



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4003—2013

---

## 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物 中 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺) 的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Food contact materials—Polymers—Determination of 2,4,6-triamino-  
1,3,5-triazine(melamine)in food simulants—Liquid chromatography-  
tandem mass spectrometry method

2013-11-06 发布

2014-06-01 实施

---

中 华 人 民 共 和 国  
国家质量监督检验检疫总局 发 布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中华人民共和国福建出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：井伟、唐熙、李小晶、陈长虹、陈旻实、梁鸣、吕水源、姜晓黎、曾树金。

# 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物 中 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺) 的测定 液相色谱-质谱/质谱法

## 1 范围

本标准规定了食品模拟物中三聚氰胺的液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于水、3%(质量分数)乙酸、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇溶液和橄榄油五种模拟物中三聚氰胺含量的检测和确证。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5009.156 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 9690 食品容器、包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准

GB/T 23296.1—2009 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定适移试验方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南

## 3 方法提要

水基型食品模拟物水、3%(质量分数)乙酸、4%(体积分数)乙酸和10%(体积分数)乙醇直接用液相色谱-质谱/质谱测定,橄榄油模拟物经过异丙醇水溶液萃取后用液相色谱-质谱/质谱测定,外标法定量。

## 4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯。水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 冰乙酸。

4.2 无水乙醇。

4.3 异丙醇。

4.4 橄榄油。

4.5 异辛烷。

4.6 乙酸铵。

4.7 三聚氰胺标准品:(CAS号 108-78-1),含量 $\geq 99.0\%$ 。

4.8 3%(质量浓度)乙酸溶液:称取 30 g(精确至 0.01 g)冰乙酸(4.1),用水定容至 1 L。

4.9 4%(体积分数)乙酸溶液:量取 40 mL 冰乙酸(4.1),用水定容至 1 L。

4.10 10%(体积分数)乙醇溶液:量取 100 mL 无水乙醇(4.2),用水定容至 1 L。

4.11 10%(体积分数)异丙醇溶液:量取 10 mL 异丙醇(4.3),用水定容至 100 mL。

4.12 三聚氰胺标准储备溶液:准确称取适量三聚氰胺标准品(4.7)(精确至 0.1 mg),用水溶解稀释,配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液。

4.13 水基型食品模拟物配制的三聚氰胺标准溶液(10 mg/L):吸取适量三聚氰胺标准储备液(4.12),用水稀释定容,配制成浓度为 10 mg/L 的标准溶液。采用同样方式,分别用 3%(质量分数)乙酸溶液(4.8),4%(体积分数)乙酸溶液(4.9)和 10%(体积分数)乙醇溶液(4.10)配制同样浓度的三聚氰胺标准溶液。

4.14 10%(体积分数)异丙醇溶液配制的三聚氰胺标准溶液(10 mg/L):吸取适量三聚氰胺标准储备液(4.12),用 10%(体积分数)异丙醇溶液(4.11)稀释定容,配制成浓度为 10 mg/L 的三聚氰胺标准溶液。

4.15 0.01 mol/L 乙酸铵缓冲液:称取 0.77 g 乙酸铵(4.6)(精确至 1 mg),用 980 mL 水溶解后,用冰乙酸(4.1)调节 pH 值至 4.00,定容至 1 L。

## 5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱-质谱/质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平:感量 0.01 g、1 mg 和 0.1 mg。

5.3 超声恒温水浴:功率 500 W。

5.4 离心机:转速不低于 3 000 r/min。

5.5 pH 计:测量精度 $\pm 0.02$ 。

5.6 滤膜:有机相,0.2  $\mu\text{m}$ 。

## 6 分析步骤

### 6.1 标准工作溶液的制备

#### 6.1.1 水基型标准工作溶液的制备

分别准确量取 0.0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.15 mL、0.2 mL 三聚氰胺标准溶液(4.13)于 5 个 10 mL 容量瓶中,用水定容,混合均匀,得到水中三聚氰胺浓度分别为 0.00  $\mu\text{g/L}$ 、50  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、150  $\mu\text{g/L}$ 、200  $\mu\text{g/L}$ 。采用同样方式,分别用 3%(质量分数)乙酸溶液(4.9),4%(体积分数)乙酸(4.10)和 10%(体积分数)乙醇溶液(4.11)配制同样浓度的三聚氰胺标准工作溶液。

#### 6.1.2 橄榄油标准工作溶液的制备

分别准备称取 5 g(精确至 1 mg)精制橄榄油于 5 个具塞玻璃比色管中。分别准确移取适量的浓度三聚氰胺标准储备溶液(4.14),得到橄榄油中三聚氰胺的浓度分别为 0.00 mg/kg、0.05 mg/kg、0.10 mg/kg、0.15 mg/kg、0.20 mg/kg。往每个比色管中加入 5 mL 异辛烷(4.5)混匀,用移液管准确加入 5.0 mL 10%(体积分数)异丙醇溶液(4.11),在 70  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴中超声萃取 30 min,离心。吸取下层水溶液,通过 0.2  $\mu\text{m}$  尼龙滤膜(5.6)过滤后供液相色谱-质谱/质谱分析。

### 6.2 食品模拟物试液的制备

#### 6.2.1 总则

食品模拟物试液按照 GB 9690 和 GB/T 5009.156 或 GB/T 23296.1—2009 的要求从迁移实验中获

得,避光保存在 4℃冰箱中。

### 6.2.2 水基食品模拟物

从迁移试验中得到的水基食品模拟物,通过 0.2 μm 尼龙有机滤膜过滤后供液相色谱-质谱/质谱分析。

### 6.2.3 橄榄油

准确称取迁移试验中得到橄榄油模拟物 5 g(精确至 1 mg)置于具塞玻璃比色管中,加入 5 mL 异辛烷(4.5)混匀,用移液管准确加入 5.0 mL 10%(体积分数)异丙醇溶液(4.11),在 70℃恒温水浴中超声萃取 30 min,离心。吸取下层水溶液,用 0.2 μm 尼龙有机滤膜过滤后供液相色谱-质谱/质谱分析。

## 6.3 空白试验的制备

按照 6.2 的步骤处理未与食品接触材料接触的食品模拟物。

## 6.4 测定

### 6.4.1 液相色谱参考工作条件:

- a) 色谱柱:强阳离子交换与板相 C<sub>18</sub> 混合填料,混合比例(1:4),150 mm×2.1 mm(内径),3.5 μm 或性能相当者;
- b) 柱温:35℃;
- c) 流动相:乙腈-0.01 mol/L 乙酸铵缓冲液;
- d) 流速:0.4 mL/min;
- e) 梯度洗脱程度:梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

| 时间/min | 乙腈/% | 0.01 mol/L 乙酸铵缓冲液/% |
|--------|------|---------------------|
| 0      | 15   | 85                  |
| 5      | 15   | 85                  |
| 10     | 90   | 10                  |

- f) 进样量:10 μL。

### 6.4.2 质谱工作参考条件:

- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI),采用正离子模式;
- b) 扫描方式:多反应监测(MRM);
- c) 其他质谱参数参见附录 A。

## 6.5 标准工作曲线的绘制

按照 6.4.1 和 6.4.2 所列的测定条件,对标准工作溶液(6.1)进行检测。以待测物定量离子提取色谱峰面积为纵坐标,待测物浓度为横坐标进行线性回归。按照式(1)计算回归参数。

$$y = a \times x + b \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $y$  ——食品模拟物标准工作溶液中三聚氰胺的峰面积;
- $a$  ——回归曲线的斜率;
- $x$  ——食品模拟物标准工作溶液中三聚氰胺的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);
- $b$  ——回归曲线的截距。

## 6.6 样液测定

按照 6.4.1 和 6.4.2 所列的测定条件对处理好的食品模拟物试液(6.2)进行测定。如果样品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质量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 2 的规定,则可判断样品中存在目标化合物。

表 2 定性离子相对丰度的最大允许偏差

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

样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内,若超出线性范围,则应用相应食品模拟液稀释到线性范围所包含的浓度。同时对空白试液(6.3)进行检测。标准工作溶液色谱图参见附录 B。

## 7 结果计算

### 7.1 食品模拟物试液中三聚氰胺浓度的计算

按照式(2)计算食品模拟物试液中三聚氰胺的含量。

$$c = \frac{(A - A_0) - b}{a} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$c$  ——食品模拟物试液中三聚氰胺的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

$A$  ——食品模拟物试液中三聚氰胺的峰面积;

$A_0$  ——空白试液中三聚氰胺的峰面积;

$b$  ——回归曲线的截距;

$a$  ——回归曲线的斜率。

### 7.2 三聚氰胺特定迁移量的转化计算

由 7.2 得到的食品模拟物中三聚氰胺的浓度,根据迁移试验中所使用的食品模拟物的体积和测试试样与食品模拟物接触面积,按照 GB 9690 和 GB/T 5009.156 或 GB/T 23296.1—2009 规定,通过数学换算计算出三聚氰胺的特定迁移量,单位以“mg/kg 或 mg/dm<sup>2</sup>”表示。计算结果以平行测定值的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。

## 8 方法的测定低限

水、3%(质量分数)乙酸、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇溶液四种水基型模拟物中三聚氰胺测定低限为 5  $\mu\text{g/L}$ ,橄榄油模拟物中三聚氰胺的测定低限为 0.05 mg/kg。

## 9 重复性

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%。

附 录 A  
(资料性附录)  
参考质谱条件<sup>1)</sup>

- a) 雾化气压力:137.9 kPa(20 psi);
- b) 干燥气温度:350 ℃;
- c) 干燥气流量:10.0 L/min;
- d) 毛细管电压:4 000 V;
- e) 毛细管出口电压:100 V;
- f) 离子源温度:100 ℃;
- g) 碰撞气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ ;
- h) 定性离子对、定量离子对、碰撞能量见表 A.1。

表 A.1 三聚氰胺多反应监测条件

| 化合物                  | 母离子(m/z) | 子离子(m/z) | 碰撞能量/V |
|----------------------|----------|----------|--------|
| 三聚氰胺                 | 127.0    | 85.0     | 30     |
|                      |          | 68.0*    |        |
| 带*的离子为定量离子,其余为定性子离子。 |          |          |        |

1) 非商业性声明:附录 A 所列参数是在 Agilent 6410 质谱仪上完成的,此处列出的实验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 B

(资料性附录)

食品模拟物标准溶液中三聚氰胺总离子流(TIC)色谱图

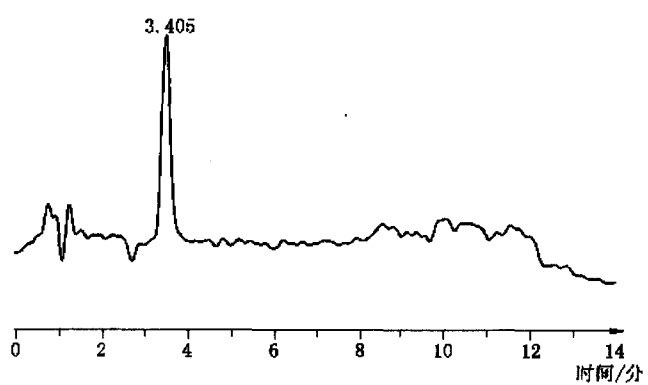


图 B.1 水中三聚氰胺(5.0 µg/L)总离子流色谱图

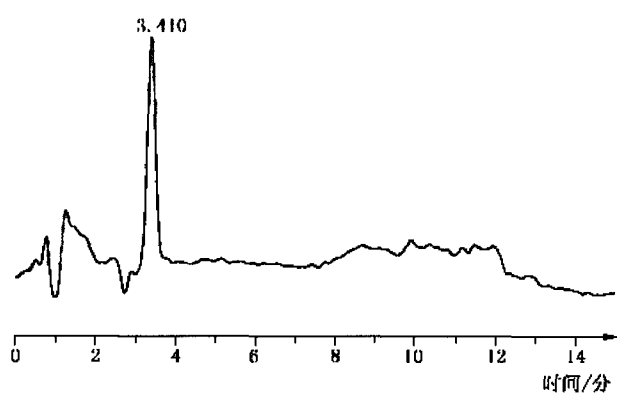


图 B.2 3%(质量分数)乙酸中三聚氰胺(5.0 µg/L)总离子流色谱图

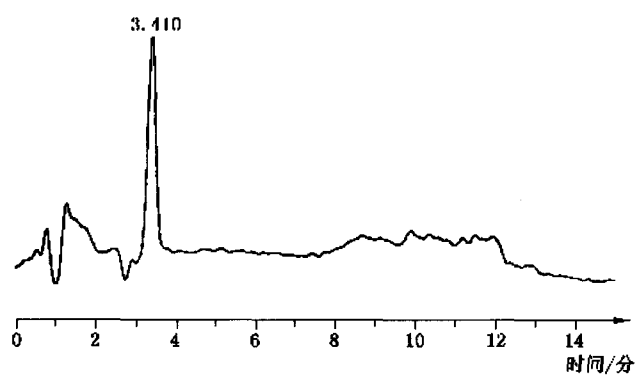


图 B.3 4%(体积分数)乙酸中三聚氰胺(5.0 µg/L)总离子流色谱图

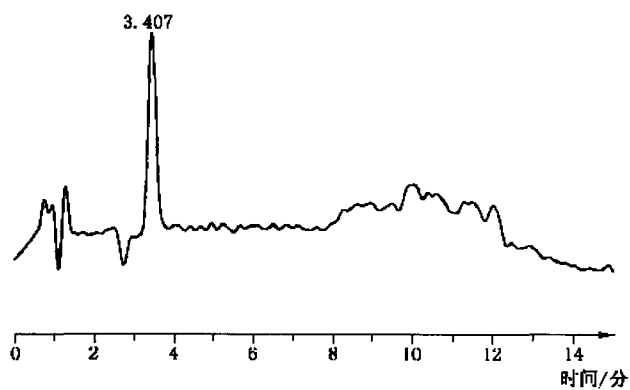


图 B.4 10%(体积分数)乙醇中三聚氰胺(5.0  $\mu\text{g/L}$ )总离子流色谱图

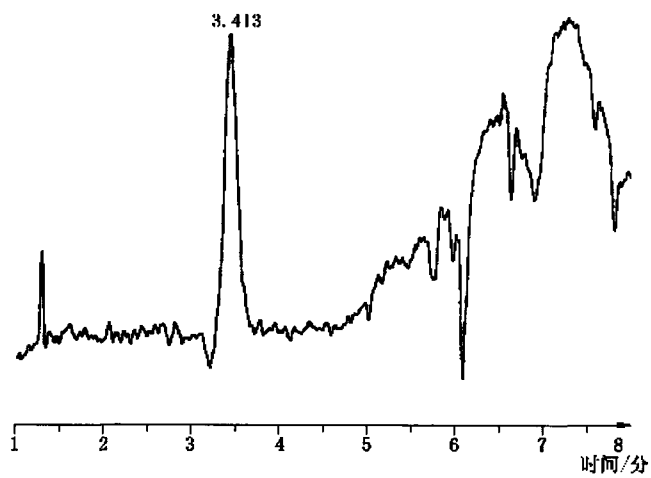


图 B.5 橄榄油中三聚氰胺(0.05  $\text{mg/kg}$ )总离子流色谱图