

ESI-TOF 测定氯霉素检测限

黄保, 朱辉

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 使用 ESI-TOF 测试氯霉素的最低检出限, 结果表明: 氯霉素的最低检出限为 0.1 μ g/L, 信噪比分别为 4 和 5, 已达到食品安全国家标准中可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素残留量的测定检出限标准 (0.1 μ g/kg)。

关键词: 氯霉素; 质谱

电喷雾电离源 (ESI) 是目前实验室中稳定性最好、应用较为成熟的离子源, 同时利用注射泵的连续进样也便于针对某个目标离子进行仪器测试参数的调试优化, 因此后面农残药物测试实验先利用标准品对仪器测试参数进行优化后, 建立相应的仪器方法后, 再进行其他离子源的搭建和测试, 可以减少后续的调试工作量和提高目标峰的灵敏度。

1 测试条件

1.1 实验样品

采用的标品为氯霉素标准品信息和氯霉素相关标准信息如下两表所示:

表 1 氯霉素标准品测试信息

序号	样品	分子式	分子量	CAS	检测离子 (\pm)	特征峰 (m/z)	来源
1	氯霉素	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	322.0123	56-75-7	[M-H] ⁻	321.0045	Dr.Ehrenstorfer

表 2 氯霉素在食品安全国家标准中的测试方法

标准	检测限	定量限
食品安全国家标准牛奶中氯霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法 (GB 29688-2013)	0.01 μ g/kg	0.1 μ g/kg
可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法 (GB/T 20756-2006)	0.1 μ g/kg	/

1.2 实验仪器

ESI-TOF-9(L); 注射泵: LAP01-2A;

1.3 实验条件

- 1) 微量注射泵流速: 5 μ l/min
- 2) 电离模式: ESI-, 电压: -3600V
- 3) 雾化气气压: 0.3MPa
- 4) 进样口温度: 240°C

2 实验方法

2.1 标品配制

1 μ g/L 的氯霉素溶液: 取 100 μ l 的 100 μ g/L 氯霉素甲醇溶液到 10mL 容量瓶中, 再甲醇定容至刻度。

0.1 μ g/L 的氯霉素测试液: 分别移取 100 μ l 的 1 μ g/L 氯霉素甲醇溶液和 900 μ l 的甲醇混匀即可。

2.2 具体操作方法

用 500 μ l 的平头进样针取 0.1 μ g/L 的氯霉素测试液, 通过微量注射泵以 5 μ l/min 的流速进行进样, 通过优化仪器传输参数 (如: out-plate、SK1、MIR-end、MIR 和 RFQ 峰峰值等)、离子源喷针位置和富集模式, 提高仪器灵敏度, 通过分析 SK2 在直流模式和脉冲模式下 0.1 μ g/L 的氯霉素测试液质谱信号和甲醇空白的噪音, 并记录实验结果。

3 实验结果

3.1 0.1 μ g/L 的氯霉素在直流模式下实验

结果如下图所示, 浓度为 0.1 μ g/L 的氯霉素甲醇溶液以 5 μ l/min 速率进样单秒对应的质量为 8.3fg, 其对应的直流模式下质谱信号强度 (图 1) 约为 31, 空白噪音 (图 2) 约为 7, 信噪比 $S/N \geq 4$ 。

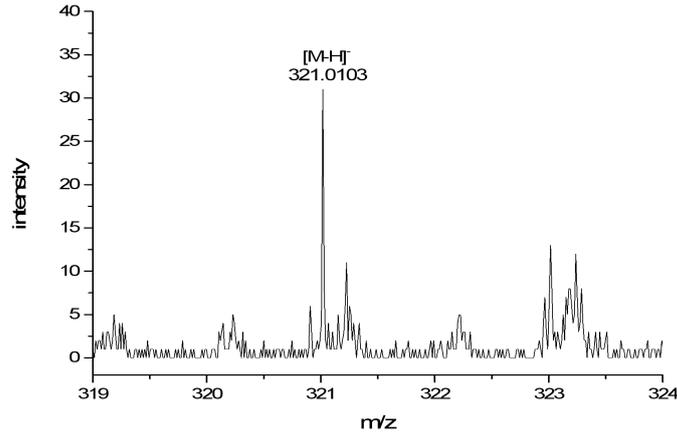


图 1 0.1 μ g/L 氯霉素直流模式下的质谱图

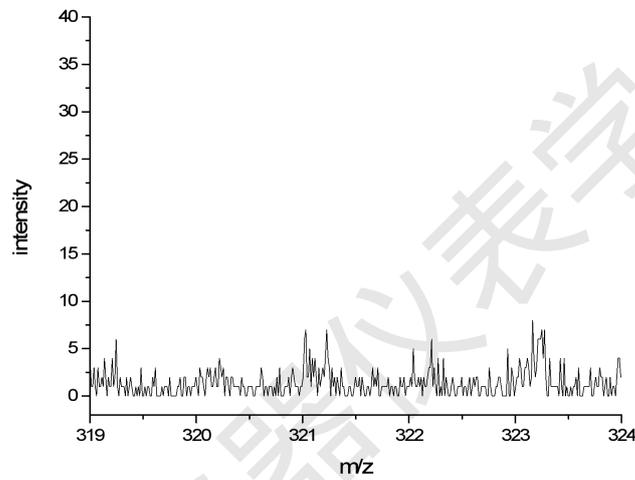


图 2 甲醇空白直流模式下的噪音图

3.2 0.1 μ g/L 的氯霉素在脉冲流模式下实验

在 sk2 为脉冲模式条件(脉冲延时时间为 33; skimmer 脉宽为 52, skimmerL 为 -20V, skimmerH 为 -10.5V), 0.1 μ g/L 的氯霉素甲醇溶液对应的脉冲模式下质谱信号强度 (图 3) 约为 85, 甲醇空白噪音 (图 4) 约为 16, 信噪比 S/N 为 ≥ 5 。

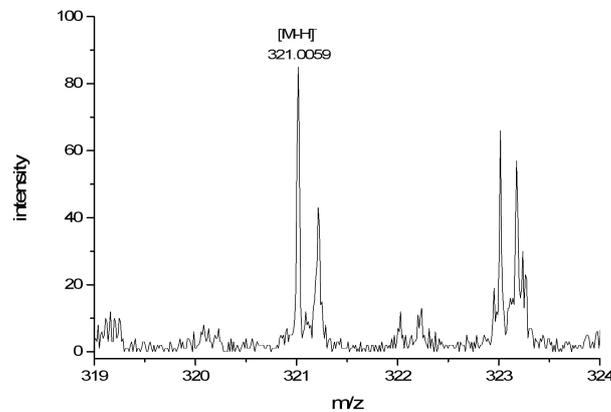


图 3 0.1 μ g/L 氯霉素脉冲模式下的质谱图

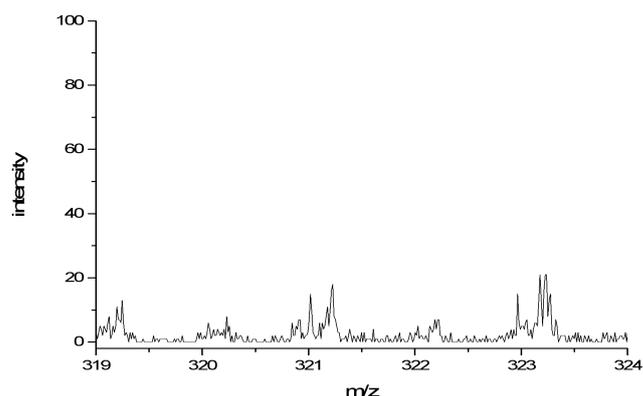


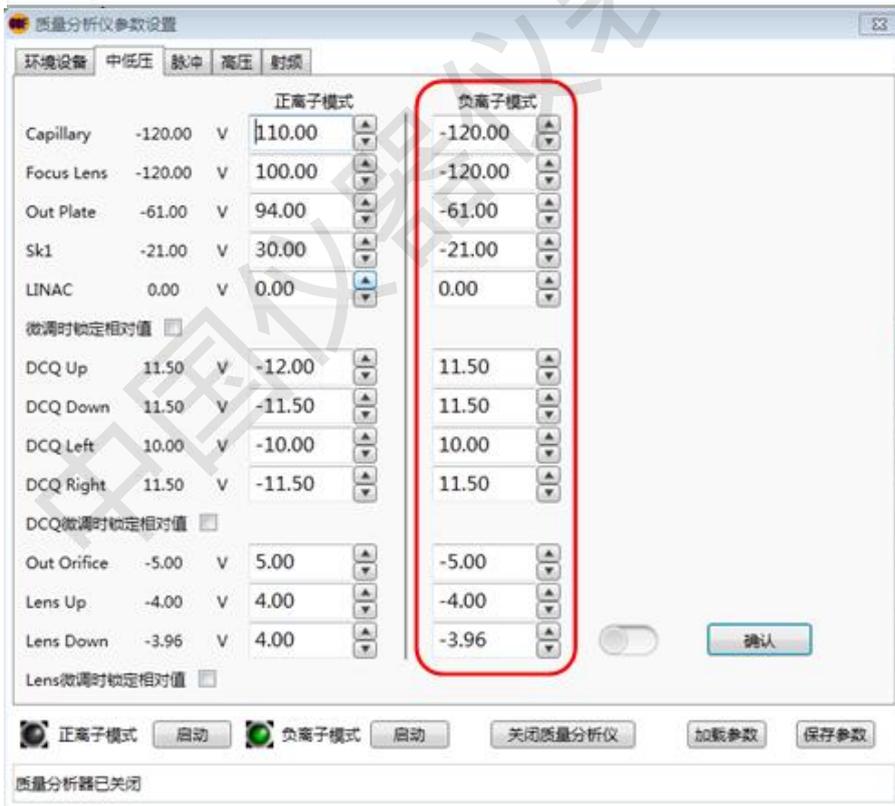
图 4 甲醇空白脉冲模式下的质谱图

3 测试结论

通过 ESI-TOF 测试氯霉素的最低检出限为 0.1ug/L, 0.1ug/L 氯霉素在直流和脉冲模式下的信噪比分别为 4 和 5, 两者灵敏度相差不大; 两者都已达到食品安全国家标准中可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素残留量的测定检出限标准 (0.1ug/kg), 但跟牛奶中氯霉素残留量的测试检出限标准 (0.01ug/kg) 还差一个数量级。

附录

1. GB 29688-2013 食品安全国家标准牛奶中氯霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法
2. GB/T 20756-2006 食品安全国家标准可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法
3. ESI-TOF-9(L)氯霉素电压参数



质量分析仪参数设置

环境设备 中低压 脉冲 高压 射频

正离子模式				负离子模式			
脉冲1	-950.00 V	950.00	(0~1000V)	-950.00		(-1000~0V)	
脉冲2	950.00 V	-950.00	(-1000~0V)	950.00		(0~1000V)	
COM1	0.00 V	0.00	(0V)	0.00		(-200~0V)	
COM2	0.00 V	24.00	(0~200V)	0.00		(0V)	
SkimmerH	-10.50 V	17.00	(0~80V)	-10.50		(-80~0V)	
SkimmerL	-20.00 V	11.00	(0~80V)	-20.00		(-80~0V)	
脉冲频率	10000.00 HZ	10000.00	(5K~10K)				
脉冲宽度	8.00 μs	8.00	(0.1~100μs)				
脉冲延时	33.00 μs	33.00	(0~200μs)				
Trig+脉宽	8.00 μs	8.00	0.01~100μs)				
Trig-脉宽	8.00 μs	8.00	0.01~100μs)				
Skimmer脉宽	52.00 μs	52.00	(0.1~100μs)				
Skimmer2模式	直流模式	直流模式					

确认

正离子模式 启动 负离子模式 启动 关闭质量分析仪 加载参数 保存参数

质量分析器已关闭

质量分析仪参数设置

环境设备 中低压 脉冲 高压 射频

正离子模式				负离子模式			
Grid	54.50 V	-48.40	(-200 ~ 200V)	54.50		(-200 ~ 200V)	确定
B-plate	-1143.00 V	1143.50	(0 ~ 2000V)	-1143.00		(-2000 ~ 0V)	确定
Focus	525.00 V	-525.00	(-1000 ~ 0V)	525.00		(0 ~ 1000V)	确定
ACCE	4000.00 V	-4000.00	(-5000 ~ 0V)	4000.00		(0 ~ 5000V)	确定
MCP	5650.00 V	-2400.00	(-3000 ~ 0V)	5650.00		(0 ~ 8000V)	确定
ESI	-3600.00 V	4000.00	(0 ~ 5000V)	-3600.00		(-5000 ~ 0V)	确定

Standby

正离子模式 启动 负离子模式 启动 关闭质量分析仪 加载参数 保存参数

质量分析器已关闭

