

# 采用气相色谱-质谱法分析动物尿液中盐克伦特罗残留

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

**摘要:** 使用禾信 GCMS 1000 气相色谱-质谱联用仪, 按照农业部 1025 号公告-16-2008 方法对动物尿液进行加标实验。实验结果表明, 在 0.005mg/L-0.5mg/L 浓度范围内, 盐酸克伦特罗的标准曲线相关系数大于 0.995, 精密度范围为 3.32%-5.79%, 加标回收率为 80.4%-107.7%, 方法定量限为 0.8 $\mu$ g/L, 均满足农业部 1025 号公告-16-2008 标准要求。

**关键词:** 盐酸克伦特罗;气相色谱-质谱联用法

盐酸克伦特罗又称瘦肉精, 此类物质会在动物组织中残留, 尤以肝脏等内脏器官残留较高, 人类消费后可出现肌肉震颤、心慌、战栗、头疼、恶心、呕吐等症状, 尤其对高血压、心脏病、青光眼、糖尿病、甲状腺机能亢进和前列腺肥大等疾病患者危害更大, 严重的可导致死亡。

本文参考《动物尿液中盐酸克伦特罗残留检测 气相色谱-质谱法》(农业部1025号公告-16-2008), 使用气相色谱-质谱联用仪对猪尿中盐酸克伦特罗进行检测分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明GCMS 1000满足检测的需要。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器和设备

气相色谱质谱仪: 禾信 GCMS1000; 色谱柱: DB-5MS (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m); 平行浓缩仪 Raykol (睿科); 氮吹仪; 离心机; pH 计; 阳离子固相萃取小柱: 3mL,500mg。

### 1.2 材料试剂

#### 1.2.1 试剂

甲醇 (CH<sub>3</sub>OH): 色谱级, 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): 色谱级, 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH): 优级纯, 双三甲基硅基三氟乙酰胺衍生化试剂 (BSTFA), 甲苯 (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): 优级纯。

#### 1.2.2 试剂配制

乙酸乙酯-异丙醇提取液: 乙酸乙酯: 异丙醇按 6: 4 体积比混合;

4%氨化甲醇: 用甲醇稀释 4mL 浓氨水至 100mL。

盐酸克伦特罗标准贮备液: 用甲醇将盐酸克伦特罗稀释成 1mg/mL。

### 1.3 样品前处理

准确移取尿样 5.0mL 于 50mL 具塞离心管中，用乙酸调 pH 至 5.2，加入 20mmol/L 的乙酸铵缓冲溶液 1mL，混匀后再加入乙酸乙酯-异丙醇提取液 10mL，振荡混合 2min，静置分层，用滴管收集上层有机相；下层溶液中加入乙酸乙酯-异丙醇提取液 10mL，振荡混合 2min，合并两次上层有机相溶液，80℃水浴中蒸干或 50℃平行浓缩仪蒸发近干，加入 20mmol/L 乙酸铵缓冲液 2mL，振荡溶解，作为备用液。依次用甲醇 5mL、水 5mL 和 30mmol/L 盐酸 5mL 润洗固相萃取小柱，将上述备用液过柱，依次用水 5ml、甲醇 5 ml 淋洗，真空抽干，用 4%氯化甲醇 5mL 洗脱 SCX 小柱，收集洗脱液于具塞玻璃试管中，50℃下氮气吹干（在样液过柱和洗脱过程中流速控制在 1mL/min 左右）；将上述盛有残渣的具塞玻璃试管放入 50℃烘箱中加热片刻，除去水分后，加入甲苯 100 $\mu$ L 和双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA)100 $\mu$ L,涡旋振荡 20s, 密封玻璃塞, 置于 80℃恒温烘箱中加热 1h, 冷却后加入 300 $\mu$ L 甲苯，作为试样溶液，供气相色谱-质谱分析。

### 1.4 仪器条件

仪器方法参数设置见表 1

模块	参数	值
色谱	进样口温度	220 °C
	进样方式	脉冲不分流
	色谱柱系统	DB-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu$ m)
	升温程序	起始温度70°C，保持0.6 min，以25 °C/min升至280 °C，保持5 min
	载气	氦气
	柱流量	0.9 mL/min 恒流模式
质谱	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	230 °C
	接口温度	280 °C
	检测器电压	-1420 V
	采集离子	86.0 243.0 262.0 277.0
	采集速率	1000 amu/s
	溶剂延迟	8 min

表1 仪器方法参数

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，盐酸克伦特罗浓度为0.5 mg/L，目标物保留时间以及特征离子信息见表2。

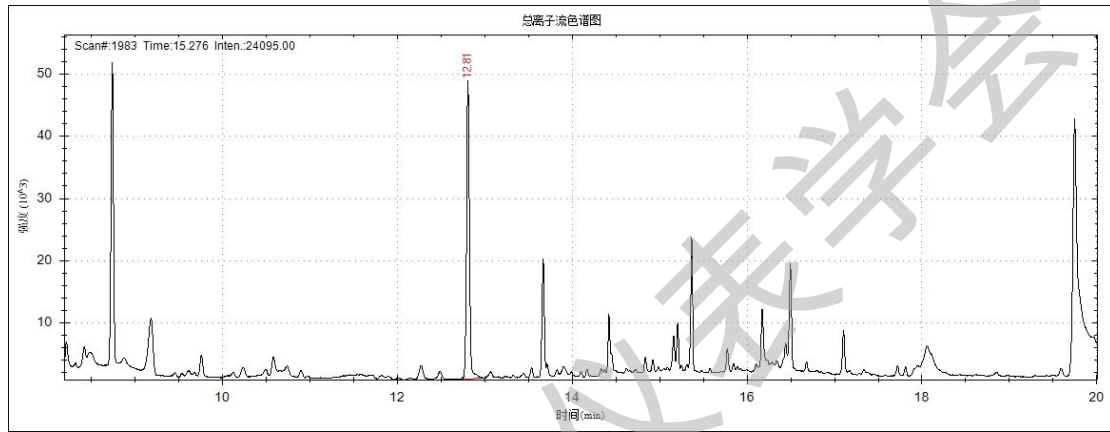


图2 猪尿基质中盐酸克伦特罗衍生后标准溶液总离子流图 (0.5 mg/L)

表2 盐酸克伦特罗保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS号	RT, min	定量离m/z	定性离子m/z
1	盐酸克伦特罗	21898-19-1	12.81	86.0	262.0、243.0、277.0

### 2.2 标准曲线

分别准确量取5份空白尿液，按照样品处理过程，过完小柱并且氮气吹干后备用。取适量盐酸克伦特罗标准储备液，用甲醇稀释成浓度分别为0.005, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50mg/L的标准工作液，分别准确吸取0.50mL加到上述的备用空白样品中，涡旋振荡20s，在50℃下弱氮气流吹干，按上述制样步骤衍生化，供气相色谱-质谱分析。线性相关系数 $R^2$ 为0.9999。

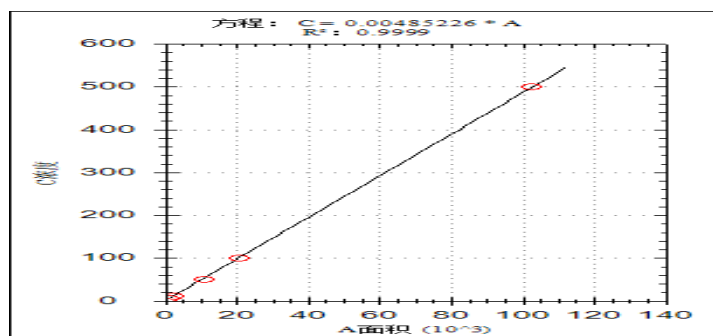


图3 盐酸克伦特罗标准曲线图

## 2.3 猪尿基质加标回收实验

### 2.3.1 精密度

分别对 5mL 猪尿进行加标浓度为 0.01mg/L、0.1mg/L、0.5mg/L 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 0.01mg/L 的目标物的相对标准偏差 (RSD) 为 5.79%，浓度为 0.1mg/L 和 0.5mg/L 时，RSD 分别为 3.74% 和 3.32%，实验结果显著优于标准要求的精密度 (RSD 小于 10%)。

表3 盐酸克伦特罗猪尿基质加标的精密度

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		0.01	0.1	0.5
1	盐酸克伦特罗	5.79%	3.74%	3.32%

### 2.3.2 准确度

分别对5mL猪尿进行加标（浓度分别为0.01 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表5。加标浓度为0.01 mg/L、0.1 mg/L和0.5 mg/L猪尿基质的回收率分别为100%、87.6%、83.1%，均符合标准加标回收率在60%-110%的水平。

表4 盐酸克伦特罗猪尿基质加标的回收率结果

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		0.01	0.1	0.5
1	盐酸克伦特罗	100%	87.6%	83.1%

### 2.3.3 定量限

方法农业部 1025 号公告-16-2008 对 5mL 猪尿进行提取，并最终定容至 0.5mL 甲苯溶液中。计算的仪器定量限 (1 $\mu$ g/L) 可转换为方法定量限 (0.1 $\mu$ g/L, 5mL 样品)。从下表 5 可知，方法定量限为 0.8 $\mu$ g/L，定量限符合农业部 1025 号公告-16-2008 标准要求的 1 $\mu$ g/L

表5 盐酸克伦特罗定量限与标准限值信息表

序号	化合物	方法定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	盐酸克伦特罗	0.8	1

## 2.4 结论

本文依据标准农业部1025号公告-16-2008《动物尿液中盐酸克伦特罗残留检测 气相色谱-质谱法》，采用禾信GC-MS 1000分析了猪尿中盐酸克伦特罗残留量。实验结果：盐酸克伦特罗的线性相关系数 $R^2$ 大于0.995，符合标准要求；加标精密度RSD在3.32%-5.79%，显著优于农业部1025号公告-16-2008标准要求的 $\leq 10\%$ ；猪尿基质加标回收率在80.4%-107.7%范围，符合标准加标回收率水平（60%-110%）。目标物方法定量限为0.8  $\mu\text{g/L}$ ，符合农业部1025号公告-16-2008标准要求的1  $\mu\text{g/L}$ 。上述结果表明禾信GC-MS 1000具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足农业部1025号公告-16-2008标准要求。

## 参考文献

- [1] 《动物尿液中盐酸克伦特罗残留检测 气相色谱-质谱法》（农业部1025号公告-16-2008）