

# Agilent 针对乳粉及乳原料中 双氰胺(Dicyandiamide)的解决方案

李建中，吴翠玲，陆予菲

2013.01



Agilent Technologies

# 事件背景

- ❑ 2013年1月，享誉全球的新西兰牛奶及奶制品被检测出含有低含量的有毒物质二氰二氨，新西兰政府已经下令禁售含有二氰二氨的奶类产品；
- ❑ 新西兰农民普遍会在牧场使用二氰二氨，目的是防止硝酸盐等对人体有害的肥料副产品流入河流或湖泊。新西兰两大肥料公司已经停止出售并召回二氰二氨产品，直至政府查出残留二氰二氨的来源；
- ❑ 美国食品和药物管理局将双氰胺添加到安全性待检测物质名单,虽然国际标准未对食品中的双氰胺限量，但高剂量的双氰胺对人体是有毒的。

搜狐新闻 > 国际要闻 > 时事快报

## 新西兰奶粉中被检出双氰胺

正文 | 我来说两句 (77人参与)

2013年01月25日 14:55 来源：新华网

手机客户端 | 打印

原标题 [新西兰奶粉中被检出双氰胺]

新华网惠灵顿1月25日电（记者刘洁秋 黄兴伟）新西兰第一产业部官员25日证实，小部分牛奶和奶粉中检测出少量双氰胺化学残留物，但这些残留物不会影响食品安全或

第一产业部新闻官约瑟·维达尔当天在接受新华社记者采访时说，仅有很少量的新西兰牛奶含有少量双氰胺化学残留物，因为只有约5%的新西兰牧场使用含有双氰胺的化肥培育草场2到3次。

维达尔说，新西兰两家主要化肥生产商已经主动停止生产含有双氰胺的化肥，此举在内的新西兰乳制品出口市场继续对其产品质量保持信心。



您现在的位置：首页 > 财经 > 正文

### 新西兰牛奶含有毒物质 8成中国进口奶粉来自该国

2013-01-25 13:37

来源：法制晚报

参与评论 打印 字号：T

美国《华尔街日报》今晨报道，享誉全球的新西兰牛奶及奶制品近日被检测出含有低含量的有毒物质双氰胺，目前新西兰政府已经下令禁售含有双氰胺的奶类产品。

#### 停售相关奶类制品

新西兰政府没有说明在什么牌子或生产商的牛奶和奶粉中发现双氰胺，但是已经下令禁售含有双氰胺的奶类制品。新西兰最大的奶制品商恒天然向新西兰第一产业部保证，其产品不存在安全风险。但新西兰媒体认为，该事件可能影响国际社会对新西兰奶制品的信心，预计对总值9.24亿美元的新西兰奶业构成沉重打击。



Agilent Technologies

February 4, 2013

# 结构性质

## 简介

管制信息：本品不受管制

中文名称：氰基胍、双氰胺<sup>[1]</sup>

英文别名：Dicyandiamide, Cyanoguanidine

简称：DICY

化学式：C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

CAS: 461-58-5

HS Code: 2926200000

Einecs: 207-312-8

相对分子质量：84.08

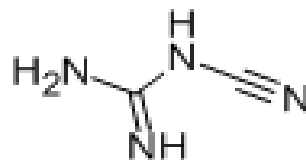
性状：白色结晶性粉末。水中溶解度在13℃时为2.26%，在热水中溶解度较大。当水溶液在80℃时逐渐分解产生氨气。无水乙醇、乙醚中溶解度在13℃时，分别为1.26%和0.01%。溶于液氨、热水、乙醇、丙酮水合物、二甲基甲酰胺，难溶于乙醚，不溶于苯和氯仿。相对密度(d<sub>254</sub>)1.40。熔点209.5℃。干燥时性质稳定。不燃烧。低毒，半数致死量(小鼠，经口)>4000mg/kg。空气中最高容许浓度5mg/m<sup>3</sup>。

## 用途

[编辑本段](#)

检定钴、镍、铜和钼。有机合成。硝化纤维稳定剂。硬化剂。去垢剂。硫化促进剂。树脂合成。

用作环氧树脂胶黏剂潜伏型固化剂，配制单组分环氧胶黏剂，只有当二氰二胺的粒度≤5μm(2500目)时，才能在环氧树脂中形成悬浮体，不会产生沉淀。参考用量4~12份，100g环氧树脂组成物适用期6~12个月。二氰二胺用量17份时储存期不足2个月，用量8份时储存期可达半年之久。固化条件170℃/1h或180℃/20min，热变形温度125℃。也用作单组分水性环氧胶黏剂的固化剂。参考用量7份。二氰二胺(5~6份)与酰肼(3~4份)复配体系，可120℃/45min固化环氧树脂。



# 如何检测鉴定乳品中的双氰胺？

- 目前缺乏针对双氰胺在乳原料及乳制品中的检测技术方法和国家标准;
- 针对乳品样品中污染的双氰胺含量低,基质干扰大,急需有效的前处理方法和高灵敏度的检测技术;
- 安捷伦科技能为客户提供从前处理到仪器分析完整的解决方案



# 奶制品中双氰胺QuEChERS快速萃取净化过程





# LC Condition: Agilent 1290 Infinity

**Injection volume:** 2  $\mu$ L

**Autosampler temp:** 4  $^{\circ}$ C

**Column Temp:** 35  $^{\circ}$ C

**Needle Wash:** Flushport (50%acetonitrile+20%isopropyl alcohol+30%water), 6 s

**Column:** Agilent Zobax-Rx-Sil (3.0x100 mm, 1.8  $\mu$ m), PN. 828975-301,

**Pump Flow:** 0.4 mL/min

**Mobile Phase:** A = Water (with 10mM ammonium acetate)  
B = Acetonitrile

Gradient:	Time	%B
	0.00	98
	2.00	98
	4.00	70
	5.00	60
	5.50	40
	9.00	40

Stop time: 9min

Post time: 4min



# MS Condition: Agilent 6460 QQQ

## QQQ MS conditions

Ion Mode: ESI/JetStream ESI, Positive

## ESI conditions

Drying Gas Temperature: 325 °C

Drying Gas Flow: 8 L/min

Nebulizer Pressure: 40 psi

Sheath Gas Temperature: 350 °C

Sheath Gas Flow: 11 L/min

Capillary voltage (+): 4000 V

Nozzle voltage (+): 0 V

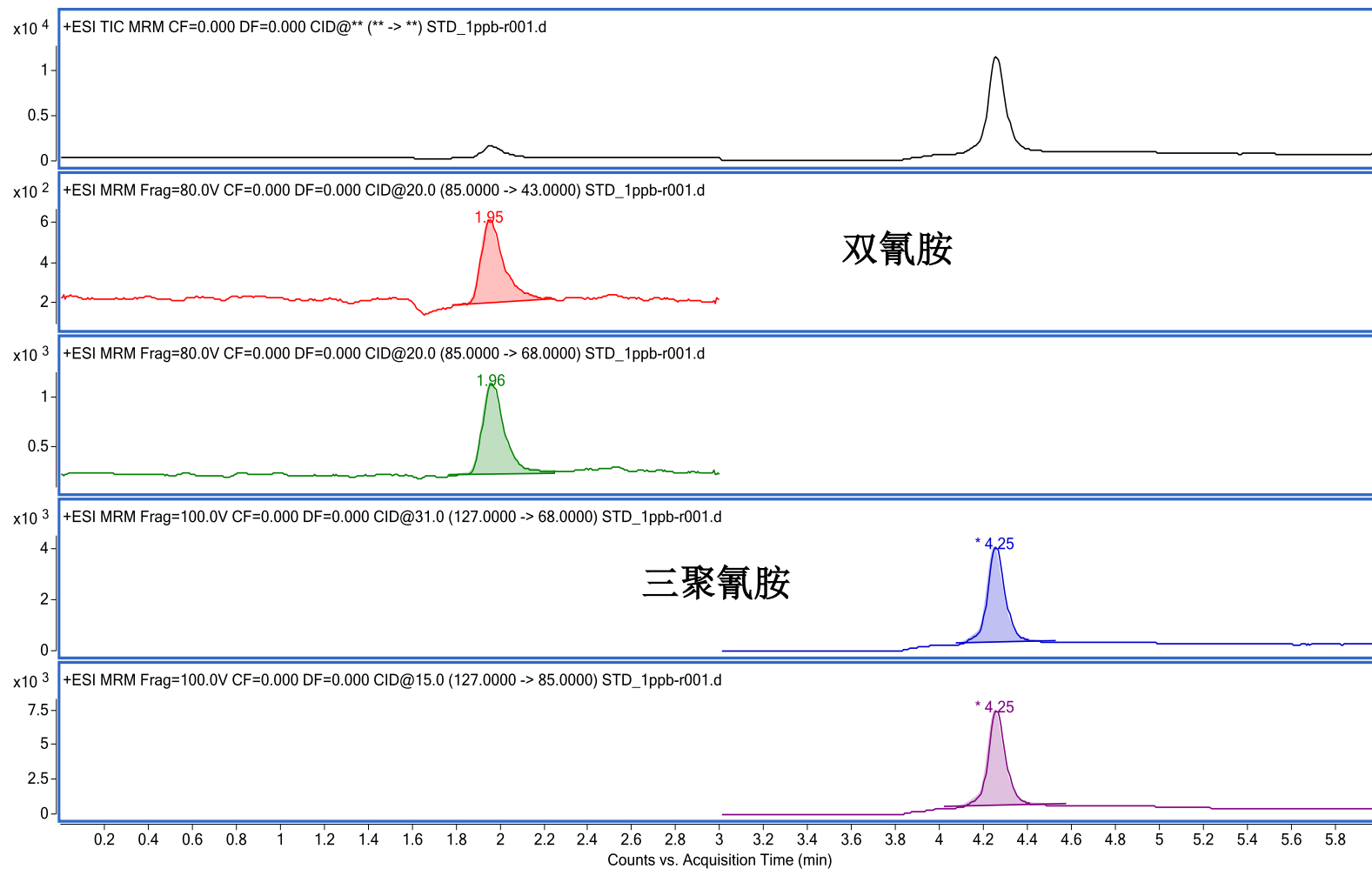
MRM Condition:

Timesegment:  $\Delta$ EMV=400V



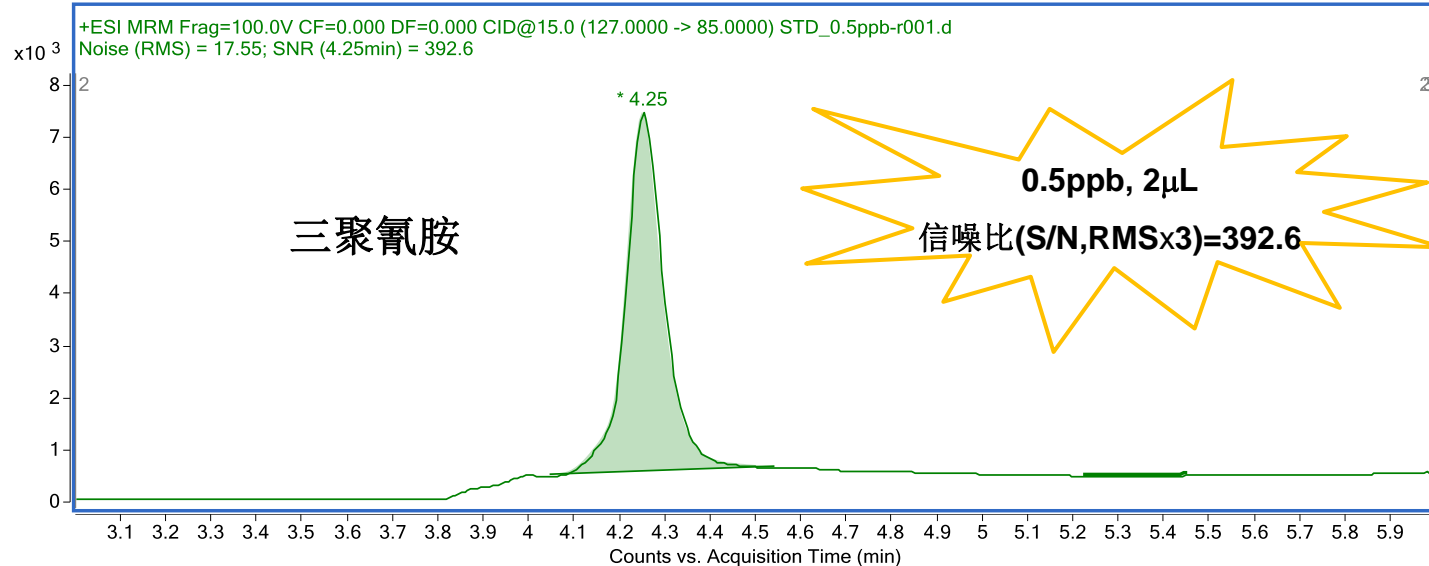
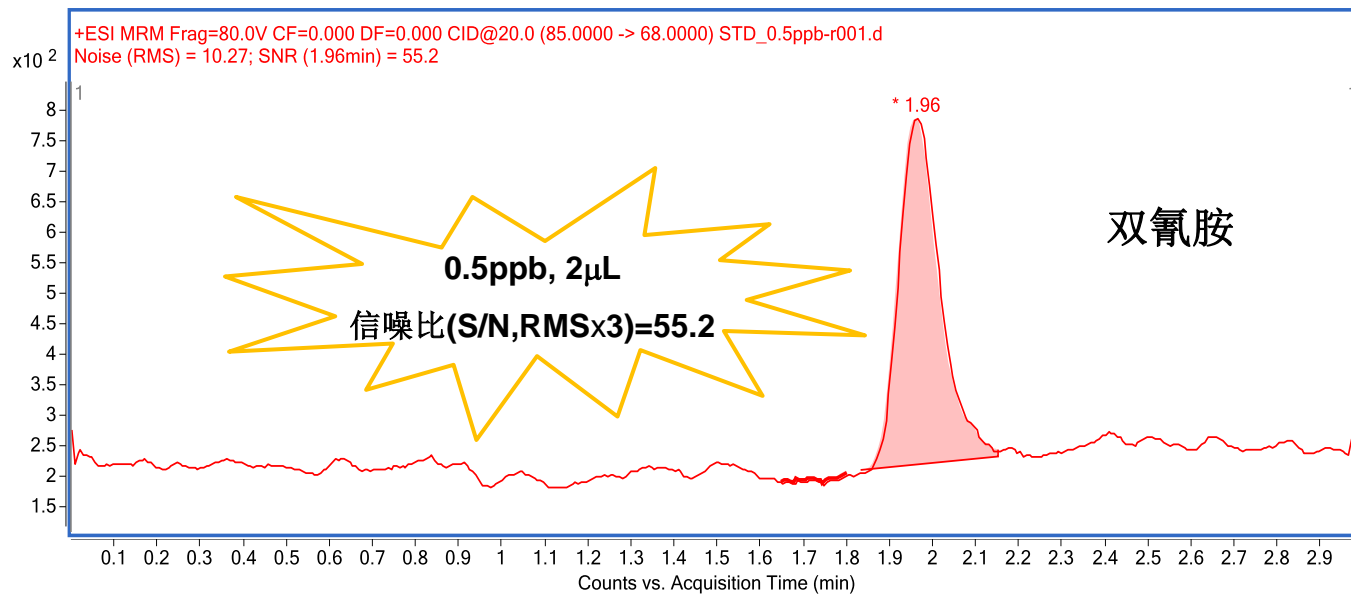
Compound Name (6410,6420,6430,6460 system)	Precursor Ion	Product Ion	Resolution (Q1; Q2)	Fragmentor volts	Cell Accelerator volts	Collision Energy (CE) volts
Dicyandiamide (DCD)	85	68	Wide; Unit	80	3	20
		43				20
Melamine	127	85	Unit; Unit	100	3	15
		68				30

# 1ppb标品的MRM谱图



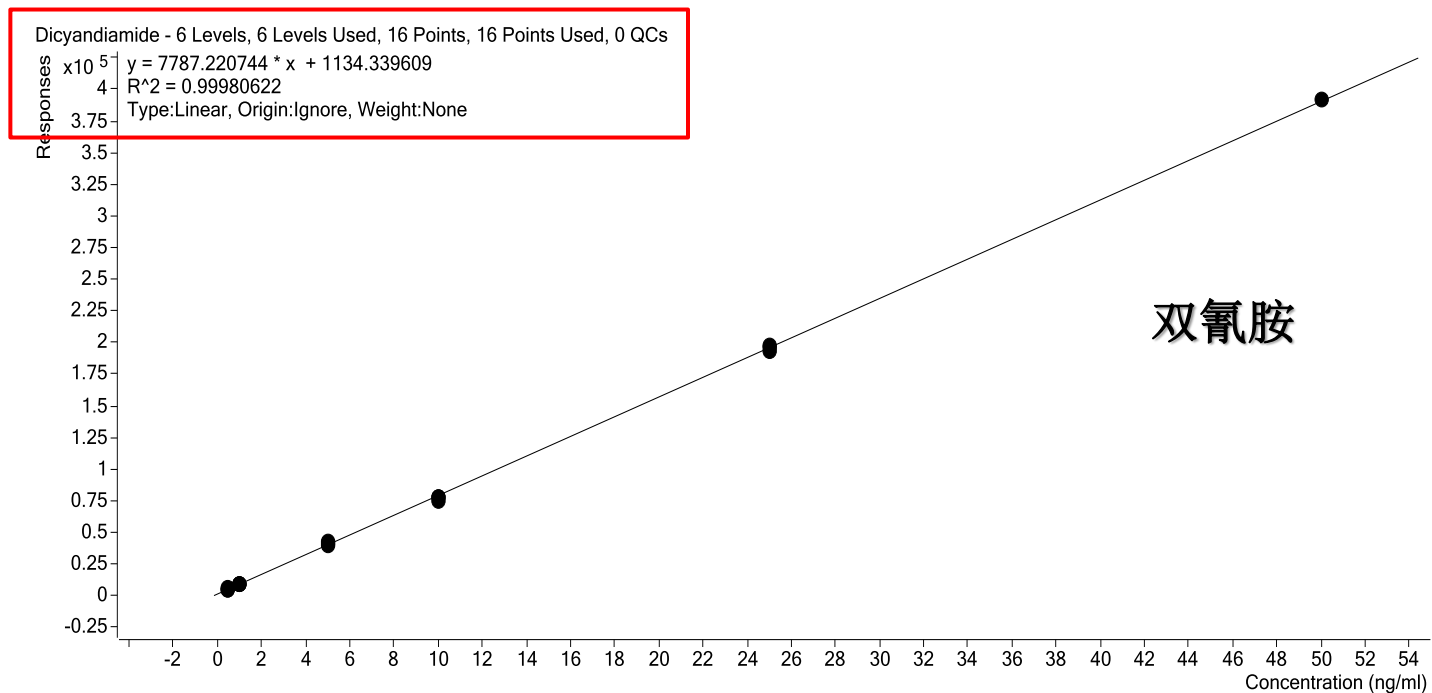


# 灵敏度(Sensitivity)



# 线性范围 (Linear):0.5ppb~50ppb

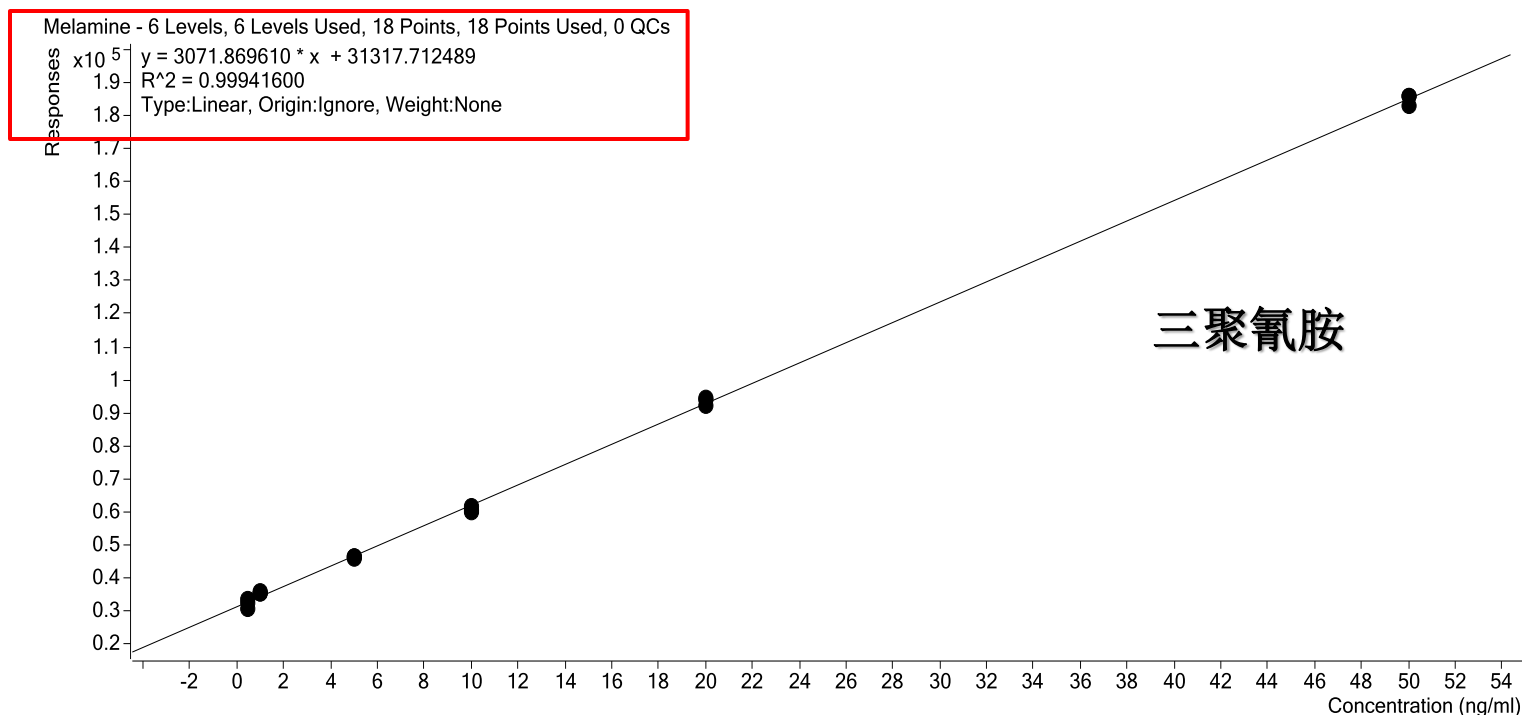
## 稳定性(Stability)



Conc.	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb	50ppb
Area						
RSD	5.85	3.38	5.07	5.13	3.93	1.98

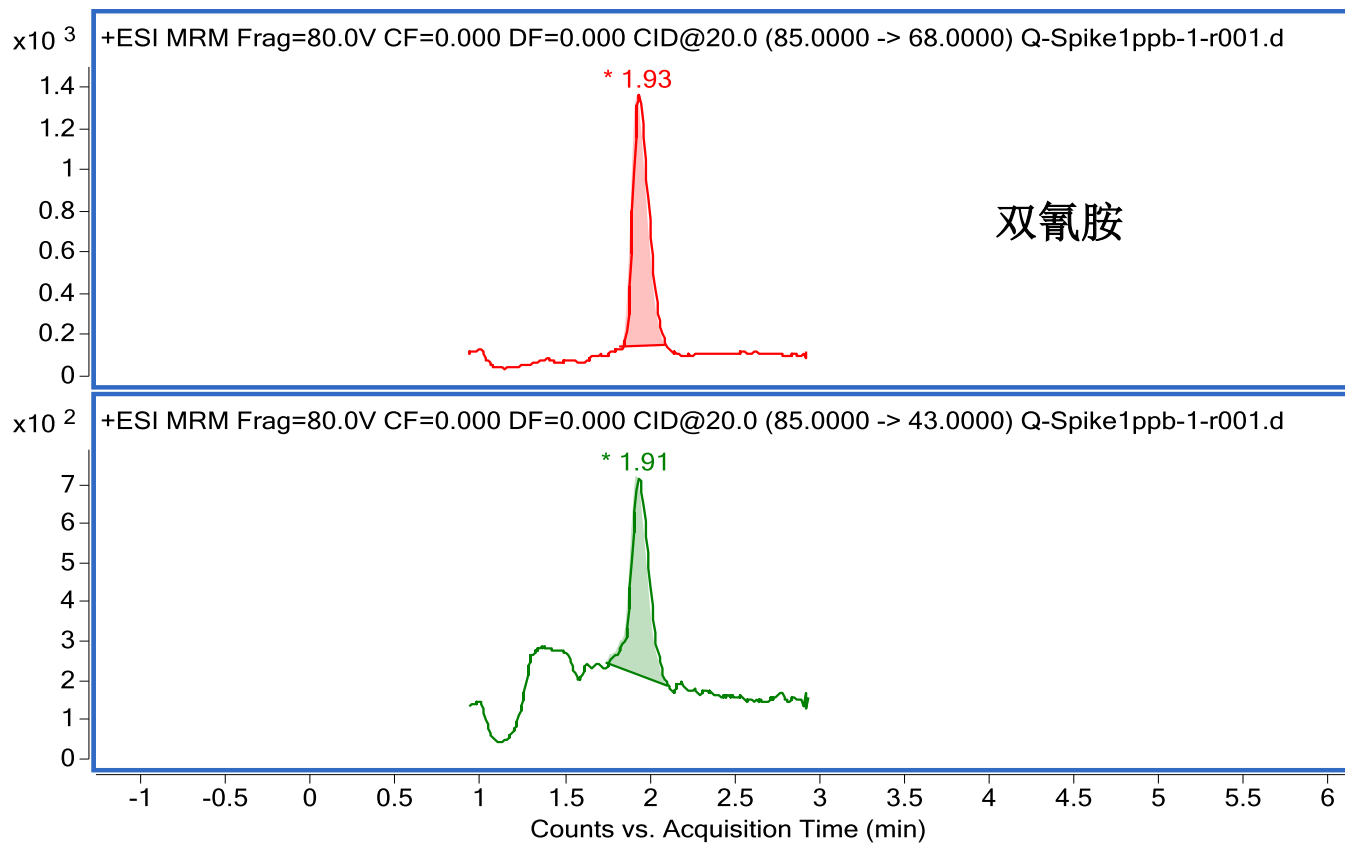
# 线性范围 (Linear):0.5ppb~50ppb

## 稳定性(Stability)



Conc.	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	20ppb	50ppb
Area						
RSD	4.31	0.81	0.48	1.68	1.42	1.06

# 空白乳粉添加1ppb (10 $\mu$ g/kg) 样品的MRM谱图



## 双氰胺添加回收率结果

Spike level	recovery	average recovery	RSD%
5ng/g(n=3)	90.1	88.7	2.49
	86.1		
	89.8		
10ng/g(n=3)	94.8	92.0	2.76
	91.2		
	89.9		
50ng/g(n=3)	92.3	92.7	4.48
	97.0		
	88.7		

# Summary

- 采用Agilent 1290 + 6460 QQQ在正离子模式下Zobax Rx-SIL，可以同时分析测定乳品中双氰胺和三聚氰胺；
- 采用QuEChERS方法可以对双氰胺实现快速高效的净化处理,净化后的样品基质效应较小,添加回收率可达到88%以上（无同位素内标校正）；
- 采用6460QQQ分析结果表明在0.5ppb浓度下,双氰胺的信噪比(S/N)=55;三聚氰胺的信噪比(S/N)=390;
- 在0.5ppb~50ppb浓度范围内,线性关系和稳定性优异,相关系数 $R > 0.999$ ,峰面积RSD<6%.





# Thank you for your attention!

<http://www.chem.agilent.com/zh-CN/>

服务热线: 800 820 3278

