

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 22288—2008

---

## 植物源产品中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、 三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸的测定 气相色谱-质谱法

Determination of melamine, ammeline, ammelide and cyanuric  
acid in original plant products—GC-MS method

2008-08-12 发布

2008-12-01 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

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
植物源产品中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、  
三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸的测定  
气相色谱-质谱法  
GB/T 22288—2008

\*

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](http://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 0.75 字数 14 千字  
2008年11月第一版 2008年11月第一次印刷

\*

书号: 155066 · 1-34131 ;

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

## 前 言

本标准附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李淑娟、李刚、李建中、安娟、陈冬东、蔡会霞、丁涛、蒋原、彭涛、代汉慧、唐英章。

# 植物源产品中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、 三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸的测定 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本标准规定了植物源产品中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸测定的气相色谱/质谱检测方法。

本标准适用于小麦粉、玉米粉、大米粉中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸含量的测定。

## 2 原理

试样用溶剂提取,提取液经氮吹仪浓缩后用硅烷化试剂衍生,使用 GC-MS 在选择监测离子模式下对三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸进行检测和确证,外标法定量。

## 3 试剂与材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水或相当纯度的水。

- 3.1 二乙胺。
- 3.2 乙腈:色谱纯。
- 3.3 吡啶:纯度 $\geq 99\%$ 。
- 3.4 硅烷化试剂:含有 1% 三甲基一氯硅烷(TMCS)的 *N,O*-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)。
- 3.5 提取溶剂:二乙胺-水-乙腈(10+40+50,体积比)。
- 3.6 三聚氰胺:纯度 $\geq 99.0\%$ ,CAS 编号:108-78-1。
- 3.7 三聚氰酸二酰胺:纯度 $\geq 99.0\%$ ,CAS 编号:645-93-2。
- 3.8 三聚氰酸一酰胺:纯度 $\geq 99.5\%$ ,CAS 编号:645-92-1。
- 3.9 三聚氰酸:纯度 $\geq 99.0\%$ ,CAS 编号:108-80-5。
- 3.10 标准储备溶液:分别称量 10.0 mg (精确到 0.1 mg) 的标准品,用二乙胺-水(20+80, 体积比)超声溶解并分别定容于 100 mL 容量瓶中, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下冷冻避光保存,有效期 3 个月。
- 3.11 混合标准中间溶液:分别移取 1.0 mL 四种标准储备液于同一 10 mL 容量瓶中,用提取溶剂(3.5)定容,充分摇匀,得到浓度为 10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准工作液。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷藏避光保存,有效期 1 个月。

## 4 仪器和设备

- 4.1 气相色谱-质谱联用仪:配有电子轰击(EI)源。
- 4.2 天平:感量为 0.1 mg 和 0.001 g。
- 4.3 超声波清洗器。
- 4.4 氮吹仪。
- 4.5 离心机。
- 4.6 涡旋混合器。

4.7 样品粉碎机:配 40 目样品筛。

4.8 恒温培养箱。

## 5 试样制备和保存

取有代表性的样品,用密封袋或样品瓶封装后于 0 °C~4 °C 保存,每份样品量应大于 100 g,并标明标记。如果样品颗粒较大,应用样品粉碎机将其粉碎并使其全部通过 40 目的样品筛后再保存。制样操作过程中应防止样品受到污染或发生含量的变化。

## 6 分析步骤

### 6.1 提取

称取试样 0.5 g(精确至 0.001 g)于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 提取溶剂(3.5)涡旋 1 min,超声提取 30 min。然后于 4 000 r/min 下离心 5 min,取 200  $\mu$ L 上层清液于 10 mL 尖底具塞玻璃比色管中,在 70 °C 下经氮气吹干。

### 6.2 衍生化

向吹干后的比色管中加入 300  $\mu$ L 吡啶(3.3)和 200  $\mu$ L 硅烷化试剂(3.4),超声 1 min,涡旋 1 min 后于 70 °C 下衍生 45 min,衍生化溶液供气相色谱-质谱测定。

### 6.3 测定

#### 6.3.1 气相色谱-质谱条件

- 色谱柱:HP-5MS 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m,5%-苯基-甲基聚硅氧烷)或相当者;
- 程序升温:初始温度为 70 °C,保持 1 min;先以 15 °C/min 的速率升至 250 °C;再以 30 °C/min 的速率升至 300 °C 并保持 5 min;
- 进样口温度:280 °C;
- 色谱/质谱接口温度:280 °C;
- 载气:氦气;
- 流速:1.0 mL/min;
- 电离方式:EI;
- 电离能量:70 eV;
- 离子源温度:230 °C;
- 四级杆温度:150 °C;
- 监测方式:选择离子监测(SIM)方式;
- 进样方式:不分流方式,溶剂延迟 6 min;
- 进样量:1  $\mu$ L;
- 待测物保留时间、监测离子及相对丰度参见附录 A。

#### 6.3.2 标准工作曲线

将混合标准中间溶液(3.11)逐级稀释至 20 ng/mL、40 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、400 ng/mL 的混合标准工作溶液,分别移取各浓度混合标准溶液 0.5 mL,于 70 °C 经氮气吹干后,按照 6.2 进行衍生化,供气相色谱-质谱分析测定。以标准工作溶液浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

#### 6.3.3 定性测定

在 6.3.1 仪器条件下,如果样品中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸的选择离子质量色谱图的保留时间与标准工作液相同,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选离子均出现,并且所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比在允许范围内(所选范围见表 1),则可判定样品中存在对应的待测物。相关标准物质谱图参见附录 B。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许相对偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±10%	±15%	±20%	±50%

#### 6.3.4 定量测定

根据样液中被测物的含量情况,选定浓度相近的混合标准工作溶液。标准工作溶液和样液中被测物的浓度均应在标准曲线线性范围内。如果样液中被测物的浓度超出标准曲线线性范围,应按比例提高 6.1 中提取溶剂的体积。在 6.3.1 仪器条件下,三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸一酰胺和三聚氰胺的保留时间依次为 9.9 min、10.7 min、11.4 min 和 11.9 min。

#### 6.3.5 空白实验

除不称取试样外,均按上述分析步骤进行。

### 7 结果计算

试样中待测物的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \cdot V}{m \times 1000} \times s \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X_i$ ——试样中待测物含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_i$ ——从标准工作曲线上得到的样液中待测物含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

$c_0$ ——从标准工作曲线上得到的空白实验中待测物的含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

$V$ ——样品溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$s$ ——稀释倍数;

$m$ ——所称样品的质量,单位为克(g)。

### 8 测定低限

本方法中三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸的测定低限均为 2.0 mg/kg。

### 9 回收率与精密度

回收率及精密度数据参见附录 C。

## 附录 A

(资料性附录)

三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸保留时间、选择监测离子及相对丰度

表 A.1 各待测物保留时间、选择监测离子及相对丰度

组分	开始监测时间/ min	保留时间/ min	定量离子 (相对丰度)/%	定性离子(相对丰度)/ %		
三聚氰酸	6.0	9.9	345(100)	346(28)	347(13)	330(32)
三聚氰酸二酰胺	10.4	10.7	344(100)	345(26)	346(13)	329(49)
三聚氰酸一酰胺	11.2	11.4	328(100)	329(28)	343(75)	344(20)
三聚氰胺	11.7	11.9	327(100)	328(31)	342(57)	343(18)

附录 B

(资料性附录)

三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸的衍生物的总离子流色谱图，  
各衍生产物在全扫描模式下的质谱图

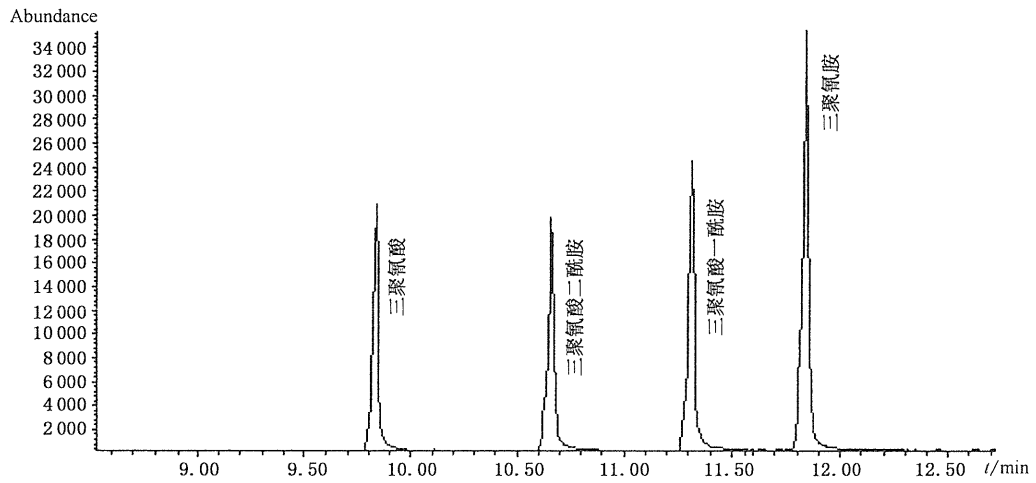


图 B.1 标准物质衍生物总离子流色谱图

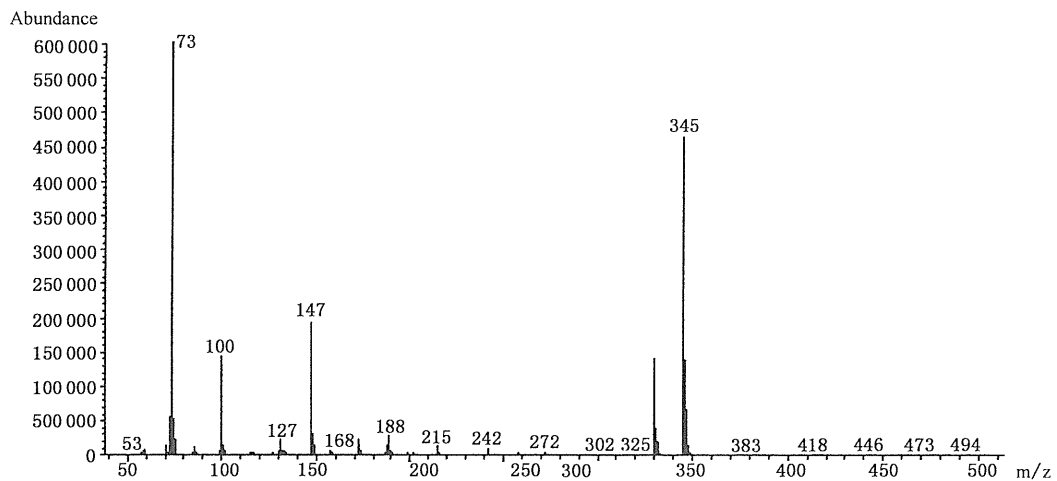


图 B.2 三聚氰酸标准物质衍生物质谱图



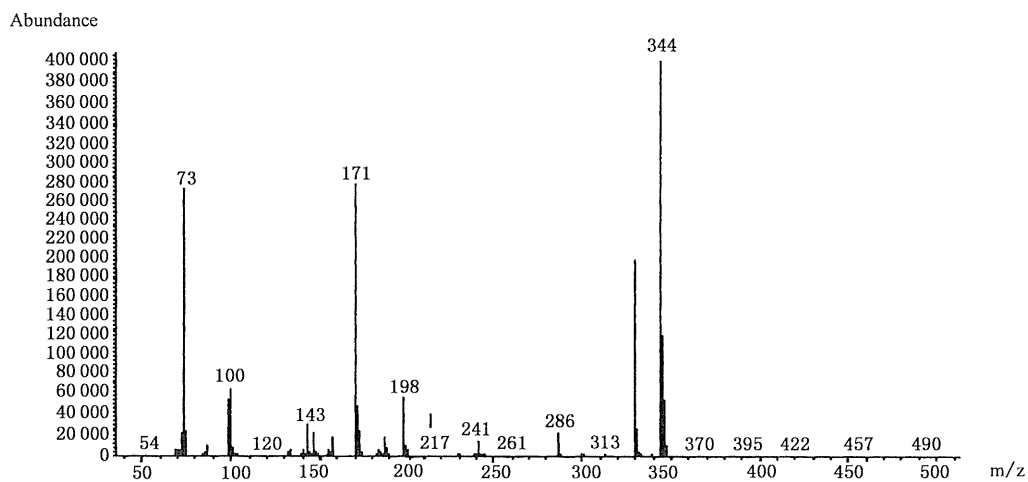


图 B.3 三聚氰酸二酰胺标准物质衍生物质谱图

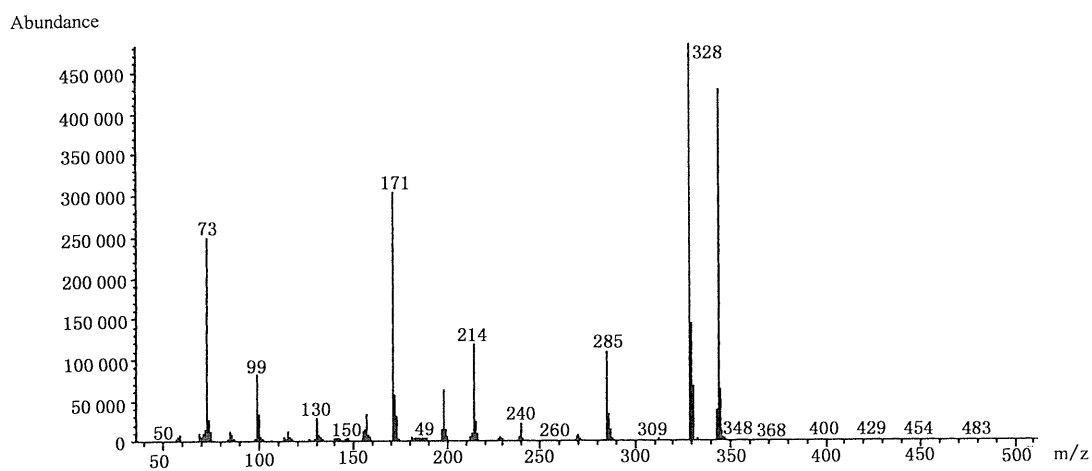


图 B.4 三聚氰酸一酰胺标准物质衍生物质谱图

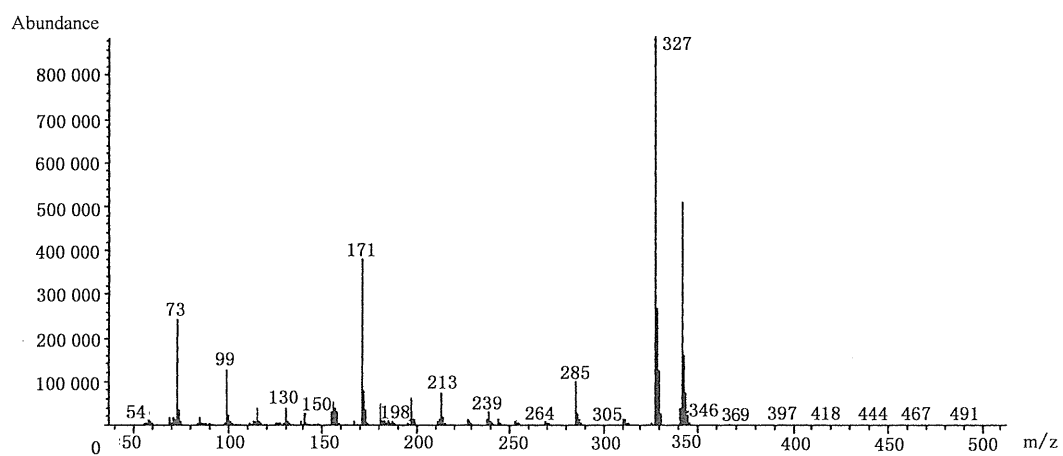


图 B.5 三聚氰胺标准物质衍生物质谱图

附 录 C  
(资料性附录)

三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸在小麦粉、  
玉米粉、大米粉中的添加回收率及精密度

表 C.1 回收率及精密度数据

待测物名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%	精密度/%
三聚氰酸	2.0	80.05~111.65	9.00~14.34
	4.0	80.41~112.53	8.41~10.14
	10.0	81.08~112.08	8.36~9.90
三聚氰酸二酰胺	2.0	81.50~108.65	5.14~9.46
	4.0	83.18~106.05	3.64~7.86
	10.0	79.88~106.23	7.68~8.84
三聚氰酸一酰胺	2.0	80.15~111.80	8.59~12.16
	4.0	83.13~111.95	5.04~8.68
	10.0	80.00~107.41	7.76~8.99
三聚氰胺	2.0	75.75~102.80	7.81~9.33
	4.0	73.10~96.10	4.54~9.27
	10.0	73.29~97.21	6.16~9.02



GB/T 22288—2008

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-34131