

LC-MSMS 法测定水产品中地克珠利残留量

LCMSMS-943

摘要： 本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定虾肉中地克珠利残留量的方法。地克珠利在 0.1 ~50.0 ng/mL 浓度范围内线性良好，相关系数 r 在 0.995 以上。在高、中、低三个浓度下，化合物的保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.08%~0.11% 和 3.07%~4.39% 之间，仪器精密度良好。加标浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品，平均回收率 ($n=3$) 为 82.73%。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于水产品中地克珠利残留量的准确检测。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 虾肉 地克珠利

技术特点：

- ❖ 相较于《食品安全国家标准 水产品中地克珠利残留量》报批稿，本方法具有更宽的线性范围；
- ❖ 方法灵敏度高，小进样量时也可优于标准对定量限的要求，同时降低系统污染的风险。

地克珠利是一种广谱抗生素药物，是一种广泛用于家禽疾病预防和治疗的药物，是目前市售抗寄生虫药中成本较低、效果较好的一种药物。但由于其在代谢过程中易于形成稳定的残留物于禽体内，可能对消费者的生命健康造成不良的影响。

本文参照《食品安全国家标准 水产品中地克珠利残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》报批稿，建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪测定虾肉中地克珠利的方法。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于水产品中地克珠利的准确检测。

实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40B X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-40	自动进样器：	SIL-40C X3
输液泵：	LC-40B X3 ×2	质谱仪：	LCMS-8045
柱温箱：	CTO-40S	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.99 SP2

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：	Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 1.8 μm (岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-32001-03)		
流动相：	A相 -5mmol/L 乙酸铵溶液, B相 - 甲醇		
柱温：	40°C	流速：	0.3 mL/min
洗脱方式：	梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 20%, 进样体积：2 μL		

时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	20
2.50	Pumps	Pump B Conc.	90
4.50	Pumps	Pump B Conc.	90
4.60	Pumps	Pump B Conc.	20
8.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：ESI, 负离子模式	DL管温度：250°C
接口电压：3 kV	加热模块温度：400°C
雾化气：氮气 3.0 L/min	接口温度：300°C
干燥气：氮气 10 L/min	扫描模式：多反应监测 (MRM)
加热气：空气 10 L/min	MRM参数：见表 2
碰撞气：氩气 (230 kPa)	

表 2 MRM 参数

编号	名称	化学分子式	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE (V)	Q3 Pre Bais(V)
1	地克珠利	C ₁₇ H ₉ Cl ₃ N ₄ O ₂	101831-37-2	404.90	333.95*	13.0	19.0	23.0
				406.90	335.95	13.0	20.0	23.0
2	地克珠利 -d ₄	C ₁₇ H ₅ D ₄ Cl ₃ N ₄ O ₂	1632495-80-7	411.00	340.05	11.0	20.0	23.0

* 表示定量离子

■ 样品前处理

参考《食品安全国家标准 水产品中地克珠利残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》报批稿中 8.1 和 8.2 样品提取与净化的方法。

■ 结果与讨论

3.1 地克珠利标准溶液谱图

图 1 为 0.1 ng/mL 地克珠利的 MRM 色谱图，色谱峰分离良好，通道无干扰。

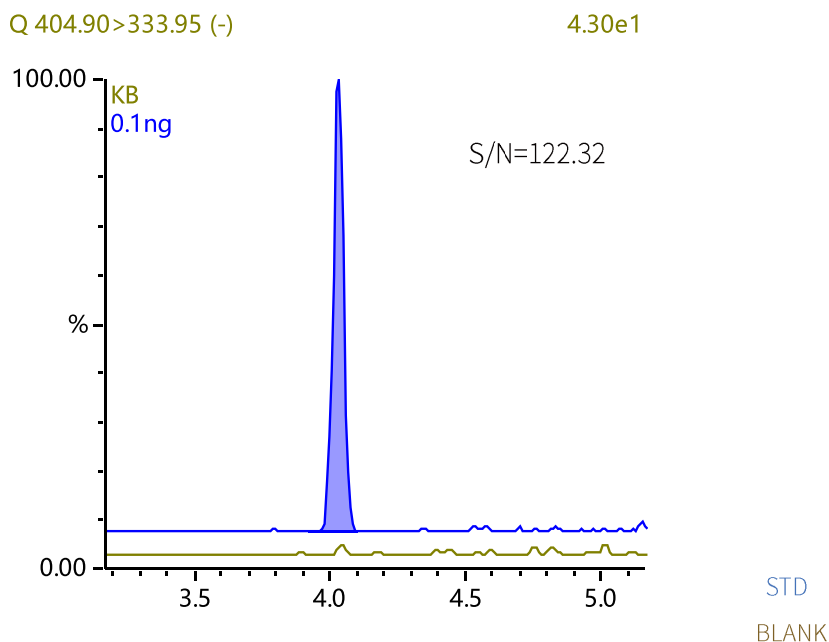


图 1 地克珠利标准溶液质量色谱图

3.2 校准曲线和检出限

精密量取地克珠利标准溶液适量，用甲醇稀释成含地克珠利浓度分别为 0.1、0.5、1、5、10 和 50 ng/mL 的标准溶液，以特征离子峰面积比值为纵坐标，对应浓度比值为横坐标，绘制校准曲线如图 2 所示。根据 0.1 ng/mL 标样数据，以 3.3 倍信噪比计算地克珠利的检出限，检出限以及线性相关系数如表 3 所示。

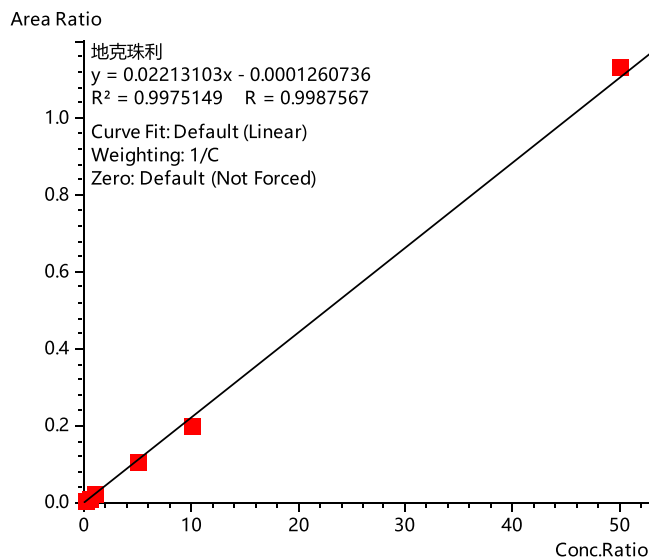


图 2 地克珠利标准曲线

表 3 地克珠利校准曲线及检出限

化合物	校准曲线	相关系数 R	准确度 %	检出限 (µg/kg)
地克珠利	$Y=(0.02213103)X-(0.0001260736)$	0.9987	89.5~116.6	0.0013

3.3 重复性实验

取 0.1、0.5 和 10 ng/mL 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，结果见表 4。

表 4 地克珠利保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	RSD% (0.1 ng/mL)		RSD% (0.5 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
地克珠利	0.09	3.82	0.08	4.39	0.11	3.07

3.4 加标回收率

取空白虾肉 2 g，加入地克珠利工作液，使加标浓度为 2.5 µg/kg，样品经提取及净化后，按照 1.2 中的分析条件测定地克珠利的加标回收率，平行测定 3 次。地克珠利的平均回收率为 82.73%，具体结果见表 5。

表 5 地克珠利回收率结果 (n=3)

化合物	加标量 (µg/kg)	测定量 (µg/kg)	回收率 %	平均回收率 %	回收率 RSD (%)
地克珠利	2.5	2.1825	87.30	82.73	4.78
		2.0110	80.44		
		2.0115	80.46		

■ 结论

依据国家标准《食品安全国家标准 水产品中地克珠利残留量 液相色谱 - 串联质谱法》报批稿, 建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪测定虾肉中地克珠利残留量的方法。地克珠利在 0.1 ~50.0 ng/mL 浓度范围内线性良好, 相关系数 r 在 0.995 以上。加标浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品, 平均回收率 ($n=3$) 为 82.73%。该方法灵敏度高, 分析时间短, 结果准确, 可用于水产品中地克珠利的准确检测。

岛津应用云

