

猪肉和猪肝中 22 种苯并咪唑类药物残留的测定

SGLC-LC/MS-031

摘要: 建立了猪肉和猪肝中 22 种苯并咪唑类药物残留同时测定的方法。采用岛津的 SHIMSEN QuEChERS 产品对猪肉和猪肝样品进行净化, Shim-pack Velox SP-C18 色谱柱进行分离, 岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品进行 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示: 猪肉 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 75.78%-110.01%, RSD 为 0.51%-8.81%; 猪肝 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 77.93%-112.29%, RSD 为 0.75%-19.84%, 回收率高, 重现性好。该方法适用于猪肉和猪肝中 22 种苯并咪唑类药物残留的同时测定。

关键词: QuEChERS 苯并咪唑 猪肉 LC-MS/MS

1. 实验部分

1.1 实验仪器及耗材

Shimadzu LC-30A 与 LCMS-8050 联用系统;

色谱柱: Shim-pack Velox SP-C18 (2.1 \times 50mm, 1.8 μm ; P/N: 227-32001-02; S/N: 18100166);

SHIMSEN QuEChERS 净化管 (含 100 mg C18, 100 mg PSA, 100 mg Al-N, 500 mg 无水硫酸钠; P/N: 380-00188);

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器 (P/N: 380-00341-05);

LC/MS 认证样品瓶 LabTotal Vial (P/N: 227-34001-01);

SHIMSEN Pipet 移液枪: SHIMSEN Pipet PMII-10 (P/N: 380-00751-02);

SHIMSEN Pipet PMII-100 (P/N: 380-00751-04);

SHIMSEN Pipet PMII-1000 (P/N: 380-00751-06)。

1.2 分析条件

UHPLC 条件

色谱柱: Shim-pack Velox SP-C18 (2.1 \times 50mm, 1.8 μm ; P/N: 227-32001-02; S/N: 18100166)

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

流速: 0.25 mL/min

进样量: 5 μL

流动相: A: 0.1%甲酸水溶液 B: 乙腈

梯度洗脱程序如下:

时间 (Min)	0	2	2.5	3.5	3.51	5
A (%)	86	75	10	10	86	86
B (%)	14	25	90	90	14	14

质谱条件

离子化模式: ESI, 正离子扫描

扫描模式: 多反应监测(MRM)

碰撞气: 氩气

加热气: 氮气 10 L/min

雾化气: 氮气 3 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

接口温度: 300 °C

DL 温度: 250 °C

加热模块温度: 400 °C

各化合物 MRM 参数见下表

序号	兽药名称	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	5-羟基噻苯咪唑	217.80	191.10*	-11	-26	-18
		217.80	147.10	-11	-33	-13
2	多菌灵	192.00	160.10*	-10	-19	-30
		192.00	132.15	-14	-29	-11
3	阿苯哒唑-2-氨基砒	239.90	133.15*	-10	-30	-29
		239.90	198.10	-10	-20	-11
4	噻苯咪唑	202.00	175.10*	-15	-26	-29
		202.00	131.15	-11	-32	-11
5	阿苯哒唑亚砒	282.00	240.10*	-11	-14	-24
		282.00	208.05	-11	-25	-20
6	羟基甲苯咪唑	298.00	160.00*	-11	-35	-14
		297.90	266.10	-12	-24	-26
7	氨基甲苯咪唑	238.00	105.05*	-10	-26	-16
		238.00	77.10	-10	-36	-11
8	2-氨基氟苯咪唑	256.00	123.05*	-10	-27	-20
		256.00	95.05	-10	-40	-14
9	康苯咪唑	303.00	217.05*	-11	-27	-18
		303.00	261.05	-12	-18	-25
10	阿苯哒唑砒	298.00	159.00*	-11	-37	-27
		298.00	223.80	-11	-27	-21
11	奥芬哒唑	315.90	159.05*	-10	-32	-14
		315.90	191.10	-10	-22	-18

12	丙氧苯咪唑	250.10	218.15*	-10	-20	-21
		250.10	176.15	-10	-28	-16
13	芬苯吡唑砒	331.80	300.05*	-10	-23	-30
		331.80	159.05	-10	-38	-14
14	甲苯咪唑	296.00	264.10*	-11	-22	-26
		296.00	105.05	-11	-35	-16
15	阿苯吡唑	266.00	234.10*	-11	-20	-14
		266.00	191.05	-10	-34	-17
16	丁苯咪唑	248.10	216.15*	-10	-20	-20
		248.10	173.15	-13	-32	-28
17	氟苯咪唑	314.00	282.05*	-12	-24	-28
		314.00	123.10	-12	-36	-11
18	芬苯吡唑	300.00	268.00*	-11	-22	-27
		300.00	159.05	-11	-35	-14
19	三氯苯吡唑亚砒	376.70	358.90*	-14	-19	-22
		377.00	152.00	-11	-37	-26
20	三氯苯吡唑砒	392.80	242.00*	-10	-40	-23
		392.80	167.10	-15	-41	-15
21	非班太尔	447.20	383.05*	-11	-20	-17
		447.10	311.90	-13	-24	-13
22	三氯苯吡唑	358.80	343.90*	-11	-27	-21
		358.80	274.00	-11	-38	-17

*定量离子对

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取

称取样品 5.0 g，加 5 mL 水，手动震荡 1min，加 10 mL 乙腈，手动振摇 1 min，加入 4 g 无水硫酸钠和 1 g 氯化钠，手动振摇 1 min，8000 rpm 离心 2 min，取 2 mL 上清液待净化。流程图见下图 1。

1.3.2 样品净化

将 2 mL 提取液转移至 SHIMSEN QuEChERS 净化管（含 100 mg C18，100 mg PSA，100 mg Al-N，500 mg 无水硫酸钠）中，涡旋 1 min，8000 rpm 离心 2 min，取 1 mL 上清液于氮吹管中，35℃ 氮吹至干，加 1 mL 50% 甲醇水溶液，涡旋复溶，过 0.22 μm 微孔滤膜，进 LC-MS/MS 分析。流程图见下图 1。

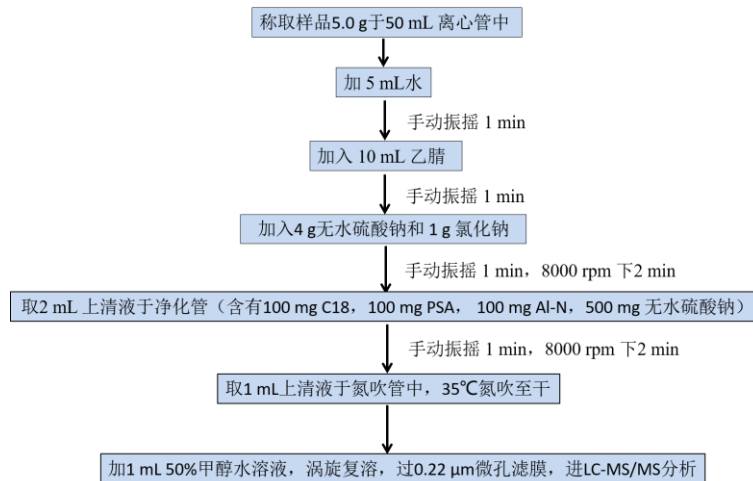


图 1 样品提取净化流程图

2. 结果及讨论

2.1 标准品的 MRM 色谱图

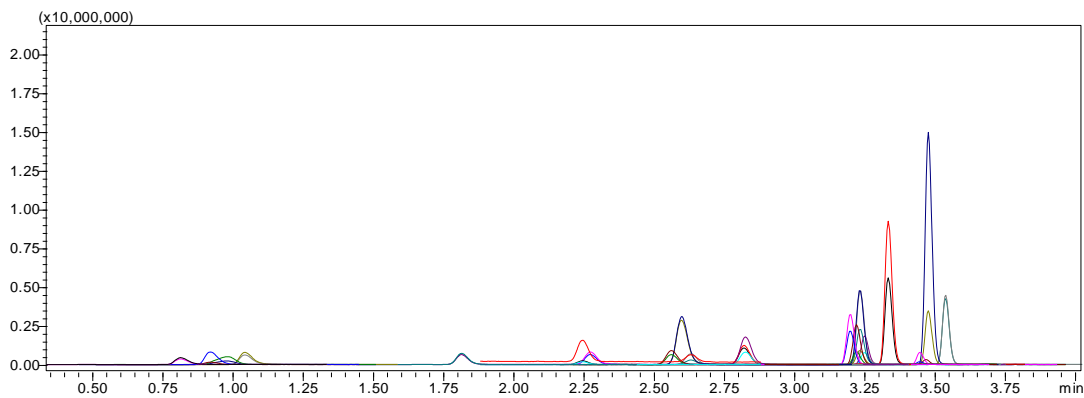


图 2. 22 种苯并咪唑混合标准溶液 MRM 色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$)

2.2 猪肉和猪肝中 22 种苯并咪唑的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将猪肉和猪肝空白样品进行 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，具体结果如下：猪肉 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度的加标回收率为 75.78%-110.01%，RSD 为 0.51%-8.81%；猪肝 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度的加标回收率为 77.93%-112.29%，RSD 为 0.75%-19.84%。

序号	目标物	猪肉（添加水平：10.0 µg/kg）		猪肝（添加水平：10.0 µg/kg）	
		回收率（%）	RSD(%)	回收率（%）	RSD(%)
1	5-羟基噻苯咪唑	80.93	8.81	78.40	2.28
2	多菌灵	91.29	3.37	94.85	3.80
3	阿苯哒唑-2-氨基砒	79.88	1.90	80.53	0.75
4	噻苯咪唑	94.06	0.51	99.70	3.30
5	阿苯哒唑亚砒	94.08	1.41	90.49	2.09
6	羟基甲苯咪唑	104.08	1.80	101.22	12.19
7	氨基甲苯咪唑	75.78	0.76	79.14	9.09
8	2-氨基氟苯咪唑	81.29	0.51	77.93	2.20
9	康苯咪唑	103.83	0.98	100.68	4.87
10	阿苯哒唑砒	103.68	0.98	100.80	1.85
11	奥芬哒唑	95.75	0.81	97.61	17.44
12	丙氧苯咪唑	96.31	0.55	101.06	19.84
13	芬苯哒唑砒	106.14	1.93	104.19	4.21
14	甲苯咪唑	103.96	4.38	101.54	4.62
15	阿苯哒唑	100.46	3.85	99.47	5.69
16	丁苯咪唑	94.10	3.87	95.11	5.47
17	氟苯咪唑	110.01	5.46	105.58	6.08
18	芬苯哒唑	103.38	7.16	109.30	14.34
19	三氯苯哒唑亚砒	91.68	6.11	105.64	8.34
20	三氯苯哒唑砒	104.57	8.21	112.29	15.82
21	非班太尔	104.44	4.90	109.55	8.25
22	三氯苯哒唑	93.96	5.37	103.44	6.17

3. 结论

建立了猪肉和猪肝中 22 种苯并咪唑类药物残留的测定方法。采用岛津的 SHIMSEN QuEChERS 产品对猪肉和猪肝等动物源性食品进行净化，Shim-pack Velox SP-C18 色谱柱进行分离，串联质谱检测分析。对空白样品 10.0 µg/kg 浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，猪肉 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 75.78%-110.01%，RSD 为 0.51%-8.81%；猪肝 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 77.93%-112.29%，RSD 为 0.75%-19.84%，回收率高，重现性好。该方法适用于猪肉和猪肝等样品中的 22 种苯并咪唑类药物残留的同时测定。