研究简报

表面解吸常压化学电离质谱法直接测定奶粉中三聚氰胺

杨水平[1] 胡 斌[1] 李建强[1] 韩 京[1] 张 燮[1] 陈焕文*[1,2]
刘 清[3] 刘清珺[3] 郑 建[3]
[1](东华理工大学应用化学系,抚州 344000) [2](吉林大学化学学院,长春 130012)
[3](北京市理化分析测试中心,北京 100089)

摘 要 应用表面解吸常压化学电离(SDAPCI)质谱法,在无需样品预处理的情况下,直接测定了奶粉中三聚氰胺,并用串联质谱法对测定结果进行了鉴定。采用手动进样,单个样品测定时间少于 0.5 min,回收率为 86.7%～112.8%;相对标准偏差(RSD)为 4.3%～10.3%;对奶粉中三聚氰胺的检出限为 8.8 μg/kg。方法适用于批量样品的快速半定量检测。

关键词 表面解吸常压化学电离源,质谱,三聚氰胺,奶粉,快速检测

1 引 言

2008年 9月发生的三聚氰胺奶粉事件引起了人们对三聚氰胺检测技术的高度重视,不少国家正在研究开发更加灵敏、快速的食品中三聚氰胺的检测方法。我国相关部门也正研究将三聚氰胺检测纳入食品检测标准。三聚氰胺是一种重要的氮杂环有机化工原料,常用于制造树脂、胶水、阻燃剂等,禁止添加于食品及动物饲料。但是,由于三聚氰胺中含氮量高达 66.6%,将其加于食品及动物饲料中可使以凯氏定氮法检验出的蛋白质含量显著提高。为杜绝这种现象发生,必须采用 GC-MS法[1]、LC-MS法[2,3]、HPLC法等方法[4～6]检测其中的三聚氰胺。然而这些方法不仅手续繁琐,而且灵敏度不高,测定乳制品中三聚氰胺含量,检出限一般为 0.01～1.0 mg/kg,难于实现对大量样品的灵敏快速检测。本实验建立了采用表面解吸常压化学电离质谱(SDAPCI-MS),在无需样品预处理条件下对奶粉中三聚氰胺直接检测的方法,具有分析速度快、高灵敏、回收率较好等特点,适宜用于大量样品的快速检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

SDAPCI离子源:如图 1所示,实验室自制,其原理、装置和典型应用等已有报道[7～10]。LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国 Finnigan公司),配有 Xcalibur数据处理系统。

三聚氰胺(分析纯,天津博迪化工有限公司),使用时配置成 100.0 mg/kg水溶液备用;奶粉样品购于当地市场,实验时没有经过任何预处理。

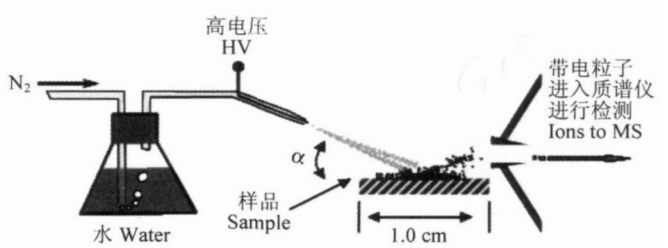

图 1 SDAPCI离子源测定奶粉中三聚氰胺的装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of surface desorption atmospheric pressure chemical ionization (SDAPCI-MS) for direct milk powder analysis

2.2 实验方法

设置 SDAPCI离子源为正离子检测模式,质量范围为 50～200 Da,电离电压为 3.5 kV,离子传输管温度为 200 ℃;解吸气(N_2)气压

2008-09-23收稿;2008-12-17接受
本文系国家自然基金(No. 20505003)和科技部仪器升级改造专项基金(No. 2006SJ156100)资助项目
* E-mail: chw8868@gmail.com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为 0.05 MPa,从装有水的锥形瓶通出,以 α为 30 角流出,在出口处形成大量高活性试剂离子,将承载在定量滤纸(面积不少于 1 cm^2)上的 0.1 g奶粉样品(实验前用 100 μL水湿润)或标准液中的三聚氰胺解吸和电离,形成的离子被引入质谱进行分析,如图 1示。实验中一级质谱测定时间少于 1 s,但二次质谱记录时间可为 0.5 min,离子的选择窗口为 1.2 Da,碰撞能量为 28%,其它条件系统自动优化。

3 结果与讨论

3.1 三聚氰胺的 SDAPCI串联质谱分析

如文献[7,8]所述,在直接检测复杂基体样品中痕量待测组分时,一般需要采用多级串联质谱排除假阳性结果。为此,首先将三聚氰胺标准溶液滴在滤纸上进行实验,研究在实验条件下三聚氰胺的信号及其分裂模式。由于三聚氰胺呈碱性,在正离子模式下易质子化形成 $[M+H]^+$的分子离子,因而在质谱中获得很强的信号峰(m/z 127)。选择 m/z 127分子离子峰进行二级质谱研究,主要得到特征离子 m/z 110, 85, 68和 60(如图 2所示),分别为母离子丢失 NH_3、NH_2CN、NH_2CN及 NH_3、HNCNCN所致,另外,二级质谱碎片离子 m/z 85的三级质谱中,可产生 m/z 68的碎片离子,为二聚氰胺质子化离子进一步丢失 NH_3所致(图略)。为了确保结果的可靠性,实验还采用 ESI-MS方法对三聚氰胺进行了 MS/MS谱对照分析,结果发现三聚氰胺的 SDAPCI-MS/MS谱与 ESI-MS/MS谱完全吻合,而且也与文献[5]的结果一致,并且通过氘代三聚氰胺的 SDAPCI-MS/MS谱图对有关特征离子的结构式(如图 2及图 3所示)进行了确认。如果在实际样品中能够检测到信号峰 m/z 127,并且在 MS/MS谱中观察到主要特征离子 m/z 110、85(基峰)、68和 60,则可以判断该样品中含有三聚氰胺,如图 3所示。

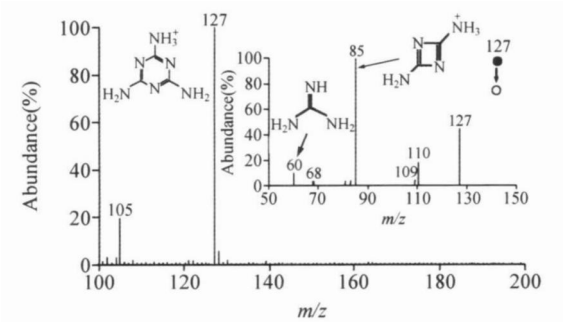

图 2 三聚氰胺的 SDAPCI质谱图,插图为 m/z 127的二级质谱图

Fig 2 Mass spectra of melamine recorded using SDAPCI-MS, inset: MS/MS spectrum of m/z 127

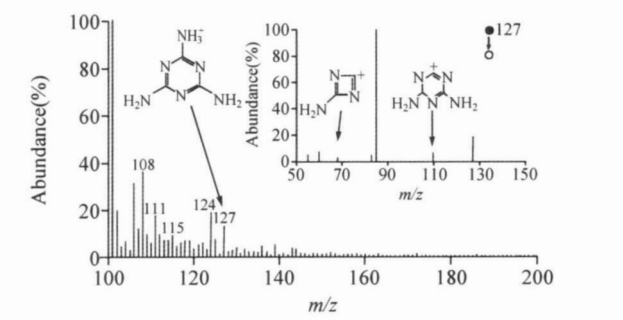

图 3 奶粉样品的 SDAPCI质谱图,插图为 m/z 127的二级质谱图

Fig 3 Mass Spectra of milk powder recorded using SDAPCI-MS, inset: MS/MS spectrum of m/z 127

3.2 线性范围、检出限、回收率和精密度

配制 0.010、0.10、1.0、10.0和 100.0 mg/kg的三聚氰胺标准溶液,分别取 100 μL滴在不含三聚氰胺的奶粉样品中,按前述实验方法进行 SDAPCI-MS实验。将二级质谱中获得的信号扣除背景后以 m/z 85的净响应信号强度表示,每个浓度的标准样品测定 6次,测定净响应信号强度平均值及相应相对标准偏差(括号内)依次为:58(9.2%)、72(3.9%)、98(5.6%)、145(8.3%)、205(5.8%)。信号强度与样品浓度分别取对数,绘制工作曲线。在 0.01～100 mg/kg范围内,离子强度的对数(Y)与浓度的对数(X)具有较好的线性关系。线性回归方程 $Y=0.1402X+2.0168$,相关系数 $r=0.990$。

对 0.10 mg/kg标准样品进行测定,获得净响应信号强度为 72($n=6$),并测得空白样品的 3倍标准偏差为 6.336($S/N=3$, $n=20$),计算得本方法对三聚氰胺的检出限为 8.8 μg/kg。

回收实验时,在 9份 0.1 g奶粉样品中,3份加入 100 μL水,6份分别加入 100 μL 1.0 mg/kg和 5.0 mg/kg(各 3份)三聚氰胺的标准溶液,按照实验方法进行测定。获得样品中三聚氰胺含量为 2.2 mg/kg($n=6$),加标回收率分别为:93.1%、105.4%、112.8%、97.5%、86.7%、103.2%。这可能是由于手动进样时的不稳定性(如抖动等原因)和样品表面不均匀性造成的,如果采用自动进样则可能克服此问题,进一步提高其分析性能。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.3 实际样品分析

采用本方法对 5种品牌的市售奶粉 (2008年 9月 16日)进行测定,每个样品在 0.5 min内即获得了检测结果。通过二级质谱鉴定排除假阳性,所检测奶粉样品中 1个样品未检出,其余 4个样品三聚氰胺的含量分别为:2.2、0.92、1.6和 2.5 mg/kg。单个样品连续测定 9次,分别得到三聚氰胺的净响应信号强度。结果发现,5种奶粉中三聚氰胺的信号强度的相对标准偏差 (RSD)在 4.3%～10.3%之间。虽然相对偏差较大,但是在进行低含量物质测定时,因为方法灵敏、快捷,仍然不失为一个比较好的半定量快速分析方法。

检测所有乳制品中的三聚氰胺,对保证乳制品的质量安全、维护人们的身体健康具有重要意义。表面解吸常压化学电离质谱法具有高灵敏度、操作简便、快速、无需样品预处理及对样品无污染等特点[7～10],结合小型质谱仪还可用于现场分析。目前商品质谱仪比较昂贵,本方法比较适合质量监测实验室对大批量样品中掺杂物质进行快速半定量分析。对于乳制品中三聚氰胺的检测,可以采用花榕等[11]研制的廉价仪器进行现场快速定性区分,然后再将检出三聚氰胺的样品送至实验室用 SDAPCI-MS进行快速定量检测。

References

1 Wang Zheng(王 征). *Fujian Analysis & Testing*(福建分析测试), **2008**, 17(2): 1～4

2 Gong Xiao-Ming(宫小明), Dong Jing(董 静), Sun Jun(孙 军), Wang Hong-Tao(王洪涛), Zhao Shu-Ying(赵淑英), Zhu Li-Ping(朱莉萍). *Food Science*(食品科学), **2008**, 29(4): 321～323

3 Ni Qing-Yan(倪沁颜). *Fujian Analysis & Testing*(福建分析测试), **2008**, 17(1): 57～59

4 Feng Wei(冯 薇), Wang Bo-Chu(王伯初), Mi Peng-Cheng(米鹏程), Lei Yu(雷 宇), Zhou Ti-Jun(周提军), Du Hui-Juan(杜慧娟), Wan Bing(王 兵). *Guangdong Agricultural Sciences*(广东农业科学), **2008**, (4): 62～64

5 Li Ai-Jun(李爱军), Zhang Dai-Hui(张代辉), Ma Shu-Min(马书民), Li Ming(李 明), Zhang Xiu-Zhen(张秀珍), Yao Tian-Ling(姚天灵). *Chinese J. Anal Chem.*(分析化学), **2008**, 36(5): 699～701

6 *Determination of Melamine in Raw Milk and Dairy Products*(原料乳与乳制品中三聚氢胺检测方法), GB/T 22388-2008

7 Chen H W, Zheng J, Zhang X, Luo M B, Wang Z C, Qiao X L. *J. Mass Spectrom.*, **2007**, 42(8): 1045～1056

8 Chen Huan-Wen(陈焕文), Lai Jin-Hu(赖劲虎), Zhou Yu-Fen(周瑜芬), Li Jian-Qiang(李建强), Zhang Xie(张 燮), Luo Ming-Biao(罗明标), Wang Zhi-Chang(王志畅). *Chinese J. Anal Chem.*(分析化学), **2007**, 35(8): 1233～1235

9 Chen H, Liang H, Ding J, Lai J, Huan Y, Qiao X. *J. Agric Food Chem.*, **2007**, 55: 10093～10100

10 Yang Shui-Ping(杨水平), Chen Huan-Wen(陈焕文), Yang Yu-Ling(杨宇玲), Hu Bin(胡 斌), Zhang Xie(张 燮), Zhou Yu-Fen(周瑜芬), Zhang Li-Li(张丽丽), Gu Hai-Wei(顾海威). *Chinese J. Anal Chem.*(分析化学), **2009**, 37(3): 315～318

11 Hua Rong(花 榕), Zhang Xing-Lei(张兴磊), Zhou Yue-Ming(周跃明), Hu Yan(胡 燕), Zhang Xie(张 燮), Chen Huan-Wen(陈焕文). *Rock and Minral Analusis*(岩矿测试), **2008**, 27(3): 169～173

Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry for Direct Detection Melamine in Powdered Milk Products

YANG Shui-Ping[1], HU Bin[1], LI Jian-Qiang[1], HAN Jing[1], ZHANG Xie[1], CHEN Huan-Wen*[1,2]
LIU Qing[3], LIU Qing-Jun[3], ZHENG Jian[3]

[1] *(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou* 344000*)*

[2] *(College of Chemistry, Jilin University, Changchun* 130012*)*

[3] *(Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing* 100089*)*

Abstract A novel method was developed for the direct detection of trace amounts of melamine in powdered

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

milk products by using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (SDAP-CI-MS) without any sample pretreatment. Taking the advantage of multiple-stage tandem MS capability of an ion trap mass analyzer, all the signals detected from milk powders were quickly identified using the characteristic fragments of melamine, resulting in confident validation of the analytical results. The average time for a single sample analysis was less than 0.5 min; the speed was largely determined by the sample loading which took more than 29 s for each manual delivery. The recoveries for five samples spiked with 1 - 5 mg/kg melamine were 86.7% - 112.8%, and the relative standard deviations of the method were 4.3% - 10.3%. The limit of determination of this method was found to be 8.8 μg/kg. The data show SDAPCI-MS^n is a powerful tool for rapid, semi-quantitative detection of melamine in food products.

Keywords Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization, mass spectrometry, melamine, milk power, rapid analysis

(Received 23 September 2008; accepted 17 December 2008)

Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI
August 30-September 3, 2009, Budapest-Hungary
(第 36届国际光谱会议通知,布达佩斯)

Join scientists from all around the world presenting their newest results in the fields of fundamental and applied atomic and molecular spectroscopy. Special attention will be paid to material science (nano, surface and interface analysis); environmental and geochemical analysis; archaeometry and cultural heritage; post-genomics and proteomics; food analysis; clinical and pharmaceutical analysis; speciation;
microsampling and more.

Pre-and post symposia are also organized to allow participants to gain insight into the methodology and practical aspects of applied spectroscopy areas. An exhibition, intended to be the largest, most comprehensive display of spectroscopic instruments, will also accompany the conference.

Call for papers

Researchers are kindly invited to submit their contribution through the conference website:

http//www.csixxxvi.org

Chair: Professor Gyula Záray, Loránd Eötvös University, Budapest

Spectroscopic techniques and methodologies in focus are:

- Atomic spectrometry (ICP-AES, ICP-MS, AAS, AFS, etc.)
- Glow-discharge spectrometry
- X-ray spectrometry (XRF, TXRF, XRD, XANES, PIXE, etc.)
- Hyphenated techniques
- Laser spectroscopy (LIBS, LA, DLAAS, etc.)
- Imaging techniques
- Quality control and chemometry
- Nuclear techniques (Mössbauer spectroscopy, Gamma spectroscopy, NAA)
- Organic and inorganic mass spectrometry (TMS, MALDI, LC-MS, GC-MS)
- Molecular spectrometry (Chemiluminescence, Fluorescence, Phosphorescence, NMR, Raman, IR, etc.)

Post Conference Symposium: The 3rd Sino-Hungarian Workshop on "Environmental impact of inorganic and organic pollutants on ecosystems" will be organized as a Post Conference Symposium. Date and venue will be announced.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net