

GCMS-QP2010 SE测定奶粉/奶制品中的三聚氰胺

GCMS-077

摘要： 本文建立了使用GCMS-QP2010 SE测定原料乳和乳制品中三聚氰胺含量的分析方法。利用三氯乙酸超声萃取样品中三聚氰胺，经混合型阳离子固相萃取柱净化后进行硅烷化衍生，再由GCMS进行检测。检测限为1.77 μg/kg，样品添加回收率在88~96%之间，标准曲线的相关系数为0.9995，连续5次进样，峰面积RSD值为3.28%，精密度良好。

关键词： 三聚氰胺 乳制品 气相色谱-质谱联用仪

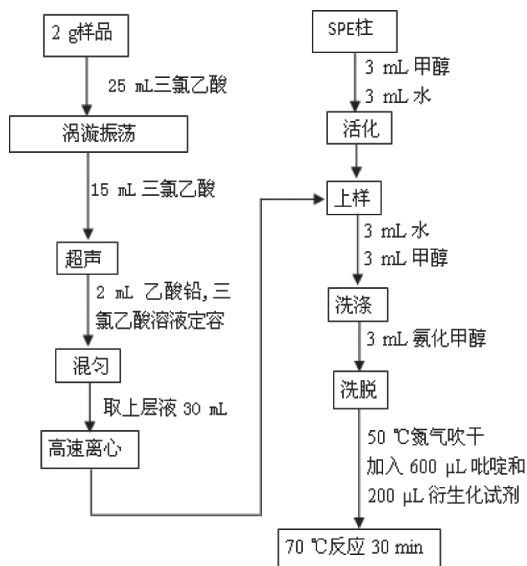
三聚氰胺简称三胺，是一种用途广泛的氮杂环有机化工原料。因其结构中含有多个氨基氮而被一些不法商贩添加到植物蛋白中以提高蛋白含量。2007年3月发生的美国毒宠物粮事件经查是由于在宠物食品的原料中添加了三聚氰胺，造成多起猫狗宠物死亡。2008年9月我国又发生了因在婴幼儿奶粉中非法添加三聚氰胺而导致大量食用此类奶粉的婴儿患病甚至死亡的毒奶粉事件，由此引起了国内外对食品中三聚氰胺的高度关注。

2008年国家出台了原料乳和乳制品中三聚氰胺的标准检测方法(GB/T22388-2008)，包括HPLC紫外检测、GCMS检测和LC-MS/MS串级质谱检测。HPLC紫外检测样品处理简单，但检测限较高且易受干扰。LC-MS/MS串级质谱可以弥补HPLC液相紫外检测的缺点，但仪器成本高昂、操作复杂(串联液质)。GCMS检测具有灵敏度高、抗干扰性强、可靠性高等优点，缺点是样品必须进行硅烷化衍生后才能检测。

本文参考中华人民共和国国家标准GB/T22388-2008《原料乳和乳制品中三聚氰胺检测方法》，使用GCMS对原料乳和乳制品中三聚氰胺含量进行检测。

实验部分

1.1 样品前处理



1.2 仪器条件

仪器：岛津GCMS-QP2010 SE气质联用仪
 色谱柱：Rtx-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)
 柱温：100°C(1 min) 10°C/min 210°C(3 min)
 50°C/min 300°C(2 min)
 柱流量：1.0 mL/min
 流速控制方式：恒线速度方式
 进样口温度：250°C
 进样方式：不分流(1 min)
 高压进样：250 kPa(1 min)
 离子源温度：230°C
 接口温度：300°C
 扫描质量范围：60~400 amu
 定量采用SIM方式：
 定量离子：327.2
 参考离子：171.1, 342.2, 99.1

结果与讨论

2.1 三聚氰胺标准溶液(0.1 μg/mL)硅烷化衍生物扫描总离子流图及质谱图如下图1、图2所示。

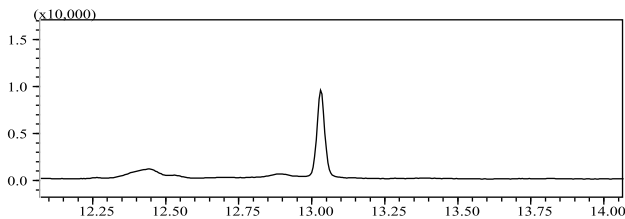


图1 三聚氰胺衍生物TIC图

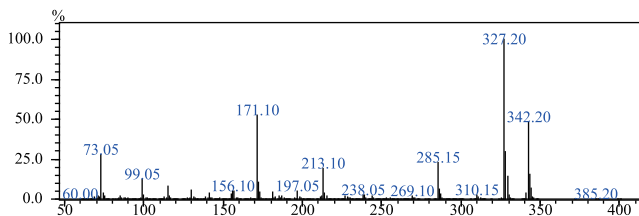


图2 三聚氰胺衍生物质谱图

表1 三聚氰胺衍生物谱图信息

化合物名称	保留时间	定量离子
三聚氰胺	13.030	327.2

2.2 标准曲线

配置5个浓度点标准溶液，浓度分别为：0.05，0.1，0.2，0.5，1.0 μg/mL，经衍生化后进样，得到标准曲线如下图3所示，相关系数R=0.9995。

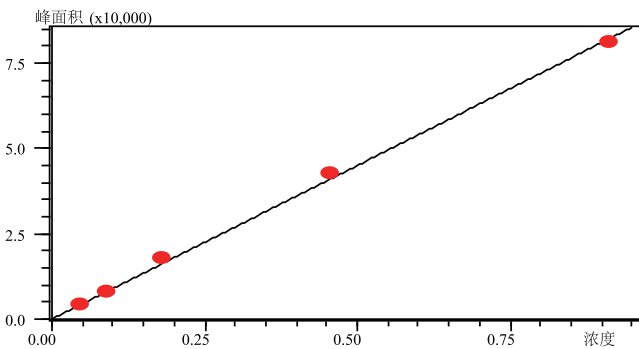


图3 三聚氰胺衍生物标准曲线

2.3 精密度实验

0.05 μg/mL的标液，经衍生化后，连续测定5次，考察仪器精密度，得到保留时间和峰面积的RSD值如表2所示。

表2 重现性数据

序号	保留时间	峰面积
1	13.034	133340
2	13.033	140909
3	13.033	129444
4	13.031	134033
5	13.033	131095
平均值	13.033	134432
RSD%	0.008	3.28

2.4 添加回收结果

将三聚氰胺标准溶液分别添加于3份奶粉空白样品中，添加浓度为0.02 mg/kg，按1.1步骤进行样品处理，考察方法回收率，结果见表3所示。

表3 添加回收结果

样品名称	空白值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	回收率(%)
1	-	0.0176	88
2	-	0.0180	90
3	-	0.0192	96

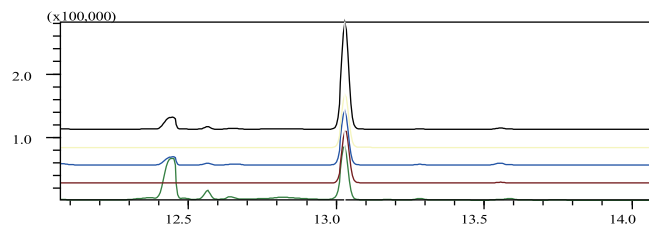


图5 奶粉样品添加三聚氰胺TIC图

2.5 检测限

对0.05 μg/mL标准溶液数据，通过GCMSsolution软件计算仪器定量检测限(10倍信噪比)为4.43 μg/L。按上述样品前处理过程计算出奶粉和奶制品中三聚氰胺的定量检测限为1.77 μg/kg。

结论

本方法使用GCMS-QP2010 SE检测奶粉中的三聚氰胺，在0.05~1.0 μg/mL范围内标准曲线线性良好，相关系数为0.9995，定量检测限为1.77 μg/kg，方法回收率在88~96%之间，对0.05 μg/mL的标准溶液连续5次测定，保留时间和峰面积的RSD值分别为0.008%和3.28%，精密度良好。本方法可有效的检测奶粉中的三聚氰胺的含量。