

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定牛奶中多兽药残留

LCMSMS-341

摘要：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-8050 联用测定牛奶中多兽药残留的方法。该方法使用岛津技迹 WondaPak QuEChERS 兽残专用产品对牛奶样品进行净化，Shim-pack GIST 色谱柱进行分离，在 16 min 内完成 152 种兽药的分析，涉及的兽药种类包括磺胺类、喹诺酮类、四环素类、硝基咪唑类、 β -内酰胺类、氯霉素类、激素类、 β -受体激动剂类、大环内酯类、苯并咪唑类、糖皮质激素类等 22 类，所得校准曲线线性良好，相关系数均在 0.991 以上；低、中、高不同浓度的混合标准溶液平行测试 6 次，152 种兽药的保留时间和峰面积 RSD 分别在 0.01~0.62% 和 0.23~13.76% 之间，仪器精密度良好；配制加标浓度为 1 ng/mL、5 ng/mL 和 10 ng/mL 的样品进样检测，加标回收率在 40.0~119.57% 之间。综上所述，该方法具有分析速度快、重复性好、灵敏度高的特点，可适用于牛奶中多兽药残留同时检测。

关键词：多兽残 QuEChERS 牛奶 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

在畜牧业生产、禽类饲养和水产品养殖过程中经常会使用兽药，用于疾病预防和治疗，或调节生理机能，促进生长。但大量兽药的使用，导致药物在动物体内残留，进一步通过食物链造成人体内药物蓄积，产生耐药性，严重还会导致毒性反应。为保证食品安全，我国发布了多项法规，明确了动物源食品中兽药残留的检出限量。但因兽药种类多，理化性质差异较大，相关标准中多以性质类似的化合物进行方法开发，这类方法中样本前处理周期长、步骤复杂，无法在短时间内进行多兽药残留的筛查检测。

QuEChERS 方法因高效、快速、易于操作，广泛应

用于农药检测领域。近年来，已有相关报道将该技术应用到兽药检测领域，一次处理即可完成多种兽药的筛查和检测，操作简便，提高了工作效率。

本文参考中国农业部发布的 235 公告《动物性食品中兽药最高残留限量》，以牛奶为基质，对规定的最大残留限量药物和禁用药物，涉及的种类包括磺胺类、喹诺酮类、 β -受体激动剂类、大环内酯类、苯并咪唑类、激素类等 22 大类，通过 QuEChERS 方法进行净化和提取，使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统，对牛奶中的多兽药残留进行检测。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2(输液泵)，DGU-20A_{SR}(在线脱气机)，SIL-30AC(自动进样器)，CTO-20A(柱温箱)，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 6.81 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST 2.1 mm I.D. \times 100 mm L.,
2 μ m

流动相：A 相 -0.1% 甲酸 +2 mmol/L 乙酸铵水溶液；
B 相 - 甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40 $^{\circ}$ C

进样量：10 μ L

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，洗脱程序见表 1

表1 梯度洗脱程序

Time (min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	10
3.00	Pumps	Pump B Conc.	30
8.00	Pumps	Pump B Conc.	70
10.00	Pumps	Pump B Conc.	100
13.00	Pumps	Pump B Conc.	100
13.10	Pumps	Pump B Conc.	10
16.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：ESI

雾化气流速：3.0 L/min

加热气流速：10.0 L/min

接口温度：300℃

DL 温度：250℃

加热模块温度：400℃

干燥气流速：10.0 L/min

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：10 ms

MRM 参数：见表 2

表2 MRM参数

名称	英文名	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE(V)	Q3 Pre Bias (V)
羟基甲硝唑	Hydroxymetronidazole	4812-40-2	188.10	126.10 *	-23	-16	-23
				123.10	-23	-14	-22
西马特罗	Cimaterol	54239-37-1	220.20	202.10 *	-11	-11	-22
				143.10	-26	-23	-27
特布他林	Terbutaline	23031-25-6	226.10	152.00 *	-11	-16	-28
				125.10	-26	-23	-24
磺胺醋酰	Sulfacetamide	144-80-9	215.00	156.00 *	-23	-10	-29
				92.00	-23	-23	-17
甲硝唑	Metronidazole	443-48-1	172.00	81.80 *	-14	-25	-16
				127.70	-14	-15	-26
对乙酰氨基酚	Paracetamol	103-90-2	152.10	110.05 *	-11	-19	-19
				93.10	-11	-25	-15
西布特罗	Cimbuterol	54239-39-3	234.20	143.10 *	-27	-25	-26
				160.10	-24	-15	-29
磺胺嘧啶	Sulfadiazine	68-35-9	251.00	156.00 *	-30	-15	-29
				92.10	-30	-25	-17
咪多卡二丙酸盐	Imidocarb dipropionate	55750-06-6	349.15	188.10 *	-11	-30	-18
				162.15	-10	-26	-15
地美硝唑	Dimetridazole	551-92-8	142.00	96.10 *	-10	-19	-15
				95.10	-10	-23	-16
阿苯达唑-2-氨基砒	2-Amino-5-propylsulphonylbenzimidazole	80983-34-2	240.30	133.20 *	-15	-27	-24
				198.10	-15	-18	-21

替硝唑	Tinidazole	19387-91-8	247.95	121.05 *	-19	-17	-21
				128.00	-13	-21	-21
盐酸苯乙双胍	Phenformin hydrochloride	834-28-6	206.10	60.20 *	-11	-17	-21
				105.10	-10	-26	-17
吡哌酸	Pipemidic acid	51940-44-4	304.20	286.10 *	-30	-18	-22
				215.10	-30	-38	-24
甲磺霉素	Thiamphenicol	15318-45-3	354.00	185.00 *	27	22	19
				289.90	27	12	20
马波沙星	Marbofloxacin	115550-35-1	363.10	320.00 *	-14	-15	-22
				345.00	-14	-20	-24
5-羟基噻苯唑啉	5-Hydroxythiabenzoxazole	948-71-0	218.00	191.05 *	-30	-23	-13
				147.10	-30	-32	-27
磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	127-79-7	265.00	156.00 *	-30	-17	-28
				92.10	-30	-28	-17
氟罗沙星	Fleroxacin	79660-72-3	370.00	326.00 *	-30	-20	-23
				269.00	-29	-28	-28
杀虫脒	Chlordimeform	6164-98-3	197.05	117.10 *	-20	-30	-21
				46.20	-19	-22	-18
氧氟沙星	Ofloxacin	82419-36-1	362.20	318.20*	-30	-18	-24
				261.10	-30	-28	-19
依诺沙星	Enoxacin	74011-58-8	321.20	303.10 *	-16	-20	-23
				203.90	-16	-48	-23
培氟沙星	Pefloxacin	70458-92-3	334.20	316.20 *	-13	-20	-24
				290.10	-13	-16	-22
莱克多巴胺	Ractopamine	97825-25-7	302.15	164.20 *	-12	-15	-13
				107.20	-12	-30	-23
诺氟沙星	Norfloxacin	70458-96-7	320.20	302.10 *	-16	-20	-23
				231.10	-16	-46	-28
四环素	Tetracycline	60-54-8	445.20	410.20 *	-11	-22	-30
				427.00	-11	-16	-23
头孢噻肟	Cefotaxime	63527-52-6	456.00	396.10 *	-27	-10	-27
				324.10	-27	-15	-21
磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	651-06-9	281.05	156.05*	-30	-17	-29
				108.10	-30	-26	-21
环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	332.20	314.10 *	-13	-16	-24
				231.00	-13	-44	-18
土霉素	Oxytetracyclin	79-57-2	461.20	426.00 *	-14	-18	-23
				443.10	-14	-14	-24
磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	57-68-1	279.00	186.00 *	-30	-17	-20
				92.10	-30	-31	-17
恩诺沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	360.30	342.20*	-29	-20	-26
				316.20	-29	-20	-24

达氟沙星	Danofloxacin	112398-08-0	358.20	340.10 *	-14	-20	-26
				255.00	-14	-42	-29
磺胺甲氧吡嗪	Sulfamethoxyypyridazine	80-35-3	281.00	156.00 *	-30	-17	-30
				92.10	-30	-30	-17
噻苯咪唑	Thiabendazole	148-79-8	202.00	175.10 *	-30	-24	-18
				131.15	-30	-31	-25
洛美沙星	Lomefloxacin	98079-51-7	352.20	265.00 *	-18	-22	-20
				308.20	-18	-16	-23
奥硝唑	Ornidazole	16773-42-5	220.00	128.00 *	-11	-17	-20
				82.10	-11	-30	-13
奥比沙星	Orbifloxacin	113617-63-3	396.00	352.00 *	-17	-19	-24
				295.00	-16	-25	-20
乙酰甲喹	Mequindox	13297-17-1	219.10	143.10 *	-30	-21	-26
				102.10	-30	-38	-17
双氟沙星	Difloxacin	98106-17-3	400.00	356.00 *	-17	-20	-25
				299.00	-17	-29	-28
羟基异丙硝唑	Hydroxy-Iprondazole	35175-14-5	186.10	168.10 *	-24	-14	-16
				121.10	-24	-26	-20
磺胺氯吡嗪	Sulfaclorazina	80-32-0	285.00	156.00*	-30	-14	-29
				92.10	-30	-29	-17
克伦特罗	Clenbuterol	37148-27-9	277.10	203.00 *	-11	-15	-16
				259.10	-11	-10	-20
磺胺甲氧吡嗪	Sulfalen	152-47-6	281.10	156.00 *	-10	-15	-30
				92.05	-10	-29	-16
酒石酸阿福特罗	Arformoterol tartrate	200815-49-2	345.20	121.10 *	-12	-32	-21
				149.10	-12	-20	-26
磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	254.00	156.00 *	-30	-16	-29
				92.00	-30	-28	-17
阿扎哌隆	Azaperone	1649-18-9	328.20	165.10 *	-27	-21	-16
				121.20	-27	-23	-21
去甲基金霉素	Demeclocycline	64-73-3	465.10	448.00 *	-12	-16	-24
				154.20	-12	-32	-18
沙拉沙星	Sarafloxacin	98105-99-8	386.20	368.10 *	-15	-20	-28
				299.10	-15	-25	-23
头孢哌酮	Cefoperazone	62893-19-0	646.20	143.10 *	-22	-36	-13
				530.00	-22	-11	-24
磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	281.00	156.00 *	-12	-18	-16
				108.00	-23	-18	-22
溴代克伦特罗	BromoMchlorbuterol	78982-84-0	322.95	248.90 *	-20	-20	-20
				304.95	-21	-13	-21
β -玉米赤霉醇	β -Zearalanol	42422-68-4	323.20	305.20 *	-13	-10	-23
				282.30	-13	-10	-22
磺胺二甲基噁唑	Sulfisoxazole	127-69-5	268.00	156.00 *	-30	-13	-16
				92.10	-30	-27	-17

3-甲基喹噁啉 -2-羧酸	3-Methyl-quinoline-2-carboxylic Acid	74003-63-7	189.10	145.20 *	-13	-14	-29
				143.20	-13	-17	-27
马来酸罗格列酮	Rosiglitazone maleate	155141-29-0	358.05	135.10 *	-20	-30	-20
				119.10	-13	-51	-10
磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulfadoxine	2447-57-6	311.00	156.00 *	-28	-26	-16
				108.00	-30	-30	-19
敌百虫	Trichlorfon (DEP)	52-68-6	256.90	108.95 *	-29	-17	-19
				220.85	-29	-10	-23
溴布特罗	Brombuterol	41937-02-4	366.95	292.80 *	-13	-18	-20
				348.85	-13	-12	-25
司帕沙星	Sparfloxacin	111542-93-9	393.00	349.00 *	-30	-21	-24
				292.00	-30	-21	-24
球磺胺	Sulfaethidiole	94-19-9	285.10	156.00 *	-10	-15	-30
				92.00	-10	-27	-30
马布特罗	Mabuterol	56341-08-3	311.00	237.00 *	-30	-12	-21
				293.00	-15	-18	-26
盐酸苯氧丙胺	Isoxsuprine	579-56-6	302.10	284.20 *	-30	-15	-29
				107.00	-30	-30	-18
磺胺苯酰	Sulfabenzamide	127-71-9	277.10	156.05 *	-15	-13	-29
				108.10	-15	-23	-20
阿奇霉素	Azithromycin	83905-01-5	749.25	591.25 *	-30	-30	-30
				116.05	-22	-46	-21
磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	526-08-9	315.10	158.10 *	-30	-28	-30
				156.05	-30	-21	-30
氯霉素	Chloramphenicol	56-75-7	321.000-	152.10 *	25	18	15
				257.00	25	12	18
磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyrazine	102-65-8	285.00	156.05 *	-15	-17	-30
				108.10	-15	-26	-20
阿苯达唑亚砷	Albendazole S-oxide	54029-12-8	282.00	240.10 *	-14	-12	-17
				208.05	-14	-23	-22
马贲特罗	Mapenterol	54238-51-6	325.10	237.00 *	-16	-17	-26
				217.10	-17	-26	-24
甲烯土霉素	Methacycline	914-00-1	443.20	426.20 *	-11	-20	-23
				201.20	-11	-30	-22
西诺沙星	Cinoxacin	28657-80-9	263.10	245.10 *	-21	-16	-19
				189.00	-21	-30	-22
磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	122-11-2	311.00	156.00 *	-23	-22	-29
				92.10	-23	-35	-17
阿苯达唑砷	Albendazolesulfone	75184-71-3	298.30	159.10 *	-13	-37	-30
				224.05	-13	-27	-23
替米考星	Tilmicosin	108050-54-0	869.50	174.10 *	-28	-50	-20
				696.55	-28	-40	-28

强力霉素	Doxycycline	564-25-0	445.20	428.20 *	-11	-16	-23
				154.10	-11	-34	-17
磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	59-40-5	301.00	156.00 *	-23	-17	-29
				92.10	-23	-30	-17
头孢噻呋	Ceftiofur	80370-57-6	524.00	241.10 *	-24	-17	-24
				125.10	-24	-50	-22
噁啉酸	Oxolinic acid	14698-29-4	262.10	244.10 *	-30	-18	-30
				216.00	-30	-32	-26
吡格列酮	Pioglitazone	112529-15-4	357.00	134.10 *	-20	-30	-20
				119.05	-20	-50	-20
曲安西龙	Triamcinolone	124-94-7	395.20	357.10 *	-30	-13	-25
				225.05	-30	-21	-22
氟哌啶醇	Haloperidol	52-86-8	376.10	123.10 *	-29	-42	-21
				165.10	-29	-23	-30
丙氧咪唑	Oxibendazole	20559-55-1	250.30	218.15 *	-30	-17	-23
				176.15	-30	-27	-18
竹桃霉素	Oleandomycin	7060-74-4	688.40	158.20 *	-22	-30	-18
				544.35	-22	-15	-30
坎苯达唑	Cambendazol	26097-80-3	303.20	217.15 *	-30	-28	-23
				261.10	-30	-17	-28
奥芬达唑	Oxfendazole	53716-50-0	316.20	159.15 *	-11	-34	-30
				191.10	-11	-22	-20
盐酸异丙嗪	Promethazine Hydrochloride	58-33-3	285.05	86.20 *	-20	-20	-20
				71.20	-20	-45	-20
克百威	Carbofuran	1563-66-2	222.10	165.10 *	-25	-11	-17
				123.10	-25	-21	-22
萘啉酸	Nalidixic acid	389-08-2	233.10	215.10 *	-30	-14	-26
				187.00	-30	-28	-22
可的松	Cortisone	53-06-5	361.20	163.10 *	-30	-26	-30
				121.10	-30	-32	-24
泰乐菌素	Tylosin	1401-69-0	916.50	174.20 *	-30	-45	-20
				722.45	-30	-30	-30
红霉素	Roxithromycin	80214-83-1	734.30	158.10 *	-22	-30	-15
				576.30	-22	-21	-20
北里霉素	Leucomycin A1	1392-21-8	772.30	174.10 *	-24	-35	-21
				109.05	-24	-45	-23
氟甲喹	Flumequine	42835-25-6	262.10	244.10 *	-30	-16	-18
				202.00	-30	-36	-23
吉他霉素	Kitasamycin	1392-21-8	772.40	109.00 *	-24	-43	-10
				174.10	-24	-33	-16
泼尼松龙	Prednisolone	50-24-8	361.10	343.15 *	-30	-10	-24
				147.05	-30	-23	-27
氢化可的松	Hydrocortisone	50-23-7	363.20	121.10 *	-30	-25	-22
				327.15	-30	-16	-23

吡罗昔康	Piroxicam	36322-90-4	332.00	95.10 *	-20	-25	-20
				121.05	-10	-25	-11
氯丙嗪	Chloropromazine	50-53-3	319.10	86.20 *	-17	-22	-15
				58.20	-17	-37	-21
苯唑青霉素	Oxacillin	66-79-5	402.00	160.00 *	-12	-10	-19
				143.00	-12	-10	-19
甲苯磺丁脲	Tolbutamide	64-77-7	271.05	91.10 *	-14	-33	-16
				74.10	-14	-13	-11
喹烯酮	Quinocetone	81810-66-4	307.10	103.10 *	-30	-41	-16
				273.10	-30	-19	-17
喷布特罗	Penbutolol	36507-48-9	292.20	236.20 *	-19	-17	-24
				201.10	-19	-22	-19
氟米松	Flumethasone	2135-17-3	411.20	253.05 *	-20	-17	-17
				121.05	-20	-36	-23
邻氯青霉素	Cloxacillin	61-72-3	436.00	160.00*	-13	-15	-12
				277.00	-13	-20	-21
甲苯咪唑	Mebendazole	31431-39-7	296.30	264.15 *	-13	-21	-27
				105.25	-13	-35	-19
倍他米松	Betamethasone	378-44-9	393.20	373.15 *	-15	-9	-26
				355.10	-15	-13	-24
地塞米松	Dexamethasone	50-02-2	393.20	373.15 *	-30	-9	-27
				355.10	-30	-13	-24
格列吡嗪	Glipizide	29094-61-9	446.05	321.05 *	-13	-15	-14
				103.10	-17	-44	-17
罗红霉素	Roxithromycin	80214-83-1	837.50	158.20 *	-26	-40	-18
				679.40	-26	-25	-36
氟苯达唑	Flubendazole	31430-15-6	314.30	282.15 *	-14	-22	-19
				123.15	-14	-35	-24
甲基泼尼松龙	Methylprednisolone	83-43-2	375.25	357.25 *	-30	-10	-25
				161.15	-30	-24	-30
曲安奈德	Triamcinolone acetonide	76-25-5	435.20	415.10 *	-26	-10	-29
				339.10	-26	-16	-24
地塞米松醋酸酯	Dexamethasone -17-acetate	1177-87-3	435.20	415.10 *	-29	-9	-30
				397.10	-29	-12	-28
阿苯达唑	Albendazole	54965-21-8	266.30	234.10 *	-30	-19	-25
				191.10	-30	-33	-20
乙酸氟氢可的松	Fludrocortisone acetate	514-36-3	423.20	239.05 *	-22	-28	-26
				325.15	-22	-24	-23
萘夫西林钠	Nafcillin sodium	985-16-0	447.20	199.10 *	-15	-18	-19
				171.05	-15	-37	-29
双氯青霉素	Dicloxacillin	3116-76-5	470.00	160.00 *	-14	-15	-18
				311.00	-14	-15	-24
格列齐特	Gliclazide	21187-98-4	324.10	110.10 *	-12	-22	-18
				127.10	-12	-21	-11

舒林酸	Sulindac	38194-50-2	357.10	233.10 *	-10	-49	-14
				340.05	-10	-22	-15
雌酮	Estrone	53-16-7	271.10	253.15 *	-14	-14	-25
				133.05	-10	-22	-27
群勃龙	Trenbolone	10161-33-8	271.20	253.20 *	-27	-20	-19
				199.10	-27	-25	-15
酮洛芬	Ketoprofen	22071-15-4	255.10	105.00 *	-10	-25	-19
				209.10	-10	-14	-22
仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	208.20	95.00*	-23	-13	-17
				126.00	-23	-9	-23
诺龙	Nandrolone	434-22-0	275.10	109.10*	-13	-30	-22
				257.20	-13	-15	-20
萘普生	Naproxen	22204-53-1	231.00	185.05 *	-17	-16	-18
				170.15	-12	-27	-26
吡喹酮	Praziquantel	55268-74-1	313.15	203.05 *	-22	-17	-21
				83.10	-22	-25	-15
格列波脲	Glibornuride	26944-48-9	367.10	170.20 *	-13	-18	-16
				152.10	-11	-21	-14
双烯雌酚	Dienesterol	84-17-3	267.00	107.05 *	-14	-24	-18
				121.05	-11	-21	-20
17 α -羟基孕酮	17- α -hydroxy progesterone	68-96-2	331.20	97.00 *	-11	-26	-17
				109.05	-11	-28	-19
芬苯达唑	Fenbendazole	43210-67-9	300.10	268.05*	-15	-21	-18
				159.05	-15	-36	-30
萘丁美酮	Nabumetone	42924-53-8	229.15	171.10*	-11	-20	-17
				128.05	-16	-37	-11
格列本脲	Glyburide	10238-21-8	494.05	368.95 *	-15	-16	-24
				169.00	-11	-37	-16
保泰松	Phenylbutazone	50-33-9	309.10	77.10 *	-15	-55	-12
				120.00	-16	-21	-22
17- α -甲基睾酮	Methyltestosterone	58-18-4	303.10	109.05 *	-17	-30	-21
				97.10	-15	-26	-21
氯倍他索丙酸酯	Clobetasol 17-propionate	25122-46-7	467.20	373.10 *	-30	-12	-26
				355.05	-30	-14	-25
氟替卡松丙酸酯	Fluticasone propionate	80474-14-2	501.20	293.05 *	-40	-17	-20
				313.10	-40	-16	-23
格列美脲	Glimepiride	93479-97-1	491.15	352.05 *	-18	-15	-16
				126.05	-14	-27	-23
甲羟孕酮	Medroxyprogesterone	520-85-4	345.30	123.00 *	-13	-25	-13
				97.20	-13	-25	-19
苯硫脲	Febantel	58306-30-2	447.10	383.10 *	-15	-19	-26
				415.10	-15	-14	-28

吲哚美辛	Indometacin	53-86-1	358.05	139.05 *	-10	-21	-23
				111.05	-13	-50	-18
倍他米松戊酸酯	Betamethasone 17-valerate	2152-44-5	477.30	355.10*	-30	-12	-25
				279.10	-30	-18	-29
氯地孕酮乙酸酯	Chloromadinone acetate	302-22-7	405.05	345.20*	-24	-15	-18
				309.20	-24	-20	-23
瑞格列奈	Repaglinide	135062-02-1	453.10	230.15 *	-20	-30	-20
				162.10	-21	-22	-20
双氯芬酸	Diclofenac	15307-86-5	296.00	214.00 *	-11	-34	-13
				250.00	-11	-14	-10
格列喹酮	Gliquidone	33342-05-1	528.10	403.05 *	-26	-14	-18
				386.05	-20	-22	-17
倍他米松双丙酸酯	Betamethasone dipropionate	5593-20-4	505.20	319.10 *	-40	-16	-23
				279.10	-40	-17	-20
康力龙	Stanozolol	10418-03-8	329.20	121.10 *	-30	-37	-21
				107.10	-30	-42	-18
倍氯米松双丙酸酯	Beclomethasone dipropionate	5534-09-8	521.20	503.20*	-26	-12	-36
				319.20	-26	-17	-22
苯菌灵	Benomyl	17804-35-2	291.10	160.05 *	-20	-30	-20
				192.10	-20	-14	-20
三氯苯哒唑	Triclabendazole	68786-66-3	359.00	343.90 *	-17	-26	-23
				171.00	-17	-51	-30
丙酸诺龙	Nandrolone 17-propionate	7207-92-3	331.20	257.20 *	-15	-16	-26
				239.10	-15	-18	-24

注: *表示定量离子对

1.3 标准溶液的配制

精密量取牛奶样品 5.0 mL, 加入 5.0 mL 5% 甲酸乙腈涡旋混匀 30 s, 加入 WondaPak QuEChERS 多兽残专用提取包, 涡旋混匀 30 s, 8000 rpm 离心 5 min, 取 2 mL 上清液转移至 WondaPak QuEChERS 多兽残专用净化包, 涡旋混匀 30 s, 8000 rpm 离心 5 min, 取上清液 1 mL, 室温下氮吹至近干, 加入 10% 甲醇水溶液定容至 1 mL, 超声溶解 30 s, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 得空白基质溶液。

精确称取适量标准品, 用甲醇溶解配制成浓度为 500 ng/mL 的 152 种兽药混合标准品储备液, 使用空白基质稀释成浓度为 0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL 和 20 ng/mL 的混合标准溶液。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品的色谱图

混合标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。

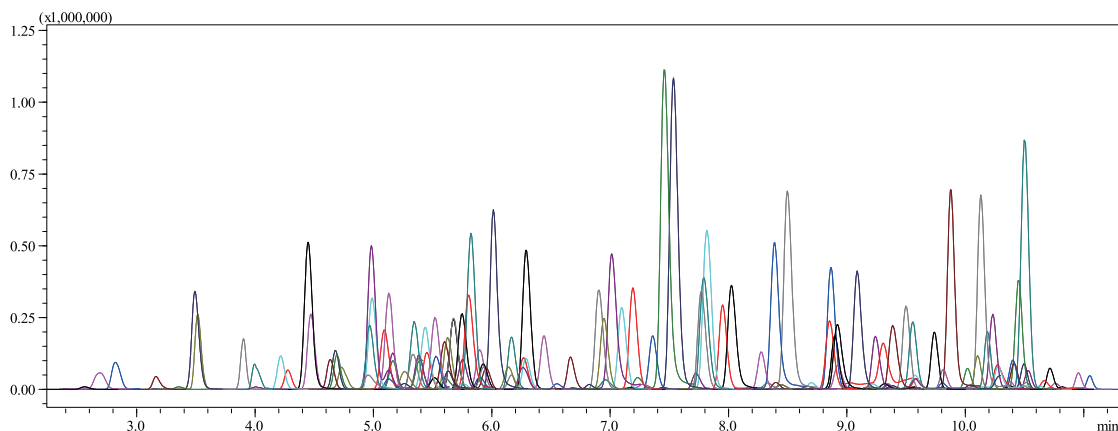


图1 浓度为1 ng/mL标准品的MRM色谱图

2.2 线性关系

精密量取牛奶样品 5.0 mL，按 1.3 提取和净化方法处理后，得到空白基质提取液，使用该基质溶液稀释储备液，配制成不同浓度的标准工作液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，线性方程、线性范围和相关系数见表 3。

表3 校准曲线参数(线性回归, 权重为1/C²)

序号	化合物	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	准确度(%)	相关系数 r
1	羟基甲硝唑	$Y = (38184.1)X + (1593.47)$	0.2~20	98.4~102.8	0.9998
2	西马特罗	$Y = (343478)X + (15713.6)$	0.2~20	97.3~102.2	0.9997
3	特布他林	$Y = (469316)X + (6109.74)$	0.2~20	95.3~102.6	0.9996
4	磺胺醋酰	$Y = (195061)X + (3663.26)$	0.2~20	95.4~103.7	0.9993
5	甲硝唑	$Y = (44398.9)X + (1017.30)$	0.2~20	95.8~103.4	0.9996
6	对乙酰氨基酚	$Y = (420832)X + (1.05577e+006)$	0.2~10	90.2~113.0	0.9952
7	西布特罗	$Y = (978373)X + (12927.3)$	0.2~20	94.4~103.2	0.9994
8	磺胺嘧啶	$Y = (563441)X + (12702.5)$	0.2~20	92.0~103.3	0.9989
9	咪多卡二丙酸盐	$Y = (382332)X + (2102.66)$	0.2~20	92.1~102.1	0.9990
10	地美硝唑	$Y = (42378.7)X + (-1232.84)$	0.2~20	94.7~111.4	0.9979
11	阿苯达唑-2-氨基砒	$Y = (538766)X + (-3587.42)$	0.2~20	94.3~105.6	0.9990
12	替硝唑	$Y = (280112)X + (8193.34)$	0.2~20	90.2~105.4	0.9980
13	盐酸苯乙双胍	$Y = (2.36820e+006)X + (31683.7)$	0.2~20	96.8~102.3	0.9998
14	吡哌酸	$Y = (1.12902e+006)X + (47712.5)$	0.2~20	91.5~107.8	0.9984
15	甲矾霉素	$Y = (5884.47)X + (-17.4223)$	0.2~20	92.7~113.1	0.9969
16	马波沙星	$Y = (462933)X + (-2135.57)$	0.2~20	95.3~103.5	0.9995
17	5-羟基噻苯哒唑	$Y = (451949)X + (21565.6)$	0.2~10	91.9~105.3	0.9981
18	磺胺甲基嘧啶	$Y = (524903)X + (28708.9)$	0.2~10	90.2~106.1	0.9974

19	氟罗沙星	$Y = (359042)X + (19830.2)$	0.2~20	96.1~102.9	0.9997
20	杀虫脒	$Y = (318364)X + (730.879)$	0.2~20	99.2~103.2	0.9997
21	氧氟沙星	$Y = (1.01675e+006)X + (32639.0)$	0.2~20	92.5~105.9	0.9988
22	依诺沙星	$Y = (2.11205e+006)X + (26673.5)$	0.2~20	95.6~104.0	0.9995
23	培氟沙星	$Y = (1.51423e+006)X + (19461.7)$	0.2~20	97.9~102.6	0.9998
24	莱克多巴胺	$Y = (994636)X + (27543.5)$	0.2~20	87.3~107.0	0.9970
25	诺氟沙星	$Y = (1.50206e+006)X + (56840.7)$	0.2~20	91.7~106.6	0.9986
26	四环素	$Y = (191537)X + (-2364.12)$	0.2~20	91.0~107.6	0.9981
27	头孢噻肟	$Y = (14215.4)X + (-1442.23)$	0.5~20	89.6~106.9	0.9969
28	磺胺甲氧嘧啶	$Y = (413107)X + (18340.2)$	0.2~10	94.0~105.1	0.9991
29	环丙沙星	$Y = (375480)X + (-12918.5)$	0.2~20	96.5~101.8	0.9998
30	土霉素	$Y = (120905)X + (-3303.03)$	0.2~20	91.8~104.1	0.9984
31	恩诺沙星	$Y = (636341)X + (-2427.41)$	0.2~20	94.6~104.6	0.9991
32	达氟沙星	$Y = (1.19736e+006)X + (-2738.74)$	0.2~20	96.8~102.0	0.9998
33	磺胺甲氧吡嗪	$Y = (534715)X + (19526.0)$	0.2~20	89.4~105.8	0.9979
34	噻苯咪唑	$Y = (955535)X + (132325)$	0.2~20	95.1~108.9	0.9985
35	洛美沙星	$Y = (612371)X + (10665.2)$	0.2~20	92.8~104.3	0.9991
36	奥硝唑	$Y = (196652)X + (4135.88)$	0.2~20	88.4~106.4	0.9973
37	奥比沙星	$Y = (1.16328e+006)X + (73672.2)$	0.2~20	94.4~104.3	0.9992
38	乙酰甲喹	$Y = (546214)X + (10115.9)$	0.2~20	89.5~105.7	0.9980
39	双氟沙星	$Y = (634863)X + (258763)$	0.2~20	93.4~105.0	0.9989
40	羟基异丙硝唑	$Y = (172040)X + (-3915.48)$	0.2~20	86.4~107.1	0.9965
41	磺胺氯吡嗪	$Y = (288631)X + (10022.0)$	0.2~10	87.9~108.5	0.9952
42	克伦特罗	$Y = (914226)X + (10445.6)$	0.2~10	96.4~103.5	0.9996
43	磺胺甲氧吡嗪	$Y = (1.17634e+006)X + (27611.3)$	0.2~20	87.9~107.5	0.9971
44	酒石酸阿福特罗	$Y = (2.49396e+006)X + (49924.9)$	0.2~20	87.2~107.7	0.9970
45	磺胺甲噁唑	$Y = (404357)X + (61273.7)$	0.2~10	89.8~111.9	0.9937
46	阿扎哌隆	$Y = (1.79047e+006)X + (-41238.4)$	0.2~20	98.2~103.7	0.9986
47	去甲基金霉素	$Y = (107891)X + (-1777.77)$	0.2~20	92.4~105.2	0.9988
48	沙拉沙星	$Y = (1.31122e+006)X + (3863.09)$	0.2~20	96.8~102.5	0.9998
49	头孢哌酮	$Y = (10424.8)X + (-766.799)$	0.2~20	87.1~110.5	0.9957
50	磺胺间甲氧嘧啶	$Y = (381852)X + (30384.9)$	0.2~20	90.6~104.7	0.9984
51	溴代克伦特罗	$Y = (670042)X + (13825.3)$	0.2~20	95.6~103.1	0.9995
52	β -玉米赤霉醇	$Y = (201556)X + (6868.43)$	0.2~20	93.7~106.9	0.9989
53	磺胺二甲基异噁唑	$Y = (326150)X + (12192.5)$	0.2~20	88.9~106.6	0.9974

54	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	$Y = (20286.6)X + (6435.53)$	0.2~20	87.7~106.0	0.9962
55	马来酸罗格列酮	$Y = (2.89790e+006)X + (-29450.3)$	0.2~20	97.6~102.4	0.9998
56	磺胺邻二甲氧嘧啶	$Y = (362175)X + (12848.2)$	0.2~20	93.9~104.1	0.9993
57	敌百虫	$Y = (197118)X + (9681.10)$	0.2~20	91.8~106.0	0.9986
58	溴布特罗	$Y = (840971)X + (9700.29)$	0.2~20	97.3~102.8	0.9998
59	司帕沙星	$Y = (423909)X + (7339.92)$	0.2~20	98.2~103.8	0.9997
60	球磺胺	$Y = (473818)X + (14160.1)$	0.2~20	91.4~103.5	0.9988
61	马布特罗	$Y = (511328)X + (48502.8)$	0.2~20	94.2~104.4	0.9991
62	盐酸苯氧丙酚胺	$Y = (2.17650e+006)X + (50198.5)$	0.2~20	91.2~105.5	0.9983
63	磺胺二甲嘧啶	$Y = (850525)X + (28099.1)$	0.2~20	90.7~104.1	0.9984
64	磺胺苯酰	$Y = (806622)X + (32841.3)$	0.2~20	87.3~107.4	0.9967
65	阿奇霉素	$Y = (97871.1)X + (2599.46)$	0.2~20	95.7~102.2	0.9997
66	磺胺苯吡唑	$Y = (490833)X + (6794.51)$	0.2~20	95.1~103.3	0.9995
67	氯霉素	$Y = (16117.7)X + (1155.75)$	0.2~20	91.5~107.3	0.9978
68	磺胺氯吡嗪	$Y = (57802.3)X + (15299.5)$	0.2~20	95.8~104.0	0.9994
69	阿苯达唑亚砷	$Y = (1.08581e+006)X + (45204.0)$	0.2~20	86.9~106.1	0.9968
70	马贲特罗	$Y = (1.65933e+006)X + (17450.9)$	0.2~20	98.5~102.3	0.9999
71	甲烯土霉素	$Y = (206878)X + (-8081.51)$	0.2~20	97.3~102.4	0.9997
72	西诺沙星	$Y = (2.28281e+006)X + (98459.2)$	0.2~20	99.3~100.9	0.9999
73	磺胺间二甲氧嘧啶	$Y = (1.34408e+006)X + (20127.9)$	0.2~20	92.4~104.0	0.9989
74	阿苯达唑砷	$Y = (1.38295e+006)X + (112866)$	0.2~20	89.6~115.7	0.9931
75	替米考星	$Y = (38840.1)X + (-1088.31)$	0.2~20	92.9~106.4	0.9982
76	强力霉素	$Y = (85694.9)X + (-3509.30)$	0.2~20	93.5~105.9	0.9988
77	磺胺喹噁啉	$Y = (810469)X + (22122.8)$	0.2~20	91.7~104.4	0.9985
78	头孢噻吩	$Y = (36885.2)X + (168.012)$	0.2~20	93.0~105.7	0.9988
79	噁喹酸	$Y = (4.88009e+006)X + (557249)$	0.2~20	96.3~102.3	0.9997
80	吡格列酮	$Y = (5.31972e+006)X + (32026.0)$	0.2~20	94.0~102.0	0.9994
81	曲安西龙	$Y = (14171.5)X + (111.683)$	0.2~20	95.9~109.0	0.9969
82	氟哌啶醇	$Y = (1.66861e+006)X + (-7485.72)$	0.2~20	99.0~101.7	0.9999
83	丙氧咪唑	$Y = (1.87269e+006)X + (86757.8)$	0.2~20	92.7~109.6	0.9978
84	竹桃霉素	$Y = (278550)X + (-1865.19)$	0.2~20	96.2~102.4	0.9996
85	坎苯达唑	$Y = (2.82856e+006)X + (215680)$	0.2~20	92.8~111.4	0.9978
86	奥芬达唑	$Y = (1.30919e+006)X + (75889.2)$	0.2~20	94.4~104.5	0.9994
87	盐酸异丙嗪	$Y = (1.60413e+006)X + (237721)$	0.2~20	98.5~104.6	0.9997
88	克百威	$Y = (600417)X + (5470.88)$	0.2~20	97.5~103.8	0.9997

89	萘啶酸	$Y = (1.99967e+006)X + (546457)$	0.2~20	95.5~102.2	0.9995
90	可的松	$Y = (99685.3)X + (13640.4)$	0.2~20	98.7~102.2	0.9999
91	泰乐菌素	$Y = (9211.79)X + (827.307)$	0.2~20	95.8~105.0	0.9992
92	红霉素	$Y = (8162.00)X + (958.548)$	0.2~20	87.3~110.6	0.9961
93	北里霉素	$Y = (89010.2)X + (1615.99)$	0.2~20	94.0~102.8	0.9992
94	氟甲喹	$Y = (3.36109e+006)X + (16563.0)$	0.2~20	97.0~102.7	0.9998
95	吉他霉素	$Y = (88220.7)X + (-1093.88)$	0.2~20	96.7~102.2	0.9998
96	泼尼松龙	$Y = (44429.5)X + (5594.29)$	0.2~20	97.1~112.5	0.9978
97	氢化可的松	$Y = (76350.5)X + (36867.3)$	0.2~20	89.4~105.5	0.9981
98	吡罗昔康	$Y = (1.11249e+006)X + (31247.1)$	0.2~20	89.3~106.4	0.9979
99	氯丙嗪	$Y = (1.26312e+006)X + (-27486.7)$	0.2~20	95.1~105.7	0.9992
100	苯唑青霉素	$Y = (15232.5)X + (181.948)$	0.2~20	94.4~115.5	0.9956
101	甲苯磺丁脲	$Y = (801597)X + (11478.6)$	0.2~20	90.6~104.5	0.9983
102	喹烯酮	$Y = (390505)X + (3841.86)$	0.2~20	93.3~103.7	0.9992
103	喷布特罗	$Y = (1.98994e+006)X + (9046.93)$	0.2~20	98.2~101.2	0.9999
104	氟米松	$Y = (34356.2)X + (1963.62)$	0.2~20	94.4~107.7	0.9981
105	邻氯青霉素	$Y = (19354.8)X + (1618.40)$	0.2~20	87.8~108.8	0.9968
106	甲苯咪唑	$Y = (1.74457e+006)X + (303812)$	0.2~20	94.5~104.6	0.9993
107	倍他米松	$Y = (45266.6)X + (1930.53)$	0.2~20	95.5~103.8	0.9994
108	地塞米松	$Y = (36821.2)X + (-57.2334)$	0.2~20	95.2~107.2	0.9989
109	格列吡嗪	$Y = (910562)X + (1858.48)$	0.2~20	94.9~102.8	0.9995
110	罗红霉素	$Y = (90162.7)X + (2090.00)$	0.2~20	91.2~104.8	0.9987
111	氟苯达唑	$Y = (453163)X + (281591)$	0.2~20	93.1~106.8	0.9989
112	甲基泼尼松龙	$Y = (33192.1)X + (45270.6)$	0.2~20	88.4~110.8	0.9961
113	曲安奈德	$Y = (92224.1)X + (139.542)$	0.2~20	95.1~107.1	0.9987
114	地塞米松醋酸酯	$Y = (77756.4)X + (414.872)$	0.2~20	93.3~106.1	0.9983
115	阿苯达唑	$Y = (1.21118e+006)X + (72025.3)$	0.2~20	88.4~108.4	0.9965
116	乙酸氟氢可的松	$Y = (36714.4)X + (-1092.20)$	0.2~20	94.0~111.1	0.9977
117	萘夫西林钠	$Y = (73230.2)X + (-3232.51)$	0.2~20	97.0~105.5	0.9993
118	双氯青霉素	$Y = (18868.2)X + (2282.38)$	0.2~20	94.7~111.1	0.9972
119	格列齐特	$Y = (1.25861e+006)X + (14846.8)$	0.2~20	95.9~103.2	0.9994
120	舒林酸	$Y = (1.06446e+006)X + (-3446.60)$	0.2~20	98.2~103.1	0.9998
121	雌酮	$Y = (150944)X + (9817.76)$	0.5~20	95.5~110.4	0.9981
122	群勃龙	$Y = (218957)X + (-146.061)$	0.2~20	97.9~102.9	0.9998
123	酮洛芬	$Y = (169256)X + (2812.86)$	0.2~20	95.8~103.9	0.9994

124	仲丁威	$Y = (820191)X + (11986.9)$	0.2~20	98.2~101.8	0.9999
125	诺龙	$Y = (284612)X + (2983.08)$	0.2~20	96.9~104.7	0.9996
126	萘普生	$Y = (87963.7)X + (-2361.21)$	0.2~20	96.7~102.4	0.9997
127	吡喹酮	$Y = (1.65061e+006)X + (1.34433e+006)$	0.2~20	95.8~102.1	0.9997
128	格列波脲	$Y = (333135)X + (-4951.52)$	0.2~20	95.5~105.2	0.9993
129	双烯雌酚	$Y = (58539.5)X + (2936.95)$	0.2~20	87.6~110.7	0.9946
130	17 α -羟基孕酮	$Y = (400613)X + (57857.5)$	0.2~20	97.2~103.1	0.9997
131	芬苯达唑	$Y = (2.88180e+006)X + (150955)$	0.2~20	96.4~103.3	0.9997
132	萘丁美酮	$Y = (841588)X + (-7792.05)$	0.2~20	96.0~102.3	0.9997
133	格列本脲	$Y = (1.25189e+006)X + (-46359.0)$	0.2~20	93.4~108.7	0.9974
134	保泰松	$Y = (339666)X + (-7914.77)$	0.2~20	98.0~105.1	0.9996
135	17 α -甲基睾丸酮	$Y = (399533)X + (62417.1)$	0.5~20	98.0~102.2	0.9999
136	氯倍他索丙酸酯	$Y = (52056.7)X + (1426.74)$	0.2~20	94.0~105.5	0.9988
137	氟替卡松丙酸酯	$Y = (127111)X + (601.255)$	0.2~20	95.6~105.4	0.9994
138	格列美脲	$Y = (528607)X + (-30116.9)$	0.2~20	91.3~106.4	0.9978
139	甲羟孕酮	$Y = (397761)X + (486.900)$	0.2~20	98.8~101.7	0.9999
140	苯硫脲	$Y = (1.70639e+006)X + (-17555.2)$	0.2~20	97.3~101.8	0.9998
141	吲哚美辛	$Y = (406373)X + (-14047.6)$	0.2~20	94.4~105.8	0.9984
142	倍他米松戊酸酯	$Y = (48211.3)X + (-912.436)$	0.2~20	96.8~105.8	0.9993
143	氯地孕酮乙酸酯	$Y = (104595)X + (-967.106)$	0.2~20	96.4~101.8	0.9998
144	瑞格列奈	$Y = (4.04196e+006)X + (28429.3)$	0.2~20	95.7~102.8	0.9996
145	双氯芬酸	$Y = (319635)X + (-14455.9)$	0.2~20	89.4~107.5	0.9968
146	倍他米松双丙酸酯	$Y = (47839.0)X + (-1300.16)$	0.2~20	90.5~105.9	0.9983
147	康力龙	$Y = (135716)X + (5536.11)$	0.2~20	95.6~102.9	0.9996
148	格列喹酮	$Y = (494989)X + (-218000)$	1~20	89.9~109.1	0.9947
149	倍氯米松双丙酸酯	$Y = (82067.1)X + (3838.81)$	0.2~20	86.0~109.2	0.9956
150	苯菌灵	$Y = (39371.4)X + (-1429.35)$	0.2~20	97.4~104.8	0.9996
151	三氯苯哒唑	$Y = (258704)X + (-13033.7)$	0.2~10	90.6~113.0	0.9916
152	丙酸诺龙	$Y = (258859)X + (-55136.7)$	0.5~20	89.6~114.3	0.9915

2.3 精密度实验

使用空白基质配制浓度为 1 ng/mL、5 ng/mL 和 10 ng/mL 的混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，结果如表 4 所示，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 在 0.01~0.62% 和 0.23~13.76% 之间，表明仪器精密度良好。

表2 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	样品名称	RSD% (1ng/mL)		RSD% (5ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	羟基甲硝唑	0.41	9.20	0.30	2.63	0.21	2.48
2	西马特罗	0.62	1.43	0.39	0.87	0.22	1.34
3	特布他林	0.55	1.12	0.32	0.52	0.18	0.83
4	磺胺醋酰	0.43	2.34	0.26	1.36	0.14	1.13
5	甲硝唑	0.42	1.81	0.26	0.70	0.14	1.26
6	对乙酰氨基酚	0.42	0.86	0.25	0.23	0.13	0.85
7	西布特罗	0.44	1.35	0.26	1.09	0.13	1.10
8	磺胺嘧啶	0.38	1.29	0.23	1.12	0.11	1.70
9	咪多卡二丙酸盐	0.39	2.57	0.21	2.00	0.08	1.27
10	地美硝唑	0.37	10.72	0.34	5.40	0.14	3.80
11	阿苯达唑-2-氨基砒	0.36	2.35	0.21	3.53	0.10	4.68
12	替硝唑	0.37	1.67	0.22	1.28	0.11	1.40
13	盐酸苯乙双胍	0.34	0.65	0.20	0.52	0.10	0.42
14	吡哌酸	0.33	0.86	0.20	2.01	0.10	0.92
15	甲砒霉素	0.31	6.19	0.22	2.72	0.09	2.73
16	马波沙星	0.31	1.70	0.19	1.22	0.09	1.34
17	5-羟基噻苯哒唑	0.31	1.65	0.19	1.42	0.09	1.04
18	磺胺甲基嘧啶	0.32	1.60	0.20	0.97	0.09	1.55
19	氟罗沙星	0.29	2.86	0.18	1.27	0.09	1.29
20	杀虫脒	0.31	3.10	0.21	1.90	0.09	1.22
21	氧氟沙星	0.29	1.60	0.18	2.66	0.09	1.07
22	依诺沙星	0.29	0.87	0.18	1.57	0.08	0.94
23	培氟沙星	0.28	0.94	0.18	1.67	0.09	0.79
24	莱克多巴胺	0.28	1.85	0.18	1.31	0.09	0.58
25	诺氟沙星	0.27	1.72	0.18	1.59	0.09	0.86
26	四环素	0.29	3.66	0.19	2.47	0.09	2.58
27	头孢噻肟	0.29	13.76	0.19	2.50	0.10	3.98
28	磺胺对甲氧嘧啶	0.28	1.52	0.18	1.72	0.08	1.86
29	环丙沙星	0.24	1.45	0.16	2.44	0.09	2.44
30	土霉素	0.28	4.18	0.19	5.19	0.09	3.52
31	磺胺二甲嘧啶	0.28	2.49	0.18	1.28	0.09	2.09
32	恩诺沙星	0.26	3.24	0.17	3.50	0.08	1.19
33	达氟沙星	0.25	1.75	0.17	2.37	0.08	2.38

34	磺胺甲氧哒嗪	0.27	1.08	0.19	1.24	0.09	1.84
35	噻苯咪唑	0.27	1.95	0.19	1.68	0.08	1.28
36	洛美沙星	0.25	1.69	0.16	2.09	0.08	1.51
37	奥硝唑	0.27	0.54	0.19	1.12	0.08	1.69
38	奥比沙星	0.24	0.89	0.16	1.44	0.08	1.20
39	乙酰甲喹	0.27	1.58	0.18	1.46	0.08	1.63
40	双氟沙星	0.24	1.36	0.17	2.26	0.08	2.08
41	羟基异丙硝唑	0.27	2.41	0.18	0.54	0.08	1.60
42	磺胺氯哒嗪	0.25	1.00	0.17	3.06	0.08	1.71
43	克伦特罗	0.24	2.03	0.16	1.35	0.08	0.88
44	磺胺甲氧吡嗪	0.25	1.86	0.17	0.93	0.08	1.30
45	酒石酸阿福特罗	0.22	1.49	0.15	1.28	0.07	1.16
46	磺胺甲噁唑	0.25	2.60	0.17	1.07	0.08	1.71
47	阿扎哌隆	0.24	1.21	0.17	1.48	0.08	1.11
48	去甲基金霉素	0.26	3.04	0.16	3.02	0.08	3.26
49	沙拉沙星	0.22	1.49	0.15	2.11	0.08	1.33
50	头孢哌酮	0.32	13.04	0.13	5.66	0.07	2.35
51	磺胺间甲氧嘧啶	0.22	1.64	0.16	1.67	0.08	1.56
52	溴代克伦特罗	0.22	0.80	0.15	1.20	0.07	1.59
53	β -玉米赤霉醇	0.22	3.47	0.15	2.57	0.07	2.98
54	磺胺二甲基异噁唑	0.22	3.16	0.16	1.31	0.08	0.82
55	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	0.25	5.60	0.17	2.39	0.08	2.24
56	马来酸罗格列酮	0.21	1.98	0.14	2.37	0.07	1.28
57	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.21	1.46	0.14	1.43	0.07	1.02
58	敌百虫	0.23	0.95	0.16	1.45	0.07	1.19
59	溴布特罗	0.21	0.27	0.14	1.60	0.07	0.98
60	司帕沙星	0.16	3.95	0.11	3.62	0.06	2.21
61	球磺胺	0.20	1.58	0.14	1.11	0.07	2.05
62	马布特罗	0.19	1.32	0.13	1.20	0.07	1.23
63	盐酸苯氧丙酰胺	0.19	0.67	0.12	1.30	0.06	0.59
64	磺胺苯酰	0.19	1.91	0.13	0.96	0.06	1.56
65	阿奇霉素	0.16	2.15	0.10	2.20	0.06	1.94
66	磺胺苯吡唑	0.18	1.75	0.11	1.48	0.06	1.91
67	氯霉素	0.20	3.91	0.12	2.61	0.06	1.93
68	磺胺氯吡嗪	0.17	3.53	0.11	1.89	0.06	1.86

69	阿苯达唑亚矾	0.17	0.92	0.11	0.93	0.06	0.83
70	马贲特罗	0.15	0.42	0.10	1.05	0.05	0.96
71	甲烯土霉素	0.14	2.74	0.09	1.07	0.05	0.87
72	西诺沙星	0.17	0.85	0.11	1.26	0.05	1.09
73	磺胺间二甲氧嘧啶	0.15	1.39	0.09	1.25	0.05	1.43
74	阿苯达唑矾	0.15	6.62	0.10	9.58	0.05	6.62
75	替米考星	0.11	3.92	0.06	5.55	0.03	3.57
76	强力霉素	0.17	5.91	0.08	3.53	0.05	1.92
77	磺胺喹噁啉	0.14	1.04	0.09	1.79	0.05	1.36
78	头孢噻吩	0.13	2.88	0.07	1.75	0.04	1.86
79	噁啉酸	0.14	1.31	0.09	1.71	0.05	0.97
80	吡格列酮	0.13	0.99	0.08	0.91	0.04	1.15
81	曲安西龙	0.14	8.64	0.07	4.33	0.04	1.87
82	氟哌啶醇	0.10	0.89	0.06	1.18	0.03	1.54
83	丙氧咪唑	0.13	3.27	0.08	3.31	0.04	1.23
84	竹桃霉素	0.10	1.73	0.06	3.00	0.03	3.11
85	坎苯达唑	0.12	1.81	0.08	2.36	0.04	2.02
86	奥芬达唑	0.11	1.40	0.07	1.50	0.04	1.65
87	盐酸异丙嗪	0.10	0.60	0.06	0.60	0.03	1.08
88	克百威	0.11	2.09	0.07	0.92	0.03	1.37
89	萘啶酸	0.11	1.52	0.07	1.57	0.03	1.47
90	可的松	0.10	1.77	0.07	0.67	0.03	0.69
91	泰乐菌素	0.12	11.39	0.08	10.96	0.03	2.17
92	红霉素	0.11	11.24	0.09	4.62	0.01	3.21
93	北里霉素	0.09	4.28	0.08	3.35	0.03	3.50
94	氟甲喹	0.09	1.35	0.07	1.55	0.03	1.50
95	吉他霉素	0.07	3.53	0.07	3.15	0.03	4.15
96	泼尼松龙	0.12	5.94	0.07	3.08	0.03	1.39
97	氢化可的松	0.09	2.75	0.07	3.26	0.03	1.44
98	吡罗昔康	0.09	1.20	0.07	1.93	0.03	0.97
99	氯丙嗪	0.07	0.98	0.07	1.91	0.02	1.60
100	苯唑青霉素	0.09	7.83	0.08	4.18	0.02	2.49
101	甲苯磺丁脲	0.08	0.66	0.07	1.05	0.03	1.00
102	喹烯酮	0.09	1.72	0.07	1.64	0.03	1.84
103	喷布特罗	0.07	0.69	0.07	0.77	0.02	1.47

104	氟米松	0.08	5.77	0.07	2.30	0.02	3.00
105	邻氯青霉素	0.07	9.27	0.07	2.45	0.03	4.69
106	甲苯咪唑	0.08	1.66	0.07	2.35	0.03	1.35
107	倍他米松	0.08	3.02	0.07	3.71	0.03	2.11
108	地塞米松	0.09	2.55	0.06	2.54	0.02	2.08
109	格列吡嗪	0.08	1.84	0.07	1.10	0.02	1.43
110	罗红霉素	0.08	6.78	0.06	6.46	0.02	3.62
111	氟苯达唑	0.08	1.32	0.06	1.64	0.02	0.64
112	甲基泼尼松龙	0.08	4.56	0.07	4.47	0.02	2.41
113	曲安奈德	0.08	2.98	0.06	3.15	0.02	1.60
114	地塞米松醋酸酯	0.07	5.57	0.06	2.59	0.02	2.33
115	阿苯达唑	0.08	5.49	0.06	9.07	0.02	5.67
116	乙酸氟氢可的松	0.08	7.47	0.07	2.65	0.01	2.48
117	萘夫西林钠	0.08	2.22	0.07	2.61	0.02	3.70
118	双氯青霉素	0.08	9.11	0.05	4.62	0.01	3.67
119	格列齐特	0.08	1.60	0.06	1.37	0.02	0.78
120	舒林酸	0.08	1.00	0.06	1.79	0.01	0.91
121	雌酮	0.08	2.65	0.06	1.58	0.02	0.72
122	群勃龙	0.08	2.52	0.06	1.92	0.02	1.26
123	酮洛芬	0.07	1.12	0.06	1.13	0.02	1.13
124	仲丁威	0.07	1.11	0.05	0.45	0.01	0.23
125	诺龙	0.07	1.55	0.05	1.34	0.01	0.35
126	萘普生	0.07	2.55	0.05	2.53	0.01	0.86
127	吡喹酮	0.07	1.16	0.05	1.14	0.01	0.97
128	格列波脲	0.06	1.55	0.05	1.01	0.01	0.92
129	双烯雌酚	0.07	6.16	0.05	5.36	0.01	1.61
130	17 α -羟基孕酮	0.06	2.82	0.05	2.06	0.01	1.88
131	芬苯达唑	0.06	0.66	0.05	2.37	0.01	1.51
132	萘丁美酮	0.06	2.43	0.05	2.19	0.01	1.12
133	格列本脲	0.06	1.00	0.05	2.60	0.01	1.64
134	保泰松	0.07	3.80	0.05	2.96	0.01	1.82
135	17- α -甲基睾酮	0.06	1.66	0.05	0.97	0.01	1.16
136	氯倍他索丙酸酯	0.07	3.52	0.06	3.74	0.01	1.58
137	氟替卡松丙酸酯	0.06	3.44	0.06	6.08	0.01	3.00
138	格列美脲	0.06	2.71	0.05	3.49	0.01	2.03

139	甲羟孕酮	0.06	3.51	0.06	2.21	0.01	1.53
140	苯硫胍	0.06	1.40	0.05	2.00	0.01	2.71
141	吲哚美辛	0.06	4.56	0.06	4.94	0.01	2.45
142	倍他米松戊酸酯	0.06	4.16	0.05	5.82	0.01	3.49
143	氯地孕酮乙酸酯	0.06	5.73	0.06	3.90	0.01	2.14
144	瑞格列奈	0.06	1.55	0.06	2.04	0.01	1.90
145	双氯芬酸	0.07	3.49	0.06	5.69	0.01	2.52
146	格列喹酮	0.06	3.53	0.06	8.83	0.01	3.60
147	倍他米松双丙酸酯	0.06	2.41	0.06	4.53	0.01	4.87
148	康力龙	0.06	3.00	0.06	1.35	0.01	1.30
149	倍氯米松双丙酸酯	0.06	5.11	0.06	7.78	0.01	3.42
150	苯菌灵	0.06	8.66	0.05	11.09	0.01	6.95
151	三氯苯哒唑	0.06	4.60	0.06	9.20	0.01	6.61
152	丙酸诺龙	0.06	6.19	0.06	11.35	0.01	7.62

2.4 检出限和定量限

对牛奶样品按照 1.3 中处理方法得到浓度为 0.1 ng/mL 的加标样品进样分析，通过软件计算得 152 种兽药的最小检出限 (S/N=3)、最低定量限 (S/N=10) 结果如表 5 所示。

表5 153种兽药的检出限和定量限

序号	化合物名称	定量限 (ng/mL)	检出限 (ng/mL)
1	羟基甲硝唑	0.013	0.004
2	西马特罗	0.070	0.023
3	特布他林	0.049	0.016
4	磺胺醋酰	0.029	0.009
5	甲硝唑	0.014	0.005
6	对乙酰氨基酚	0.002	0.001
7	西布特罗	0.002	0.001
8	磺胺嘧啶	0.002	0.001
9	咪多卡二丙酸盐	0.003	0.001
10	地美硝唑	0.162	0.054
11	阿苯达唑-2-氨基砒	0.018	0.006
12	替硝唑	0.009	0.003
13	盐酸苯乙双胍	0.003	0.001
14	吡哌酸	0.012	0.004
15	甲砒霉素	0.105	0.035
16	马波沙星	0.003	0.001
17	5-羟基噻苯哒唑	0.004	0.001

18	磺胺甲基嘧啶	0.002	0.001
19	氟罗沙星	0.048	0.016
20	杀虫脒	0.042	0.014
21	氧氟沙星	0.014	0.005
22	依诺沙星	0.059	0.020
23	培氟沙星	0.006	0.002
24	莱克多巴胺	0.002	0.001
25	诺氟沙星	0.010	0.003
26	四环素	0.016	0.005
27	头孢噻肟	0.069	0.023
28	磺胺对甲氧嘧啶	0.002	0.001
29	环丙沙星	0.080	0.026
30	土霉素	0.028	0.009
31	磺胺二甲嘧啶	0.004	0.001
32	恩诺沙星	0.011	0.004
33	达氟沙星	0.007	0.002
34	磺胺甲氧哒嗪	0.002	0.001
35	噻苯咪唑	0.004	0.001
36	洛美沙星	0.002	0.001
37	奥硝唑	0.029	0.009
38	奥比沙星	0.006	0.002
39	乙酰甲喹	0.009	0.003
40	双氟沙星	0.047	0.016
41	羟基异丙硝唑	0.047	0.016
42	磺胺氯哒嗪	0.007	0.002
43	克伦特罗	0.005	0.002
44	磺胺甲氧吡嗪	0.008	0.003
45	酒石酸阿福特罗	0.002	0.001
46	磺胺甲噁唑	0.012	0.004
47	阿扎哌隆	0.010	0.003
48	去甲基金霉素	0.149	0.049
49	沙拉沙星	0.007	0.002
50	头孢哌酮	0.016	0.005
51	磺胺间甲氧嘧啶	0.052	0.017
52	溴代克伦特罗	0.002	0.001
53	β -玉米赤霉醇	0.109	0.036
54	磺胺二甲基异噁唑	0.029	0.010

55	3- 甲基喹噁啉- 2- 羧酸	0.102	0.034
56	马来酸罗格列酮	0.006	0.002
57	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.003	0.001
58	敌百虫	0.023	0.008
59	溴布特罗	0.003	0.001
60	司帕沙星	0.013	0.004
61	球磺胺	0.008	0.003
62	马布特罗	0.006	0.002
63	盐酸苯氧丙酰胺	0.006	0.002
64	磺胺苯酰	0.003	0.001
65	阿奇霉素	0.002	0.001
66	磺胺苯吡唑	0.003	0.001
67	氯霉素	0.027	0.009
68	磺胺氯吡嗪	0.129	0.042
69	阿苯达唑亚砷	0.002	0.001
70	马贲特罗	0.005	0.002
71	甲烯土霉素	0.032	0.011
72	西诺沙星	0.048	0.016
73	磺胺间二甲氧嘧啶	0.003	0.001
74	阿苯达唑砷	0.006	0.002
75	替米考星	0.106	0.035
76	强力霉素	0.157	0.052
77	磺胺喹噁啉	0.005	0.002
78	头孢噻呋	0.025	0.008
79	噁喹酸	0.064	0.021
80	吡格列酮	0.003	0.001
81	曲安西龙	0.002	0.001
82	氟哌啶醇	0.003	0.001
83	丙氧咪唑	0.005	0.002
84	竹桃霉素	0.007	0.002
85	坎苯达唑	0.005	0.002
86	奥芬达唑	0.005	0.002
87	盐酸异丙嗪	0.002	0.001
88	克百威	0.003	0.001
89	萘啶酸	0.007	0.002
90	可的松	0.013	0.004
91	泰乐菌素	0.061	0.020

92	红霉素	0.081	0.027
93	北里霉素	0.027	0.009
94	氟甲喹	0.011	0.004
95	吉他霉素	0.024	0.008
96	泼尼松龙	0.175	0.058
97	氢化可的松	0.056	0.019
98	吡罗昔康	0.010	0.003
99	氯丙嗪	0.003	0.001
100	苯唑青霉素	0.002	0.001
101	甲苯磺丁脲	0.017	0.006
102	喹烯酮	0.009	0.003
103	喷布特罗	0.015	0.005
104	氟米松	0.011	0.004
105	邻氯青霉素	0.002	0.001
106	甲苯咪唑	0.009	0.003
107	倍他米松	0.004	0.001
108	地塞米松	0.002	0.001
109	格列吡嗪	0.002	0.001
110	罗红霉素	0.141	0.047
111	氟苯达唑	0.123	0.040
112	甲基泼尼松龙	0.180	0.059
113	曲安奈德	0.125	0.041
114	地塞米松醋酸酯	0.100	0.033
115	阿苯达唑	0.045	0.015
116	乙酸氟氢可的松	0.057	0.019
117	萘夫西林钠	0.026	0.008
118	双氯青霉素	0.006	0.002
119	格列齐特	0.007	0.002
120	舒林酸	0.003	0.001
121	雌酮	0.188	0.062
122	群勃龙	0.086	0.028
123	酮洛芬	0.123	0.041
124	仲丁威	0.006	0.002
125	诺龙	0.027	0.009
126	萘普生	0.062	0.020
127	吡喹酮	0.012	0.004
128	格列波脲	0.003	0.001

129	双烯雌酚	0.172	0.057
130	17 α -羟基孕酮	0.026	0.008
131	芬苯达唑	0.028	0.009
132	萘丁美酮	0.005	0.002
133	格列本脲	0.003	0.001
134	保泰松	0.052	0.017
135	17- α -甲基睾丸酮	0.011	0.004
136	氯倍他索丙酸酯	0.042	0.014
137	氟替卡松丙酸酯	0.020	0.007
138	格列美脲	0.002	0.001
139	甲羟孕酮	0.050	0.017
140	苯硫脲	0.009	0.003
141	吲哚美辛	0.011	0.003
142	倍他米松戊酸酯	0.083	0.027
143	氯地孕酮乙酸酯	0.049	0.016
144	瑞格列奈	0.002	0.001
145	双氯芬酸	0.009	0.003
146	格列喹酮	0.007	0.002
147	倍他米松双丙酸酯	0.069	0.023
148	康力龙	0.107	0.035
149	倍氯米松双丙酸酯	0.140	0.046
150	苯菌灵	0.156	0.051
151	三氯苯哒唑	0.010	0.003
152	丙酸诺龙	0.020	0.007

2.5 基质加标实验

牛奶样品按 1.3 中前处理方法进行提取和净化，进样检测，所得空白样品色谱图如图 2。对 5.0 mL 空白牛奶样品进行加标，使得加标浓度分别为 1 ng/mL、5 ng/mL 和 10 ng/mL，按 1.3 中前处理方法进行提取和净化，每个浓度样品平行 3 次实验，所得结果如表 6 所示，1 ng/mL 加标浓度的回收率在 40.0~119.57% 之间；5 ng/mL 加标浓度的回收率在 44.25~109.6% 之间；10 ng/mL 加标浓度的回收率在 41.66~113.69% 之间。将三个浓度下所得回收率结果分为三类：回收率小于 50%、51~80% 之间和 81~120% 之间，结果如图 3，可见，即使在加标浓度为 1 ng/mL 时，超过 58% 的化合物回收率在 81~120% 之间，仅有 5% 的化合物回收率小于 50%，回收率良好。使用该方法平行处理三份样品的重现性统计结果如图 4，可见三个加标浓度下超过 80% 的化合物 RSD 在 0~10% 之间，仅在 1 ng/mL 浓度时 2% 的化合物 RSD 大于 20%，表明该前处理和检测方法重现性良好。

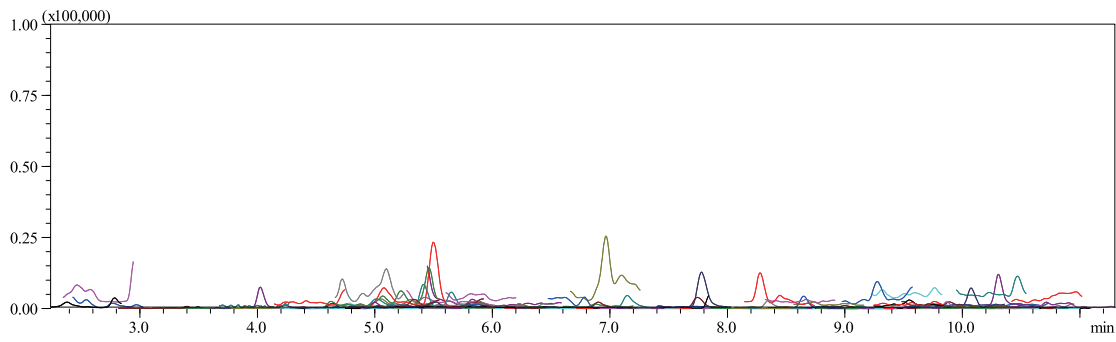


图2 空白样品色谱图

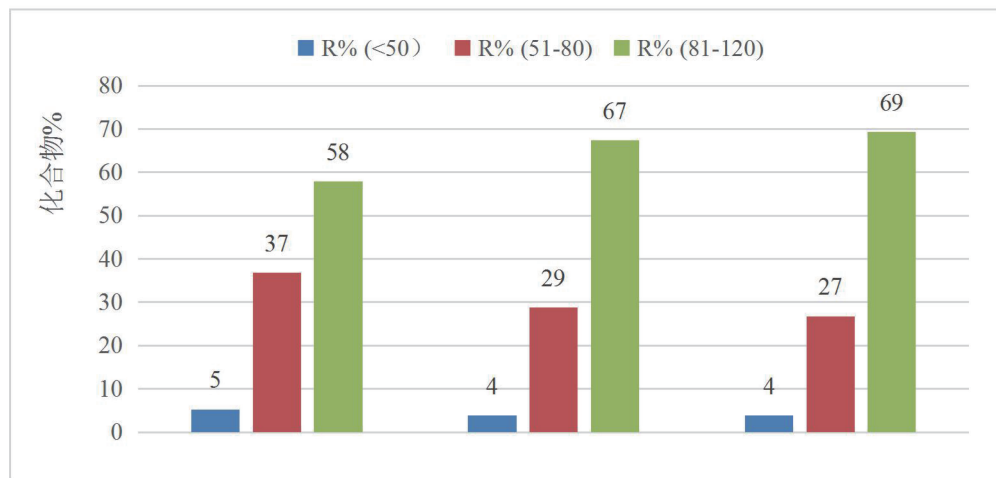


图3 牛奶中不同加标浓度回收率结果统计

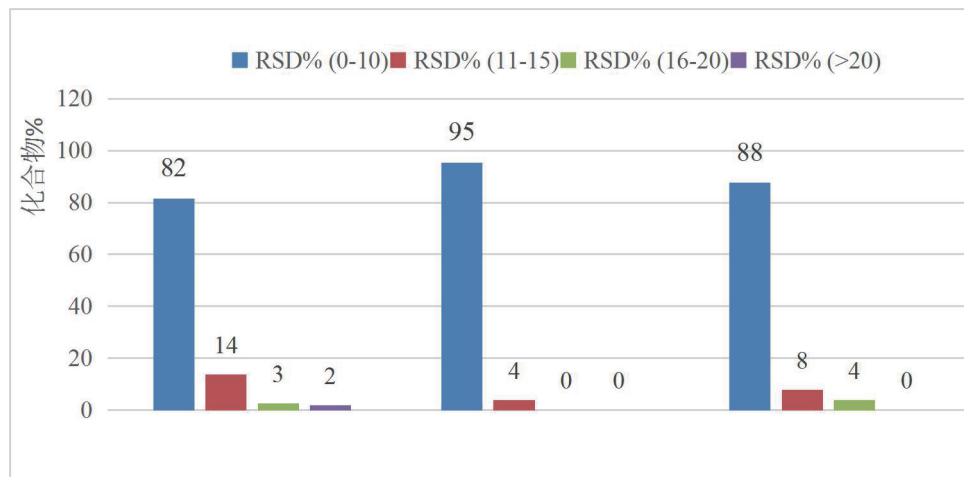


图4 牛奶中不同加标浓度回收率重现性统计

表6 加标样品的回收率结果(n=3)

类别	样品名称	加标浓度 1 ng/mL		加标浓度 5 ng/mL		加标浓度 10 ng/mL	
		回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
磺胺类	磺胺醋酰	68.44	6.45	85.66	3.95	87.39	2.75
	磺胺嘧啶	54.61	7.73	76.75	3.49	79.43	3.32
	磺胺甲基嘧啶	48.68	6.18	75.73	3.15	76.27	2.24
	磺胺对甲氧嘧啶	59.77	7.21	79.91	3.75	81.40	2.57
	磺胺二甲嘧啶	39.62	7.01	67.55	3.74	71.64	2.65
	磺胺甲氧哒嗪	41.88	6.18	70.35	3.01	75.41	2.71
	磺胺氯哒嗪	51.60	7.97	83.21	3.18	82.00	2.83
	磺胺甲氧吡嗪	59.71	7.67	81.78	2.83	82.38	2.44
	磺胺甲噁唑	56.30	12.90	82.21	3.69	82.78	4.19
	磺胺间甲氧嘧啶	54.47	6.38	76.34	3.25	78.11	2.43
	磺胺二甲基异噁唑	64.85	6.93	84.97	2.79	85.75	2.66
	磺胺邻二甲氧嘧啶	62.35	5.74	82.86	3.60	87.10	2.01
	球磺胺	46.22	7.98	74.47	3.46	78.02	3.64
	磺胺苯酰	73.26	8.48	87.82	3.66	83.01	10.00
	磺胺苯吡唑	65.77	7.48	85.56	3.94	88.48	4.37
	磺胺氯吡嗪	65.94	6.10	83.24	2.65	86.42	5.15
	磺胺间二甲氧嘧啶	68.51	7.63	86.33	3.46	82.21	10.71
磺胺喹噁啉	60.37	4.51	82.92	3.14	84.09	4.89	
喹诺酮	吡哌酸	41.69	13.87	44.25	4.13	41.66	9.02
	马波沙星	60.70	11.01	62.30	7.44	56.14	11.27
	氟罗沙星	61.72	11.82	68.12	9.25	63.51	11.77
	氧氟沙星	63.51	10.39	64.16	7.29	57.42	11.75
	依诺沙星	44.66	14.95	47.74	6.99	43.48	11.49
	培氟沙星	51.59	14.26	54.62	9.78	47.75	15.08
	诺氟沙星	46.62	12.36	47.32	5.61	42.45	8.72
	环丙沙星	58.56	10.55	60.28	5.66	56.97	8.30
	恩诺沙星	66.01	12.74	67.90	8.79	59.54	15.21
	达氟沙星	53.36	15.67	56.97	11.64	50.10	16.38
	洛美沙星	71.49	8.38	73.18	5.17	65.92	8.73
	奥比沙星	96.47	3.56	97.27	2.33	93.08	4.13
	双氟沙星	83.77	8.23	85.99	7.28	77.84	9.98
	沙拉沙星	86.15	3.90	87.36	5.55	81.90	7.07
	司帕沙星	92.82	4.23	96.95	4.31	93.48	5.22
	西诺沙星	86.31	6.72	86.00	6.34	70.52	18.91
	噁喹酸	95.01	6.30	91.67	4.76	82.64	8.25
	萘啶酸	96.15	4.83	95.89	5.44	88.90	6.83
	氟甲喹	98.20	5.72	93.04	6.10	82.47	10.22

四环素类	四环素	48.02	25.43	49.68	7.24	42.51	7.04
	土霉素	46.85	25.93	51.04	6.36	48.61	13.92
	去甲基金霉素	43.80	23.98	46.56	9.24	41.77	4.15
	甲烯土霉素	68.16	11.44	70.57	7.37	72.08	8.30
	强力霉素	66.38	13.75	85.02	11.81	85.01	14.68
氯霉素类	甲矾霉素	91.56	8.95	86.09	2.40	81.56	4.14
	氯霉素	99.70	4.25	100.46	3.31	104.65	11.25
β-受体激动剂	西马特罗	74.96	2.90	76.62	2.23	78.56	1.68
	特布他林	57.74	2.99	60.49	1.09	61.75	0.80
	西布特罗	84.43	1.73	89.00	1.11	88.38	2.98
	莱克多巴胺	99.70	3.07	98.71	1.02	94.46	2.55
	克伦特罗	101.18	1.81	104.37	1.31	103.91	3.90
	酒石酸阿福特罗	98.45	2.58	95.82	1.56	90.97	2.54
	溴代克伦特罗	102.25	1.77	102.50	1.55	100.44	3.08
	溴布特罗	102.11	1.43	103.40	1.25	102.19	3.06
	马布特罗	102.05	2.34	106.10	1.27	103.20	3.52
	盐酸苯氧丙酚胺	109.89	1.65	105.42	1.07	99.53	3.56
	马贲特罗	109.62	2.21	108.62	0.87	106.52	3.30
	喷布特罗	110.33	3.23	106.12	2.01	100.80	6.08
	非甾体抗炎药	对乙酰氨基酚	100.32	9.55	89.22	1.54	81.01
吡罗昔康		108.30	6.61	99.24	3.03	86.29	8.04
舒林酸		103.35	1.98	99.02	1.95	95.30	5.22
酮洛芬		104.03	2.15	104.05	1.96	104.81	5.12
萘普生		94.85	2.81	95.12	1.29	97.46	5.33
萘丁美酮		86.06	4.02	83.57	2.51	86.37	3.00
吲哚美辛		66.70	9.82	59.20	7.57	64.20	8.64
双氯芬酸		64.99	10.69	58.35	7.02	62.47	6.80
保泰松		57.84	6.00	53.30	13.22	67.55	4.34
青霉素类	苯唑青霉素	75.56	11.48	64.99	6.66	58.90	2.98
	邻氯青霉素	72.79	11.86	65.19	4.66	57.46	4.52
	萘夫西林钠	79.31	7.18	68.67	3.99	68.44	2.32
	双氯青霉素	67.18	10.01	65.19	4.68	60.40	2.61
降糖类	盐酸苯乙双胍	57.86	4.08	59.17	1.05	57.96	3.12
	马来酸罗格列酮	104.06	1.79	103.51	1.76	104.44	3.45
	吡格列酮	107.77	2.63	105.27	1.40	101.86	7.92
	甲苯磺丁脲	109.34	1.78	105.94	0.93	98.84	4.96
	格列吡嗪	109.66	5.22	103.99	1.77	98.90	6.15
	格列齐特	93.22	5.09	95.24	2.73	88.33	5.86
	格列波脲	91.61	3.50	91.73	2.26	95.91	5.25
	格列本脲	75.93	6.09	72.03	4.91	72.97	7.61
	格列美脲	76.89	8.00	71.84	6.75	73.22	11.07
	瑞格列奈	110.89	3.12	108.92	2.01	113.24	3.61
	格列喹酮	85.08	9.65	48.82	9.43	42.65	16.86

	羟基甲硝唑	58.23	9.11	63.03	6.33	66.69	15.21
	甲硝唑	81.90	4.14	80.78	1.40	78.53	1.61
硝基咪唑	地美硝唑	89.03	10.48	90.09	2.34	91.67	3.37
	替硝唑	108.58	2.42	104.13	1.52	99.61	2.26
	奥硝唑	114.93	3.91	108.32	1.85	99.91	3.99
	羟基异丙硝唑	110.31	3.08	104.85	1.72	98.91	3.80
	头孢噻肟	69.20	16.28	85.10	5.68	87.89	7.34
头孢类	头孢哌酮	78.84	16.09	83.52	5.55	88.91	6.96
	头孢噻呋	89.44	9.54	93.82	2.36	102.48	9.25
杀虫药	咪多卡二丙酸盐	53.99	7.52	53.71	1.95	54.32	4.26
	杀虫脒	97.04	2.85	96.20	1.78	95.69	3.50
	敌百虫	62.35	5.74	106.58	1.60	104.92	2.06
	克百威	109.86	2.04	106.34	1.74	101.31	7.77
	仲丁威	100.69	3.49	99.72	2.09	96.03	7.32
	吡啶酮	102.42	1.48	100.34	1.17	98.76	4.57
	苯硫脲	82.69	5.40	72.37	3.15	67.77	4.55
	阿苯达唑-2-氨基砷	72.97	4.23	71.04	3.49	73.03	2.19
	5-羟基噻苯哒唑	76.93	4.49	74.32	1.93	69.29	1.42
	噻苯咪唑	77.63	3.74	81.91	1.68	80.66	3.51
	阿苯达唑亚砷	96.29	1.87	93.30	0.91	84.41	3.75
	阿苯达唑砷	103.83	6.72	102.42	9.33	88.62	9.42
苯并咪唑类	丙氧咪唑	109.69	5.13	101.56	3.61	91.44	6.04
	坎苯达唑	106.28	4.38	102.95	3.33	97.69	5.43
	奥芬达唑	98.24	2.81	97.45	1.45	95.20	3.65
	甲苯咪唑	100.51	5.96	92.28	2.81	83.54	10.64
	氟苯达唑	102.77	4.15	102.05	2.31	102.18	3.35
	阿苯达唑	115.53	14.67	96.02	8.30	93.97	9.37
	芬苯达唑	89.22	2.92	82.82	4.08	85.38	2.81
	三氯苯哒唑	77.58	11.85	50.61	10.60	49.11	17.85
	曲安西龙	95.08	9.13	88.63	3.92	81.08	8.77
	可的松	107.02	5.54	101.24	2.66	99.25	5.00
	泼尼松龙	105.67	13.73	91.12	4.76	81.34	7.58
	氢化可的松	104.49	11.69	97.64	3.58	90.66	8.09
	氟米松	107.46	6.12	109.60	2.98	105.09	8.13
	倍他米松	104.30	4.23	99.76	2.36	92.35	6.23
	地塞米松	110.36	8.80	99.03	2.91	94.05	5.40
糖皮质激素	甲基泼尼松龙	107.72	7.75	99.04	5.57	93.02	4.88
	曲安奈德	119.57	7.01	107.46	3.17	98.05	8.72
	地塞米松醋酸酯	116.86	8.76	105.48	3.27	97.87	8.43
	乙酸氟氢可的松	113.70	7.64	102.58	2.66	101.11	3.40

	氯倍他索丙酸酯	83.96	6.54	85.02	4.77	89.84	5.31
	氟替卡松丙酸酯	72.69	9.17	69.84	6.62	74.52	7.87
	倍他米松戊酸酯	89.04	4.06	85.87	5.23	92.00	5.42
	倍他米松双丙酸酯	82.61	4.98	75.96	6.09	83.91	6.63
	倍氯米松双丙酸酯	48.24	10.14	51.55	9.89	56.03	13.20
杀菌剂	乙酰甲喹	104.08	2.47	98.03	2.86	92.39	3.25
	苯菌灵	79.23	19.75	46.38	13.75	49.76	19.03
精神类	阿扎哌隆	77.93	2.96	77.24	1.41	75.68	3.95
	氟哌啶醇	114.07	3.25	107.85	1.92	104.58	3.89
	盐酸异丙嗪	94.37	2.05	98.36	1.90	99.35	4.37
	氯丙嗪	100.93	1.61	98.11	3.16	99.43	4.62
β-玉米赤霉醇类	β-玉米赤霉醇	101.39	3.17	99.66	3.23	95.28	4.52
喹乙醇代谢物	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	77.32	12.36	83.13	3.57	80.95	3.76
喹噁林类	喹烯酮	104.41	2.29	99.23	2.45	94.56	5.17
大环内酯类	阿奇霉素	95.67	2.84	94.07	2.01	95.62	4.21
	替米考星	99.62	12.01	100.52	3.08	113.69	9.31
	竹桃霉素	106.75	3.19	103.79	2.70	106.06	3.18
	泰乐菌素	106.03	8.96	98.54	12.25	87.24	2.99
	红霉素	91.80	12.79	101.45	3.73	101.96	4.87
	吉他霉素	90.11	6.33	80.00	3.56	74.04	3.02
	罗红霉素	99.06	6.74	95.97	8.22	89.75	6.84
	北里霉素	89.55	3.49	81.92	3.61	75.97	3.19
雌激素	雌酮	109.39	3.01	102.78	2.30	95.64	7.31
	双烯雌酚	55.68	16.25	54.61	6.99	57.29	7.64
雄激素	群勃龙	111.80	2.88	105.36	1.66	98.12	6.22
	诺龙	103.65	3.43	102.18	1.09	98.14	6.03
	17-α-甲基睾酮	100.23	1.87	98.88	1.55	101.57	3.59
	康力龙	94.74	3.67	92.78	3.37	93.03	1.93
	丙酸诺龙	62.93	12.78	45.53	9.14	47.83	17.28
孕激素	17α-羟基孕酮	100.56	3.07	92.03	6.35	99.34	5.19
	甲羟孕酮	76.89	8.00	88.41	3.52	93.44	5.62
	氯地孕酮乙酸酯	75.64	6.88	72.14	4.79	78.20	6.08

■ 结论

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-8050 联用测定牛奶中多兽药残留的方法。该方法在 16 min 内完成 152 种兽药的分析,涉及的兽药种类包括磺胺类、喹诺酮类、四环素类、硝基咪唑类、 β -内酰胺类、氯霉素类、激素类、 β -受体激动剂类、大环内酯类、苯并咪唑类、糖皮质激素类等 22 类,所得校准曲线线性良好;低、中、高不同浓度的混合标准溶液平行测试 6 次,152 种兽药的保留时间和峰面积 RSD 分别在 0.01~0.62% 和 0.23~13.76% 之间,仪器精密度良好;配制加标浓度为 1 ng/mL、5 ng/mL 和 10 ng/mL 的样品进样检测,加标回收率在 40.0~119.57% 之间。表明该方法具有分析速度快、重复性好、灵敏度高的特点,可适用于牛奶中多兽药残留同时检测。