

# 高分辨液质联用仪筛查牛奶中的 127 种药物残留

## LCMS-QTOF-077

**摘要：** 本文利用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间串联质谱仪，建立了牛奶中 127 种兽药的鉴别和确认方法。使用软件 LabSolutions insight 建立了 127 种药物的高分辨二级质谱库，根据保留时间及精确质量数进行鉴别，二级质谱库及典型二级碎片离子进行确认。加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的牛奶样品，121 个化合物的回收率在 60-130% 之间，方法检测限在 0.01~2.79  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。本方法适用于牛奶、羊奶中多种药物残留的快速定性筛查。

**关键词：** 高分辨液质联用仪 筛查 药物残留

### 技术特点：

- ❖ 相较于《动物性食品中 127 种药物残留的筛查 液相色谱 - 高分辨质谱法》征求意见稿，本方法可采用一针法正、负离子同时检测的方法，节约采集时间。
- ❖ 方法灵敏度高，负离子检测的三个物质即使在酸性流动相下也能轻松达到方法的检测限。

2023 年 9 月，全国兽药残留专家委员会发布公开征求食品安全国家标准《动物性食品中 127 种药物残留的筛查 液相色谱 - 高分辨质谱法》的意见，该标准适用于猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、鸡蛋、鸭蛋、羊奶和牛奶中 127 种兽药残留的筛查。127 种兽药包括磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类、抗病毒类、林可胺类、酰胺醇类、 $\beta$ -内酰胺类、喹噁啉类、解热镇痛类、精神类、抗组胺类、大环内脂类、驱虫类、农药类和其它类。该标准也将是首个在动物性食品

中采用高分辨质谱筛查多种兽药残留的国家标准，极大的提高了对非标注成分的监测能力和效率。

本文参考《动物性食品中 127 种药物残留的筛查 液相色谱 - 高分辨质谱法》征求意见稿，利用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱仪，建立了一种 127 种兽药的鉴别与确认方法。本方法简便、快速、准确、灵敏度高，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 X3 与高分辨液质联用仪 LCMS-9050 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	SCL-40	自动进样器：	SIL-40C X3
输液泵：	LC-40D X3 $\times$ 2	质谱仪：	LCMS-9050
柱温箱：	CTO-40C	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.114
在线脱气机：	DGU-405		LabSolutions Insight Ver. 4.0

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (150 mm $\times$ 3.0 mm I.D, 1.9  $\mu\text{m}$ )  
P/N: 227-31013-04

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水溶液，B 相 -0.1% 甲酸乙腈

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$  流速：0.3 mL/min

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 5%，进样体积：5  $\mu\text{L}$   
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.	5
15.00	Pumps	Pump B Conc.	95
17.00	Pumps	Pump B Conc.	95
17.10	Pumps	Pump B Conc.	5
22.00	Controller	Stop	

#### 质谱条件

离子源	: ESI (+, -)	加热模块温度	: 400°C
雾化气流速	: 3.0 L/min	DL 温度	: 250°C
加热气流速	: 10.0 L/min	接口温度	: 300°C
干燥气流速	: 10.0 L/min	扫描模式	: MS Scan(m/z 80 -1000)& DDA MS/MS (m/z 80 -1000)
校准方法	: 外标法 (Nal), 分辨率 >45000, 质量误差 <2 ppm		

## ■ 样品前处理方法和标准溶液配制

### 2.1 样品前处理

称取试料 5 g (精确至  $\pm 0.05$  g) 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 涡旋混匀后, 振荡 10 min, 7000 r/min, 转移上清液于另一 50 mL 离心管中。上清液加入 4 g 无水硫酸钠和 1 g 氯化钠, 涡旋 30 s, 静置 10 min 后 7000 r/min 离心 5 min, 吸出上层液备用。

SHIMSEN Styra HLB 固相萃取小柱 (500 mg, 6 mL) 用甲醇 4 mL、水 4 mL 活化, 取 2 mL 备用液润洗小柱, 弃去流出液。再移取适量备用液通过小柱, 收集流出液并准确移取 4 mL 于 40°C 下氮吹干, 加入 200  $\mu$ L 甲醇后涡旋混匀 10 s, 再加入 800  $\mu$ L 纯水涡旋混匀 30 s, 超声 2 min 后, 过 0.22  $\mu$ m 尼龙微孔滤膜, 上机测定。

### 2.2 标准溶液配制

混合标准中间液: 按照表 2 中的药物类别, 移取每个类别中全部药物的储备液 (100  $\mu$ g/mL) 各 100  $\mu$ L 于 10 mL 棕色容量瓶中, 并用甲醇稀释至刻度, 分别配成浓度为 1  $\mu$ g/mL 的磺胺类、氟喹诺酮类、硝基咪唑类、抗病毒类、林可胺类、酰胺醇类、 $\beta$ -内酰胺类、喹噁啉类、解热镇痛类、精神类、大环内酯类、抗组胺类、截短侧耳类、驱虫类、农药类和其它类共 16 类混合标准中间液, 现配现用。

混合标准工作液: 分别准确移取适量的混合标准中间液, 用 20% 甲醇溶液稀释成系列标准工作溶液, 现配现用。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 兽药一级高分辨提取离子流色谱图

127 种兽药一级高分辨提取离子流色谱图 (EIC) 如图 1 所示。

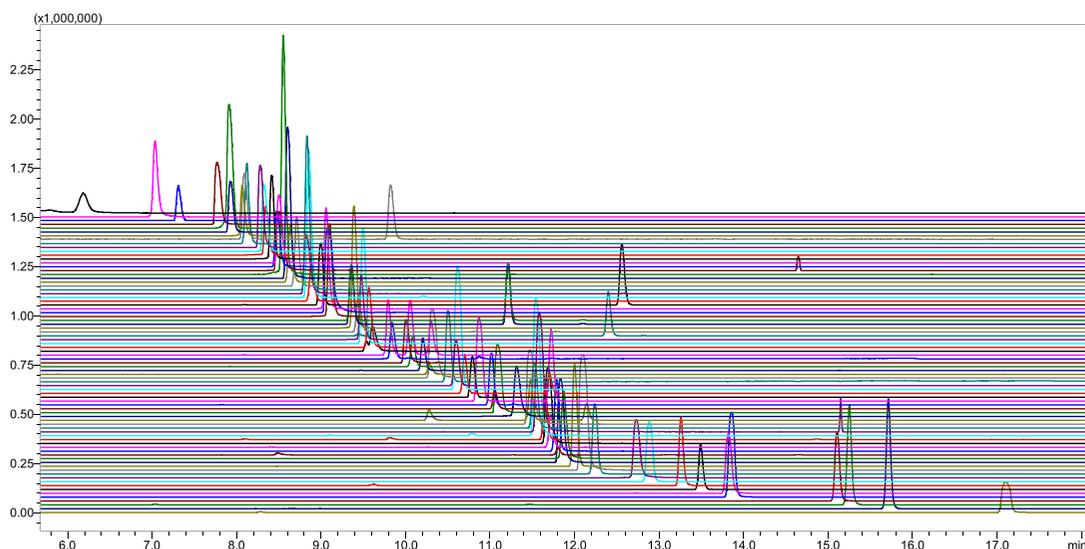


图 1 127 种兽药提取离子流色谱图 EIC 图 (100 ng/mL)

### 3.2 方法检出限

按照前述分析条件,制备加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的牛奶样品,上机进行测定,127 种兽药的方法检出限 (ASTM,  $S/N=3$ ) 为 0.01~2.79  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 满足法规要求。127 种兽药品种信息、名称、CAS 号、一级精确质荷比、典型二级碎片离子、保留时间、检出限等结果见表 2。

表 2 127 种兽药分析参数及检测限

分组	编号	中文名称	CAS 号	一级离子 m/z	典型二级 碎片离子 1	典型二级 碎片离子 2	典型二级 碎片离子 3	典型二级 碎片离子 4	保留时间 (RT)min	方法 检测限 $\mu\text{g}/\text{kg}$	法规 检测限 $\mu\text{g}/\text{kg}$
磺胺类	1	磺胺二甲嘧啶	57-68-1	279.091	156.0114	124.0869	108.0444	204.0435	10.01	2.79	5
	2	磺胺邻二甲氧嘧啶	2447-57-6	311.0809	156.0114	140.0455	108.0444	92.0495	11.12	0.05	5
	3	磺胺异噁唑	127-69-5	268.075	156.0111	108.0446	92.0499	/	11.48	0.03	5
	4	磺胺脒	57-67-0	215.0597	156.0114	108.0444	92.0495	60.0556	5.52	0.02	5
	5	磺胺甲嘧啶	127-79-7	265.0754	190.0281	156.0114	108.0444	110.0713	9.60	0.03	5
	6	磺胺甲噻二唑	144-82-1	271.0318	156.0114	108.0444	92.0495	/	9.96	0.01	5
	7	磺胺甲恶唑	723-46-6	254.0594	156.0114	108.0444	/	/	11.27	0.01	5
	8	磺胺对甲氧嘧啶	651-06-9	281.0703	108.0447	156.0112	126.0662	92.0499	10.01	0.03	5
	9	磺胺甲氧哒嗪	80-35-3	281.0703	215.0927	156.0114	126.0662	/	10.26	0.03	5
	10	磺胺间甲氧嘧啶	1220-83-3	281.0703	215.0927	156.0114	126.0662	/	10.53	0.03	5
	11	磺胺二甲唑	729-99-7	268.075	156.0111	108.0446	92.0499	113.0712	9.54	0.01	5
	12	磺胺吡啶	144-83-2	250.0645	184.0869	156.0114	108.0444	95.0604	9.19	0.13	5
	13	磺胺喹恶琳	59-40-5	301.0754	156.0114	108.0444	92.0495		11.95	0.41	5
	14	磺胺噻唑	72-14-0	256.0209	156.0114	108.0444	92.0495	/	8.97	0.19	5
	15	磺胺二甲异嘧啶	515-64-0	279.091	124.0869	108.0444	156.0114	204.0431	8.08	1.88	5
	16	甲氧苄啶	738-70-5	291.1452	275.1139	261.0982	245.1033	123.0665	8.61	0.07	5

磺胺类	17	二甲氧苄啶	5355-16-8	261.1346	245.1033	123.0665	81.0447	/	8.37	0.02	5
	18	酞磺胺噻唑	85-73-4	404.0369	149.0231	256.0203	108.0446	156.0111	10.47	0.03	5
	19	苯酰磺胺	127-71-9	277.0641	156.0114	108.0444	92.0495	/	12.01	0.01	5
	20	乙酰磺胺	144-80-9	215.0485	173.0379	156.0114	108.0444	92.0495	8.65	0.03	5
	21	磺胺氯吡嗪	80-32-0	285.0208	156.0114	108.0444	92.0495	/	10.94	0.03	5
	22	磺胺氯吡嗪	102-65-8	285.0208	130.0166	156.0111	108.0446	94.0655	11.99	0.06	10
	23	磺胺嘧啶	68-35-9	251.0597	156.0114	108.0444	92.0495	/	8.96	1.77	5
	24	磺胺间二甲氧嘧啶	155-91-9	311.0809	156.0768	108.0444	245.1033	/	12.01	0.05	10
喹诺酮类	1	马波沙星	11550-35-1	363.1463	320.1041	72.0808	/	/	8.51	0.17	5
	2	那氟沙星	124858-35-1	361.1558	343.1439	283.0873	257.0714	/	12.23	0.07	5
	3	萘啶酸	389-08-2	233.0921	205.0608	187.0502	/	/	13.07	0.03	5
	4	奥比沙星	113617-63-3	396.153	352.1631	295.1053	/	/	9.32	0.01	1
	5	恶喹酸	14698-29-4	262.071	244.0604	234.0397	/	/	11.62	0.03	5
	6	吡哌酸	51940-44-4	304.1404	290.1663	233.1085	/	/	8.10	0.09	5
	7	西诺沙星	28657-80-9	263.0663	235.0713	217.0608	207.04	189.0295	11.12	0.02	1
	8	沙拉沙星	98105-99-8	386.1311	342.1413	299.0991	/	/	9.65	0.01	5
	9	司帕沙星	110871-86-8	393.1733	349.1834	292.1256	251.0865	230.0724	9.68	0.09	5
	10	环丙沙星	85721-33-1	332.1405	288.1507	245.1085	231.0564	/	8.72	0.10	5
	11	达氟沙星	112398-08-0	358.1562	314.1663	283.1241	257.1085	96.0808	8.85	0.75	5
	12	二氟沙星	98106-17-3	400.1467	356.1569	299.0991	/	/	9.78	0.03	5
	13	依诺沙星	74011-58-8	321.1358	277.1459	257.1397	234.1037	206.0724	8.43	0.08	10
	14	恩诺沙星	93106-60-6	360.1718	316.182	245.1085	/	/	9.11	0.06	5
	15	氟罗沙星	79660-72-3	370.1373	326.1475	269.0896	/	/	8.77	0.01	5
	16	氟甲喹	42835-25-6	262.0874	244.0768	220.0405	/	/	13.20	0.02	5
	17	加替沙星	112811-59-3	376.1667	332.1769	289.1347	261.1034	219.0564	9.37	0.13	1
硝基咪唑类	1	异丙硝唑	14885-29-1	170.0924	140.0944	123.0917	96.0682	84.0808	11.89	0.27	5
	2	奥硝唑	16773-42-5	220.0484	128.0455	203.143	/	/	10.29	0.07	5
	3	羟基地美硝唑	936-05-0	158.056	140.0455	110.0475	/	/	8.07	0.03	5
	4	塞克硝唑	3366-95-8	186.0873	128.0455	111.0427	82.0525	/	8.95	0.16	5
抗病毒类	1	金刚烷胺	768-94-5	152.1434	135.1168	107.0855	93.0699	/	8.72	0.13	1
	2	金刚乙胺	1501-84-4	180.1747	163.1478	81.0704	107.0857	/	10.30	0.03	1
林可胺类	1	克林霉素	18323-44-9	425.1872	126.1277	377.1838	/	/	9.79	0.04	10
	2	林可霉素	154-21-2	407.221	126.1277	359.2177	/	/	7.89	0.02	10
酰胺醇类	1	甲砒霉素	15318-45-3	353.9975	290.0259	185.0278	119.0502	78.9859	9.49	0.08	1
β-内酰胺类	1	氟氯西林	5250-39-5	454.0634	160.0424	114.0374	295.0275	/	13.79	0.45	50
	2	氯唑西林	61-72-3	436.0729	277.0374	206.0367	178.0054	160.0427	13.56	0.14	50
	3	萘夫西林	985-16-0	415.1322	199.0754	171.0441	256.0968	143.0491	13.77	0.08	50

β-内酰胺类	4	哌拉西林	61477-96-1	518.1704	143.0815	115.0502	160.0427	/	11.33	0.01	10
	5	青霉素 G	61-33-6	335.106	217.0641	176.0706	160.0427	114.0372	12.08	0.02	10
喹噁啉类	1	喹烯酮	81810-66-4	307.1077	143.0602	273.1018	131.0491	245.1069	13.41	0.09	5
解热镇痛类	1	非那西丁	62-44-2	180.1019	110.0602	138.0911	152.0704	/	11.58	0.04	5
	2	氨基比林	58-15-1	232.1444	113.1074	98.0842	111.0918	/	7.73	2.32	10
	3	安替比林	60-80-0	189.1022	147.0914	161.107	56.0502	/	9.64	0.02	1
	4	对乙酰氨基酚	103-90-2	152.0706	110.06	65.0386	/	/	7.99	1.78	10
精神类	1	氟哌啶醇	52-86-8	376.1474	358.1369	165.071	123.0241	/	11.95	0.01	5
	2	丙咪嗪	113-52-0	281.2012	86.0963	236.1434	58.0654	/	12.28	0.01	1
	3	硝西泮	146-22-5	282.0873	268.0838	207.0913	180.0804	/	12.90	0.65	5
	4	奥沙西泮	604-75-1	287.0582	241.052	269.047	104.0497	231.0679	12.70	0.16	1
	5	匹莫林	2152-34-3	177.0659	106.0651	79.0542	160.0392	/	/	/	1
	6	奋乃静	58-39-9	404.1558	143.1176	171.1488	100.076	70.0658	12.08	0.03	5
	7	异丙嗪	60-87-7	285.142	198.0372	86.0964	240.0836	/	11.92	0.02	1
	8	丙酰丙嗪	7681-67-6	341.1682	86.0964	58.0651	/	/	12.53	0.02	5
	9	舒必利	15676-16-1	342.1482	214.0169	112.1121	98.0964	84.0808	7.72	0.13	5
	10	甲苯噻嗪	7361-61-7	221.1107	90.0372	164.0528	58.0653	/	9.86	0.03	1
	11	乙酰丙嗪	61-00-7	327.1526	254.0634	86.0964	/	/	11.66	0.06	1
	12	阿扎哌醇	2804-05-9	330.1976	312.1865	121.076	149.0761	109.0448	8.69	0.06	1
	13	阿扎哌隆	1649-18-9	328.182	165.0707	121.076	123.024	/	9.67	0.03	1
	14	卡马西平	298-46-4	237.1022	194.0964	220.0757	179.073	192.0808	12.44	0.01	1
	15	氟哌利多	548-73-2	380.1769	165.0707	194.0973	123.024	/	10.79	0.02	1
	16	艾司唑仑	29975-16-4	295.0745	267.0552	205.0755	241.0521	138.0103	12.58	0.05	1
抗组胺类	1	苯海拉明	58-73-1	256.1696	167.0855	152.0621	/	/	11.46	0.04	1
大环内脂类	1	克拉霉素	81103-11-9	748.4842	158.1176	116.0706	98.0964	83.0491	12.17	0.05	5
	2	红霉素	114-07-8	734.4685	158.1176	116.0706	98.0964	83.0491	10.97	0.29	10
	3	吉他霉素 A5	1392-21-8	786.4634	558.3273	174.1125	109.0648	229.1434	12.64	0.24	50
	4	替米考星	108050-54-0	869.5733	174.1125	88.0757	/	/	9.93	0.74	50
	5	泰乐菌素 A	8026-48-0	916.5264	772.4478	174.1125	88.0757	83.0491	11.17	0.03	10
驱虫类	1	甲苯达唑	31431-39-7	296.103	264.0768	105.0335	/	/	12.19	0.04	10
	2	氨基甲苯达唑	52329-60-9	238.0975	105.0337	95.0491	/	/	9.86	0.03	5
	3	2-氨基氟苯咪唑	82050-13-3	256.0881	123.0241	113.0397	/	/	10.14	0.02	5
	4	奥苯达唑	20559-55-1	250.1186	218.0924	176.0455	/	/	10.65	0.02	5
	5	帕苯咪唑	14255-87-9	248.1394	216.1131	160.0505	173.0584	/	11.91	0.03	10
	6	5-羟基噻苯达唑	948-71-0	218.0383	191.0274	147.0553	/	/	7.93	0.01	1
	7	噻苯达唑	148-79-8	202.0433	175.0325	131.0604	92.0495	/	8.60	0.03	1
	8	阿苯达唑	54965-21-8	266.0958	234.0696	191.0148	159.0427	/	12.16	0.03	10

驱虫类	9	阿苯达唑砒	75184-71-3	298.0856	266.0594	224.0124	191.0325	159.0427	10.79	0.82	5
	10	阿苯达唑亚砒	54029-12-8	282.0907	240.0435	208.0175	191.0148	159.0427	9.25	0.54	5
	11	阿苯达唑氨基砒	80983-34-2	240.0801	198.0332	165.0533	133.0635	/	8.35	0.79	5
	12	苯并咪唑	51-17-2	119.0604	92.0495	65.0386	/	/	6.92	0.02	5
	13	洛苯达唑	6306-71-4	206.0924	160.0505	178.0609	206.0924	/	9.01	0.13	1
	14	氯羟吡啶	2971-90-6	191.9978	86.9996	101.0153	128.0262	/	8.32	0.40	1
	15	二硝托胺	148-01-6	224.0313	181.0244	77.0386	166.0135	/	11.24	1.02	10
	16	二硝托胺代谢物	3572-44-9	196.0716	107.0729	153.0658	/	/	8.75	3.68	50
	17	常山酮	55837-20-2	414.0215	100.076	120.0808	138.0911	/	10.14	1.22	10
18	左旋咪唑	14769-73-4	205.0794	178.0685	91.0542	/	/	8.55	0.03	5	
农药类	1	噻嗪酮	69327-76-0	306.1635	201.1056	116.0529	106.0651	145.043	18.20	0.05	5
	2	菱锈灵	5234-68-4	236.074	143.0161	93.0573	/	/	14.13	0.01	10
	3	3-羟基咪喃丹	16655-82-6	238.1074	163.0754	135.0804	107.0491	145.0648	10.50	0.04	10
	4	噻虫胺	210880-92-5	250.016	131.9669	113.0168	169.0544	110.0713	10.51	0.60	10
	5	环丙氯啶	66215-27-8	167.104	85.0509	125.0822	108.0556	83.0604	5.90	0.01	10
	6	敌草隆	330-54-1	233.0243	72.0444	159.9715	/	/	14.17	0.87	10
	7	乙氧酰胺苯甲酯	59-06-3	238.1074	206.0812	164.0706	136.0393	/	11.76	0.04	5
	8	氟虫腈	120068-37-3	434.9314	329.9585	249.9585	183.0165	/	16.60	0.06	10
	9	氟啶草酮	59756-60-4	330.11	310.1038	290.0976	242.0964	115.0542	15.01	0.01	10
	10	乙酰甲胺磷	30560-19-1	184.0192	142.9926	112.9997	/	/	7.20	0.03	10
	11	环嗪酮	51235-04-2	253.1659	171.0877	71.0604	85.076	/	11.81	0.04	10
	12	抑霉唑	35554-44-0	297.0556	158.9763	255.0086	200.9869	172.9919	12.24	0.10	10
	13	吡虫啉	138261-41-3	256.0596	209.0589	175.0979	84.0556	210.0667	10.81	0.03	10
	14	利谷隆	330-55-2	249.0192	159.9715	182.0241	160.9794	132.9606	15.59	1.10	10
	15	噻草酮	21087-64-9	215.0961	187.1012	131.0386	84.0808	89.0168	13.16	0.02	5
	16	腈菌唑	88671-89-0	289.1215	70.04	125.0153	151.0309	220.0888	15.45	0.05	5
	17	啶虫脒	135410-20-7	223.0745	126.0105	98.9997	90.0338	72.9841	11.05	0.05	10
	18	氟草敏	27314-13-2	304.0459	284.0397	160.0369	87.9948	264.0334	14.18	0.03	10
	19	炔苯酰草胺	23950-58-5	256.0291	189.9821	172.9556	146.9763	/	16.06	0.34	50
	20	莠去津	1912-24-9	216.1011	174.0541	96.0556	104.001	132.0323	14.11	0.01	5
	21	西玛津	122-34-9	202.0854	132.0323	104.001	96.0556	71.0604	12.88	0.03	5
	22	去乙基锈去津	6190-65-4	188.0698	146.0228	104.001	110.0461	/	10.82	0.01	10
	23	啉菌酯	131860-33-8	404.1241	344.104	329.0795	372.0979	328.0717	15.50	0.02	5
	24	解草啶	98730-04-2	260.024	149.0835	120.0444	134.06	150.0913	15.67	1.24	50
	25	沃尼妙林	133868-46-9	565.367	263.1417	72.0808	147.0473	/	12.42	0.36	5
其它类	1	东莨菪碱	51-34-3	304.1543	156.1019	138.0913	121.0648	103.0542	8.32	0.04	5
	2	阿托品	51-55-8	290.1751	124.1121	93.0699	/	/	8.91	0.03	1

### 3.3 二级高分辨质谱库建立

配制 100 ng/mL 127 种兽药混合标准样品溶液，按照前述条件进行前处理，上机分析。进行一级 MS 扫描、MS/MS 扫描，获得不同碰撞能（20 V、40 V、60 V， $35 \pm 17$  V）下的二级质谱图，使用 LabSolutions Insight 软件建立二级质谱库。127 种兽药高分辨二级质谱库收录了 515 张二级质谱图，以及化合物的 CAS 号、中文名、分子式、准确分子量、保留时间、色谱条件，一级高分辨质荷比等信息。

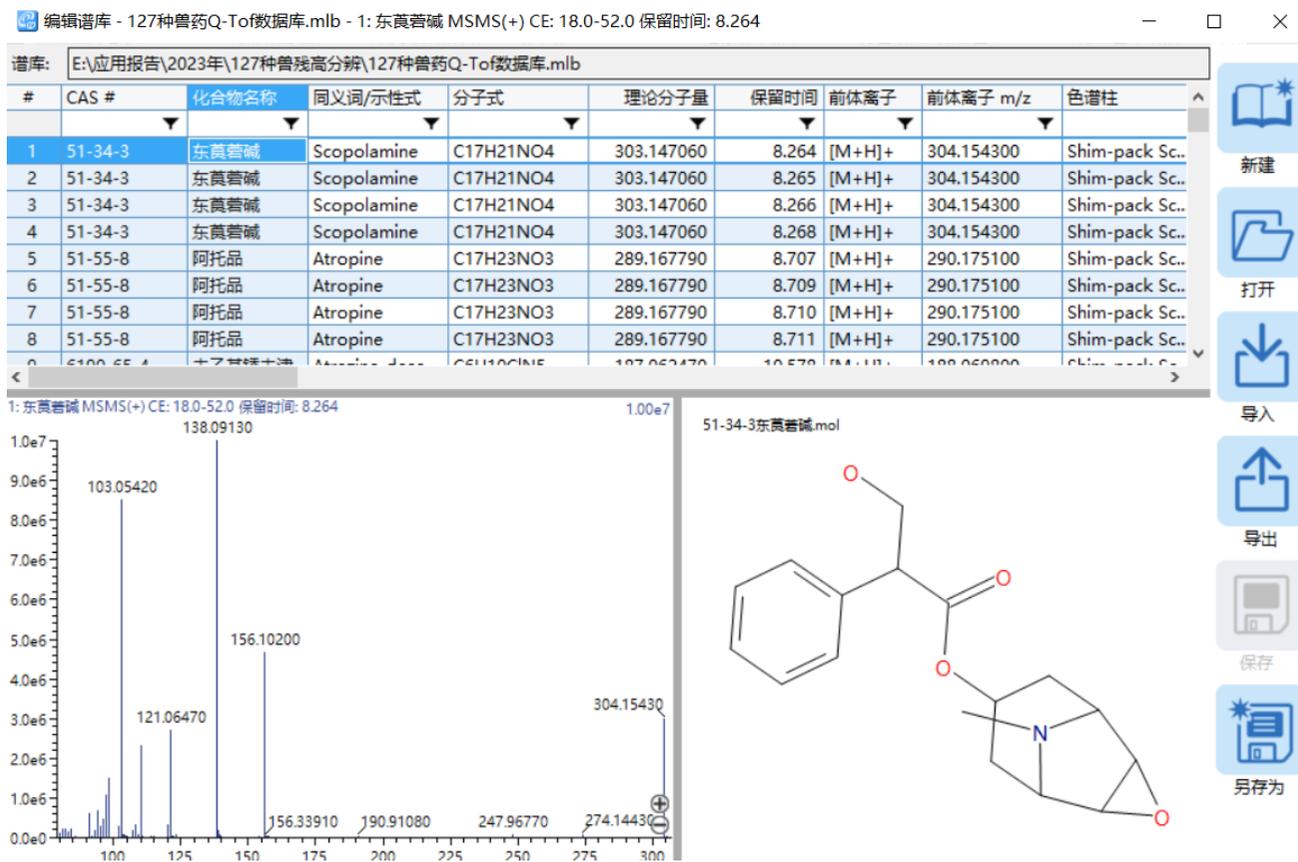


图 2 127 种兽药二级质谱库预览

### 3.4 牛奶样品加标鉴别与确认

按照前述分析条件，制备 20 μg/kg 的牛奶加标样品，根据保留时间及精确质量数进行鉴别，再使用二级质谱库或是典型二级碎片进行确认，要求可以匹配一级母离子（质量精度偏差 <5 ppm）和一个二级碎片离子（质量精度偏差 <10 ppm）。

下面以卡马西平为例演示加标样品的定性过程。标样中卡马西平（m/z 237.1022）的保留时间为 12.128 min，加标样品中 m/z 237.1022 色谱峰的保留时间 RT=12.147 min，可初步判定加标样含有卡马西平。利用岛津 LabSolutions Insight Explore 的谱库检索功能，对 m/z 237.1022 的二级质谱图进行谱库匹配，相似度得分 97 分，如图 3 所示。典型二级碎片离子 m/z 194.0966、m/z 179.0726 和 m/z 192.0811 与标准谱库中质量偏差小于 5 ppm，优于标准要求 10 ppm，如表 3 所示。

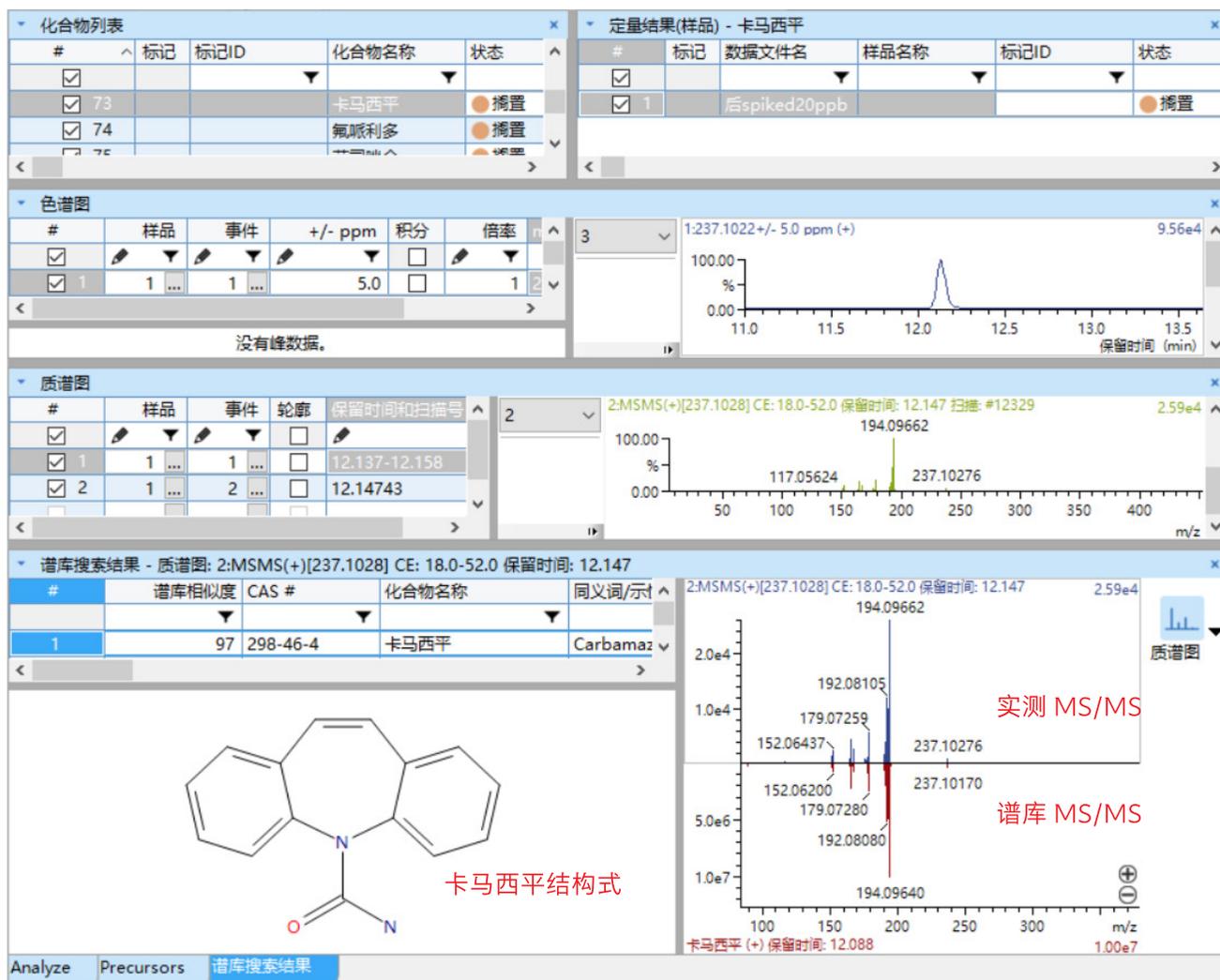


图3 m/z 237.1028 二级质谱图谱库检索结果

表3 m/z 237.10281 二级质谱图典型碎片离子质量偏差

	典型二级碎片离子 1	典型二级碎片离子 2	典型二级碎片离子 3
理论碎片离子	194.0964	179.0730	192.0808
加标样品碎片离子	194.0966	179.0726	192.0811
质量偏差	1.03 ppm	2.20 ppm	1.56 ppm

### 3.5 加标回收率

取市售空白牛奶 5 g, 加入混标工作液, 使加标浓度为 20 μg/kg。样品经提取及净化后进样, 计算加标回收率。回收率结果如图 4 所示, 90 个化合物的加标回收率在 80%-120% 之间, 3 个化合物回收率在 120%-130% 之间, 28 个化合物回收率在 60-80% 之间, 仅 5 个化合物回收率在 40-60% 之间。

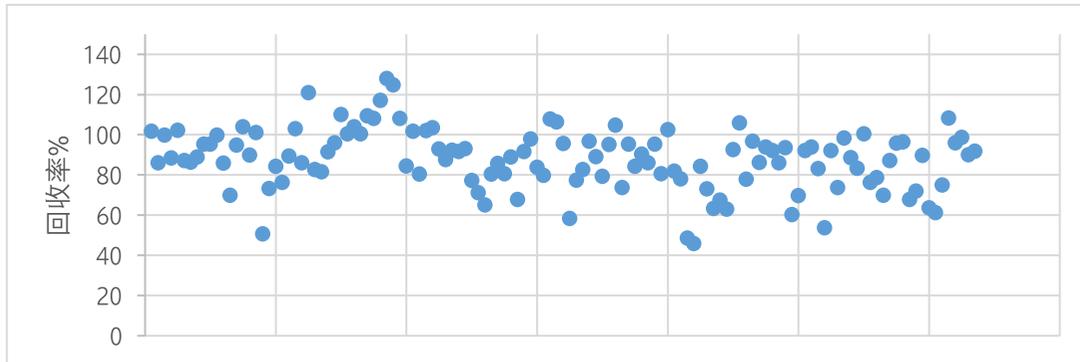


图4 牛奶样品加标回收率结果

## ■ 结论

本文采用岛津公司 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，建立了牛奶样品中 127 种兽药鉴别与确认的方法，同时创建了二级质谱库。该方法检出限为 0.01~2.79  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，灵敏度高；加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的牛奶样品，121 个化合物的回收率在 60-130% 之间。使用该方法得到的一级质谱母离子和二级碎片离子质量精度偏差分别轻松满足标准中 5 ppm 和 10 ppm 的要求，且二级质谱库匹配度好。该方法简便、灵敏、定性筛查准确性好，适用于牛奶、羊奶中多种药物残留的快速定性筛查。