

柱前衍生 GC-MS/MS 法测定奶粉中三聚氰胺含量

GCMSMS-013

摘要：本文利用 50% 甲醇水溶液提取奶粉中三聚氰胺，采用柱前衍生结合三重四极杆气质联用仪，建立了一种奶粉中三聚氰胺的检测方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，线性良好，相关系数为 0.9999。该方法操作简单，检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ ，样品加标回收率大于 97.96%。该方法操作简单、实用性强，可用于奶粉中三聚氰胺的快速测定。

关键词：柱前衍生 GC-MS/MS 奶粉 三聚氰胺

三聚氰胺俗称蛋白精，是一种三嗪类含氮杂环有机物，主要用来制作三聚氰胺树脂，不可用于食品加工或食品添加剂。然而，由于食品行业蛋白质含量测试方法的缺陷，导致三聚氰胺被非法用作食品添加剂，以提升食品检测中的蛋白质含量指标。长期摄入三聚氰胺会造成生殖、泌尿系统的损害，膀胱、肾部结石。

“毒奶粉”事件后，我国高度重视奶制品安全问题，加大对原料乳与乳制品中三聚氰胺的检测力度，现行标

准为 2008 年 10 月 7 号实施的 GB/T22388-2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》，其中气相色谱-质谱/质谱法的定量限为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。

目前检测三聚氰胺的方法很多，有液相、液质联用和气质联用等。本文采用 50% 甲醇水溶液提取奶粉中三聚氰胺，柱前衍生化后进入三重四级杆质谱仪，使用多反应监测模式 (MRM)，有效降低了背景干扰，提高了分析灵敏度。该方法简单可靠，检出限低。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ 8030 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5 Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流

载气控制方式：恒线速度，36.5 cm/sec

流速：1.3 mL/min

柱温程序：75 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _30 $^{\circ}\text{C}$ /min_220 $^{\circ}\text{C}$ _

5 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：220 $^{\circ}\text{C}$

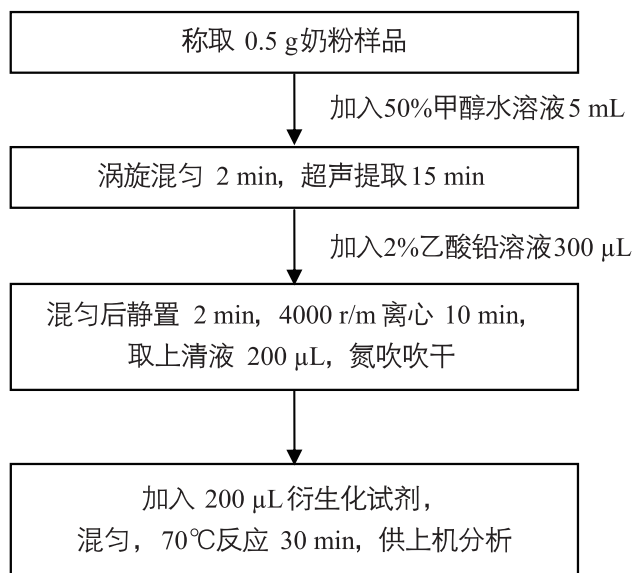
离子化方式：EI

质量数范围：35~500

溶剂切除时间：2 min

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品前处理



结果与讨论

2.1 标准谱图

三聚氰胺衍生物 MRM 图如图 1 所示。

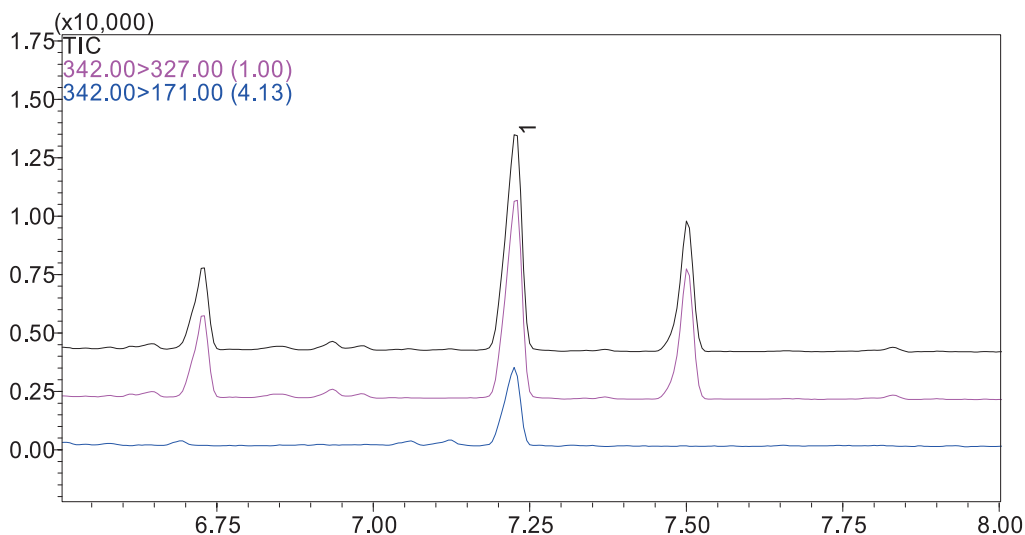


图 1. 三聚氰胺衍生物 MRM 图 (100 µg/L)

表 1 三聚氰胺衍生物保留时间及 MRM 参数

No.	保留时间 (min)	名称	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	7.23	三聚氰胺衍生物	342>327(15)	342>171(15)

2.2 标准曲线及检出限

使用 50% 甲醇水溶液配制三聚氰胺标准系列，浓度分别为 5、10、50、100 µg/L。标准曲线如下所示。根据 5 µg/L 标准溶液数据，按照上述样品前处理过程计算方法检出限（3 倍噪声计算）和定量限（10 倍噪声计算），结果见表 2。

表 2. 组分相关系数及检出限

No.	名称	相关系数	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
1	三聚氰胺	0.9999	0.06	0.20

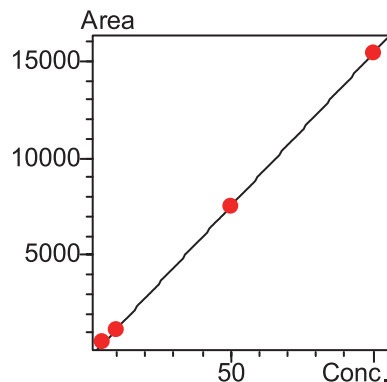


图 2. 标准曲线

2.3 重现性测试

取 10 µg/L 标准溶液进行重现性测试，结果见表 3，结果表明重现性良好。

表 3. 各组分检出限及面积重现性 (n=5)

No.	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	%RSD
1	1137	1063	1144	1061	1059	3.99

2.4 样品及回收率测试

将三聚氰胺标准溶液分别添加到两个样品中（市售品牌奶粉 1 和 2），按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 5 µg/L。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4. 样品加标回收率及重现性 (n=3)

No.	名称	奶粉1			奶粉2		
		奶粉1 (µg/L)	加标回收率 (%)	加标 RSD%	奶粉2 (µg/L)	加标回收率 (%)	加标 RSD%
1	三聚氰胺	N.D.	96.76	4.05	N.D.	101.73	5.06

■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8030) 分析奶粉中三聚氰胺, 方法操作简单, 在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内线性良好, 且检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$, 样品加标回收率大于 96.76%。本方法可以用于奶粉中的三聚氰胺的快速检测。