

动物源血液中三聚氰胺的液相色谱质谱联用检测方法的建立

夏明星¹, 黄均艳², 李光满¹, 陈忠祥¹, 孙涛³, 李应国^{3*}

(1. 万州出入境检验检疫局, 万州 404000; 2. 重庆安全技术职业学院, 万州 404000; 3. 重庆出入境检验检疫局, 重庆 400000)

摘要: 为建立不同动物源血液中三聚氰胺的质谱联用检测方法, 通过研究不同提取溶剂提取效率和不同固相萃取柱净化能力, 进行回收率、精密度和检出限等技术要素评价。分析得到, 以甲醇:水:乙酸溶液(49.5:49.5:1)作为提取试剂, MCX柱作为净化固相萃取柱, 各种动物源血液样品中三聚氰胺回收率为90.0%~110%, 精密度RSD为0.96%~4.64%, 方法定量限为10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。试验表明此方法灵敏度高, 稳定性好, 适用于动物血液样品中三聚氰胺有机物含量的检测。

关键词: 三聚氰胺; 质谱联用; 动物源血液

中图分类号: S859.84; O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2017)03-0392-06

The establishment of a detection method for detecting melamine in animal-derived blood

XIA Mingxing¹, HUANG Junyan², LI Guangman¹, CHEN Zhongxiang¹, SUN Tao³, LI Yingguo³

(1. Wanzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Wanzhou 404000;

2. Chongqing Vocational Institute of Safety Technology, Wanzhou 404000;

3. Chongqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 400000)

Abstract: In order to establish a Mass spectrometry method for determination of melamine in animal-derived blood, we investigated the extraction efficiency of various solvents and the purification ability of different SPE columns and evaluated the technical parameters including recovery rate, precision and detection limit. With the 49.5:49.5:1 (methanol: water: acetic acid) solution as an extraction reagent and using MCX column as purifying solid-phase extraction column, the melamine in animal blood samples of recovery ranged from 90.0% to 110.0%; the precision RSD was in the range of 0.96% -4.64%; and the detection limit was 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The result indicated that this optimized method was sensitive and stable, which could be potentially applied to determination of melamine in animal blood samples.

Key words: melamine; mass spectrometry; animal-derived blood

三聚氰胺是一种三嗪类含氮杂环有机化合物^[1]。在化工行业中, 主要作为有机原料, 不作为食品添加剂^[2]。由于1个三聚氰胺分子中含有6个氮, 氮的含量为66.7%^[3], 因此其常被添加到饲料中以“伪蛋白氮”形式存在。动物食用含三聚氰胺的饲料后, 通过消化吸收三聚氰胺以母体的形式进入动物血液。黄晓燕研究发现血浆三聚氰胺的半衰期很接近, 为6~6.5 h, 清除时间随着饲料中三聚氰胺添加剂量的增加而增加^[4]。因此, 通过检测血液中三聚氰胺的

含量可以判定该动物是否食用含三聚氰胺的饲料, 对动物源食品安全源头评判和进一步开展该三聚氰胺在动物体内的代谢研究及安全性评估具有重要意义。

目前, 国内外关于三聚氰胺检测的相关文献报道方法比较多, 常见方法如下: 分光光度法^[5]、近红外光谱法^[6]、液相色谱法^[7-13]、液质联用法、气质联用法和气相色谱法^[14-20]等。检测的对象主要为食品添加剂^[21]、饲料^[22]、乳制品^[23]和动物植物性原料^[24-28]

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 重庆市应用开发计划项目(cstc2014yykfB80016)和国家认证认可监督管理委员会2014年第三批出入境检验检疫行业标准制修订计划项目(2014B368)共同资助。

作者简介: 夏明星, 工程师。E-mail: 3199170@qq.com

* 通信作者: 李应国, 博士, 研究员。E-mail: cqlyg@163.com

等。根据《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》(GB/T22388-2008)规定的高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法和液相色谱-质谱/质谱法 3 种方法为三聚氰胺的检测方法,检测定量限分别为 2、0.05 和 0.01 mg·kg⁻¹[29]。2011 年,中国在总结乳与乳制品中三聚氰胺临时管理限量值(卫公告 2008 年第 25 号)实施情况基础上,借鉴国际食品法典标准,公布三聚氰胺在食品中的限量值规定,具体为:婴儿配方食品中三聚氰胺的限量值为 1 mg·kg⁻¹,其他普通食品中三聚氰胺的限量值为 2.5 mg·kg⁻¹(卫生部公告 2011 年第 10 号)。目前针对动物新鲜血液中三聚氰胺检测方法的文献和标准尚未见报道。本研究主要以新鲜血液为检测对象,采取适宜的样品采集方法,经过提取溶剂抽提后,用阳离子交换柱进行固相萃取,收集目标洗脱液氮吹浓缩,用起始流动相溶剂复溶,溶液过滤膜上 LC-MS/MS 检测,内标法定量。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 液相色谱-质谱/质谱仪(美国 AB 公司 4000Qtrap): 带电喷雾离子源(ESI)、天平(瑞士梅特勒-托利多公司 XS204)、离心机(Sigma 公司)、旋涡混匀器、超声清洗器、固相萃取装置、氮吹仪。

1.1.2 试剂与材料 甲醇、三氯乙酸、乙腈、氨水、乙酸和乙酸铵;标准物质:三聚氰胺(Melamine, CAS 号: 108-78-1)、三聚氰胺同位素内标(¹⁵N₃-Melamine, CAS 号: 287476-11-3),纯度均大于 98%;固相萃取柱: Oasis MCX (60 mg/3 mL, 美国 Waters 公司)柱、PCX 柱(60 mg/3 mL, VARIAN

BOND ELUT)、MCT 柱(150 mg/3 mL, 上海安谱)等,微孔滤膜。试验用水均为超纯水,样品材料猪血、牛血、羊血、鸡血和鸭血均为外购,用抗凝采血管收集,采集数量不得少于 20 mL,密封,并标注标记。待检血液试样于 4℃ 保存,留存血液试样于-18℃ 冷冻保存。

1.1.3 标准液配制 准确称取三聚氰胺标准品 0.1 g (精确到 0.0001 g),用甲醇/水(1:1)充分溶解,稀释定容于 100 mL 容量瓶中,配制成浓度为 1mg·mL⁻¹的标准储备溶液,将三聚氰胺同位素内标标准品 1 mg,用甲醇/水(1:1)充分溶解,稀释定容于 10 mL 容量瓶中,配制成浓度为 0.1 mg·mL⁻¹的标准储备溶液,最后分别将定容后的标准储备液倒入棕色试剂瓶中,-18℃ 以下避光保存。根据需要用 95%乙腈水溶液将标准储备液稀释成合适浓度的混合标准工作曲线溶液,参考线性浓度范围为 5~100 ng·mL⁻¹,三聚氰胺同位素内标浓度为 2 ng·mL⁻¹,临用时现配。

1.2 样品前处理

称取 2.0 g (精确到 0.01 g) 试样于 50 mL 离心管中,分别加入 40 μL 的三聚氰胺同位素内标溶液和 20 mL 酸性甲醇提取液(甲醇:水:乙酸体积比为 49.5:49.5:1),旋涡混匀 2 min,超声提取 10 min,以 8 000 r·min⁻¹ 冷冻离心 5 min,取上清液 10 mL 转移至 15 mL 试管中,将待净化液转移至活化后的 MCX 固相萃取柱中,流速不能超过 1 滴·s⁻¹,用 3 mL 水淋洗装样液的离心管并过柱,再用 3 mL 甲醇淋洗小柱,最后用 3 mL 5%氨水甲醇溶液洗脱,收集洗脱液,于 40℃ 下氮气吹干,用 1.0 mL 95%乙腈溶液充分溶解残渣,过 0.22 μm 滤膜后,供液相色谱-质谱/质谱仪测定和确证。

表 1 定性、定量离子对以及 CE、DP、EP 和 CXP 参考

Table 1 Qualitative, quantitative ion pair, as well as CE, DP, EP and CXP reference

化合物 Compound	母离子(Q1) Parent ion(Q1)	检测模式 Detection mode	子离子(Q3) Daughter ion(Q3)	CE/V	DP/V	EP/V	CXP/V
三聚氰胺 Melamine	127	正离子 Positive ions	85.0*	40	44	10	5
			68	62	44	10	5
¹⁵ N ₃ -三聚氰胺内标 ¹⁵ N ₃ -Melamine internal standard	130	正离子 Positive ions	87	28	60	10	5

注:表中带*的离子为定量离子;对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。

Note: The ions with * in the table are quantitative ions; for different MS instruments, the instrument parameters may be different, and the MS parameters should be optimized to the best before measurement.

1.3 方法

1.3.1 质谱条件的建立 采用注射泵直接进样,用正离子扫描方式进行一级质谱分析,确定三聚氰胺分子母离子峰。对被测物的准分子离子碰撞后,进

行二级质谱分析,得到子离子质谱图,优化毛细管电压、锥孔电压、碰撞能量。此外,还对离子源温度、雾化气、碰撞气和辅助气等参数进行优化。优化后的条件:

- a) 电喷雾电压 (IS): 5 500 V;
 b) 碰撞气压力 (CAD): Medium;
 c) 雾化气压力 (GS1): 40 Psi;
 d) 气帘气压力 (CUR): 25 Psi;
 e) 辅助气压力 (GS2): 70 Psi;
 f) 离子源温度 (TEM): 650 °C;

g) 监测离子对、去簇电压 (DP)、碰撞室入口电压 (EP)、碰撞电压 (CE) 和碰撞室出口电压 (CXP) 见表 1。

1.3.2 液相色谱条件的建立 本方法选择 Phenomenex Kinetex 2.6 μ HILIC 柱为分离柱, 柱温

40 °C, 比较甲醇/甲酸水体系、乙腈-甲酸水体系、甲醇-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵溶液 (含 0.1% 甲酸) 体系、乙腈-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵溶液体系作流动相对待测物的分离效果, 乙腈-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵溶液体系作流动相, 梯度洗脱待测物峰形较好。用乙腈-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵溶液体系作为流动相, 梯度洗脱分析待测物 (见表 2), 三聚氰胺标准溶液的多反应监测 (MRM) 色谱图见图 1。因此, 采用 LC-MS/MS 法测定三聚氰胺药物时选择 Phenomenex Kinetex 2.6 μ HILIC 柱作为分离柱, 梯度洗脱分离待测物。在上述色谱条件下, 三聚氰胺的保留时间分别约为 2.80 min。

表 2 流动相及梯度洗脱程序

Table 2 Mobile phase and gradient elution program

时间/min Time	流速/mL·min ⁻¹ Flow rate	5 mmol·L ⁻¹ 乙酸铵溶液 (A) /% Ammonium acetate solution	乙腈 (B) /% Acetonitrile
0	0.4	5	95
1	0.4	5	95
4	0.4	40	60
6	0.4	40	60
6.1	0.4	5	95
10	0.4	5	95

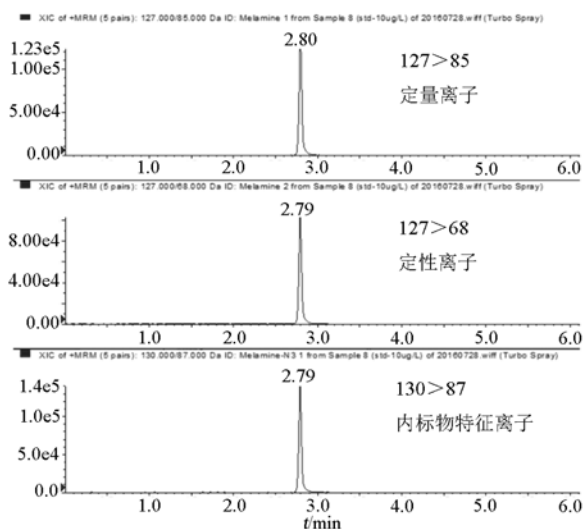


图 1 三聚氰胺 (10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 标准溶液和三聚氰胺同位素内标 (2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 标准溶液的多反应监测 (MRM) 色谱图
 Figure 1 Multi-reaction monitoring (MRM) chromatogram of melamine (10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) standard solution and melamine isotope internal standard (2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) standard solution

2 结果与分析

2.1 色谱分离条件优化

三聚氰胺极性较强, 用普通 C18 柱分析不能很好保留, 而流动相中加入离子对试剂对质谱造成污染, 降低负离子监测灵敏度, 因此, 选用 Phenomenex Kinetex 2.6 μ HILIC 柱作为色谱分离柱, 采用梯度

洗脱改变流动相的极性才能保证三聚氰胺分离较好。考察了甲醇-水、乙腈-水、甲醇-乙酸铵水溶液和乙腈-乙酸铵水溶液的分离效果, 甲醇-水、乙腈-水和甲醇-乙酸铵水溶液体系得到的色谱峰型较差, 有分叉和拖尾现象, 乙腈-乙酸铵水溶液体系按照表 2 洗脱程序得到的色谱峰峰型尖锐、对称, 保留时间为 2.80 min。

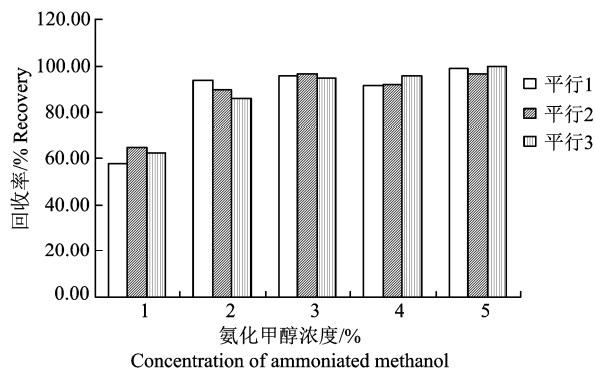


图 2 1 mL 不同浓度氨化甲醇洗脱能力的比较
 Figure 2 The comparison of elution capacities of 1 mL ammoniated methanol solution with different concentrations

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择 提取溶剂的提取效率是影

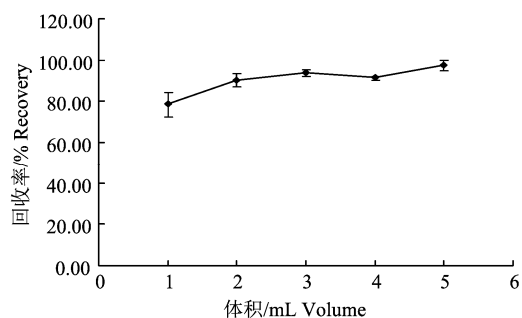


图 3 不同洗脱体积对回收率的影响

Figure 3 Effects of different elution volume on recovery

响样品中三聚氰胺提取效果的重要因素。本方法考察了水、乙腈、甲醇、50%甲醇水溶液和三氯乙酸溶液对三聚氰胺的溶解性能, 比较了上述提取试剂对血液样品中的提取效果。试验结果表明: 水、甲醇、50%甲醇水溶液和三氯乙酸溶液对三聚氰胺固体粉末具有较高的溶解度, 0.1 g 样品在 20 mL 上述溶液中能完全溶解, 在 20 mL 乙腈溶液中不能完全溶解, 50%甲醇水溶液提取血液中三聚氰胺回收率均大于 80%。考虑到阳离子交换固相萃取柱上样液需要呈酸性, 因此选择甲醇: 水: 乙酸溶液 (49.5:49.5:1) 能较好地满足三聚氰胺提取效果。

表 3 采用 LC-MS/MS 法测定动物血液中的加标回收率和 RSD 值($n=6$)Table 3 RSD values and spiked recoveries in animal blood by LC-MS / MS ($n=6$)

样品 Sample name	添加水平 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Added level	化合物 Compound	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Measured value						平均回收率/% Average recovery rate	RSD 值/% RSD value
猪血 Pig blood	10	三聚氰胺 Melamine	8.93	9.39	10.2	9.35	9.4	9.41	94.5	4.37
	20	Melamine	18.1	18.2	18.2	20	18.8	18.6	93.2	3.83
	100		91.3	91.2	86.7	86.7	90.4	94.0	90.0	3.18
	2 500		2 685	2 810	2 735	2 785	2 785	2 760	110.0	1.62
牛血 Cattle blood	10	三聚氰胺 Melamine	10.8	10.9	10.4	10.9	10.0	10.0	105.0	4.09
	20	Melamine	19.4	19.3	20.1	19.6	18.4	19.9	97.2	3.06
	100		95.3	96.5	93.3	96.8	95.9	103.2	96.8	3.47
	2 500		2 655	2 705	2 530	2 530	2 580	2 555	104.0	2.78
羊血 Sheep blood	10	三聚氰胺 Melamine	9.15	9.95	10.45	9.85	9.65	9.55	97.6	4.46
	20	Melamine	18.5	18.1	18.3	18.8	18.4	18.0	91.7	1.57
	100		93.2	96.2	91.9	91.1	96.7	90.7	93.3	2.78
	2 500		2 479	2 579	2 391	2 604	2 579	2 479	101.0	3.27
兔血 Rabbit blood	10	三聚氰胺 Melamine	10.7	10.0	10.7	11.0	10.7	10.5	106.0	3.16
	20	Melamine	19.4	20.4	20.1	19.7	19.7	19.1	98.7	2.37
	100		103.7	96.2	98.7	103.7	98.3	101.7	100.0	3.10
	2 500		2 592	2 618	2 592	2 792	2 437	2 567	104.0	4.38
鸡血 Chicken blood	10	三聚氰胺 Melamine	10.0	10.1	9.4	9.5	9.9	9.9	98.0	2.89
	20	Melamine	19.8	19.7	20.3	19.6	19.4	20.1	99.1	1.67
	100		99.4	100.4	100.4	100.4	98.4	103.4	100.0	1.67
	2 500		2 460	2 510	2 435	2 460	2 460	2 535	99.1	1.52
鸭血 Duck blood	10	三聚氰胺 Melamine	9.79	9.89	9.69	10.4	9.79	9.89	99.1	2.55
	20	Melamine	21.9	19.6	20.5	20.0	19.6	19.4	101.0	4.64
	100		108.7	108.7	109.7	107.7	109.7	110.7	109.0	0.96
	2 500		2 330	2 315	2 385	2 370	2 367	2 272	93.6	1.81

2.2.2 固相萃取条件优化 试验比较了 Oasis MCX、PCX 和 MCT 等阳离子固相萃取柱对样品的净化效果及加标回收率的影响。结果表明 Oasis MCX 固相萃取柱、PCX 柱和 MCT 柱对三聚氰胺都具有选择性保留, 其中 MCX 柱回收率较高且稳定性最好, PCX 柱回收率为 80.7%, MCX 柱回收率

为 105%。因此选择用 Oasis MCX 固相萃取柱进行样品前处理。进一步研究了固相萃取柱活化过程对回收率的影响, 分别比较了甲醇 3 mL 和水 3 mL 与甲醇 3 mL 和 5%乙酸水溶液 3 mL 2 种活化程序, 在后面步骤一致的情况下 5%乙酸水溶液 3 mL 活化具有较高回收率。因此, 选择用甲醇 3 mL、5%乙

酸水溶液 3 mL 进行固相萃取柱活化。方法进一步比较了 1%、2%、3%、4%和 5%的氨化甲醇（体积比）作为洗脱溶剂对 MCX 柱洗脱效率的影响，每个浓度做 3 个平行试验，分别以回收率评价洗脱能力。结果表明，1%氨化甲醇洗脱能力较弱，2%、3%、4%和 5%氨化甲醇洗脱能力差异不明显，洗脱体积需大于 1 mL 才能保证洗脱完全，为了保证充分洗脱，因此选用 3 mL 5%的氨化甲醇溶液作为洗脱溶剂。

2.3 方法学考察

2.3.1 方法线性范围 在最优的试验条件下，对系列浓度标准溶液进行测定，结果表明三聚氰胺在 $0.1 \sim 100.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 共 5 个浓度) 浓度范围均呈良好的线性关系， $y=0.105x+0.0236$ ， $R^2=1.0000$ 。

2.3.2 方法的回收率、精密度及检出限 通过 LC-MS/MS 方法检测添加三聚氰胺的血液样品的含量，通过计算回收率验证方法的技术要素，三聚氰胺在猪血、牛血、羊血、鸡血和鸭血中的平均回收率为 90.0%~110%，处于 60%~120%之间，满足方法技术要素对回收率的要求，对不同动物血液样品中的三聚氰胺检测数据稳定性良好，精密度值为 0.96%~4.64%，具体结果见表 3。

采用 LC-MS/MS 法时，食用动物（如猪、牛、羊、兔、鸡和鸭血液中添加浓度为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，其信噪比 (S/N) 分别为 755.4、347.5、427.7、937、491.8 和 605.5，满足信噪比 ≥ 3 和信噪比 ≥ 10 的定性定量要求。

2.4 实际样品测定

利用建立的分析方法对猪血、羊血、鸡血、鸭血和兔血等不同动物源血液进行三聚氰胺测定，三聚氰胺浓度均小于 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 检出限，其中猪血样品中三聚氰胺含量为 $0.60 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，鸡血中三聚氰胺含量为 $2.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，鸭血中三聚氰胺含量为 $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，兔血中三聚氰胺含量为 $0.34 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，羊血中三聚氰胺含量为 $2.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。共检测血液样品 5 组，由于 LC-MS/MS 法较高的灵敏度，在标准溶液对应的保留时间处每种血液中均能扫描到定量离子和定性离子，因此血液中存在较低含量的三聚氰胺本底值。

3 结论

本方法选择甲醇:水:乙酸溶液 (49.5:49.5:1) 作为提取溶剂提取三聚氰胺，经固相萃取净化后用质谱联用方法进行检测，在 $0.1 \sim 100.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范

围均呈良好的线性关系，而且灵敏度高，最低检测限为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，血液样品中三聚氰胺添加回收率在 90.0%~110%之间，相对标准偏差在 0.96%~4.64%之间。此方法的稳定性高，重现性好。因此，本方法适用于动物血液样品中三聚氰胺含量的常规检测。

参考文献:

- [1] 王晓峰. 饲料中三聚氰胺的测定研究[J]. 生物技术世界, 2015(3): 6-7.
- [2] 李淑群, 曹碧云, 常化仿, 等. 胶体金免疫层析法快速检测牛奶、奶粉、饲料中的三聚氰胺[J]. 分析化学, 2013, 41(7): 1025-1030.
- [3] 邱万山. 高效液相色谱内标法测定奶粉中三聚氰胺[J]. 中国酿造, 2016, 35(3): 145-147.
- [4] 黄小燕. 三聚氰胺对断奶仔猪的毒性效应和血浆清除规律的研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2009.
- [5] 师三媛, 陈开阳, 陈巧燕, 等. 分光光度法检测饲料中三聚氰胺的研究[J]. 饲料研究, 2015 (24): 63-65.
- [6] 汪涓涓, 李卫群, 朱慧, 等. 近红外光谱法检测奶粉中三聚氰胺的方法探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3138-3142.
- [7] 余志明. 超高效液相色谱仪测定乳粉中三聚氰胺的能力验证[J]. 大众标准化, 2016 (8): 102-104.
- [8] 姚欣. 高效液相色谱法测定羊乳制品中的三聚氰胺[J]. 中小企业管理与科技, 2016 (27): 186-187.
- [9] 倪峥飞, 沈海丽, 王琴. HPLC 法测定乳制品中三聚氰胺的质量控制图的应用[J]. 中国乳品工业, 2016, 44(9): 58-60.
- [10] 宫小明, 董静, 孙军, 等. HPLC 法测定植物性原料中三聚氰胺[J]. 食品科学, 2008, 29(4): 321-323.
- [11] 袁东, 刘光增, 刘国鹏. 高效液相色谱法测定乳制品中的三聚氰胺[J]. 齐鲁师范学院学报, 2012, 27(5): 53-55.
- [12] 程莎, 李建兵, 王晖, 等. 高效液相法测定化肥中双氰胺和三聚氰胺的方法研究[J]. 现代化工, 2014(3): 166-168.
- [13] 汪辉, 曹小彦, 彭新凯, 等. 高效液相色谱-二极管阵列法测定高蛋白食品中的三聚氰胺[J]. 食品与机械, 2007, 23(5): 114-115.
- [14] VARELIS P, JESKELIS R. Preparation of [$^{13}\text{C}_3$]-melamine and [$^{13}\text{C}_3$]-cyanuric acid and their application to the analysis of melamine and cyanuric acid in meat and pet food using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Addit Contam A, 2008, 25(10): 1208-1215.
- [15] VENKATASAMI G, SOWA J R. A rapid, acetonitrile-free, HPLC method for determination of melamine in infant formula[J]. Anal Chim Acta, 2010, 665(2): 227-230.
- [16] 王征. GC-MS 法测定动物食品中的三聚氰胺[J]. 福建分析测试, 2008, 17(2): 1-4.
- [17] LIN M S. A review of traditional and novel detection techniques for melamine and its analogues in foods and animal feed[J]. Front Chem Sci Eng, 2009, 3(4): 427-435.

- [18] 赵善贞, 邓晓军, 伊雄海, 等. 固相萃取-亲水相互作用色谱/串联质谱法同时测定食品中三聚氰胺和三聚氰酸[J]. 色谱, 2012, 30(7): 677-683.
- [19] 王浩, 刘艳琴, 曹红, 等. 固相萃取与高效液相色谱联用测定宠物食品中三聚氰胺[J]. 分析化学, 2008, 36(2): 273-273.
- [20] YU H, TAO Y, CHEN D, et al. Development of a high performance liquid chromatography method and a liquid chromatography-tandem mass spectrometry method with pressurized liquid extraction for simultaneous quantification and confirmation of cyromazine, melamine and its metabolites in foods of animal origin[J]. Anal Chim Acta, 2010, 682(1): 48-58.
- [21] 黄芳, 黄晓兰, 吴惠勤, 等. 高效液相色谱-质谱法对饲料及食品添加剂中三聚氰胺的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(3): 313-315.
- [22] 应永飞, 朱聪英, 韦敏珏, 等. 液相色谱-串联质谱法测定饲料和土壤中三聚氰胺及其类似物[J]. 质谱学报, 2013, 33(6): 342-348.
- [23] 朱晓玲, 刘杰, 严恒, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中的双氰胺与三聚氰胺[J]. 分析试验室, 2013, 32(9): 16-19.
- [24] 连庚寅, 侯美军, 林勤保, 等. 超高效液相色谱法测定动物源性食品中的三聚氰胺[J]. 食品科学, 2009 (18): 255-257.
- [25] FILAZI A, SIRELI U T, EKICI H, et al. Determination of melamine in milk and dairy products by high performance liquid chromatography[J]. J Dairy Sci, 2012, 95(2): 602-608.
- [26] MASSON P. Quality control techniques for routine analysis with liquid chromatography in laboratories[J]. J Chromatogr A, 2007, 1158(1): 168-173.
- [27] LIN M. A review of traditional and novel detection techniques for melamine and its analogues in foods and animal feed[J]. Front Chem Sci Eng, 2009, 3(4): 427-435.
- [28] 丁涛, 徐锦忠, 李健忠, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测法及高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定植物源性蛋白中残留的三聚氰胺[J]. 色谱, 2008, 26(1): 6-9.
- [29] 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委员会. 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法: GB/T22388-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.