

采用睿科 Fotector Plus 全自动固相萃取技术同时测定奶粉中三聚氰胺残留

摘要: 本文采用 Fotector Plus 全自动固相萃取净化, 在 HPLC-MS 以正离子模式下检测, 建立奶粉中三聚氰胺测试的一种新方案。三聚氰胺在 0.1~10 µg/L 范围内均呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99; 在 10 µg/Kg 和 100 µg/Kg 2 个浓度加标水平下的平均回收率为 88.2%~94.5% 之间, 相对标准偏差 (RSD %, n=4) 为 2.8~5.1 之间。满足奶粉中三聚氰胺的检测需要。

1 前言

三聚氰胺是一种以尿素为原料的重要的氮杂环有机化工中间体, 在木材、塑料、涂料、减水剂、造纸、粘合剂、纺织、皮革、电器、医药、阻燃剂等行业中应用广泛。近年来, 一些不法商人为提高食品或饲料中的氮含量, 把工业用三聚氰胺添加在食品或饲料中。2008 年爆发了婴幼儿因食用了含三聚氰胺的奶粉而致肾结石甚至死亡的恶性事件。卫生部等五部门颁布“2008 年第 25 号乳制品及含乳食品中三聚氰胺临时管理限量值规定”的公布, 规定: 婴幼儿配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 1mg/kg 液态奶, (包括原料乳)、奶粉及其他配方乳粉中三聚氰胺的限量值 2.5mg/kg。因此建立快速检测方法是十分必要的。

在最近二十多年里, SPE 已经成为最有用的样品前处理技术, 用于色谱分析之前、选择性的样品, 从而延长色谱系统的寿命, 改善定性和定量。它也可将目标分析物的原始基质环境较为简单以适合后续分析的体系, 从而一定程度缓解了对分析仪器的要求。

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

睿科 Fotector Plus 全自动固相仪, 液质联用仪 Agilent 1260+Agilent 6410 ESI 三重四级杆, 氮气吹干装置。MCX 固相萃取柱 (Waters 60mg/3mL), 氨水、三氯乙酸, 甲醇、乙腈均为 TEDIA 的色谱纯试剂。三聚氰胺标准样品 1mg/mL。

2.2 样品制备

称取 1 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 具塞塑料离心管中, 加入 8mL 1% 的三氯乙酸与 2mL 乙腈, 超声 10min 后振荡, 用 8000r/min 离心 10min, 上清液经三氯乙酸溶液润湿的滤纸过滤后 (或者以高于 10000r/min 速度离心), 重复提取一次, 合并提取液, 待净化。

2.3 净化

用 3mL 甲醇、5mL 1% 三氯乙酸分别活化 MCX 固相萃取柱, 上样完成后, 再用 3mL 1% 三氯乙酸和 3mL 甲醇淋洗固相萃取柱, 弃去淋洗液; 再用一定量 5% 氨水甲醇洗脱, 收集洗脱液。浓缩至干, 用 20% 甲醇水定容至 1mL 溶解残留物, 经 0.22 µm 滤膜过滤后, 供高效液相色谱-串联质谱测定。

仪器运行程序如下:

No	Command	Solvent	Output	Push speed	Volume	Time
1	Sample path wa...	CH3OH	Waste1	20	5	0.3
2	Syringe washing	CH3OH		20	2	0.1
3	Condition	CH3OH	Waste1	1	3	3
4	Condition	C2HF3O2	Waste2	2	5	2.5
5	Sample loading		Waste2	1	10	10
6	Vials washing	C2HF3O2	Waste2	60	2	0
7	Rinse	C2HF3O2	Waste2	2	3	1.5
8	Air push		Waste1	20	5	0.3
9	Rinse	CH3OH	Waste2	2	3	1.5
10	Air push		Waste2	20	5	0.3
11	Dry					5
12	Syringe washing	5NH3-CH3OH		20	3	0.2
13	Elute	5NH3-CH3OH	Waste1	1	6	6
14	End					

2.4 检出限、精密度、回收率

为了消除因基质而带来的离子抑制对定量测定的影响,需用空白样品提取液来配制所使用的一系列标准工作溶液,绘制标准曲线进行定量。7种麻醉剂在低浓度范围5-200 $\mu\text{g/L}$ 线性良好,可以满足定量分析的需要。在空白鱼肉样品中添加不同含量的2个水平7种麻醉剂的混合标准溶液,按照2.3步骤进行加标回收率实验。每个添加浓度平行重复4次操作,测定精密度,结果见表1,三聚氰胺MRM图谱见图1。

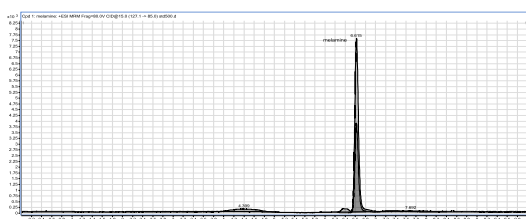


图1 三聚氰胺标准品的MRM图谱(0.2mg/L)

表1 三聚氰胺回收率/%

名称	加标水平 $\mu\text{g.L}^{-1}$	平均回收 率/%	RSD % / (n=4)
三聚 氰胺	10	88.2	5.1
	100	94.5	2.8

3 结论

3.1 按照标准,固相萃取整个过程流速不能超过1mL/min,可以对洗脱流速进行适当的优化,可以适当的节省时间。

3.2 用三氯乙酸提取进行提取时,用少量1%三氯乙酸的重复提取一次,可以提高回收率。

3.3 Fotector Plus能够自动的完成整个固相萃取流程,从活化到上样,清洗样品瓶,洗脱。

3.4 Fotector Plus采用全自动操作,固相萃取过程中可以排除操作带来的误差,能够获得手动固相萃取无法达到的RSD水平。