

ESI-TOF 测定甲砒霉素和氟苯尼考检出限

黄保, 朱辉

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 利用 ESI-TOF 测定甲砒霉素和氟苯尼考检出限, 试验结果表明: ESI-TOF 测试甲砒霉素的最低检出限为 0.5 μ g/L, 其信噪比大于 3; 氟苯尼考在直流模式下最低检出限为 1 μ g/L, 多次测定, 数据重复性良好, 操作简便。

关键词: 甲砒霉素;氟苯尼考;检出限

脉冲模式下最低检出限为 0.5 μ g/L, 在电喷雾电离源 (ESI) 条件下, 优化仪器的电压参数和鉴定甲砒霉素和氟苯尼考目标物的正负极性、特征离子峰等信息。

利用优化好的参数, 对甲砒霉素和氟苯尼考的检测限进行测试, 评估在 ESI 模式下仪器的灵敏度能否达到可食动物肌肉、肝脏和水产品中甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定液相色谱-串联质谱法 (GB/T 20756-2006) 的法定检出限 (各 1 μ g/kg)。

1 测试条件

1.1 实验样品

采用的标品为甲砒霉素和氟苯尼考标准品信息如下两表所示:

表 1 甲砒霉素和氟苯尼考标准品测试信息

序号	样品	分子式	精确分子量	CAS	检测离子 (\pm)	特征峰 m/z (精确值)	来源
1	甲砒霉素	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ NO ₅ S	355.00477	15318-45-3	[M-H] ⁻	353.99694	安诺提供
2	氟苯尼考	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO 4S	357.00043	73231-34-2	[M-H] ⁻	355.99260	安诺提供

表 2 甲砒霉素和氟苯尼考在食品安全国家标准中的测试方法

标准	检测限	定量限
可食动物肌肉、肝脏和水产品中甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定液相色谱-串联质谱法 (GB/T 20756-2006)	1 μ g/kg	/

1.2 实验仪器

ESI-TOF-9(L); 注射泵: LAP01-2A;

1.3 实验条件

微量注射泵流速: 5 μ l/min

电离模式: ESI-, 电压: -3600V

雾化气气压: 0.3MPa

进样口温度: 240 $^{\circ}$ C

2 实验方法

2.1 标品配制

10 μ g/L 的甲砒霉素甲醇溶液: 取 100 μ L 的 1mg/L 甲砒霉素甲醇溶液到 10mL 容量瓶中, 再甲醇定容至刻度。

0.5 μ g/L 的甲砒霉素甲醇溶液: 移取 100 μ L 的 10 μ g/L 甲砒霉素甲醇溶液和 1900 μ L 的甲醇混匀即可。

10 μ g/L 的氟苯尼考乙腈溶液: 取 100 μ L 的 1mg/L 氟苯尼考乙腈溶液到 10mL 容量瓶中, 再乙腈定容至刻度。

1 μ g/L 的氟苯尼考乙腈溶液: 移取 200 μ L 的 10 μ g/L 氟苯尼考乙腈溶液和 1800 μ L 的乙腈混匀即可。

0.5 μ g/L 的氟苯尼考乙腈溶液: 移取 100 μ L 的 10 μ g/L 氟苯尼考乙腈溶液和 1900 μ L 的乙腈混匀即可。

2.2 具体操作方法

用 500 μ L 的平头进样针取 1mg/L 和 0.5 μ g/L 的甲砒霉素甲醇测试液, 通过微量注射泵以 5 μ l/min 的流速进行进样, 通过 1mg/L 浓度对标品进行特征峰检测和评估 0.5 μ g/L 的标品测试液质谱信号和乙腈空白的噪音, 并记录实验结果。

用 500 μ L 的平头进样针取 1mg/L、1 μ g/L 和 0.5 μ g/L 的氟苯尼考乙腈测试液, 通过微量注射泵以 5 μ l/min 的流速进行进样, 通过 1mg/L 浓度对标品进行特征峰检测; 在脉冲模式下评估 0.5 μ g/L 的标品测试液质谱信号和乙腈空白的噪音以及在直流模式下评估 1 μ g/L 的信噪比, 并记录实验结果。

3 实验结果

3.1 1mg/L 和 0.5ug/L 的甲砒霉素实验结果

结果如下图 1 所示，浓度为 1mg/L 的甲砒霉素甲醇溶液以 5ul/min 速率进样单秒对应的质量为 83pg，其检测到的分子离子峰主要为 353.9971、碎片峰为 290.0284 和 185.0244。

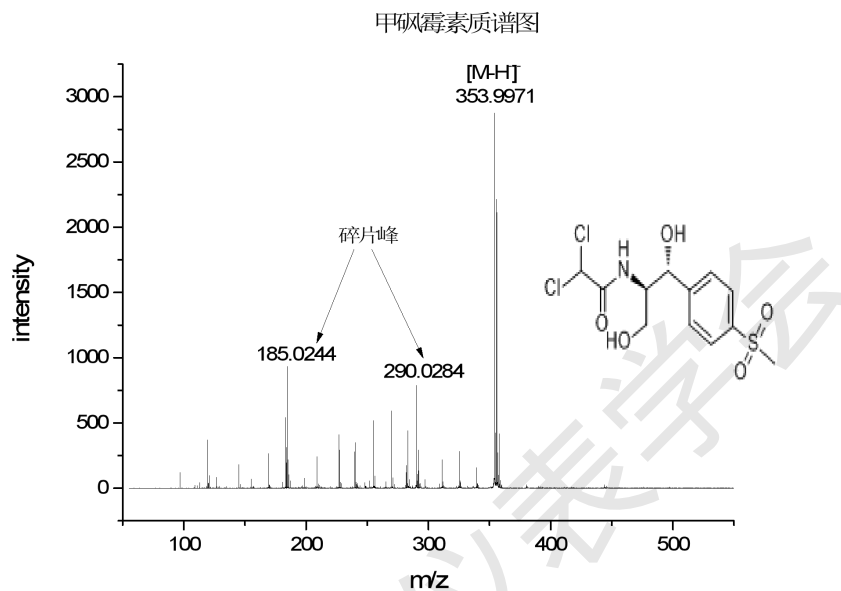


图 1 1mg/L 甲砒霉素质谱图

如下图 2 所示，浓度为 0.5ug/L 的甲砒霉素甲醇溶液以 5ul/min 速率进样单秒对应的质量为 42fg，其检测到质谱信号强度约为 22，甲醇空白噪音约为 4，信噪比 S/N 为 >3。

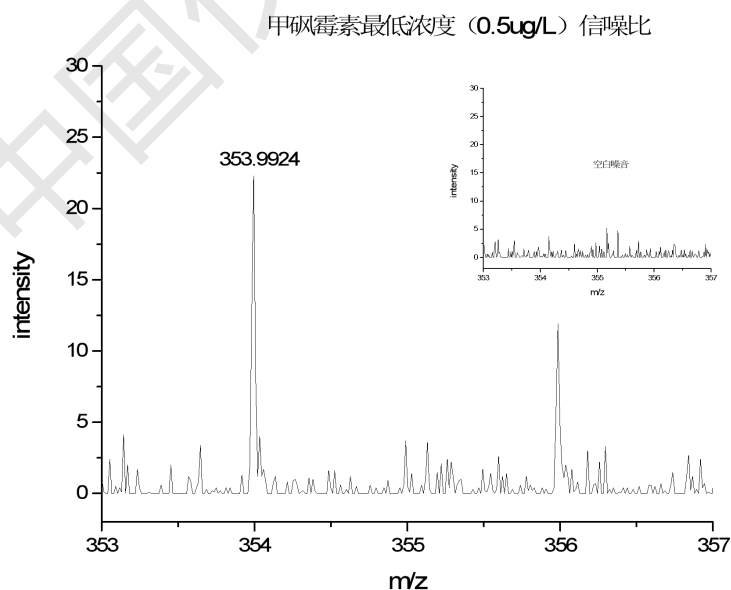


图 2 0.5ug/L 甲砒霉素溶液信噪比

3.2 1mg/L、1ug/L 和 0.5ug/L 的氟苯尼考实验结果

结果如下图 3 所示，浓度为 1mg/L 的氟苯尼考乙腈溶液以 5ul/min 速率进样单秒对应的质量为 83pg，其检测到的特征离子峰主要为 355.9902。

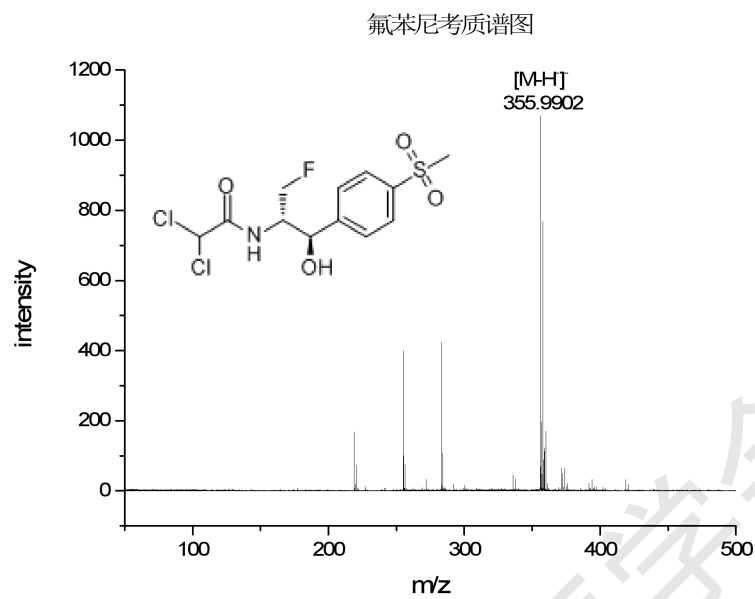


图 3 1mg/L 氟苯尼考的质谱图

如下图 4 所示，浓度为 1ug/L 的氟苯尼考乙腈溶液以 5ul/min 速率进样单秒对应的质量为 83fg，其在直流模式下检测到质谱信号强度约为 18，乙腈空白噪音约为 4，信噪比 S/N 为 >3。

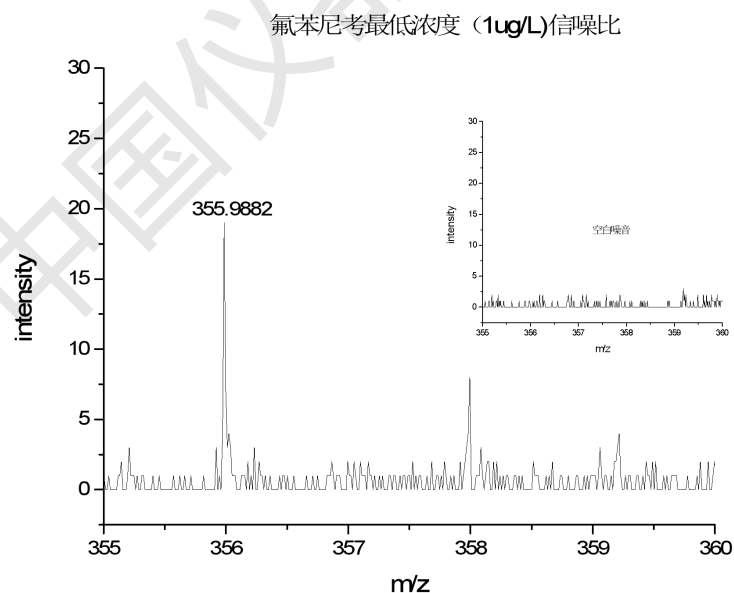


图 4 1ug/L 氟苯尼考乙腈溶液在直流模式信噪比

结果如下图 5 所示，浓度为 0.5ug/L 的氟苯尼考乙腈溶液以 5ul/min 速率进样单秒对应的质量为 42fg，其在脉冲模式下检测到质谱信号强度约为 34，乙腈空白噪音约为 5，信噪

比 S/N 为 >3。

氟苯尼考在脉冲模式下最低浓度 (0.5ug/L) 信噪比

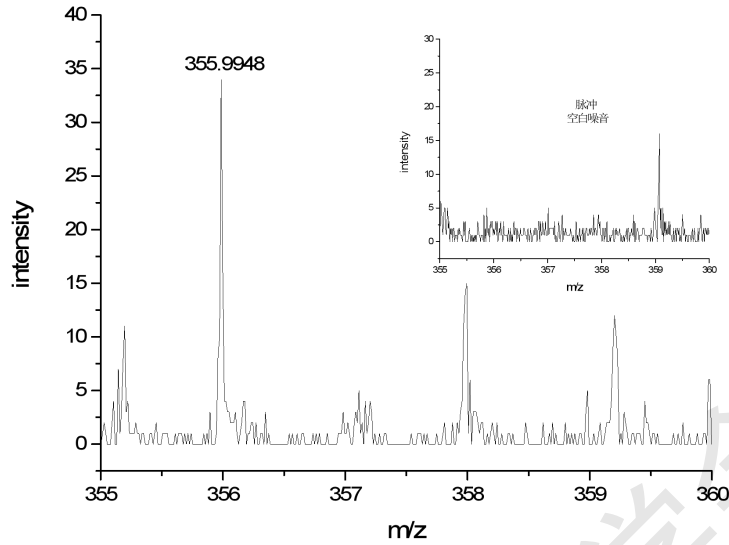


图 5 0.5ug/L 氟苯尼考在脉冲模式下信噪比

4 测试结论

通过 ESI-TOF 测试甲砒氯霉素的最低检出限为 0.5ug/L，其信噪比大于 3；氟苯尼考在直流模式下最低检出限为 1ug/L，脉冲模式下最低检出限为 0.5ug/L，甲砒氯霉素和氟苯尼考都已达到可食动物肌肉、肝脏和水产品中甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定液相色谱-串联质谱法 (GB/T 20756-2006) (1ug/kg)。

附录

1. 可食动物肌肉、肝脏和水产品中甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定液相色谱-串联质谱法 (GB/T 20756-2006)
2. 甲砒霉素 ESI-TOF-9(L)负离子模式电压参数

Capillary	Focus lens	Out plate	Sk1	DCQ UP	DCQ DOWN	DCQ LEFT	DCQ RIGHT
-100	-100	-60	-20	11.5	11.5	10	11.5
OUT ORIFICE	LENS UP	LENS DOWN	脉冲 1	脉冲 2	Com1	脉冲频率	脉冲宽度
-5	-4	-3.96	-950	950	0	10000	8

Skimmer2	Skimmer2 模式	Grid	B-plate	focus	Acce	Mcp	ESI
-10.5	直流	54.5	-1143.0	525	4000	5650	-3600
质谱口温度	RFQ 频率	MIR 频率	RFQ 峰 峰值	MIR 峰 峰值	RFQ 偏置	MIR_B 偏 置电压	MIR_E 偏 置电压
240°C	1.4M	700K	500	150	-14.0	-75	-51.5

3. 氟苯尼考 ESI-TOF-9(L)负离子模式电压参数

Capillary	Focus lens	Out plate	Sk1	DCQ UP	DCQ DOWN	DCQ LEFT	DCQ RIGHT
-100	-100	-58	-20	11.5	11.5	10	11.5
OUT ORIFICE	LENS UP	LENS DOWN	脉冲 1	脉冲 2	Com1	脉冲频率	脉冲宽度
-5	-4	-3.96	-950	950	0	10000	8
SkimmerH/ SkimmerL	Skimmer2 模式	Grid	B-plate	focus	Acce	Mcp	ESI
-10.5/-16	直流/脉冲	54.5	-1143.0	525	4000	5650	-3600
质谱口温度	RFQ 频率	MIR 频率	RFQ 峰 峰值	MIR 峰 峰值	RFQ 偏置	MIR_B 偏 置电压	MIR_E 偏 置电压
240°C	1.4M	700K	700	180	-14.0	-75	-51.5
脉冲延时	Skimmer 脉宽(us)						
35.5	45.4						