甲醇：水=1：4）定容至刻度。此溶液浓度为 100 mg/L，于 4℃ 冰箱内保存，有效期 1 个月。

三聚氰胺标准工作液：移取标准中间液（100 ppm）0.05 mL、1 mL、10 mL 、25 mL 、50 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内，用甲醇水溶液定容至刻度，此系列溶液的浓度分别为：1 mg/L 、5 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L,于 4 °C 冰箱内保存。

1.2 仪器条件

1.2.1 气相色谱部分

色谱柱：Equity-5 弹性石英毛细管柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm；程序升温：初始温度75℃保持1 min，以20℃/min 的速率升温至300℃，保持5 min。进样口温度250℃，进样方式，脉冲不分流进样，柱流速：1.0 mL/min，进样量：1 μL，溶剂峰时间：4 min。

1.2.2 质谱部分

电子电离（EI），电离能量：70 eV，离子源温度250℃，接口温度：280℃；选择离子扫描（SIM），微扫描时间窗口0.3，全扫描质量范围m/z 40–450。

表 1 三聚氰胺衍生物的选择离子表

组分名称	开始扫描时间（min）	定性离子（m/z）			定量离子（m/z）
三聚氰胺衍生物	6	99	171	327	342

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

试样充分混匀，称取2 g（精确至0.01 g）样品于50 mL具塞比色管，加入25 mL1%三氯乙酸溶液，加入适量乙酸铅，漩涡振荡30s，超声提取30 min，4000 r/min离心5 min，用1%三氯乙酸定容至刻度。充分混匀后，静置，过滤，滤液待净化。

1.3.2 净化

依次加入3 mL甲醇、3 mL水活化固相萃取柱，准确移取适当体积数的待净化滤液上固相萃取柱，控制过柱速度在1 mL/min以内，再依次加入3 mL水和3 mL甲醇淋洗固相萃取柱，抽近干，用3 mL甲醇氨水溶液洗脱，收集洗脱液于50℃氮气吹干，根据洗脱液中三聚氰胺的浓度用甲醇溶液进行适当稀释（此方法甲醇定容至3 mL）。

1.3.3 衍生化

准确移取2 mL洗脱液，用氮气吹干，加入400 μL的吡啶和200 μL衍生化试剂，混匀，70℃反应30 min。用吡啶定容至2mL。进气相色谱-质谱联用仪分析。

2 结果与讨论

2.1 提取和净化

用三氯乙酸水溶液作为提取液，能够很好的溶解试样中的三聚氰胺；同时采用甲醇氨水溶液作为洗脱液，由于三聚氰胺属于弱碱性化合物<sup>[3]</sup>，微溶于甲醇，加入氨水后增加了目标物的溶解度，能够较充分的将萃取柱上的三聚氰胺洗脱下来，洗脱效率高，有利于待测物和基质的分离, 消除了背景化学噪音的影响。

2.2 衍生化处理

衍生化的作用是将硅烷基引入到三聚氰胺分子中，取代其胺基上的活性氢。降低了三聚氰胺的极性，减少了氢键的束缚，形成的三聚氰胺衍生物沸点降低，更容易挥发。同时衍生化过程中，衍生试剂对水的敏感性，极易造成衍生试剂的失效，因此需要在浓缩时，尽可能吹干，然后添加吡啶和衍生试剂。

2.3 定性定量

测定结果见图1、2、3。由保留时间结合定性离子对三聚氰胺衍生物进行定性，各定性离子的相对强度以实际检测的三聚氰胺标准品谱图为依据。从图1和图2确认，总离子流图中3号组分峰为三聚氰胺硅烷化衍生物的色谱峰。3号色谱峰的全扫描质谱见图3，为三聚氰胺硅烷化衍生物的质谱图。根据表1所示的定性离子和定量离子，确定了各离子相对强度变化范围见表2。

表 2：参考离子相对强度参照	
参考离子	相对强度（%）
99	3~8
171	25~35
327	100
342	40~50

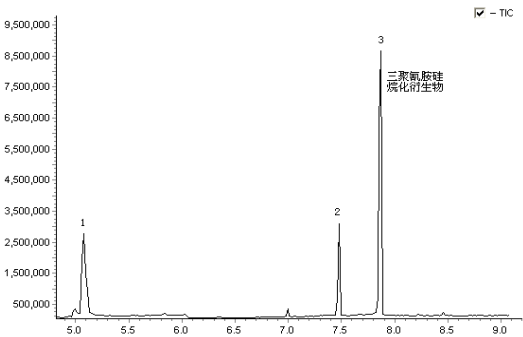


图 1 全扫描总离子流图

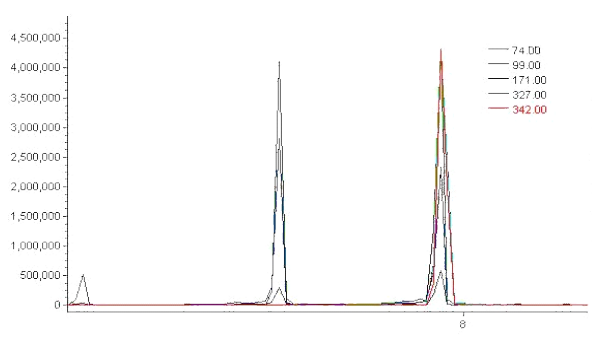


图 2 全扫描质量色谱图

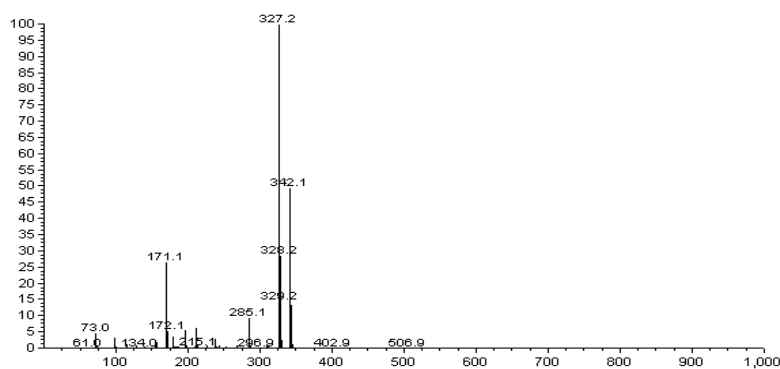


图 3 三聚氰胺衍生物标准谱图

外标法定量，在实验所给出的 5 个浓度水平（0.05mg/L、5 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L）范围内能保证良好的线性，另外当标准样品参与提取、萃取洗脱过程时，由于淋洗速度和 SPE 柱个体之间的差异，会造成各点回收率偏差较大，消除这个影响因素的关键是在上 SPE 时保证各萃取柱淋洗速度相同。

## 2.4 添加回收试验

在不含三聚氰胺的奶粉中，分别添加 0.1mg/kg、1mg/kg、10mg/kg 三个浓度水平的标准溶液进行试验，每个浓度水平进行三个平行试验，依照前面的样品处理方法进行提取、萃取和检测，然后计算平均回收率和相对标准偏差。以考察方法的精密度。由表 3 数据可发现，三个浓度水平的回收处于 80-108%之间，且相对标准偏差不超过 5%。说明使用本方法得到的分析数据是比较可靠的。添加标准的选择离子扫描谱图见图 4。

表 3 空白奶粉中添加不同浓度水平三聚氰胺的回收率和相对标准偏差

样品	添加量 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
奶粉	0.1	0.08	80	4.8
	1.0	0.9	90	3.5
	10	10.8	108	2.7

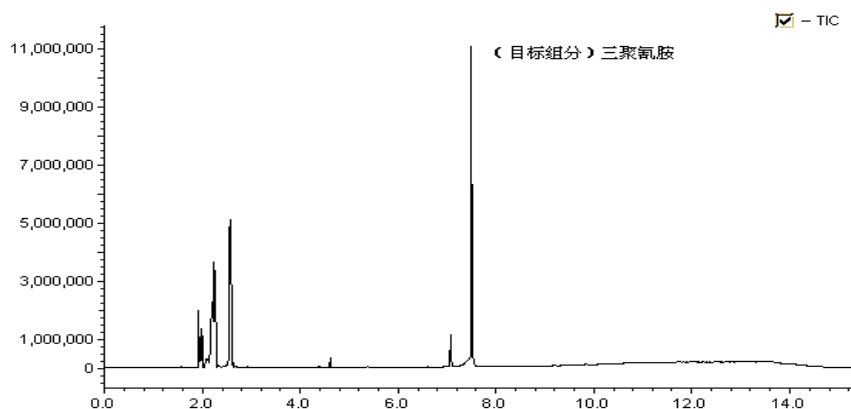


图 4 空白奶粉添加 0.10mg/kg 三聚氰胺的硅烷化衍生物谱图（选择离子扫描）

### 3 结论

采用三氯乙酸和乙酸铅为提取液，Polymer SCX萃取柱净化，硅烷化衍生，有效地去除了基质所带来的干扰。GC-MS3100气相色谱-质谱检测，最低检测限稳定在0.01mg/kg，方法在0.05mg-50mg/L之间保持良好的线性，加标回收率在85-108%之间，相对标准偏差在5%以内，相关系数在0.999以上，灵敏度高，稳定性好。本方法满足乳制品及涉乳产品中三聚氰胺的确证检测要求。

### 参考文献

- [1] GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法。
- [2] DB13/T 1000-2008 乳及乳制品中三聚氰胺的测定。
- [3] 王征. GC - MS 法测定动物食品中的三聚氰胺. 2008, 17 (2) 福建分析测试