

# LC-TOF 测定氯霉素残留量检测限

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 LC-TOF 测定氯霉素残留量检测限, 试验结果表明: 数据重复性良好, 操作简便, 满足检测需求。

**关键词:** 氯霉素; 残留量; 质谱

食品安全国家标准中测试氯霉素残留量的常规测试方法为液相色谱-串联质谱法。为了检查 LC-TOF 的仪器性能 (暂时测试方法检出限), 根据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) 提供的测试条件, 对氯霉素的最低浓度进行测试。

## 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	分子量	CAS	检测离子 ( $\pm$ )	特征峰 (m/z)	来源
1	氯霉素	322.0123	56-75-7	[M-H] <sup>-</sup>	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 $\mu$ g/kg	0.1 $\mu$ 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 $\mu$ g/kg	/

### 1.2 实验仪器

ESI-TOF-9(L); 伍丰高效液相色谱仪 s-HPLC (EX1700); 长沙 TDC 采集卡

### 1.3 实验条件

表3 LC-TOF 与 GB 中氯霉素的测试参数对比

参数	牛奶中氯霉素残留量液相色谱-	
	串联质谱测试法 (GB 29688-2013)	禾信 LC-TOF
色谱柱	C <sub>18</sub> (150mm×2.1mm, 粒径 5μm)	Biopearl-HC Column C <sub>18</sub> (150mm×2.1mm, 粒径 5μm)
柱温	30°C	常温
流速	0.2mL/min	0.2mL/min
进样量	20μl	20μl
流动相	乙腈: 水 (50: 50, 体积比)	乙腈: 水 (50: 50, 体积比)
电离模式	ESI-	ESI-
电离电压	-2.8KV	-3.6KV
温度	源温: 120°C	进样口温度: 240°C
辅助气温度	350°C	380°C
雾化气	流速: 50L/h	气压: 0.3MPa
辅助气	流速: 450L/h	气压: 0.075MPa

## 2 实验方法

### 2.1 标品配制

100μg/L 的氯霉素溶液: 取 100μl 的 10mg/L 氯霉素甲醇溶液到 10mL 容量瓶中, 再用 1:1 的乙腈水定容至刻度。

1μg/L 的氯霉素测试液: 从 100μg/L 的氯霉素溶液中移取 100μl 到 10mL 容量瓶中, 用 1:1 的乙腈水定容至刻度。

### 2.2 具体操作方法

用 100μl 的平头进样针取 80μl 以上的 1μg/L 的氯霉素测试液, 通过手动进样阀 (型号: 7725I) 进行进样, 同时触发质谱软件开始采集, 通过分析 1μg/L 的氯霉素测试液 MIC 信号强度和 1:1 乙腈水溶剂空白 MIC 噪音, 并记录实验结果。

## 3 实验结果

### 氯霉素 LC-TOF 实验

结果如下图所示, 20μL 浓度为 1μg/L 的氯霉素溶液对应的质量为 20pg, 对应的 m/z321 的 MIC 色谱图信号强度约为 675, 1:1 乙腈水 m/z321 的空白噪音强度为 140, 其信噪比 S/N≥4; 氯霉素 m/z321 在 1.8min 处质谱图峰高为 280, 试剂空白在 1.8min 的质谱图峰高为 70, 其

信噪比 S/N 约为 4。

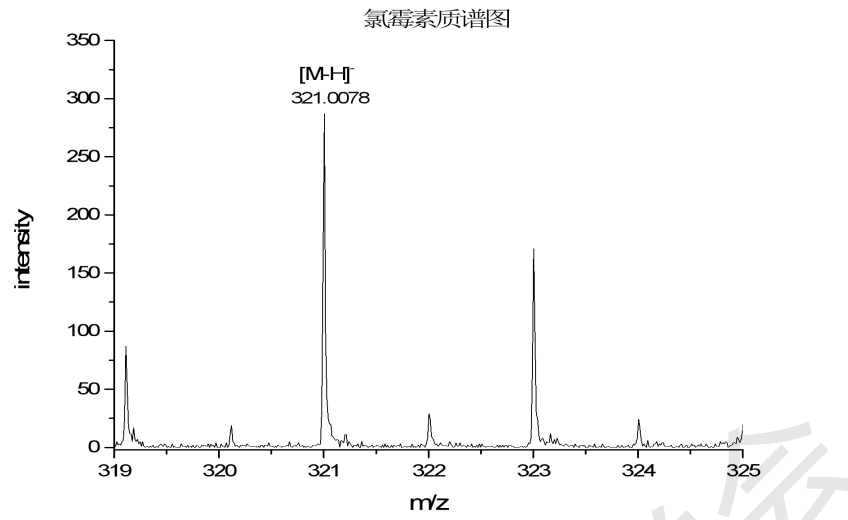


图 1 氯霉素 1.8min 质谱图

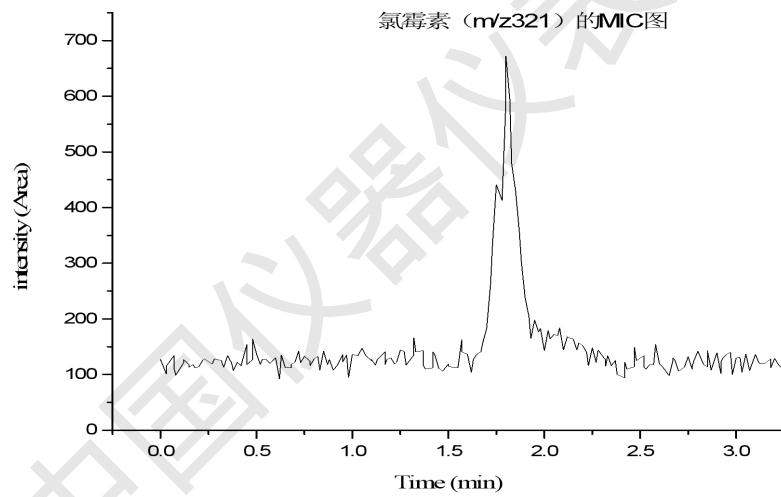


图 2 1ug/L 的氯霉素 MIC 图

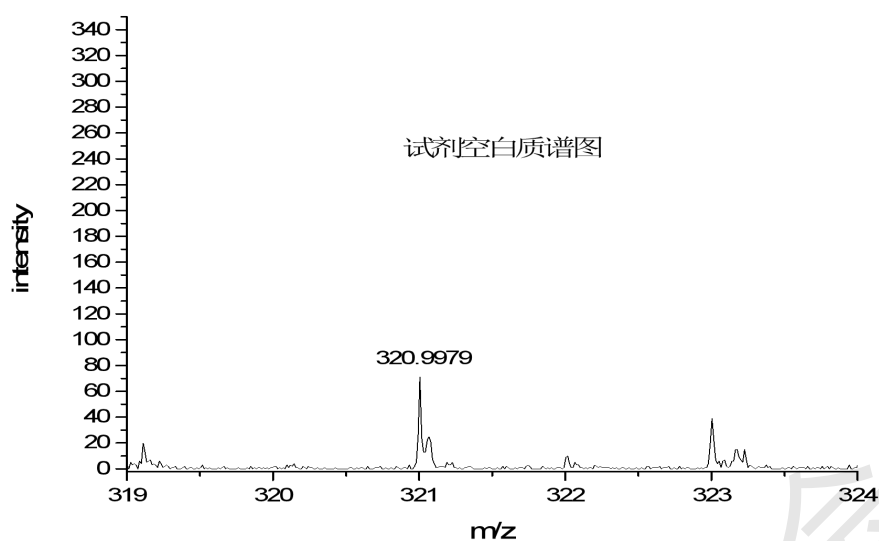


图3 试剂空白 1.80min 质谱图

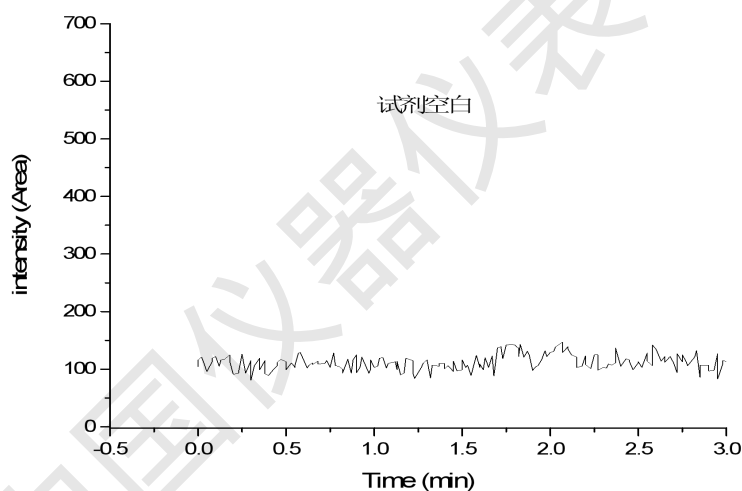


图4 试剂空白 m/z321 的 MIC 图

## 4 测试结论

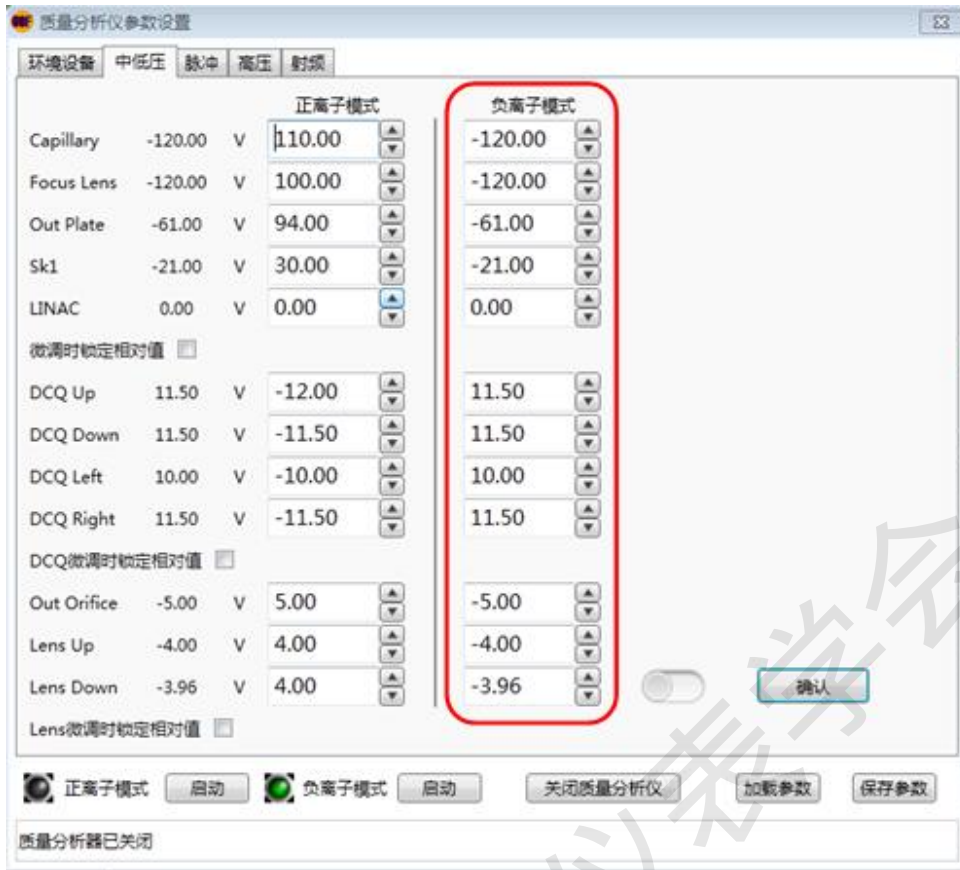
因仪器残留严重，试剂空白本底干扰较大，严重影响了氯霉素的灵敏度。目前通过 LC-TOF 测试氯霉素的最低浓度为  $1\mu\text{g/L}$ ，其信噪比约为 5，与食品安全国家标准中可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法的最低检出限  $0.1\mu\text{g/L}$  差一个数量级，与牛奶中氯霉素残留量的测定最低检出限  $0.01\mu\text{g/L}$  差两个数量级，下一步进行氯霉素灵敏度优化方式：（1）更换 ADC 采集卡，（2）降低氯霉素试剂本底干扰（3）不接色谱柱，评估当前所用色谱柱的富集效果。

其他

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		
Grid	54.50 V	-48.40 (-200 ~ 200V)	54.50 (-200 ~ 200V)	<input type="checkbox"/>	确定
B-plate	-1143.00 V	1143.50 (0 ~ 2000V)	-1143.00 (-2000 ~ 0V)	<input type="checkbox"/>	确定
Focus	525.00 V	-525.00 (-1000 ~ 0V)	525.00 (0 ~ 1000V)	<input type="checkbox"/>	确定
ACCE	4000.00 V	-4000.00 (-5000 ~ 0V)	4000.00 (0 ~ 5000V)	<input type="checkbox"/>	确定
MCP	5650.00 V	-2400.00 (-3000 ~ 0V)	5650.00 (0 ~ 8000V)	<input type="checkbox"/>	确定
ESI	-3600.00 V	4000.00 (0 ~ 5000V)	-3600.00 (-5000 ~ 0V)	<input type="checkbox"/>	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

质量分析仪参数设置

环境设备 中低压 脉冲 高压 射频

RFQ频率 1400000 HZ 1.4M

MIR频率 700000 HZ 700k

正离子模式			负离子模式		
RFQ峰峰值	500.00 V	700.00 (0~2500V)	500.00 (0~2500V)	<input type="checkbox"/>	确定
MIR峰峰值	140.00 V	230.00 (0~400V)	140.00 (0~400V)	<input type="checkbox"/>	确定
RFQ偏置	-14.00 V	14.50 (-200~200V)	-14.00 (-200~200V)	<input type="checkbox"/>	确定
MIR偏置电压					
MIR_B	-90.00 V	90.00 (-200~200V)	-90.00 (-200~200V)	<input type="checkbox"/>	确定
MIR_E	-50.00 V	70.00 (-200~200V)	-50.00 (-200~200V)	<input type="checkbox"/>	确定

MIR偏置微调时锁定相对值

确定

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