

来稿摘登

固相萃取与高效液相色谱联用测定宠物食品中三聚氰胺

王浩* 刘艳琴 曹红 杨红梅 刘小力 闫龙宝

(国家食品安全监督检验中心,北京 100083)

1 引言

三聚氰胺(melamine)为白色或无色结晶,通常用于塑料制品中合成树脂的生产,在高温和酸性条件下能引起三聚氰胺转移到食品中。近来,一些不法厂商将三聚氰胺添加到宠物食品中导致宠物死亡,引起广泛关注。因此,如何快速、准确地分析食品中的三聚氰胺成为食品企业、食品监管机构和广大民众密切关注的问题。本实验利用阳离子交换-反相萃取柱净化样品提取液,结合高效液相色谱对宠物食品中三聚氰胺进行测定,获得较满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),配 G1315B 二极管阵列检测器; Oasis MCX 固相萃取柱(200 mg, 6 mL); 三聚氰胺标准品(99.5%, 北京化学试剂公司); 甲醇、柠檬酸、冰醋酸、辛酸磺酸钠均为分析纯; 实验用水为超纯水。

2.2 色谱条件 色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 °C; 进样量: 20 μL; 检测波长: 240 nm; 流动相: A 为 100% 甲醇, B 为离子对缓冲液(由 0.01 mol/L 柠檬酸及辛酸磺酸钠组成, pH 3.0)。

2.3 样品制备 准确称取样品 5.0 g, 加 1% 冰醋酸溶液 50 mL, 振摇 60 min, 静置, 待溶液分层后, 将上清液过滤; 取此溶液 15 mL, 以 1.0 mL/min 速度流过萃取柱。待样液完全流出后, 再分别用 4 mL 甲醇和 1% 冰醋酸溶液流过萃取柱, 弃去全部流出液; 最后用含有 5% 甲醇和 3% 氨水的混合溶液洗脱萃取柱, 收集洗脱液并定容至 5 mL, 进样 20 μL, 进行色谱分析。

2.4 标准曲线的绘制 准确称取三聚氰胺标准品 100 mg 于容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至 100 mL, 制成 1.0 g/L 三聚氰胺标准溶液储备液。用水将储备液稀释成 0.15、1.5、15.0、75.0 及 150.0 mg/L 系列标准使用溶液, 分别进行高效液相色谱分析, 制作标准工作曲线。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择 三聚氰胺属于强极性化合物, 在反相 C₁₈ 柱上几乎不保留, 为了有利于色谱峰的分离, 采用甲醇(A)和 0.01 mol/L 柠檬酸及辛酸磺酸钠组成的离子对缓冲溶液(B)为流动相, 利用梯度洗脱的方法缩短分离时间, 提高分离效果。梯度洗脱体系为: 0 min, 10% A, 90% B; 0~10 min, 90% A, 10% B; 10~14 min 保持此比例。对三聚氰胺标准溶液用紫外光谱仪进行扫描, 发现在 240 nm 处有较大吸收峰。因此, 本实验选择 240 nm 作为检测波长。

3.2 净化条件的选择 因为三聚氰胺是碱性化合物, 所以本实验采用 Oasis MCX 固相萃取柱净化。Oasis MCX 固相萃取柱能保留碱性化合物, 有效地去除样品中杂质; 为了尽可能减少萃取柱中吸附的碱性样品杂质, 排除干扰, 本实验采用含有较低浓度甲醇的碱性溶液作为洗脱液。实验表明: 采用 300.0 mg/L 三聚氰胺标准溶液过 Oasis MCX 固相萃取柱后, 用含有 5% 甲醇和 3% 氨水的混合溶液洗脱萃取柱, 收集洗脱液并定容至 5 mL, 回收率可达 99.0% 以上。因此, 本实验选择该混合液作为洗脱液。

3.3 工作曲线和检出限 在 2.2 色谱条件下进样 20 μL, 以三聚氰胺浓度(X)为横坐标, 峰面积(Y)为纵坐标, 回归方程为 $Y = 72.663X + 26.341$, 相关系数为 $r = 0.9999$, 说明在 0.15~150.0 mg/L 范围内线性关系良好。本方法检出限为 0.15 mg/L, 测定下限为 0.5 mg/kg。

3.4 方法的精密度和回收率 在选定的色谱条件下对宠物食品进行了测定, 同时进行添加回收实验, 3 个添加水平分别为 1.0、30.0 和 300.0 μg/g, 按照样品处理方法进行提取净化, 测定三聚氰胺含量, 计算回收率。其平均回收率分别为 84.1%、86.3% 和 89.9%, 相应的 RSD 分别为 3.7%、2.8% 和 2.2% ($n = 4$)。在选定的色谱条件下, 浓度 15.0 mg/L 的标准样品连续测定 6 次, 保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.08% 和 3.96% ($n = 6$)。本方法具有很高的灵敏度与精密性, 重复性好, 回收率稳定, 可以为国内质检部门检测三聚氰胺提供方法参考。

2007-06-27 收稿; 2007-10-09 接受

* E-mail: haowang2003@163.com