

# 离子阱-飞行时间串联质谱仪定量检测 奶糖中的三聚氰胺

## LCMS-IT-TOF-020

**摘要：**建立了离子阱-飞行时间串联质谱仪检测奶糖中三聚氰胺的含量。三聚氰胺线性范围10  $\mu\text{g/L}$ -1000  $\mu\text{g/L}$ ，线性相关系数R达0.998，LOD和LOQ分别为1.5  $\mu\text{g/L}$ 、5.1  $\mu\text{g/L}$ 。

**关键词：**离子阱-飞行时间串联质谱仪 奶糖 三聚氰胺

三聚氰胺(melamine)，简称三胺，学名三氨三嗪，是一种重要的氮杂环有机化工原料，常被用于生产塑料、胶水和阻燃剂。近来屡见新闻报道不法分子将含有三聚氰胺的原料用于乳制品生产。国标《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》(GB/T22388-2008)中LC-MS/MS法定量限能到0.01 mg/kg。但是通常当样品中含量在定量限附近时，由于QQQ仪器本身稳定性、LC保留时间稳定性及定性能力不是非常强的原因，对于定量限附近的三聚氰胺判定存在不确定性因素，因而使用高分辨质谱仪进行定性并定量十分有意义。岛津LCMS-IT-TOF为离子阱和飞行时间杂交质谱仪，集两者之所长，即可以做多级质谱又能保证质量数的准确度，从而在对样品准确性的同时进行定量。本文使用岛津LCMS-IT-TOF定量检测了奶糖中的三聚氰胺的含量。

### 实验部分

#### 1.1 仪器概况

岛津超快速液相色谱仪(UFLCXR)和离子阱飞行时间串联质谱仪(LCMS-IT-TOF)。具体配置为：LC-20ADXR $\times$ 2输液泵，DGU-20A<sub>3</sub>在线脱气机，SIL-20ACXR自动进样器，CTO-20AC柱温箱，CBM-20A控制器，离子阱飞行时间串联质谱仪LCMS-IT-TOF，工作站LCMSsolution V 3.50。

#### 1.2 实验条件

##### 1.2.1 液相条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II 2.0 $\times$ 100 mm, 2.2  $\mu\text{m}$   
流动相：A-水；B-甲醇；A:B=90:10(v/v)  
流速：0.2 mL/min  
柱温：40 $^{\circ}\text{C}$   
进样量：10  $\mu\text{L}$

##### 1.2.2 质谱条件

离子化模式：ESI源  
分析模式：正离子模式  
雾化气流速：1.50 L/min  
CDL温度：200 $^{\circ}\text{C}$   
加热模块温度：200 $^{\circ}\text{C}$   
检测器电压：1.70 kV  
碰撞能量：50%  
累积时间：30 msec  
采集范围：MS<sup>1</sup>: m/z 100-160；MS<sup>2</sup>: m/z 50-150  
自动调谐优化质谱条件，外标法校正质量数。

#### 1.3 样品前处理方法

前处理方法采用GB/T22388-2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》第二法液相色谱-质谱/质谱法(LC-MS/MS)的处理奶糖的方法。

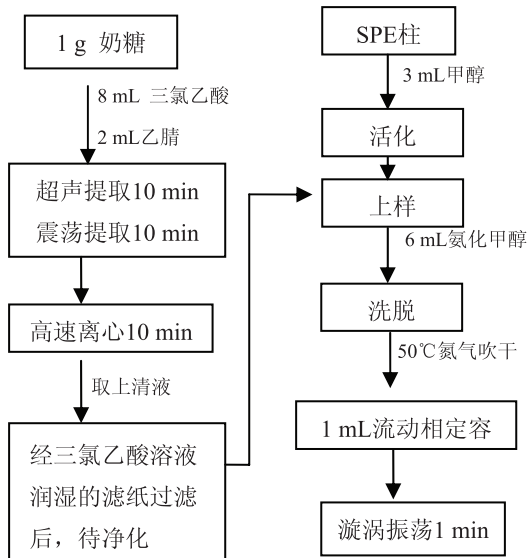


图1 样品前处理步骤

## 分析结果

### 2.1 标样的色谱图及质谱图

图2为三聚氰胺的总离子流图(浓度为100 μg/L)。

图3为三聚氰胺的多级质谱图。

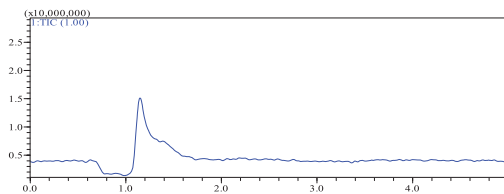


图2 三聚氰胺的总离子流图

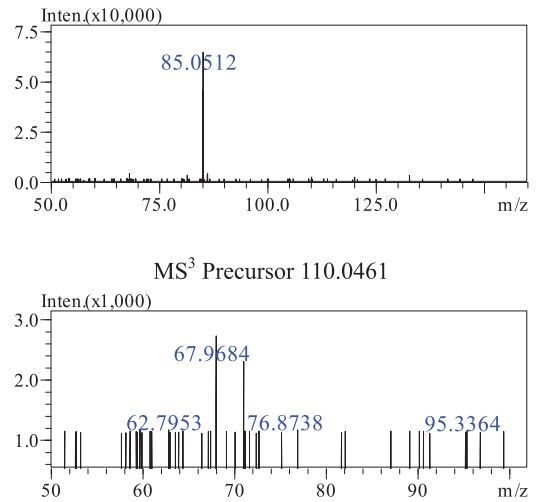
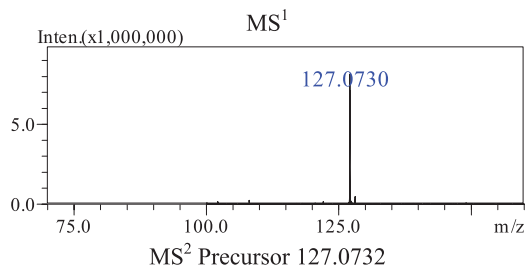


图3 三聚氰胺的多级质谱图

### 2.2 三聚氰胺裂解途径示意图

根据三聚氰胺的多级质谱图推测其可能的裂解规律如下。

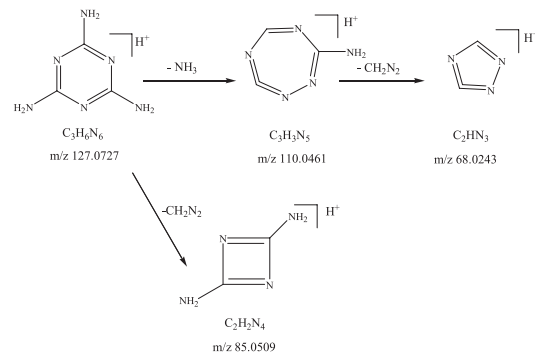


图4 三聚氰胺可能的裂解规律

### 2.3 标准曲线

取标准品, 用甲醇稀释成浓度为1000 μg/L, 500 μg/L, 200 μg/L, 100 μg/L, 50 μg/L和10 μg/L的标准工作液, 二级质谱(m/z85.0509)定量, 以峰面积为横坐标, 浓度为纵坐标绘制工作曲线 $Y=419.0546X+43,425$ , 所得曲线线性关系良好, R达到了0.998。标准品的浓度及峰面积结果见表2。

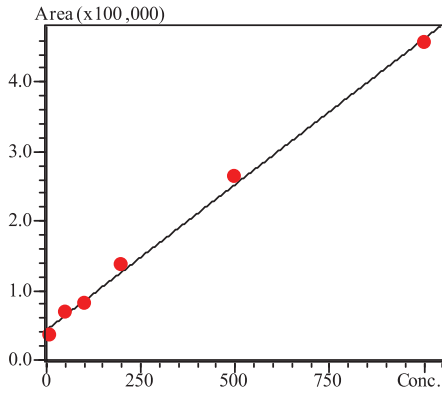


图5 三聚氰胺的标准曲线

表2 标准品的浓度及峰面积

浓度( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积
10	1 34,715
50	1 68,468
100	1 80,661
200	1 136,802
500	1 263,822
1000	1 455,523

## 2.4 检测限

以三倍噪声计算得出三聚氰胺的检测限为 $1.5 \mu\text{g/L}$ ，定量限为 $5.1 \mu\text{g/L}$ 。空白奶糖基质加标 $10 \mu\text{g/L}$ 样品的结果如下图所示。

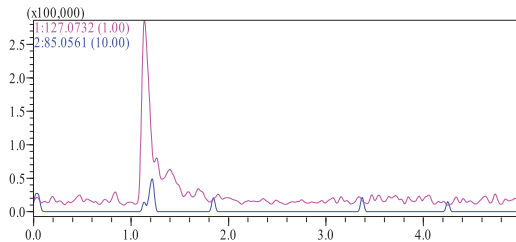
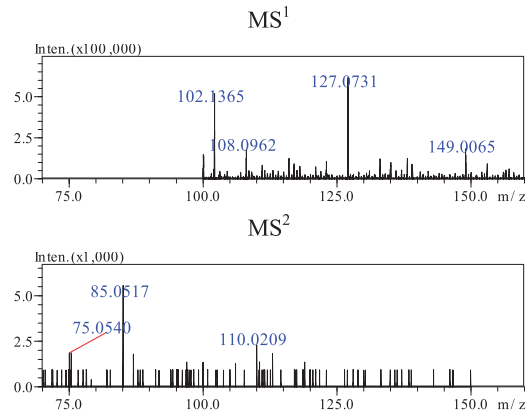

 图6 样品的提取离子流图( $m/z$  127.0727,  $m/z$  85.0509 强度放大 10 倍)


图7 样品的质谱图

## 2.5 实际样品分析结果

按照前述处理方法处理奶糖，奶糖中并未检测到三聚氰胺。样品的提取离子流图及质谱图如下。

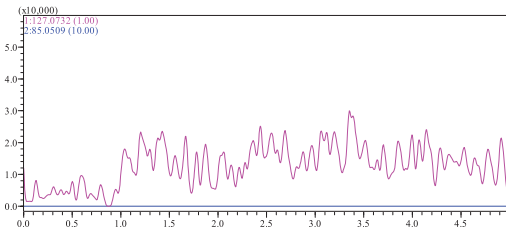
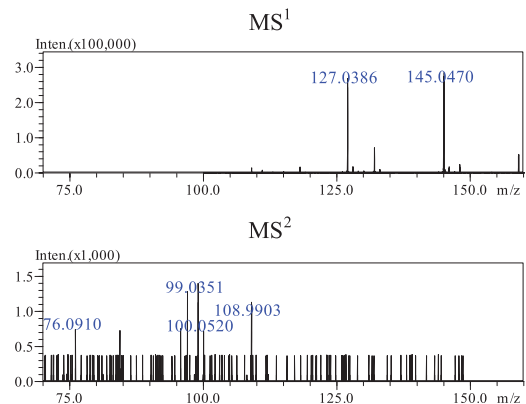

 图8 样品的提取离子流图( $m/z$  127.0727,  $m/z$  85.0509)


图9 样品的质谱图

## ■ 结论

使用岛津离子阱-飞行时间串联质谱仪检测了奶糖中三聚氰胺的含量。其线性范围10  $\mu\text{g/L}$ -1000  $\mu\text{g/L}$ ，相关系数R达0.998，LOD和LOQ分别为1.5  $\mu\text{g/L}$ 、5.1  $\mu\text{g/L}$ 。空白奶糖基质加标10  $\mu\text{g/L}$ 样品有明显的响应信号，与QQQ仪器在定量限附近不能明确判定是否存在三聚氰胺相比，使用岛津离子阱-飞行时间串联质谱仪进行定性并定量十分有意义。