

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定猪肉中多兽药残留

LCMSMS-342

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 联用测定猪肉中多兽药残留的方法。该方法使用岛津技迹 WondaPak QuEChERS 兽残专用产品对猪肉样品进行净化，Shim-pack GIST 色谱柱进行分离，在 16 min 内完成 130 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，130 种兽药的保留时间和峰面积相对标准偏差 (RSD) 在 0.03~0.31% 和 0.29~10.88% 之间，仪器精密度良好；配制加标浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品进样检测，加标回收率在 40.39~121.14% 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，可适用于猪肉中多兽药残留同时检测。

关键词：多兽残 QuEChERS 猪肉超高效液相色谱仪三重四极杆质谱仪

近年来，兽药在养殖业、畜牧业中的应用日趋广泛，合理使用兽药可以有效预防和治疗禽畜动物疾病，遏制流行病的传播，保障公共卫生安全等方面发挥着重要作用。但受市场经理利益驱动等因素，部分养殖户在养殖过程中大量使用抗生素、化学添加剂、激素甚至非法违禁添加物，导致动物源性食品中兽药残留，引发食品安全事件，严重危害人类健康。因此，兽药残留问题已成为普遍关注的社会热点，我国也颁布了相关法律法规，规定动物源食品中兽药残留限量。但动物源食品种类繁多，样品基质复杂，检测的目标物种理化性质差异较大，我国的兽药残留量测定标准中大多以分类检测为主，一个样本需多次检测，降低了检测效率。

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，简化样品前处理方法，提高了分析检测效率。

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》，以猪肉为基质，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，对猪肉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 μm

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 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10 μL

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°C

DL 温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

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
磺胺甲噁二唑	Sulfamethizole	144-82-1	271.00	156.00*	-23	-14	-16
				108.00	-22	-23	-19
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
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
磺胺噻唑	Sulfathiazole	72-14-0	256.00	156.00*	-30	-14	-30
				92.10	-30	-28	-17
马波沙星	Marbofloxacin	115550-35-1	363.10	320.00 *	-14	-15	-22
				345.00	-14	-20	-24
5-羟基噻苯哒唑	5-Hydroxythiabenzimidazole	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
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	Sulfamethoxy ridazine	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
乙酰甲唑	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-Iproni dazole	35175-14-5	186.10	168.10 *	-24	-14	-16
				121.10	-24	-26	-20
磺胺氯吡嗪	Sulfaclozina	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	Sulfamethoxazo le	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	Sulfamonometh oxine	1220-83-3	281.00	156.00 *	-12	-18	-16
				108.00	-23	-18	-22
溴代克伦特罗	BroMchlорbuter ol	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
磺胺二甲基异 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	Sulfaethidione	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
磺胺吡啶	Sulfapyridine	144-83-2	250.00	156.00*	-30	-16	-29
				92.10	-30	-27	-17

磺胺喹噁啉	Sulfaquinolaxine	59-40-5	301.00	156.00 *	-23	-17	-29
				92.10	-23	-30	-17
头孢噻吩	Ceftiofur	80370-57-6	524.00	241.10 *	-24	-17	-24
				125.10	-24	-50	-22
噁喹酸	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
磺胺噁唑	Sulfamoxole	729-99-7	268.10	156.05*	-30	-15	-29
				113.10	-30	-22	-21
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
萘啶酸	Nalidixic acid	389-08-2	233.10	215.10 *	-30	-14	-26
				187.00	-30	-28	-22
泰乐菌素	Tylosin	1401-69-0	916.50	174.20 *	-30	-45	-20
				722.45	-30	-30	-30
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
吡罗昔康	Piroxicam	36322-90-4	332.00	95.10 *	-20	-25	-20
				121.05	-10	-25	-11
氯丙嗪	Chlorpromazine	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
曲安奈德	Triamcinolone acetoneide	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
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
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

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
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
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
苯硫胍	Febantel	58306-30-2	447.10	383.10 *	-15	-19	-26
				415.10	-15	-14	-28
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
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
沙丁胺醇	Salbutamol	18559-94-9	239.95	148.10*	-13	-20	-18
				222.10	-13	-10	-18

注: *表示定量离子对

1.3 标准溶液的配制

将猪肉样品用匀浆机充分匀浆,精密称取匀浆样品 5.0 g,加入 5.0 mL 水振摇 30 s,加入 10 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 μ m 微孔滤膜,得空白基质溶液。

精确称取适量标准品,用甲醇溶解配制浓度为 500 ng/mL 的 130 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。

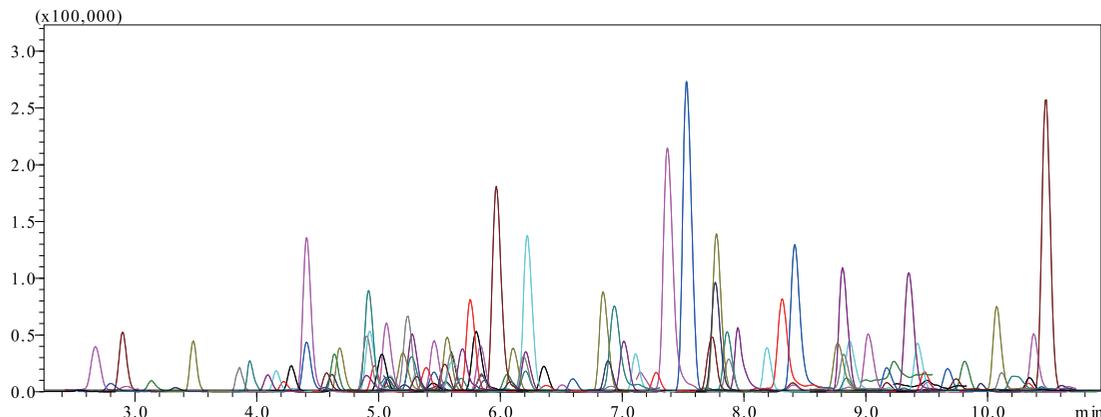


图1 浓度为1 ng/mL标准品的MRM色谱图

2.2 线性关系

精密称取猪肉样品 5.0 g, 按 1.3 下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	名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	准确度(%)	相关系数 r
1	羟基甲硝唑	$Y = (7198.12)X + (-872.146)$	0.5~20	97.2~105.6	0.9986
2	西马特罗	$Y = (176258)X + (24700.0)$	0.2~20	92.4~102.6	0.9992
3	特布他林	$Y = (42205.5)X + (-569.202)$	0.2~20	94.8~103.4	0.9993
4	磺胺醋酰	$Y = (43569.4)X + (693.138)$	0.2~20	94.8~109.2	0.9986
5	甲硝唑	$Y = (17077.5)X + (1132.49)$	0.2~20	95.7~110.2	0.9983
6	磺胺甲噁二唑	$Y = (54333.4)X + (-562.160)$	0.2~20	93.7~108.2	0.9984
7	西布特罗	$Y = (174783)X + (-535.471)$	0.2~20	98.8~102.2	0.9999
8	磺胺嘧啶	$Y = (82641.5)X + (-201.613)$	0.2~20	97.7~103.2	0.9996
9	咪多卡二丙酸盐	$Y = (110826)X + (1441.20)$	0.2~20	90.3~109.4	0.9977
10	阿苯达唑-2-氨基砷	$Y = (71438.6)X + (-358.157)$	0.2~20	98.1~102.6	0.9998
11	替硝唑	$Y = (36021.5)X + (3962.63)$	0.2~20	94.5~102.9	0.9995
12	盐酸苯乙双胍	$Y = (631182)X + (11962.9)$	0.2~20	97.6~101.5	0.9999
13	吡哌酸	$Y = (194494)X + (287.809)$	0.2~20	97.9~102.7	0.9998
14	磺胺噻唑	$Y = (66745.2)X + (-995.510)$	0.2~20	97.3~102.5	0.9998
15	马波沙星	$Y = (79123.4)X + (1475.57)$	0.2~20	96.5~102.4	0.9997
16	5-羟基噻苯吡唑	$Y = (141183)X + (2717.25)$	0.2~20	96.3~102.8	0.9996

17	磺胺甲基嘧啶	$Y = (68849.6)X + (999.952)$	0.2~20	94.8~104.9	0.9991
18	氟罗沙星	$Y = (180514)X + (-2640.67)$	0.2~20	97.8~102.2	0.9999
19	杀虫脒	$Y = (86644.2)X + (10764.9)$	0.5~20	96.2~102.4	0.9996
20	氧氟沙星	$Y = (236288)X + (-53.0718)$	0.5~20	98.2~104.9	0.9997
21	依诺沙星	$Y = (396769)X + (1684.80)$	0.2~20	97.6~101.6	0.9999
22	培氟沙星	$Y = (277924)X + (-5441.25)$	0.2~20	96.7~101.7	0.9997
23	莱克多巴胺	$Y = (170612)X + (3462.61)$	0.2~20	97.1~107.3	0.9990
24	诺氟沙星	$Y = (294803)X + (3737.54)$	0.2~20	96.8~101.4	0.9998
25	四环素	$Y = (21151.8)X + (8892.76)$	0.2~20	89.3~109.8	0.9974
26	磺胺对甲氧嘧啶	$Y = (60723.1)X + (-1054.53)$	0.2~20	93.5~106.9	0.9977
27	环丙沙星	$Y = (170350)X + (13719.3)$	0.2~20	93.7~102.9	0.9992
28	土霉素	$Y = (13710.6)X + (18671.8)$	0.2~20	90.4~114.3	0.9959
29	磺胺二甲嘧啶	$Y = (177620)X + (149950)$	0.2~20	94.8~104.2	0.9993
30	恩诺沙星	$Y = (145039)X + (25318.9)$	0.2~20	95.5~104.0	0.9994
31	达氟沙星	$Y = (267172)X + (-6021.83)$	0.2~20	94.6~104.2	0.9992
32	磺胺甲氧吡嗪	$Y = (81729.2)X + (-670.461)$	0.2~20	94.7~106.7	0.9990
33	噻苯咪唑	$Y = (230102)X + (7517.59)$	0.2~20	95.5~104.6	0.9994
34	洛美沙星	$Y = (106177)X + (769.793)$	0.2~20	97.0~105.7	0.9993
35	奥硝唑	$Y = (30477.8)X + (-2237.34)$	0.2~20	98.8~101.2	0.9999
36	奥比沙星	$Y = (219797)X + (4266.92)$	0.2~20	97.2~101.3	0.9998
37	乙酰甲喹	$Y = (76777.9)X + (3585.07)$	0.2~20	93.0~104.6	0.9989
38	双氟沙星	$Y = (121617)X + (2440.07)$	0.2~20	96.7~101.9	0.9998
39	羟基异丙硝唑	$Y = (35203.0)X + (-1496.70)$	0.2~20	93.9~111.9	0.9967
40	磺胺氯吡嗪	$Y = (41638.6)X + (1625.19)$	0.2~20	91.1~108.0	0.9981
41	克伦特罗	$Y = (233641)X + (2816.94)$	0.2~20	98.7~102.8	0.9998
42	磺胺甲氧吡嗪	$Y = (170362)X + (-2485.79)$	0.2~20	93.8~104.4	0.9991
43	酒石酸阿福特罗	$Y = (393847)X + (5329.36)$	0.2~20	98.1~103.5	0.9998
44	磺胺甲噁唑	$Y = (54918.7)X + (60.5047)$	0.2~20	93.6~105.7	0.9988
45	阿扎哌隆	$Y = (401541)X + (-78941.5)$	0.5~20	93.0~108.7	0.9975
46	去甲基金霉素	$Y = (11854.3)X + (2403.59)$	0.5~20	83.0~104.5	0.9945
47	沙拉沙星	$Y = (209980)X + (-10339.8)$	0.2~20	93.3~113.1	0.9956
48	头孢哌酮	$Y = (2126.42)X + (-531.105)$	0.5~20	96.9~104.7	0.9992
49	磺胺间甲氧嘧啶	$Y = (66719.0)X + (10656.3)$	0.2~20	93.4~10.5	0.9983
50	溴代克伦特罗	$Y = (197917)X + (485.249)$	0.2~20	96.3~101.6	0.9998
51	β -玉米赤霉醇	$Y = (58638.2)X + (14021.4)$	0.2~20	95.7~112.3	0.9979

52	磺胺二甲基异噁唑	$Y = (45499.3)X + (997.767)$	0.2~20	97.3~103.6	0.9995
53	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	$Y = (5445.48)X + (626.306)$	0.2~20	91.7~107.7	0.9970
54	马来酸罗格列酮	$Y = (939505)X + (-3957.36)$	0.2~20	96.7~103.3	0.9997
55	磺胺邻二甲氧嘧啶	$Y = (78606.5)X + (-368.667)$	0.2~20	97.0~105.8	0.9994
56	敌百虫	$Y = (34287.1)X + (11421.8)$	0.2~20	95.1~102.9	0.9989
57	溴布特罗	$Y = (189444)X + (3055.75)$	0.2~20	96.6~102.2	0.9998
58	司帕沙星	$Y = (158952)X + (1544.10)$	0.2~20	98.1~104.8	0.9996
59	球磺胺	$Y = (84331.4)X + (1202.08)$	0.2~20	94.3~102.8	0.9994
60	马布特罗	$Y = (168955)X + (-918.672)$	0.2~20	97.0~104.6	0.9994
61	盐酸苯氧丙酰胺	$Y = (657409)X + (13431.4)$	0.2~20	96.6~101.7	0.9998
62	磺胺苯酰	$Y = (101045)X + (4815.07)$	0.2~20	96.5~105.3	0.9993
63	阿奇霉素	$Y = (30861.6)X + (-542.861)$	0.2~20	95.8~105.0	0.9992
64	磺胺苯吡唑	$Y = (56451.2)X + (806.017)$	0.2~20	96.3~105.1	0.9995
65	氯霉素	$Y = (1814.85)X + (13.6183)$	0.5~20	87.4~106.5	0.9961
66	磺胺氯吡嗪	$Y = (7524.31)X + (400.482)$	0.2~20	98.7~101.6	0.9999
67	阿苯达唑亚矾	$Y = (131038)X + (2509.24)$	0.2~20	97.5~101.9	0.9998
68	马贲特罗	$Y = (438322)X + (8392.07)$	0.2~20	97.3~101.2	0.9999
69	甲烯土霉素	$Y = (33440.0)X + (-2893.20)$	0.2~20	88.2~108.5	0.9970
70	西诺沙星	$Y = (424867)X + (4571.13)$	0.2~20	96.1~104.1	0.9994
71	磺胺间二甲氧嘧啶	$Y = (220003)X + (4805.71)$	0.2~20	97.0~103.9	0.9997
72	阿苯达唑矾	$Y = (144849)X + (1842.44)$	0.2~20	98.8~102.2	0.9999
73	磺胺吡啶	$Y = (97588.0)X + (-59.0273)$	0.2~20	95.0~104.5	0.9994
74	磺胺喹噁啉	$Y = (77939.6)X + (1418.01)$	0.2~20	97.1~102.4	0.9998
75	头孢噻吩	$Y = (5109.41)X + (-129.948)$	0.2~20	94.3~108.1	0.9985
76	噁喹酸	$Y = (1.12010e+006)X + (50197.3)$	0.2~20	99.2~101.0	0.9999
77	吡格列酮	$Y = (1.42054e+006)X + (-3831.21)$	0.2~20	98.4~101.9	0.9999
78	磺胺噁唑	$Y = (101408)X + (2282.84)$	0.2~20	96.5~102.3	0.9996
79	氟哌啶醇	$Y = (257196)X + (6073.36)$	0.2~20	94.2~103.1	0.9993
80	丙氧咪唑	$Y = (473185)X + (13580.9)$	0.2~20	95.8~102.4	0.9997
81	竹桃霉素	$Y = (24207.3)X + (-1625.28)$	0.5~20	93.1~105.0	0.9984
82	坎苯达唑	$Y = (670287)X + (4070.10)$	0.2~20	96.9~101.8	0.9998
83	奥芬达唑	$Y = (136163)X + (1348.95)$	0.2~20	98.5~102.4	0.9998
84	盐酸异丙嗪	$Y = (283211)X + (-297.886)$	0.2~20	98.4~102.0	0.9998
85	克百威	$Y = (169027)X + (8830.92)$	0.2~20	97.5~105.5	0.9995
86	萘啶酸	$Y = (424113)X + (1887.45)$	0.2~20	96.2~103.8	0.9995

87	泰乐菌素	$Y = (3574.58)X + (-146.279)$	0.2~20	93.7~112.3	0.9955
88	北里霉素	$Y = (27771.6)X + (7911.48)$	0.5~20	95.8~101.4	0.9996
89	氟甲喹	$Y = (668373)X + (11906.0)$	0.2~20	97.6~102.3	0.9997
90	吉他霉素	$Y = (34805.5)X + (10753.6)$	0.2~20	92.3~102.7	0.9990
91	吡罗昔康	$Y = (244167)X + (1629.92)$	0.2~20	95.8~103.0	0.9996
92	氯丙嗪	$Y = (269864)X + (-4724.09)$	0.2~20	93.5~107.6	0.9981
93	苯唑青霉素	$Y = (2521.49)X + (353.681)$	0.2~20	97.1~104.5	0.9995
94	甲苯磺丁脲	$Y = (132628)X + (6237.82)$	0.2~20	97.6~104.5	0.9996
95	喹烯酮	$Y = (62650.5)X + (-1221.27)$	0.2~20	99.0~101.3	0.9999
96	喷布特罗	$Y = (563922)X + (-2380.45)$	0.2~20	96.9~103.0	0.9997
97	氟米松	$Y = (4076.45)X + (-206.230)$	0.5~20	90.9~114.9	0.9917
98	邻氯青霉素	$Y = (2333.32)X + (214.906)$	0.5~20	88.0~105.7	0.9965
99	甲苯咪唑	$Y = (253457)X + (4255.06)$	0.2~20	97.5~101.9	0.9999
100	倍他米松	$Y = (4086.45)X + (-82.8080)$	0.2~20	91.9~106.2	0.9984
101	地塞米松	$Y = (3520.54)X + (374.267)$	0.5~20	91.9~111.8	0.9966
102	格列吡嗪	$Y = (115345)X + (-2699.71)$	0.2~20	98.2~101.5	0.9999
103	罗红霉素	$Y = (42256.2)X + (-2095.00)$	0.2~20	92.7~105.0	0.9988
104	氟苯达唑	$Y = (80478.3)X + (2585.84)$	0.5~20	93.5~109.4	0.9976
105	曲安奈德	$Y = (12017.7)X + (203.499)$	0.2~20	86.3~107.1	0.9948
106	地塞米松醋酸酯	$Y = (9914.88)X + (-610.929)$	0.5~20	92.9~114.5	0.9953
107	阿苯达唑	$Y = (546178)X + (18918.0)$	0.2~20	97.0~101.5	0.9998
108	乙酸氟氢可的松	$Y = (4239.97)X + (-89.8578)$	0.2~20	87.6~109.3	0.9968
109	萘夫西林钠	$Y = (16495.6)X + (42.3164)$	0.2~20	93.3~107.0	0.9988
110	格列齐特	$Y = (203637)X + (-356.863)$	0.2~20	98.2~103.3	0.9998
111	舒林酸	$Y = (87409.0)X + (991.732)$	0.2~20	91.1~104.2	0.9987
112	雌酮	$Y = (22810.2)X + (20519.9)$	0.2~20	92.4~105.6	0.9973
113	群勃龙	$Y = (35238.1)X + (1528.70)$	0.2~20	96.7~105.9	0.9994
114	仲丁威	$Y = (95701.7)X + (6374.14)$	0.2~20	97.0~102.0	0.9998
115	诺龙	$Y = (25127.8)X + (2327.96)$	0.2~20	98.5~101.0	0.9999
116	吡嗪酮	$Y = (124782)X + (8711.85)$	0.2~20	96.3~102.8	0.9996
117	格列波脲	$Y = (32550.4)X + (-729.028)$	0.2~20	95.3~103.8	0.9992
118	芬苯达唑	$Y = (349367)X + (10119.9)$	0.2~20	93.9~103.2	0.9989
119	萘丁美酮	$Y = (77806.5)X + (4848.03)$	0.2~20	90.3~107.8	0.9980
120	17- α -甲基睾丸酮	$Y = (56542.9)X + (33177.0)$	0.2~20	97.0~104.4	0.9996
121	氯倍他索丙酸酯	$Y = (5434.40)X + (615.458)$	0.2~20	86.7~110.6	0.9957

122	氟替卡松丙酸酯	$Y = (13434.2)X + (968.181)$	0.5~10	88.0~110.9	0.9921
123	格列美脲	$Y = (40415.5)X + (-6843.21)$	0.5~10	91.2~106.3	0.9973
124	甲羟孕酮	$Y = (54433.1)X + (-4177.92)$	0.2~20	97.2~104.5	0.9996
125	苯硫脲	$Y = (236171)X + (-11157.2)$	0.2~20	94.8~104.7	0.9993
126	氯地孕酮乙酸酯	$Y = (19517.6)X + (-252.401)$	0.5~20	94.1~106.2	0.9984
127	瑞格列奈	$Y = (1.35749e+006)X + (-21471.7)$	0.2~20	95.0~102.9	0.9995
128	倍他米松双丙酸酯	$Y = (5903.23)X + (-1269.33)$	0.5~20	89.5~108.3	0.9963
129	康力龙	$Y = (20619.7)X + (1571.16)$	0.5~20	94.1~109.3	0.9980
130	沙丁胺醇	$Y = (232137)X + (2570.10)$	0.2~20	97.7~103.9	0.9997

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，保留时间和峰面积相对标准偏差 (RSD) 在 0.03~0.31% 和 0.29~10.88% 之间，仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

序号	样品名称	RSD% (1 ng/mL)		RSD% (5 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	羟基甲硝唑	0.20	4.64	0.16	1.98	0.31	1.60
2	西马特罗	0.18	1.52	0.17	0.69	0.28	0.29
3	特布他林	0.17	3.95	0.19	1.00	0.31	0.44
4	沙丁胺醇	0.18	1.23	0.16	0.81	0.26	0.90
5	磺胺醋酰	0.12	3.54	0.15	1.89	0.30	0.76
6	甲硝唑	0.15	3.54	0.11	2.20	0.23	1.02
7	西布特罗	0.19	2.49	0.12	0.77	0.20	0.57
8	磺胺嘧啶	0.14	2.78	0.11	1.42	0.18	1.23
9	咪多卡二丙酸盐	0.13	3.09	0.10	1.95	0.14	0.67
10	磺胺噻唑	0.12	1.55	0.10	1.72	0.15	1.62
11	阿苯达唑-2-氨基砒	0.13	5.39	0.09	1.89	0.15	0.79
12	替硝唑	0.12	1.30	0.09	0.76	0.16	0.46
13	磺胺吡啶	0.12	2.02	0.08	1.38	0.15	1.26
14	盐酸苯乙双胍	0.13	1.35	0.08	1.17	0.13	0.53
15	吡啶酸	0.13	3.41	0.08	1.34	0.13	0.37
16	马波沙星	0.13	3.29	0.08	0.93	0.12	1.08
17	5-羟基噻苯吡唑	0.11	1.91	0.08	1.42	0.12	1.12
18	磺胺甲基嘧啶	0.12	1.39	0.08	1.74	0.12	2.03
19	氟罗沙星	0.12	2.81	0.08	0.76	0.11	0.37

20	杀虫脒	0.13	1.27	0.08	1.15	0.11	1.09
21	氧氟沙星	0.12	1.41	0.10	1.05	0.10	1.12
22	依诺沙星	0.11	3.00	0.10	1.21	0.10	0.64
23	培氟沙星	0.11	2.60	0.10	1.12	0.10	1.18
24	磺胺噻唑	0.11	1.53	0.09	1.89	0.10	1.16
25	莱克多巴胺	0.11	1.76	0.10	1.17	0.10	0.81
26	诺氟沙星	0.10	3.02	0.10	0.73	0.09	0.62
27	磺胺甲噻二唑	0.11	1.34	0.09	1.29	0.11	0.97
28	四环素	0.10	6.58	0.10	2.69	0.09	1.81
29	磺胺对甲氧嘧啶	0.11	2.02	0.09	2.16	0.10	1.38
30	环丙沙星	0.09	4.67	0.10	1.33	0.09	1.13
31	土霉素	0.10	8.36	0.11	2.30	0.09	2.35
32	磺胺二甲嘧啶	0.10	1.48	0.09	1.51	0.10	1.26
33	恩诺沙星	0.09	4.72	0.10	2.01	0.09	1.77
34	达氟沙星	0.10	3.93	0.11	1.13	0.09	0.49
35	磺胺甲氧吡嗪	0.09	2.57	0.10	1.19	0.10	1.24
36	噻苯咪唑	0.10	1.57	0.09	1.15	0.10	1.02
37	洛美沙星	0.10	4.13	0.11	2.22	0.08	0.96
38	奥硝唑	0.09	3.79	0.09	0.89	0.10	0.84
39	奥比沙星	0.10	1.97	0.11	1.20	0.08	1.26
40	乙酰甲喹	0.09	2.79	0.09	1.50	0.10	0.56
41	双氟沙星	0.10	2.64	0.11	1.82	0.08	1.58
42	羟基异丙硝唑	0.10	1.99	0.09	1.42	0.09	0.55
43	磺胺氯吡嗪	0.08	3.32	0.10	1.67	0.10	1.04
44	克伦特罗	0.10	0.48	0.10	0.83	0.09	1.08
45	磺胺甲氧吡嗪	0.09	2.56	0.10	1.19	0.09	0.90
46	酒石酸阿福特罗	0.10	1.70	0.11	0.85	0.08	0.64
47	磺胺甲噻唑	0.09	1.73	0.10	1.33	0.09	0.83
48	阿扎哌隆	0.11	1.92	0.10	0.84	0.08	0.88
49	沙拉沙星	0.09	3.95	0.11	1.01	0.08	0.70
50	头孢哌酮	0.13	8.03	0.13	2.38	0.08	3.87
51	磺胺间甲氧嘧啶	0.10	1.59	0.11	1.46	0.09	0.88
52	溴代克伦特罗	0.10	1.17	0.11	0.97	0.08	0.75
53	β -玉米赤霉醇	0.11	3.50	0.11	2.19	0.08	1.09
54	磺胺二甲基异噻唑	0.08	2.24	0.10	1.19	0.08	1.08

55	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	0.07	10.88	0.12	1.66	0.10	1.81
56	马来酸罗格列酮	0.09	0.78	0.11	1.06	0.07	1.35
57	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.08	1.40	0.11	1.36	0.07	0.84
58	敌百虫	0.08	2.98	0.10	0.67	0.08	0.45
59	溴布特罗	0.09	1.82	0.11	1.21	0.07	0.69
60	司帕沙星	0.07	3.49	0.11	1.27	0.06	1.15
61	球磺胺	0.08	2.35	0.11	1.23	0.07	1.18
62	马布特罗	0.08	1.22	0.11	0.81	0.07	0.74
63	盐酸苯氧丙酚胺	0.08	0.87	0.11	1.01	0.07	0.81
64	磺胺苯酰	0.08	1.18	0.11	1.02	0.07	0.32
65	阿奇霉素	0.07	2.30	0.11	2.02	0.07	0.94
66	磺胺苯吡唑	0.07	1.67	0.11	1.68	0.06	0.70
67	氯霉素	0.12	10.07	0.10	6.52	0.08	3.03
68	磺胺氯吡嗪	0.06	2.90	0.11	1.71	0.06	1.27
69	阿苯达唑亚砷	0.07	1.55	0.11	1.06	0.06	0.49
70	马贲特罗	0.07	1.18	0.10	0.95	0.06	0.69
71	甲烯土霉素	0.09	4.53	0.11	1.62	0.06	1.91
72	西诺沙星	0.07	2.71	0.11	0.97	0.06	0.83
73	磺胺间二甲氧嘧啶	0.07	1.22	0.10	1.16	0.06	0.75
74	阿苯达唑砷	0.07	7.50	0.10	2.40	0.06	2.69
75	磺胺喹噁啉	0.07	1.30	0.10	1.09	0.06	0.96
76	头孢噻呋	0.08	4.40	0.10	1.72	0.06	1.63
77	噁喹酸	0.06	1.50	0.10	1.87	0.06	0.86
78	吡格列酮	0.06	1.17	0.10	1.04	0.06	0.48
79	氟哌啶醇	0.06	1.69	0.09	1.63	0.05	1.02
80	丙氧咪唑	0.06	3.02	0.09	0.66	0.05	1.55
81	竹桃霉素	0.07	5.10	0.08	3.52	0.06	1.92
82	坎苯达唑	0.06	2.23	0.09	1.32	0.05	0.62
83	奥芬达唑	0.06	3.06	0.09	1.27	0.04	0.45
84	乙氧酰胺苯甲酯	0.06	1.40	0.09	0.56	0.05	0.80
85	盐酸异丙嗪	0.06	2.00	0.08	0.60	0.04	0.48
86	克百威	0.06	3.89	0.09	0.90	0.05	0.76
87	萘啶酸	0.06	1.86	0.09	0.94	0.04	0.45
88	泰乐菌素	0.10	4.65	0.07	4.63	0.04	3.22
89	北里霉素	0.07	3.27	0.07	3.08	0.04	1.31

90	氟甲喹	0.07	1.66	0.08	1.84	0.04	0.81
91	吉他霉素	0.07	2.76	0.07	2.62	0.04	0.68
92	吡罗昔康	0.06	1.64	0.08	0.79	0.04	0.52
93	氯丙嗪	0.07	1.86	0.06	1.59	0.04	0.78
94	苯唑青霉素	0.08	9.56	0.08	4.67	0.03	2.28
95	甲苯磺丁脲	0.07	1.59	0.07	0.94	0.04	0.50
96	喹烯酮	0.06	4.57	0.07	0.99	0.04	0.84
97	喷布特罗	0.07	1.98	0.06	1.18	0.04	0.77
98	氟米松	0.06	7.42	0.06	3.43	0.03	2.64
99	邻氯青霉素	0.11	10.15	0.06	2.33	0.04	2.35
100	甲苯咪唑	0.06	5.76	0.07	2.69	0.04	1.86
101	倍他米松	0.05	4.19	0.06	1.93	0.04	2.07
102	地塞米松	0.06	6.34	0.07	2.66	0.04	2.97
103	格列吡嗪	0.06	3.20	0.06	1.31	0.04	0.73
104	罗红霉素	0.07	3.90	0.04	3.30	0.05	1.42
105	氟苯达唑	0.06	1.84	0.06	1.34	0.04	0.96
106	曲安奈德	0.05	5.94	0.06	1.33	0.04	1.39
107	地塞米松醋酸酯	0.05	6.02	0.05	2.85	0.04	0.97
108	阿苯达唑	0.05	3.32	0.06	2.07	0.04	0.65
109	乙酸氟氢可的松	0.05	7.79	0.05	3.26	0.03	1.60
110	萘夫西林钠	0.05	4.79	0.06	2.63	0.04	1.22
111	格列齐特	0.05	1.43	0.05	1.04	0.04	0.86
112	舒林酸	0.05	2.00	0.05	0.73	0.04	1.05
113	雌酮	0.05	5.98	0.06	1.09	0.04	1.29
114	群勃龙	0.05	2.60	0.06	1.95	0.04	0.77
115	仲丁威	0.05	2.22	0.05	0.97	0.04	0.77
116	诺龙	0.05	4.57	0.05	2.30	0.04	0.74
117	吡喹酮	0.05	1.19	0.05	0.65	0.04	0.29
118	格列波脲	0.04	1.02	0.04	1.02	0.04	0.78
119	芬苯达唑	0.04	1.72	0.04	1.21	0.04	0.88
120	萘丁美酮	0.04	0.74	0.04	0.89	0.04	0.77
121	17- α -甲基睾酮	0.04	3.61	0.04	1.97	0.04	0.75
122	氯倍他索丙酸酯	0.04	7.02	0.03	3.67	0.04	1.75
123	氟替卡松丙酸酯	0.04	2.26	0.03	2.13	0.04	1.70
124	格列美脲	0.03	3.61	0.03	1.81	0.04	1.00

125	甲羟孕酮	0.04	1.90	0.03	1.08	0.04	1.52
126	苯硫胍	0.03	3.20	0.03	3.34	0.04	1.68
127	氯地孕酮乙酸酯	0.04	3.46	0.03	0.87	0.04	1.88
128	瑞格列奈	0.04	2.79	0.04	0.98	0.04	0.82
129	倍他米松双丙酸酯	0.04	4.60	0.04	1.88	0.04	1.96
130	康力龙	0.03	5.27	0.03	2.13	0.04	1.35

2.4 检出限和定量限

对猪肉样品按照 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 130 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	0.217	0.072
2	西马特罗	0.012	0.004
3	特布他林	0.072	0.024
4	磺胺醋酰	0.009	0.003
5	甲硝唑	0.059	0.020
6	磺胺甲噁二唑	0.062	0.020
7	西布特罗	0.006	0.002
8	磺胺嘧啶	0.010	0.003
9	咪多卡二丙酸盐	0.032	0.010
10	阿苯达唑-2-氨基砒	0.073	0.024
11	替硝唑	0.052	0.017
12	盐酸苯乙双胍	0.040	0.013
13	吡啶酸	0.017	0.005
14	磺胺噻唑	0.003	0.001
15	马波沙星	0.093	0.031
16	5-羟基噻苯哒唑	0.003	0.001
17	磺胺甲基嘧啶	0.011	0.004
18	氟罗沙星	0.018	0.006
19	杀虫脒	0.052	0.017
20	氧氟沙星	0.025	0.008
21	依诺沙星	0.008	0.003
22	培氟沙星	0.039	0.013
23	莱克多巴胺	0.062	0.021
24	诺氟沙星	0.042	0.014
25	四环素	0.013	0.004

26	磺胺对甲氧嘧啶	0.047	0.015
27	环丙沙星	0.030	0.010
28	土霉素	0.006	0.002
29	磺胺二甲嘧啶	0.015	0.005
30	恩诺沙星	0.043	0.014
31	达氟沙星	0.059	0.020
32	磺胺甲氧哒嗪	0.003	0.001
33	噻苯咪唑	0.042	0.014
34	洛美沙星	0.096	0.032
35	奥硝唑	0.035	0.012
36	奥比沙星	0.037	0.012
37	乙酰甲喹	0.044	0.015
38	双氟沙星	0.080	0.026
39	羟基异丙硝唑	0.009	0.003
40	磺胺氯哒嗪	0.019	0.006
41	克伦特罗	0.008	0.003
42	磺胺甲氧吡嗪	0.057	0.019
43	酒石酸阿福特罗	0.022	0.007
44	磺胺甲噁唑	0.019	0.006
45	阿扎哌隆	0.014	0.004
46	去甲基金霉素	0.003	0.001
47	沙拉沙星	0.049	0.016
48	头孢哌酮	0.007	0.002
49	磺胺间甲氧嘧啶	0.041	0.013
50	溴代克伦特罗	0.003	0.001
51	β -玉米赤霉醇	0.004	0.001
52	磺胺二甲基异噁唑	0.014	0.005
53	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	0.020	0.006
54	马来酸罗格列酮	0.041	0.013
55	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.070	0.023
56	敌百虫	0.005	0.002
57	溴布特罗	0.045	0.015
58	司帕沙星	0.017	0.006
59	球磺胺	0.012	0.004
60	马布特罗	0.009	0.003
61	盐酸苯氧丙酰胺	0.047	0.015
62	磺胺苯酰	0.006	0.002

63	阿奇霉素	0.011	0.004
64	磺胺苯吡唑	0.014	0.004
65	氯霉素	0.003	0.001
66	磺胺氯吡嗪	0.021	0.007
67	阿苯达唑亚矾	0.005	0.002
68	马贲特罗	0.091	0.030
69	甲烯土霉素	0.006	0.002
70	西诺沙星	0.004	0.001
71	磺胺间二甲氧嘧啶	0.064	0.021
72	阿苯达唑矾	0.033	0.011
73	磺胺吡啶	0.003	0.001
74	磺胺喹噁啉	0.012	0.004
75	头孢噻呋	0.028	0.009
76	噁喹酸	0.034	0.011
77	吡格列酮	0.059	0.019
78	磺胺噁唑	0.004	0.001
79	氟哌啶醇	0.016	0.005
80	丙氧咪唑	0.016	0.005
81	竹桃霉素	0.025	0.010
82	坎苯达唑	0.006	0.002
83	奥芬达唑	0.046	0.015
84	盐酸异丙嗪	0.015	0.005
85	克百威	0.018	0.006
86	萘啶酸	0.007	0.002
87	泰乐菌素	0.033	0.011
88	北里霉素	0.006	0.002
89	氟甲喹	0.004	0.001
90	吉他霉素	0.028	0.009
91	吡罗昔康	0.015	0.005
92	氯丙嗪	0.028	0.009
93	苯唑青霉素	0.016	0.005
94	甲苯磺丁脲	0.006	0.002
95	喹烯酮	0.066	0.022
96	喷布特罗	0.089	0.029
97	氟米松	0.006	0.002
98	邻氯青霉素	0.089	0.029
99	甲苯咪唑	0.067	0.022

100	倍他米松	0.018	0.006
101	地塞米松	0.020	0.006
102	格列吡嗪	0.015	0.005
103	罗红霉素	0.006	0.002
104	氟苯达唑	0.057	0.019
105	曲安奈德	0.160	0.053
106	地塞米松醋酸酯	0.063	0.021
107	阿苯达唑	0.020	0.006
108	乙酸氟氢可的松	0.056	0.018
109	萘夫西林钠	0.150	0.050
110	格列齐特	0.122	0.040
111	舒林酸	0.054	0.018
112	雌酮	0.011	0.003
113	群勃龙	0.104	0.034
114	仲丁威	0.069	0.023
115	诺龙	0.034	0.011
116	吡嗪酮	0.049	0.016
117	格列波脲	0.051	0.017
118	芬苯达唑	0.040	0.013
119	萘丁美酮	0.045	0.015
120	17- α -甲基睾丸酮	0.047	0.016
121	氯倍他索丙酸酯	0.064	0.021
122	氟替卡松丙酸酯	0.026	0.009
123	格列美脲	0.073	0.024
124	甲羟孕酮	0.016	0.005
125	苯硫脲	0.063	0.021
126	氯地孕酮乙酸酯	0.051	0.017
127	瑞格列奈	0.023	0.008
128	倍他米松双丙酸酯	0.002	0.001
129	康力龙	0.028	0.009
130	沙丁胺醇	0.086	0.028

2.5 基质加标实验

猪肉样品按 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 空白猪肉样品进行加标，使得加标浓度分别为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的回收率在 40.39~121.14% 之间；5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的回收率在 43.13~112.84% 之间；10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的回收率在 45.36~114.92% 之间。将三个浓度下所得回收率结果分为四类：回收率小于 50%、51~80% 之间、81~120% 之间和大于 120%，结果如图 3。可见，在 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度下，超过 55% 的化合物回收率在 81~120% 之间，即使加标浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，仅有 1% 的化合物回收率大于 1120%，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，可见在 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度下，超过 80% 的化合物 RSD 在 0~10% 之间，表明该前处理和检测方法重现性良好。

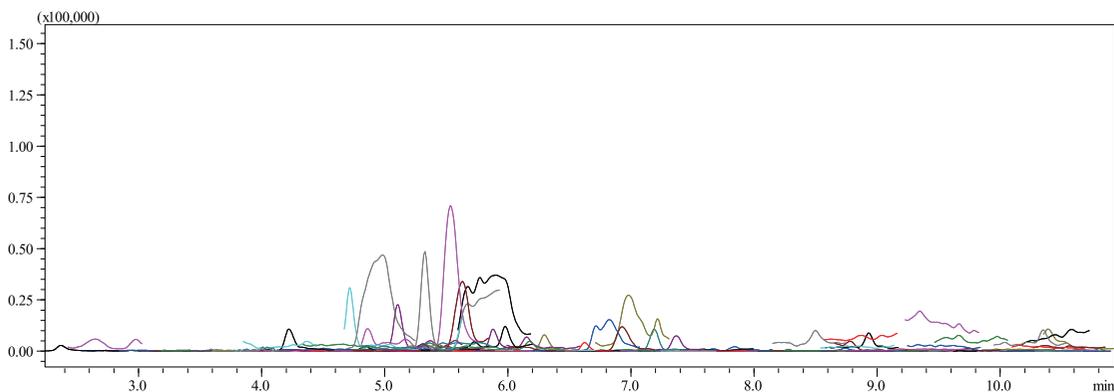


图2 空白样品色谱图

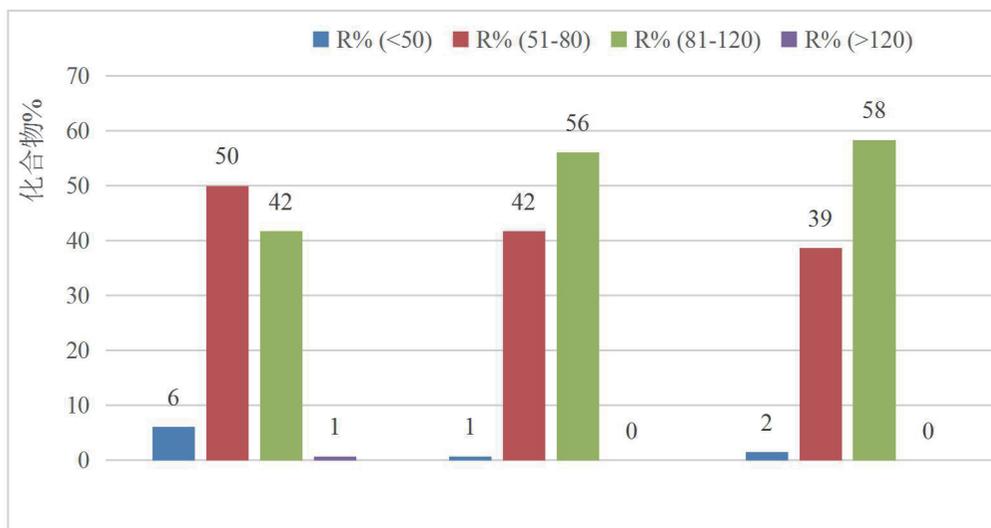


图3 猪肉中不同加标浓度回收率结果统计

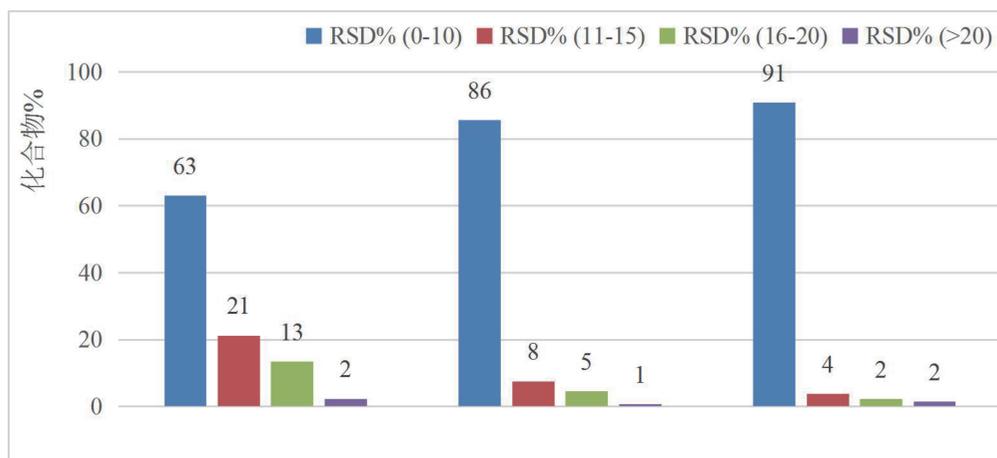


图4 猪肉中不同加标浓度回收率重现性统计

表6 加标样品的回收率结果(n=3)

化合物名称	加标浓度 0.5 ng/mL		加标浓度 5 ng/mL		加标浓度 20 ng/mL	
	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
磺胺醋酰	56.76	9.17	70.34	3.89	70.31	5.23
磺胺嘧啶	58.64	15.79	70.30	4.97	72.51	4.00
磺胺甲基嘧啶	58.20	12.22	70.38	2.93	71.17	2.85
磺胺甲噻二唑	58.11	12.28	72.07	4.12	71.98	4.94
磺胺对甲氧嘧啶	64.15	11.73	78.75	3.54	78.99	1.75
磺胺二甲嘧啶	56.03	33.27	74.14	3.82	69.64	4.03
磺胺甲氧哒嗪	54.44	11.59	68.65	3.49	67.72	4.88
磺胺氯哒嗪	56.07	12.49	77.40	5.37	81.48	3.33
磺胺甲氧吡嗪	62.49	8.98	74.78	7.71	75.65	3.65
磺胺甲噻唑	60.93	12.64	71.18	6.70	73.39	4.09
磺胺间甲氧嘧啶	50.43	18.45	75.54	7.02	77.33	3.81
磺胺二甲基异噻唑	66.19	11.93	78.65	5.13	80.38	1.97
磺胺邻二甲氧嘧啶	70.19	8.67	78.63	4.19	84.46	6.24
球磺胺	55.99	8.06	71.14	4.43	72.76	2.91
磺胺苯酰	61.74	11.47	73.05	4.04	73.13	2.66
磺胺苯吡唑	54.28	9.91	66.48	9.45	68.44	4.96
磺胺氯吡嗪	52.55	16.40	72.60	9.16	77.87	3.47
磺胺间二甲氧嘧啶	62.08	9.69	74.09	5.55	76.06	3.50
磺胺噻唑	49.39	8.66	58.11	5.19	60.21	5.06
磺胺吡啶	44.63	9.46	58.00	3.28	59.74	3.65
磺胺噻唑	46.93	8.51	63.44	3.62	63.60	4.63
磺胺喹噁啉	52.72	11.88	63.14	7.30	65.59	6.73

	吡哌酸	40.39	7.43	52.06	3.66	53.48	7.42	
	马波沙星	64.24	8.31	74.40	4.49	73.96	2.59	
	氟罗沙星	67.30	6.12	78.35	4.70	76.58	2.72	
	氧氟沙星	69.83	4.68	77.35	5.29	75.35	3.53	
	依诺沙星	48.25	4.78	57.80	5.29	57.48	5.45	
	培氟沙星	62.25	6.14	70.29	7.37	82.15	26.96	
	诺氟沙星	52.10	6.67	60.03	5.15	58.20	5.20	
	环丙沙星	56.85	6.09	65.60	5.87	63.53	5.51	
喹诺酮类	恩诺沙星	73.50	6.57	86.62	7.25	86.41	6.88	
	达氟沙星	57.13	8.21	69.99	7.46	70.38	4.84	
	洛美沙星	63.42	7.80	74.02	8.30	70.07	8.59	
	奥比沙星	81.17	4.09	92.02	4.70	93.21	2.44	
	双氟沙星	80.93	6.24	92.35	5.99	92.04	3.07	
	沙拉沙星	107.99	10.22	92.02	3.47	87.51	3.91	
	司帕沙星	75.31	6.50	88.20	4.52	87.15	2.14	
	西诺沙星	70.61	6.67	88.66	7.77	87.08	3.77	
		噁啉酸	79.10	4.78	89.02	8.96	86.67	3.78
		萘啶酸	80.21	2.91	93.58	5.15	92.05	3.78
	氟甲喹	78.22	4.51	90.17	7.22	88.18	3.71	
四环素类	四环素	52.73	6.31	49.59	6.77	51.06	7.54	
	土霉素	-	-	55.86	18.09	57.47	9.13	
	甲烯土霉素	66.94	11.49	88.37	5.80	85.53	5.47	
氯霉素类	氯霉素	68.58	27.02	100.19	8.47	104.03	5.53	
β -受体激动剂	西马特罗	63.63	3.29	71.63	3.37	67.97	1.08	
	特布他林	49.84	6.75	58.78	4.20	59.51	1.84	
	西布特罗	73.49	5.05	90.35	2.73	90.91	4.67	
	莱克多巴胺	80.43	6.46	95.98	4.84	95.77	3.11	
	克伦特罗	79.61	2.87	95.36	3.30	96.44	2.82	
	酒石酸阿福特罗	79.54	5.92	92.47	3.63	93.04	2.95	
	溴代克伦特罗	87.25	5.09	100.73	3.50	102.99	2.50	
	溴布特罗	86.23	6.38	101.03	3.73	103.01	3.09	
	马布特罗	90.01	7.15	106.20	5.65	108.05	3.46	
	盐酸苯氧丙酚胺	88.14	4.95	104.13	3.93	106.98	3.71	
	马贲特罗	91.06	5.58	107.33	3.79	109.63	3.92	
	沙丁胺醇	41.42	9.58	52.06	3.06	52.43	8.51	
	喷布特罗	92.99	4.42	104.82	4.20	107.09	3.30	
非甾体类 抗炎药	吡罗昔康	88.67	5.49	103.17	5.26	105.18	3.15	
	舒林酸	60.52	19.07	57.44	18.82	56.44	19.76	
	萘丁美酮	83.75	13.47	77.52	10.37	75.92	7.45	

青霉素类	苯唑青霉素	59.86	24.34	72.26	9.38	72.25	7.53
	邻氯青霉素	-	-	68.91	14.04	73.19	12.49
	萘夫西林钠	84.74	9.49	94.13	4.98	92.71	5.05
降糖类	盐酸苯乙双胍	56.93	2.82	68.16	2.50	68.83	4.66
	马来酸罗格列酮	92.00	3.26	105.36	3.90	106.77	2.73
	吡格列酮	92.42	4.54	105.54	4.03	107.47	3.10
	甲苯磺丁脲	81.73	8.40	100.00	6.03	100.31	4.10
	格列吡嗪	82.48	6.22	94.53	8.05	95.67	4.17
	格列齐特	86.22	3.41	102.49	3.69	103.51	3.93
	格列波脲	74.35	12.74	84.22	10.12	86.80	9.06
	格列美脲	69.53	19.19	52.94	18.33	46.62	20.05
	瑞格列奈	97.40	3.56	111.57	2.75	114.92	4.45
硝基咪唑	羟基甲硝唑	48.68	16.20	43.13	9.19	45.36	9.31
	甲硝唑	69.42	4.57	78.77	4.82	77.84	3.27
	替硝唑	73.76	8.44	94.01	4.55	94.24	3.24
	奥硝唑	83.33	12.90	94.01	7.77	98.81	4.68
	羟基异丙硝唑	121.14	14.73	110.49	6.30	100.32	5.05
头孢类	头孢哌酮	101.64	16.20	96.53	14.22	95.48	14.24
	头孢噻吩	77.55	17.73	88.84	8.29	88.11	5.67
杀虫药	咪多卡二丙酸盐	58.26	10.84	59.96	17.54	58.35	12.46
	杀虫脒	86.66	6.61	98.21	4.76	98.07	4.67
	敌百虫	76.17	12.81	97.88	6.95	102.23	5.73
	乙氧酰胺苯甲酯	90.68	5.98	105.70	4.81	108.35	3.99
	克百威	86.02	7.22	104.78	5.44	105.65	5.18
	仲丁威	62.19	9.90	86.90	12.13	85.87	12.88
	吡啶酮	72.30	6.65	80.54	10.91	89.66	8.31
	苯硫脲	96.05	9.31	84.09	9.48	81.27	4.31
苯并咪唑类	阿苯达唑-2-氨基砜	65.08	7.62	73.43	2.57	74.85	3.87
	5-羟基噻苯哒唑	56.22	4.10	66.58	5.84	66.97	1.81
	噻苯咪唑	75.65	3.31	83.02	4.28	81.72	4.32
	阿苯达唑亚砜	74.14	7.97	88.87	3.13	88.54	3.73
	阿苯达唑砜	89.09	5.60	106.07	2.53	111.73	6.35
	丙氧咪唑	85.56	4.64	95.28	7.74	97.43	3.65
	坎苯达唑	86.26	2.36	97.24	8.05	102.75	4.62
	奥芬达唑	82.88	4.67	98.27	3.98	101.73	5.05
	甲苯咪唑	86.06	6.60	101.26	5.54	102.96	3.89
	氟苯达唑	62.57	13.77	100.37	7.14	105.75	5.00
	阿苯达唑	83.34	8.90	96.96	5.06	99.28	2.60
	芬苯达唑	74.86	11.71	73.13	8.82	74.73	7.43

	氟米松	110.94	14.83	103.39	7.39	99.20	5.29
	倍他米松	92.60	19.98	99.03	19.09	104.12	5.31
	地塞米松	118.18	19.67	103.96	14.98	101.07	6.16
糖皮质激素	曲安奈德	79.98	15.57	108.24	5.31	108.05	7.51
	地塞米松醋酸酯	83.59	9.57	106.11	7.71	105.33	2.93
	乙酸氟氢可的松	112.74	16.22	105.68	13.50	99.32	10.65
	氯倍他索丙酸酯	67.36	15.38	75.07	21.74	76.64	14.33
	氟替卡松丙酸酯	42.06	19.01	55.10	19.65	52.66	21.45
	倍他米松双丙酸酯	84.04	11.07	82.32	13.95	80.31	16.60
杀菌剂	乙酰甲喹	85.42	6.74	93.56	5.18	93.02	2.81
精神药品	阿扎哌隆	108.25	16.35	95.88	4.15	95.08	4.22
	氟哌啶醇	89.17	3.60	103.77	9.93	112.92	5.05
	盐酸异丙嗪	56.85	6.36	68.82	8.41	68.93	4.98
	氯丙嗪	59.00	6.32	64.66	5.55	61.72	5.07
β-玉米赤霉醇类	β-玉米赤霉醇	96.79	10.95	101.43	4.77	99.78	2.25
喹乙醇代谢物	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	87.42	16.66	87.87	13.36	69.41	9.70
喹恶林类	喹烯酮	58.93	8.55	78.45	4.98	73.76	6.08
大环内酯类	阿奇霉素	93.60	6.08	106.81	6.66	107.28	3.32
	竹桃霉素	73.43	13.44	97.70	8.62	108.05	6.21
	泰乐菌素	93.53	19.69	104.02	5.24	108.47	10.35
	吉他霉素	48.49	13.67	94.53	4.56	92.18	4.62
	罗红霉素	106.15	6.32	112.84	4.42	114.57	3.60
	北里霉素	60.15	16.62	91.98	6.33	91.96	4.12
雌激素	雌酮	-	-	83.96	12.61	87.35	6.77
雄激素	群勃龙	93.30	15.14	94.49	5.72	95.93	4.70
	诺龙	72.30	18.38	78.34	8.67	77.32	8.21
	17-α-甲基睾丸酮	107.75	15.60	106.18	6.25	98.58	8.87
	康力龙	85.42	19.43	71.78	14.48	73.47	8.73
孕激素	甲羟孕酮	95.12	10.96	89.01	9.61	87.03	4.57
	氯地孕酮乙酸酯	112.57	12.43	79.26	11.25	81.13	6.48

■ 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 联用测定猪肉中多兽药残留的方法。该方法在 16 min 内完成 130 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,130 种兽药的保留时间和峰面积 RSD 在 0.03~0.31% 和 0.29~10.88% 之间,仪器精密度良好;配制加标浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品进样检测,加标回收率在 40.39~121.14% 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,可适用于猪肉中多兽药残留同时检测。