

# 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定牛肉中 抗虫药氨丙啉残留量

LCMSMS-693

**摘要：**本文建立了使用岛津三重四极杆液质联用系统测定牛肉中抗虫药氨丙啉残留量的方法。氨丙啉在优化后的色谱及质谱条件下，采用正离子模式进行电离，通过多反应监测 (MRM) 模式进行测定。结果表明：使用外标法定量，氨丙啉在 5 ng/mL~1000 ng/mL 浓度范围内峰面积与其质量浓度线性关系良好，所得校准曲线线性相关系数在 0.999 以上，各校准点准确度在 87.8%~116.2% 之间，且精密度和回收率实验结果良好。

**关键词：**牛肉 抗虫药 氨丙啉 三重四极杆质谱

氨丙啉 (Amprolium)，别名“安保安”，是一种抗原虫药，主要用于预防和治疗球虫病。氨丙啉的化学结构与硫胺类似，可竞争性抑制球虫对硫胺的摄取，阻碍虫体细胞内的糖代谢过程，进而抑制了球虫的生长发育。由于氨丙啉具有高效、安全，不易引起球虫耐药性的特点，长期以来被世界各国广泛应用于鸡、兔、犊牛、羔羊等球虫病的防治。氨丙啉虽然毒性较低，但长期高浓度使用容易造成药物在肉及蛋类产品中残留，对人体健康造成潜在危害。我国食品安全标准《GB 31650-2019 食品中兽药最大残留限量》中明确规定氨丙啉在牛肌肉、牛肝和牛肾中的最大残留限量为 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

当前，对于动物组织中氨丙啉残留量的分析方法多用高效液相色谱法和高效液相色谱 - 质谱法。采用高效液相色谱分析时，由于氨丙啉极性较强，出峰时间较短，很难排除样品中基质的干扰。高效液相色谱 - 串联质谱 (LC-MS/MS) 法由于具有灵敏度高、特异性强和结果准确性好的特点，已成为食品类复杂基质中痕量物质分析的主要方法。本文基于岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用技术，建立了测定牛肉中氨丙啉残留量的方法。该方法样品前处理过程简单，且准确度高，可用于牛肉中氨丙啉残留量的快速测定，供相关从业人员参考使用。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-20 A

脱气机：DGU-20A<sub>5R</sub>

输液泵：LC-30AD $\times$ 2

自动进样器：SIL-30AC

柱温箱：CTO-20AC

检测器：LCMS-8045

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：InertSustain AQ-C18 (150 mm $\times$ 2.1 mm I.D., 3  $\mu\text{m}$ ,  
Shimadzu SGLC P/N: 5020-89924)

流动相：A 相 - 0.1% 甲酸水溶液；B 相 - 甲醇

流速：0.3 mL/min

进样体积：2  $\mu\text{L}$

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
3.50	Pumps	Pump B Conc.	10
4.50	Pumps	Pump B Conc.	90
5.50	Pumps	Pump B Conc.	90
6.50	Pumps	Pump B Conc.	10
10.00	Controller	Stop	

质谱条件：

离子化模式：ESI +

接口温度：350°C

接口电压：4.0 kV

DL 温度：250°C

雾化气流速：氮气 3.0 L/min

加热块温度：400°C

加热气流速：空气 10 L/min

驻留时间：200 ms

干燥气流速：氮气 10 L/min

扫描模式：多反应监测 (MRM)

碰撞气：氩气 270 kPa

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

化合物	英文名称	CAS No.	监测离子对	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
氨丙啉	Amprolium	137-88-2	243.1>150.1*	-26.0	-15.0	-30.0
			243.1>93.9	-26.0	-15.0	-20.0

注：\* 表示定量离子对

### 1.3 样品前处理方法

参照《GB 31613.1-2021 牛可食性组织中氨丙啉残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法和高效液相色谱法》第一法。

### 1.4 基质校准曲线的制备

取空白试样 2 g (准确至  $\pm 0.02$  g) 于 50 mL 离心管, 按 1.3 样品前处理方法操作后, 加入不同浓度的标准工作溶液, 制成氨丙啉浓度为分别 5、20、50、200、500、1000  $\mu\text{g/L}$  的系列基质匹配标准溶液, 供液相色谱 - 串联质谱仪测定。以定量特征离子质量色谱峰面积为纵坐标, 基质匹配标准溶液浓度为横坐标, 绘制校准曲线。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

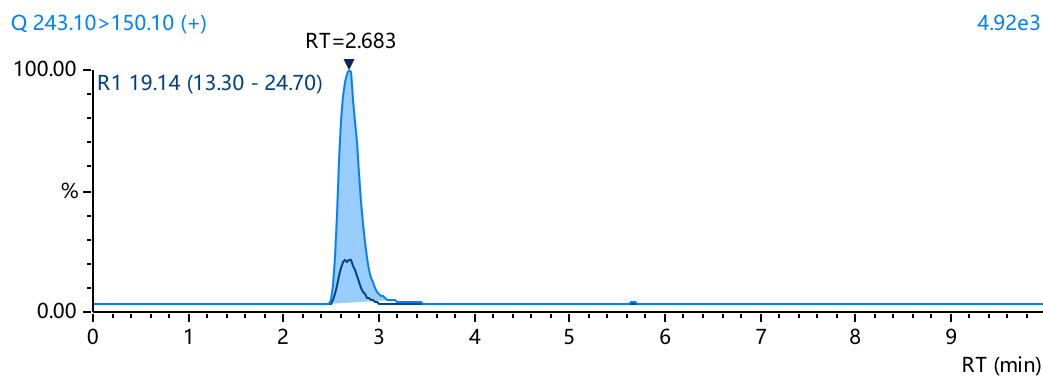


图 1 氨丙啉 (20  $\mu\text{g/L}$ ) 的 MRM 图谱

## 2.2 线性范围与检出限

将 5、20、50、200、500、1000  $\mu\text{g/L}$  不同浓度的氨丙啉基质匹配标准工作液，按照 1.2 中的分析条件进行测定，使用外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 2 所示。所得校准曲线线性回归方程为  $Y = 4387.23X - 8481.62$ ，且线性关系良好（R 值大于 0.999），各校准点准确度在 87.8% ~ 116.2% 之间。以信噪比（S/N=3）计算检出限，所得氨丙啉检出限值为 1.6  $\mu\text{g/L}$ 。

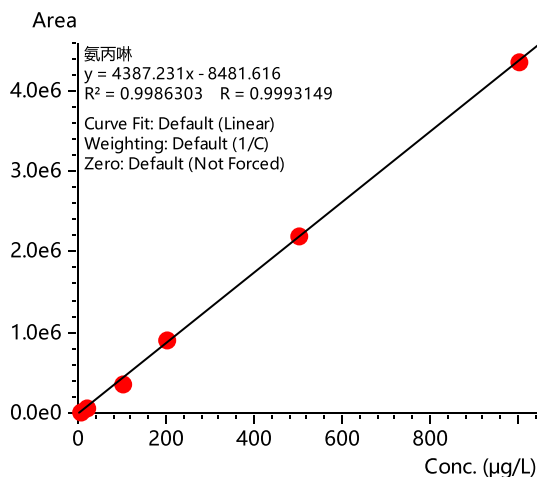


图 2 氨丙啉的校准曲线

## 2.3 精密度实验

对不同浓度的氨丙啉基质标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示：不同浓度样品溶液中氨丙啉的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.22% ~ 0.47% 和 0.67% ~ 1.51% 之间，显示仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	Conc.( $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)
氨丙啉	20	0.22	1.51
	50	0.47	0.79
	200	0.26	0.67

## 2.4 加标回收率实验

准确称取 2 g（准确至  $\pm 0.02$  g）空白试样，加入少量氨丙啉的标准储备溶液，使得氨丙啉的加标浓度分别为 250  $\mu\text{g/kg}$ 、500  $\mu\text{g/kg}$  和 750  $\mu\text{g/kg}$ 。加标样品经过 1.3 样品前处理操作后，测得氨丙啉的加标回收率在 70% ~ 110% 之间，加标回收率结果见表 4。

表 4 氨丙啉的加标回收率结果 (n=3)

化合物	加标水平 ( $\mu\text{g/kg}$ )	平均回收率 (%)
氨丙啉	250	82.3
	500	100.8
	750	99.7

## ■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定牛肉中抗虫药氨丙啉残留量的方法。使用外标法定量，氨丙啉在 5  $\mu\text{g/L}$  ~1000  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内峰面积与其质量浓度线性关系良好，所得校准曲线线性相关系数在 0.999 以上，各校准点准确度在 87.8% ~ 116.2% 之间，且精密度和回收率实验结果良好。方法学结果表明，本方法操作简便，且准确度高，可能够满足现行兽药残留分析的要求。

岛津应用云

