

GB

2008年制定



中国国家标准汇编

395

GB 22388~22422

(2008 年制定)

中国标准出版社 编

中国标准出版社

北京



图书在版编目 (CIP) 数据

中国国家标准汇编: 2008 年制定. 395: GB 22388~
22422/中国标准出版社编. —北京: 中国标准出版社,
2009

ISBN 978-7-5066-5309-1

I. 中… II. 中… III. 国家标准-汇编-中国-2008
IV. T-652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 074158 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

网址 www.spc.net.cn

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 39 字数 1 150 千字

2009 年 6 月第一版 2009 年 6 月第一次印刷

*

定价 200.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68533533

ISBN 978-7-5066-5309-1



9 787506 653091 >

出版说明

1. 《中国国家标准汇编》是一部大型综合性国家标准全集。自 1983 年起,按国家标准顺序号以精装本、平装本两种装帧形式陆续分册汇编出版。它在一定程度上反映了我国建国以来标准化事业发展的基本情况和主要成就,是各级标准化管理机构,工矿企事业单位,农林牧副渔系统,科研、设计、教学等部门必不可少的工具书。

2. 《中国国家标准汇编》收入我国每年正式发布的全部国家标准,分为“制定”卷和“修订”卷两种编辑版本。

“制定”卷收入上一年度我国发布的、新制定的国家标准,顺延前年度标准编号分成若干分册,封面和书脊上注明“20××年制定”字样及分册号,分册号一直连续。各分册中的标准是按照标准编号顺序连续排列的,如有标准顺序号缺号的,除特殊情况注明外,暂为空号。

“修订”卷收入上一年度我国发布的、被修订的国家标准,视篇幅分设若干分册,但与“制定”卷分册号无关联,仅在封面和书脊上注明“20××年修订-1,-2,-3,……”字样。“修订”卷各分册中的标准,仍按标准编号顺序排列(但不连续);如有遗漏的,均在当年最后一分册中补齐。需提请读者注意的是,个别非顺延前年度标准编号的新制定的国家标准没有收入在“制定”卷中,而是收入在“修订”卷中。

读者配套购买《中国国家标准汇编》“制定”卷和“修订”卷则可收齐上一年度我国制定和修订的全部国家标准。

3. 由于读者需求的变化,自 1996 年起,《中国国家标准汇编》仅出版精装本。

4. 2008 年我国制修订国家标准共 5946 项。本分册为“2008 年制定”卷第 395 分册,收入国家标准 GB 22388~22422 的最新版本。

中国标准出版社

2009 年 5 月

目 录

GB/T 22388—2008	原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法	1
GB/T 22389—2008	高压直流换流站无间隙金属氧化物避雷器导则	15
GB/T 22390.1—2008	高压直流输电系统控制与保护设备 第1部分:运行人员控制系统	49
GB/T 22390.2—2008	高压直流输电系统控制与保护设备 第2部分:交直流系统站控设备	61
GB/T 22390.3—2008	高压直流输电系统控制与保护设备 第3部分:直流系统极控设备	77
GB/T 22390.4—2008	高压直流输电系统控制与保护设备 第4部分:直流系统保护设备	93
GB/T 22390.5—2008	高压直流输电系统控制与保护设备 第5部分:直流线路故障定位装置	113
GB/T 22390.6—2008	高压直流输电系统控制与保护设备 第6部分:换流站暂态故障录波 装置	129
GB/T 22391—2008	实心轮胎耐久性试验方法 转鼓法	147
GB/T 22392—2008	摄影 加工用化学品 对苯二酚	153
GB/T 22393—2008	机器状态监测与诊断 一般指南	160
GB/T 22394—2008	机器状态监测与诊断 数据判读和诊断技术的一般指南	175
GB/T 22395—2008	锅炉钢结构设计规范	199
GB/T 22396—2008	压敏胶粘制品术语	283
GB/T 22397—2008	摄影 加工用化学品 硫氰酸铵	313
GB/T 22398—2008	摄影 加工用化学品 氢氧化钾	321
GB/T 22399—2008	摄影 加工用化学品 氢氧化钠	327
GB/T 22400—2008	原料乳中三聚氰胺快速检测 液相色谱法	335
GB/T 22401—2008	摄影 加工用化学品 无水焦亚硫酸钠	343
GB/T 22402—2008	摄影 加工用化学品 无水硫代硫酸钠和五水合硫代硫酸钠	351
GB/T 22403—2008	摄影 加工用化学品 无水碳酸钾	357
GB/T 22404—2008	摄影 加工用化学品 无水碳酸钠和一水合碳酸钠	365
GB/T 22405—2008	摄影 加工用化学品 溴化钾	373
GB/T 22406—2008	摄影 加工用化学品 颗粒状硼酸	381
GB/T 22407—2008	摄影 加工用化学品 十水合四硼酸钠	387
GB/T 22408—2008	摄影 加工用化学品 无水亚硫酸钠	393
GB/T 22409—2008	摄影 加工用化学品 亚硫酸钾溶液(650 g/L)	401
GB/T 22410—2008	包装 危险货物运输包装 塑料相容性试验	409
GB/T 22411—2008	危险货物塑料编织包装抗老化试验方法	477
GB/T 22412—2008	普通装饰用铝塑复合板	485
GB/T 22413—2008	海水综合利用工程环境影响评价技术导则	498
GB/T 22414—2008	起重机 速度和时间参数的测量	541
GB/T 22415—2008	起重机 对试验载荷的要求	547
GB/T 22416.1—2008	起重机 维护 第1部分:总则	553
GB/T 22417—2008	叉车 货叉叉套和伸缩式货叉 技术性能和强度要求	561
GB/T 22418—2008	工业车辆 车辆自动功能的附加要求	569
GB/T 22419—2008	工业车辆 集装箱吊具和抓臂操作作用指示灯技术要求	577

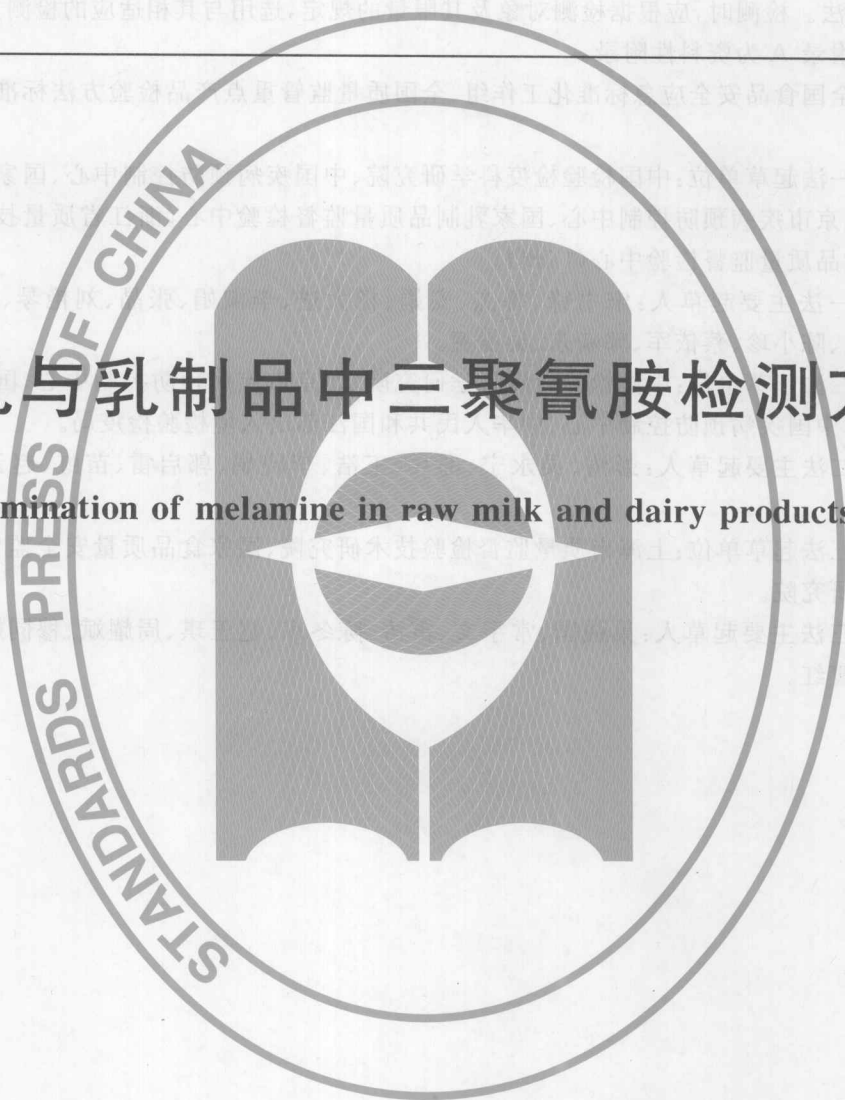


中华人民共和国国家标准

GB/T 22388—2008

原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法

Determination of melamine in raw milk and dairy products



2008-10-07 发布

2008-10-07 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准包括三个方法：第一法 高效液相色谱法，第二法 液相色谱-质谱/质谱法，第三法 气相色谱-质谱联用法。检测时，应根据检测对象及其限量的规定，选用与其相适应的检测方法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由全国食品安全应急标准化工作组、全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会提出并归口。

本标准第一法起草单位：中国检验检疫科学研究院、中国疾病预防控制中心、国家食品质量安全监督检验中心、北京市疾病预防控制中心、国家乳制品质量监督检验中心、浙江省质量技术监督检测研究院、国家加工食品质量监督检验中心(广州)。

本标准第一法主要起草人：宋书锋、鲁杰、安娟、杨大进、李淑娟、张晶、刘艳琴、杨红梅、杨金宝、鄂来明、廖上富、陈小珍、蔡依军、郭新东、吴玉玺。

本标准第二法起草单位：中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、国家食品质量安全监督检验中心、中国疾病预防控制中心、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准第二法主要起草人：彭涛、吴永宁、邵兵、王浩、李晓娟、郭启雷、苗虹、赵云峰、丁涛、李立、蒋原。

本标准第三法起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、国家食品质量安全监督检验中心、中国检验检疫科学研究院。

本标准第三法主要起草人：巢强国、常宇文、雷涛、陈冬东、赵玉琪、周耀斌、穆同娜、葛宇、曹程明、张辉、麦成华、曹红。

原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法

1 范围

本标准规定了原料乳、乳制品以及含乳制品中三聚氰胺的三种测定方法,即高效液相色谱法(HPLC法)、液相色谱-质谱/质谱法(LC-MS/MS法)和气相色谱-质谱联用法[包括气相色谱-质谱法(GC-MS法),气相色谱-质谱/质谱法(GC-MS/MS法)]。

本标准适用于原料乳、乳制品以及含乳制品中三聚氰胺的定量测定;液相色谱-质谱/质谱法、气相色谱-质谱联用法(包括气相色谱-质谱/质谱法)同时适用于原料乳、乳制品以及含乳制品中三聚氰胺的定性确证。

本标准高效液相色谱法的定量限为 2 mg/kg,液相色谱-质谱/质谱法的定量限为 0.01 mg/kg,气相色谱-质谱法的定量限为 0.05 mg/kg(其中气相色谱-质谱/质谱法的定量限为 0.005 mg/kg)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 第一法 高效液相色谱法(HPLC法)

3.1 原理

试样用三氯乙酸溶液-乙腈提取,经阳离子交换固相萃取柱净化后,用高效液相色谱测定,外标法定量。

3.2 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.2.1 甲醇:色谱纯。

3.2.2 乙腈:色谱纯。

3.2.3 氨水:含量为 25%~28%。

3.2.4 三氯乙酸。

3.2.5 柠檬酸。

3.2.6 辛烷磺酸钠:色谱纯。

3.2.7 甲醇水溶液:准确量取 50 mL 甲醇和 50 mL 水,混匀后备用。

3.2.8 三氯乙酸溶液(1%):准确称取 10 g 三氯乙酸于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度,混匀后备用。

3.2.9 氨化甲醇溶液(5%):准确量取 5 mL 氨水和 95 mL 甲醇,混匀后备用。

3.2.10 离子对试剂缓冲液:准确称取 2.10 g 柠檬酸和 2.16 g 辛烷磺酸钠,加入约 980 mL 水溶解,调节 pH 至 3.0 后,定容至 1 L 备用。

3.2.11 三聚氰胺标准品:CAS 108-78-01,纯度大于 99.0%。

3.2.12 三聚氰胺标准储备液:准确称取 100 mg(精确到 0.1 mg)三聚氰胺标准品于 100 mL 容量瓶中,用甲醇水溶液(3.2.7)溶解并定容至刻度,配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液,于 4℃ 避光保存。

3.2.13 阳离子交换固相萃取柱:混合型阳离子交换固相萃取柱,基质为苯磺酸化的聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物,填料质量为 60 mg,体积为 3 mL,或相当者。使用前依次用 3 mL 甲醇、5 mL 水活化。

3.2.14 定性滤纸。

3.2.15 海砂:化学纯,粒度 0.65 mm~0.85 mm,二氧化硅(SiO_2)含量为 99%。

3.2.16 微孔滤膜:0.2 μm ,有机相。

3.2.17 氮气:纯度大于等于 99.999%。

3.3 仪器和设备

3.3.1 高效液相色谱(HPLC)仪:配有紫外检测器或二极管阵列检测器。

3.3.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.01 g。

3.3.3 离心机:转速不低于 4 000 r/min。

3.3.4 超声波水浴。

3.3.5 固相萃取装置。

3.3.6 氮气吹干仪。

3.3.7 涡旋混合器。

3.3.8 具塞塑料离心管:50 mL。

3.3.9 研钵。

3.4 样品处理

3.4.1 提取

3.4.1.1 液态奶、奶粉、酸奶、冰淇淋和奶糖等

称取 2 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 具塞塑料离心管中,加入 15 mL 三氯乙酸溶液(3.2.8)和 5 mL 乙腈,超声提取 10 min,再振荡提取 10 min 后,以不低于 4 000 r/min 离心 10 min。上清液经三氯乙酸溶液润湿的滤纸过滤后,用三氯乙酸溶液定容至 25 mL,移取 5 mL 滤液,加入 5 mL 水混匀后做待净化液。

3.4.1.2 奶酪、奶油和巧克力等

称取 2 g(精确至 0.01 g)试样于研钵中,加入适量海砂(试样质量的 4 倍~6 倍)研磨成干粉状,转移至 50 mL 具塞塑料离心管中,用 15 mL 三氯乙酸溶液(3.2.8)分数次清洗研钵,清洗液转入离心管中,再往离心管中加入 5 mL 乙腈,余下操作同 3.4.1.1 中“超声提取 10 min,……加入 5 mL 水混匀后做待净化液”。

注:若样品中脂肪含量较高,可以用三氯乙酸溶液饱和的正己烷液-液分配除脂后再用 SPE 柱净化。

3.4.2 净化

将 3.4.1 中的待净化液转移至固相萃取柱(3.2.13)中。依次用 3 mL 水和 3 mL 甲醇洗涤,抽至近干后,用 6 mL 氨化甲醇溶液(3.2.9)洗脱。整个固相萃取过程流速不超过 1 mL/min。洗脱液于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮气吹干,残留物(相当于 0.4 g 样品)用 1 mL 流动相定容,涡旋混合 1 min,过微孔滤膜(3.2.16)后,供 HPLC 测定。

3.5 高效液相色谱测定

3.5.1 HPLC 参考条件

a) 色谱柱: C_8 柱,250 mm $\times$ 4.6 mm[内径(i.d.)],5 μm ,或相当者。

C_{18} 柱,250 mm $\times$ 4.6 mm[内径(i.d.)],5 μm ,或相当者。

b) 流动相: C_8 柱,离子对试剂缓冲液(3.2.10)-乙腈(85+15,体积比),混匀。

C_{18} 柱,离子对试剂缓冲液(3.2.10)-乙腈(90+10,体积比),混匀。

c) 流速:1.0 mL/min。

d) 柱温:40 $^{\circ}\text{C}$ 。

e) 波长:240 nm。

f) 进样量:20 μL 。

3.5.2 标准曲线的绘制

用流动相将三聚氰胺标准储备液逐级稀释得到的浓度为 0.8、2、20、40、80 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液,浓度由低到高进样检测,以峰面积-浓度作图,得到标准曲线回归方程。基质匹配加标三聚氰胺的样品 HPLC 色谱图参见附录 A 中的图 A.1。

3.5.3 定量测定

待测样液中三聚氰胺的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

3.5.4 结果计算

试样中三聚氰胺的含量由色谱数据处理软件或按式(1)计算获得:

$$X = \frac{A \times c \times V \times 1\,000}{A_s \times m \times 1\,000} \times f \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——试样中三聚氰胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样液中三聚氰胺的峰面积;

c ——标准溶液中三聚氰胺的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准溶液中三聚氰胺的峰面积;

m ——试样的质量,单位为克(g);

f ——稀释倍数。

3.6 空白实验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

3.7 方法定量限

本方法的定量限为 2 mg/kg 。

3.8 回收率

在添加浓度 2 mg/kg ~10 mg/kg 浓度范围内,回收率在 80%~110%之间,相对标准偏差小于 10%。

3.9 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

4 第二法 液相色谱-质谱/质谱法(LC-MS/MS 法)

4.1 原理

试样用三氯乙酸溶液提取,经阳离子交换固相萃取柱净化后,用液相色谱-质谱/质谱法测定和确证,外标法定量。

4.2 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2.1 乙酸。

4.2.2 乙酸铵。

4.2.3 乙酸铵溶液(10 mmol/L):准确称取 0.772 g 乙酸铵于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度,混匀后备用。

4.2.4 其他同 3.2。

4.3 仪器和设备

4.3.1 液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

4.3.2 其他同 3.3。

4.4 样品处理

4.4.1 提取

4.4.1.1 液态奶、奶粉、酸奶、冰淇淋和奶糖等

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 8 mL 三氯乙酸溶液(3.2.8)和 2 mL 乙腈,超声提取 10 min,再振荡提取 10 min 后,以不低于 4 000 r/min 离心 10 min。上清液经三氯乙酸溶液润湿的滤纸过滤后,做待净化液。

4.4.1.2 奶酪、奶油和巧克力等

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样于研钵中,加入适量海砂(试样质量的 4 倍~6 倍)研磨成干粉状,转移至 50 mL 具塞塑料离心管中,加入 8 mL 三氯乙酸溶液(3.2.8)分数次清洗研钵,清洗液转入离心管中,再加入 2 mL 乙腈,余下操作同 4.4.1.1 中“超声提取 10 min,……做待净化液”。

注:若样品中脂肪含量较高,可以用三氯乙酸溶液饱和的正己烷液-液分配除脂后再用 SPE 柱净化。

4.4.2 净化

将 4.4.1 中的待净化液转移至固相萃取柱(3.2.13)中。依次用 3 mL 水和 3 mL 甲醇洗涤,抽至近干后,用 6 mL 氨化甲醇溶液(3.2.9)洗脱。整个固相萃取过程流速不超过 1 mL/min。洗脱液于 50 ℃ 下用氮气吹干,残留物(相当于 1 g 试样)用 1 mL 流动相定容,涡旋混合 1 min,过微孔滤膜(3.2.16)后,供 LC-MS/MS 测定。

4.5 液相色谱-质谱/质谱测定

4.5.1 LC 参考条件

- 色谱柱:强阳离子交换与反相 C_{18} 混合填料,混合比例(1:4),150 mm×2.0 mm[内径(i. d.)], 5 μ m,或相当者。
- 流动相:等体积的乙酸铵溶液(4.2.3)和乙腈充分混合,用乙酸调节至 pH=3.0 后备用。
- 进样量:10 μ L。
- 柱温:40 ℃。
- 流速:0.2 mL/min。

4.5.2 MS/MS 参考条件

- 电离方式:电喷雾电离,正离子。
- 离子喷雾电压:4 kV。
- 雾化气:氮气,2.815 kg/cm²(40 psi)。
- 干燥气:氮气,流速 10 L/min,温度 350 ℃。
- 碰撞气:氮气。
- 分辨率:Q1(单位)Q3(单位)。
- 扫描模式:多反应监测(MRM),母离子 m/z 127,定量离子 m/z 85,定性离子 m/z 68。
- 停留时间:0.3 s。
- 裂解电压:100 V。
- 碰撞能量: m/z 127>85 为 20 V, m/z 127>68 为 35 V。

4.5.3 标准曲线的绘制

取空白样品按照 4.4 处理。用所得的样品溶液将三聚氰胺标准储备液(3.2.12)逐级稀释得到的浓度为 0.01、0.05、0.1、0.2、0.5 μ g/mL 的标准工作液,浓度由低到高进样检测,以定量离子峰面积-浓度作图,得到标准曲线回归方程。基质匹配加标三聚氰胺的样品 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图参见附录 A 中的图 A.2。

4.5.4 定量测定

待测样液中三聚氰胺的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

4.5.5 定性判定

按照上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样中的质量色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在 $\pm 2.5\%$ 之内);样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不超过表1的规定,则可判断样品中存在三聚氰胺。

表1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至50%	>10%至20%	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

4.5.6 结果计算

同3.5.4。

4.6 空白实验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

4.7 方法定量限

本方法的定量限为0.01 mg/kg。

4.8 回收率

在添加浓度0.01 mg/kg~0.5 mg/kg浓度范围内,回收率在80%~110%之间,相对标准偏差小于10%。

4.9 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%。

5 第三法 气相色谱-质谱联用法(GC-MS和GC-MS/MS法)

5.1 原理

试样经超声提取、固相萃取净化后,进行硅烷化衍生,衍生产物采用选择离子监测质谱扫描模式(SIM)或多反应监测质谱扫描模式(MRM),用化合物的保留时间和质谱碎片的丰度比定性,外标法定量。

5.2 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的一级水。

5.2.1 吡啶:优级纯。

5.2.2 乙酸铅。

5.2.3 衍生化试剂:*N,O*-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)+三甲基氯硅烷(TMCS)(99+1),色谱纯。

5.2.4 乙酸铅溶液(22 g/L):取22 g乙酸铅用约300 mL水溶解后定容至1 L。

5.2.5 三聚氰胺标准溶液:准确吸取三聚氰胺标准储备液(3.2.12)1 mL于100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,此标准溶液1 mL相当于10 μ g三聚氰胺标准品,于4 $^{\circ}$ C冰箱内储存,有效期3个月。

5.2.6 氩气:纯度大于等于99.999%。

5.2.7 氦气:纯度大于等于99.999%。

5.2.8 其他同3.2。

5.3 仪器和设备

5.3.1 气相色谱-质谱(GC-MS)仪:配有电子轰击电离离子源(EI)。

5.3.2 气相色谱-质谱/质谱(GC-MS/MS)仪:配有电子轰击电离离子源(EI)。

5.3.3 电子恒温箱。

5.3.4 其他同3.3。

5.4 样品处理

5.4.1 GC-MS 法

5.4.1.1 提取

5.4.1.1.1 液态奶、奶粉、酸奶和奶糖等

称取 5 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 具塞比色管,加入 25 mL 三氯乙酸溶液(3.2.8),涡旋振荡 30 s,再加入 15 mL 三氯乙酸溶液,超声提取 15 min,加入 2 mL 乙酸铅溶液(5.2.4),用三氯乙酸溶液定容至刻度。充分混匀后,转移上层提取液约 30 mL 至 50 mL 离心试管,以不低于 4 000 r/min 离心 10 min。上清液待净化。

5.4.1.1.2 奶酪、奶油和巧克力等

称取 5 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 具塞比色管中,用 5 mL 热水溶解(必要时可适当加热),再加入 20 mL 三氯乙酸溶液(3.2.8),涡旋振荡 30 s,再加入 15 mL 三氯乙酸溶液超声提取及以下操作同 5.4.1.1.1。若样品中脂肪含量较高,可以先用乙醚脱脂后再用三氯乙酸溶液提取。

5.4.1.2 净化

准确移取 5 mL 的待净化滤液至固相萃取柱(3.2.13)中。再用 3 mL 水、3 mL 甲醇淋洗,弃淋洗液,抽近干后用 3 mL 氨化甲醇溶液(3.2.9)洗脱,收集洗脱液,50 °C 下氮气吹干。

5.4.2 GC-MS/MS 法

5.4.2.1 奶粉、奶酪、奶油、巧克力和奶糖等

称取 0.5 g(精确至 0.01 g)试样,加入 5 mL 甲醇水溶液(3.2.7),涡旋混匀 2 min 后,超声提取 15 min~20 min,以不低于 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液 200 μ L 用微孔滤膜(3.2.16)过滤,50 °C 下氮气吹干。

5.4.2.2 液态奶和酸奶等

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样,加入 5 mL 甲醇,涡旋混匀 2 min 后,超声提取及以下操作同 5.4.2.1。

5.4.3 衍生化

取上述氮气吹干残留物,加入 600 μ L 的吡啶和 200 μ L 衍生化试剂(5.2.3),混匀,70 °C 反应 30 min 后,供 GC-MS 或 GC-MS/MS 法定量检测或确证。

5.5 气相色谱-质谱测定

5.5.1 仪器参考条件

5.5.1.1 GC-MS 参考条件

- 色谱柱:5%苯基二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱,30m $\times$ 0.25 mm[内径(i. d.)] $\times$ 0.25 μ m,或相当者。
- 流速:1.0 mL/min。
- 程序升温:70 °C 保持 1 min,以 10 °C/min 的速率升温至 200 °C,保持 10 min。
- 传输线温度:280 °C。
- 进样口温度:250 °C。
- 进样方式:不分流进样。
- 进样量:1 μ L。
- 电离方式:电子轰击电离(EI)。
- 电离能量:70 eV。
- 离子源温度:230 °C。
- 扫描模式:选择离子扫描,定性离子 m/z 99、171、327、342,定量离子 m/z 327。

5.5.1.2 GC-MS/MS 参考条件

- 色谱柱:5%苯基二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm[内径(i. d.)] $\times$ 0.25 μ m,或相当者。

- b) 流速:1.3 mL/min。
- c) 程序升温:75 °C保持1 min,以30 °C/min的速率升温至220 °C,再以5 °C/min的速率升温至250 °C,保持2 min。
- d) 进样口温度:250 °C。
- e) 接口温度:250 °C。
- f) 进样方式:不分流进样。
- g) 进样量:1 μ L。
- h) 电离方式:电子轰击电离(EI)。
- i) 电离能量:70 eV。
- j) 离子源温度:220 °C。
- k) 四级杆温度:150 °C。
- l) 碰撞气:氦气,0.239 4 Pa(1.8 mTorr)。
- m) 碰撞能量:15 V。
- n) 扫描方式:多反应监测(MRM),定量离子 m/z 342>327,定性离子 m/z 342>327,342>171。

5.5.2 标准曲线的绘制

5.5.2.1 GC-MS 法

准确吸取三聚氰胺标准溶液(5.2.5)0、0.4、0.8、1.6、4、8、16 mL,分别置于7个100 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。各取1 mL用氮气吹干,按照5.4.3步骤衍生化。配制成衍生化产物浓度分别为0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 μ g/mL的标准溶液。反应液供GC-MS测定。以标准工作溶液浓度为横坐标,定量离子质量色谱峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。标准溶液的GC-MS选择离子质量色谱图参见附录A中的图A.3,三聚氰胺衍生物选择离子质谱图参见附录A中的图A.4。

5.5.2.2 GC-MS/MS 法

准确吸取三聚氰胺标准溶液(5.2.5)0、0.04、0.08、0.4、0.8、4、8 mL,分别置于7个100 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。各取1 mL用氮气吹干,按照5.4.3步骤衍生化。配制成衍生化产物浓度分别为0、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1 μ g/mL的标准溶液。反应液供GC-MS/MS测定。以标准工作溶液浓度为横坐标,定量离子质量色谱峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。标准溶液的GC-MS/MS多反应监测质量色谱图参见附录A中的图A.5。

5.5.3 定量测定

待测样液中三聚氰胺的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应对净化液稀释,重新衍生化后再进样分析。

5.5.4 定性判定

5.5.4.1 GC-MS 法

以标准样品的保留时间和监测离子(m/z 99、171、327和342)定性,待测样品中4个离子(m/z 99、171、327和342)的丰度比与标准品的相同离子丰度比相差不大于20%。

5.5.4.2 GC-MS/MS 法

以标准样品的保留时间以及多反应监测离子(m/z 342>327、342>171)定性,其他定性判定原则同4.5.5。

5.5.5 结果计算

同3.5.4。

5.6 空白实验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

5.7 方法定量限

本方法中,气相色谱-质谱法(GC-MS法)的定量限为0.05 mg/kg,气相色谱-质谱/质谱法(GC-

MS/MS 法)的定量限为 0.005 mg/kg。

5.8 回收率

GC-MS 法:在添加浓度 0.05 mg/kg~2 mg/kg 浓度范围内,回收率在 70%~110%之间,相对标准偏差小于 10%。

GC-MS/MS 法:在添加浓度 0.005 mg/kg~1 mg/kg 浓度范围内,回收率在 90%~105%之间,相对标准偏差小于 10%。

5.9 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

附录 A
(资料性附录)
三聚氰胺标准品色谱图

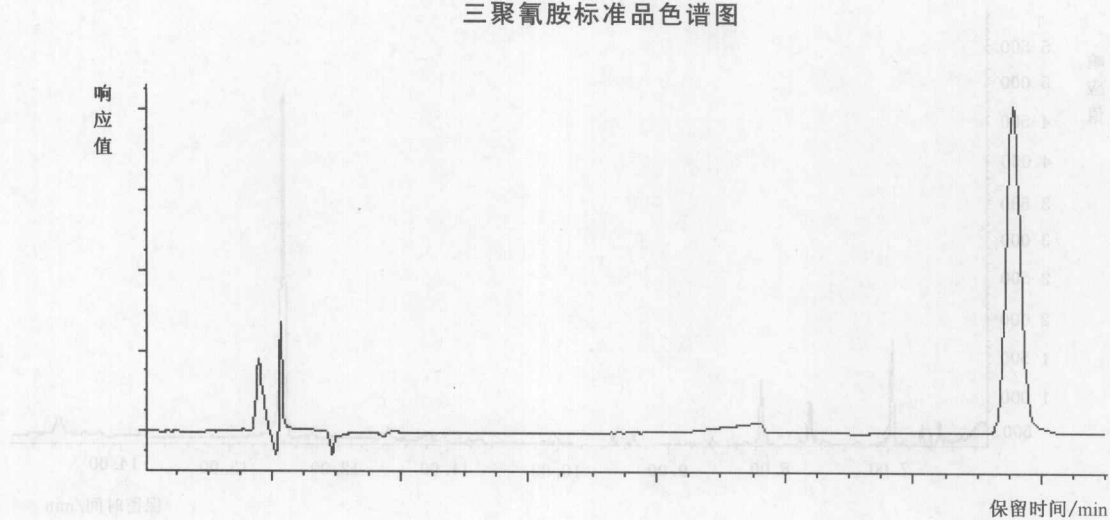


图 A.1 基质匹配加标三聚氰胺的样品 HPLC 色谱图
(检测波长 240 nm, 保留时间 13.6 min, C_8 色谱柱)

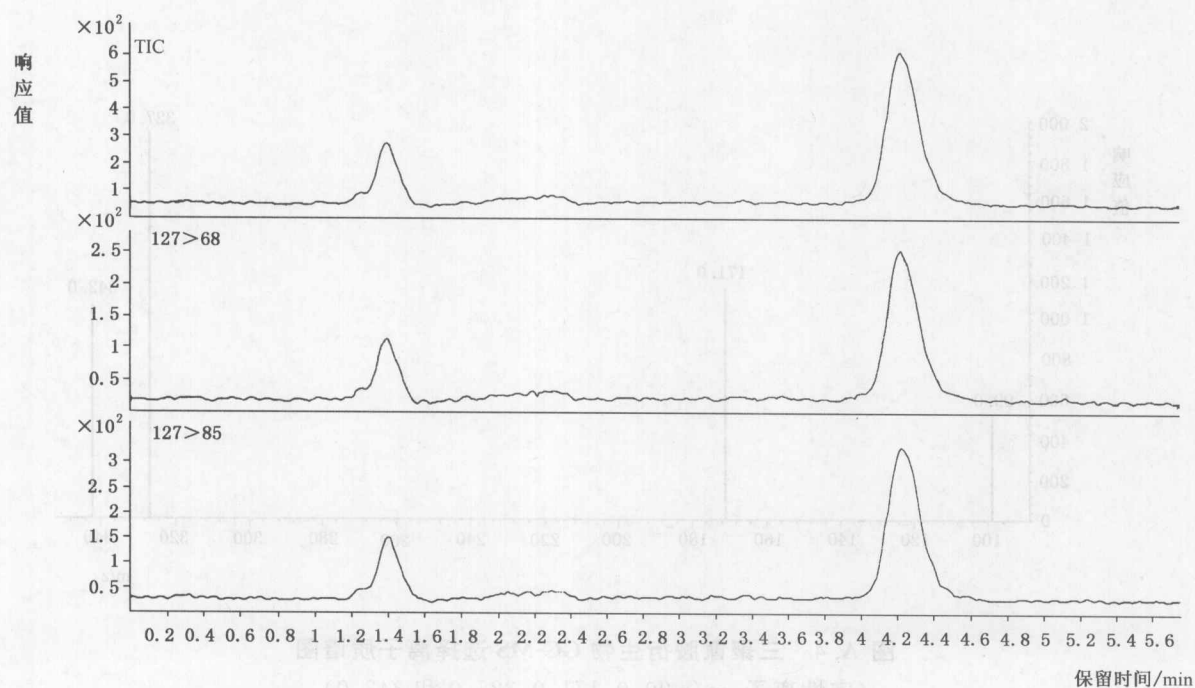


图 A.2 基质匹配加标三聚氰胺的样品 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图
(保留时间 4.2 min, 定性离子 m/z 127 > 85 和 m/z 127 > 68)

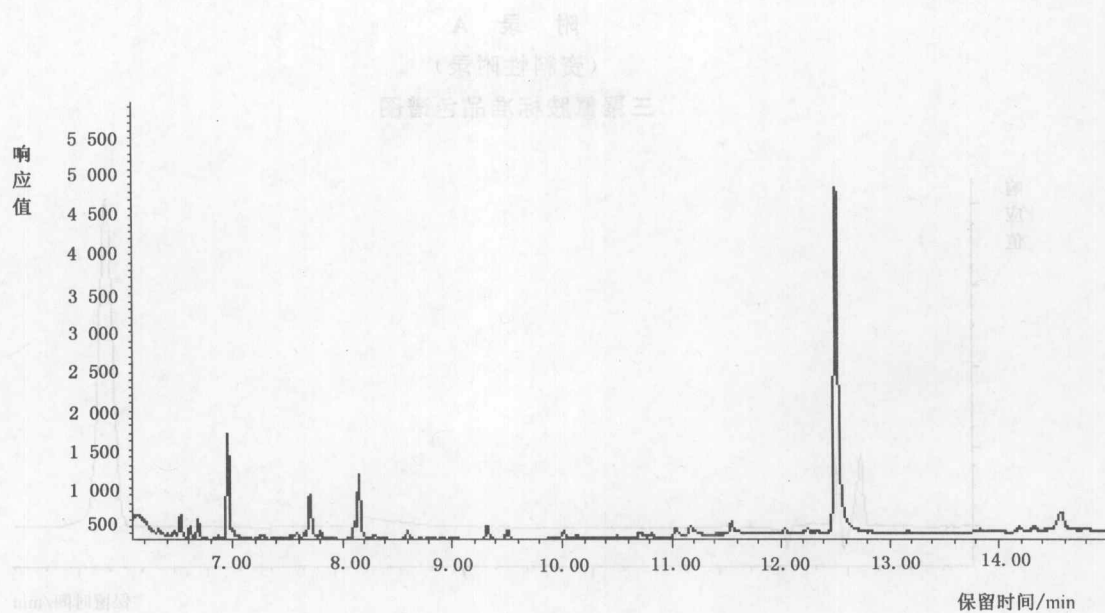


图 A.3 三聚氰胺衍生物 GC-MS 选择离子色谱图
(保留时间 12.514 min)

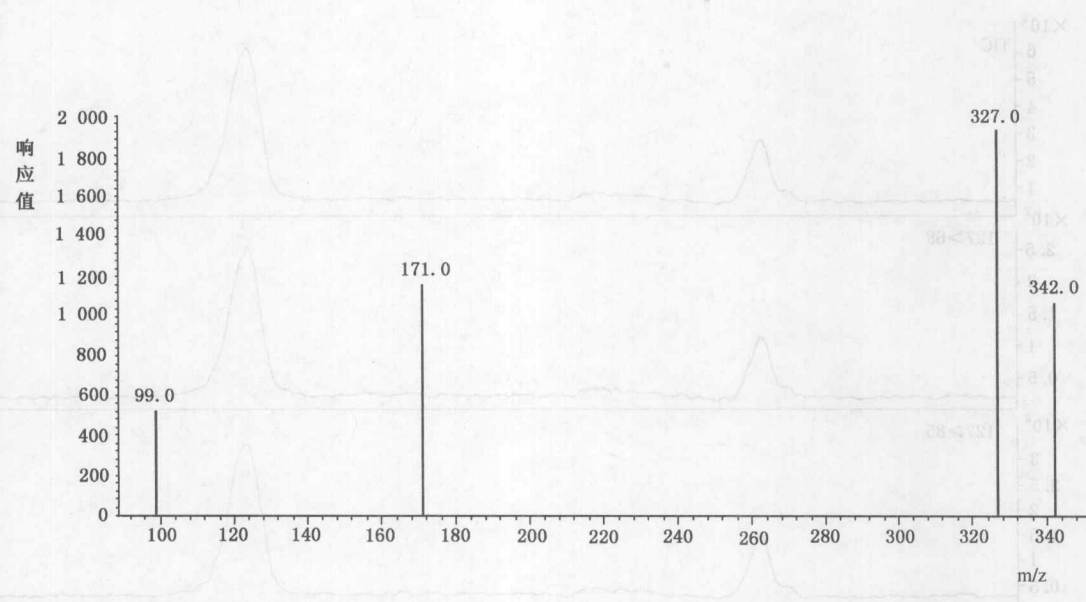


图 A.4 三聚氰胺衍生物 GC-MS 选择离子质谱图
(定性离子: m/z 99.0、171.0、327.0 和 342.0)