

团体标准

T/SZS 3078—2024

水产品中多种药物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of multiple drug residues in aquatic products
by LC-MS/MS method

2024 - 11 - 06 发布

2024 - 11 - 06 实施

深圳市深圳标准促进会 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 原理..... 1

5 试剂与材料..... 1

6 仪器和设备..... 3

7 分析步骤..... 3

8 测定低限..... 5

9 回收率和精密度..... 5

附录 A（资料性） 多种药物标准品信息及内标物..... 6

附录 B（资料性） 质谱仪参考质谱条件..... 8

附录 C（资料性） 药物保留时间及主要质谱参数..... 9

附录 D（资料性） 方法测定低限（LOD） 11

附录 E（资料性） 不同基质中多种药物的回收率和精密度..... 12

附录 F（资料性） 25 种药物及内标物的特征离子质量色谱图..... 18

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由深圳市深圳标准促进会提出并归口。

本文件起草单位：深圳市农产品质量安全检验检测中心。

本文件主要起草人：张杨、吴丹、肖曼、林英扬、瞿翠兰、徐媛原、刘成文、王桂兰、张微、李凯华、林敏霞、潘剑蕾、韩宇博、陈伟健、魏芝芝。

水产品中多种药物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水产品中 25 种药物（抗生素类、催眠镇静类、硝基化合物类、孕激素类、性激素类、具雌激素作用类）残留量检测的高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于鱼、贝、虾和蟹等水产品可食用组织中抗生素类（阿莫西林、氨苄西林、苄青霉素、双氯青霉素、苯唑西林、氯唑西林、普鲁卡因青霉素、红霉素、氨苯砒）、催眠镇静类（安眠酮、氯丙嗪、地西泮）、硝基化合物类（硝呋烯腙）、孕激素类（醋酸甲地孕酮、醋酸美仑孕酮）、性激素类（去甲雄三烯醇酮、甲基睾酮、丙酸睾酮、苯丙酸诺龙、苯甲酸雌二醇、己烯雌酚、己二烯雌酚、己烷雌酚）、具雌激素作用类（ α -玉米赤霉醇、 β -玉米赤霉醇）多种药物残留量的检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 27404 实验室质量控制规范食品理化检测

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30891—2014 水产品抽样规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品用乙腈匀浆提取，经 QuEChERS 方法除杂净化后，用高效液相色谱-串联质谱仪测定，内标或外标法定量。

5 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯试剂。

- 5.1 水：符合 GB/T 6682规定的一级水。
- 5.2 甲醇：色谱纯。
- 5.3 乙腈：色谱纯。
- 5.4 甲酸：色谱纯。
- 5.5 甲酸铵：色谱纯。
- 5.6 乙酸铵：色谱纯。
- 5.7 无水硫酸镁：525 °C 煅烧 4 h，置于干燥器中备用。
- 5.8 N-丙基乙二胺吸附剂（PSA）。
- 5.9 十八烷基键合硅胶吸附剂（C18）。
- 5.10 20% 甲醇水溶液：取甲醇 20 mL、水 80 mL，混合。
- 5.11 30% 乙腈水溶液：取乙腈 30 mL、水 70 mL，混合。

- 5.12 0.1%甲酸水溶液：取甲酸 500 μL ，加水稀释至 500 mL。
- 5.13 5 mmol/L 乙酸铵溶液：取乙酸铵 0.385 g，用水溶解并定容至 1000 mL。
- 5.14 QuEChERS 净化剂：50 mg C18+100 mg PSA+500 mg 无水硫酸镁。
- 5.15 微孔滤膜：0.22 μm ，PTFE 通用型。

5.16 标准物质

抗生素类（阿莫西林、氨苄西林、苄青霉素、双氯青霉素、苯唑西林、氯唑西林、普鲁卡因青霉素、红霉素、氨苯砒）、催眠镇静类（安眠酮、氯丙嗪、地西洋）、硝基化合物类（硝呋烯腙）、孕激素类（醋酸甲地孕酮、醋酸美仑孕酮）、性激素类（去甲雄三烯醇酮、甲基睾酮、丙酸睾酮、苯丙酸诺龙、苯甲酸雌二醇、己烯雌酚、己二烯雌酚、己烷雌酚）、具雌激素作用类（ α -玉米赤霉醇、 β -玉米赤霉醇）以及同位素内标氯丙嗪-D₆、己烯雌酚-D₈、己烷雌酚-D₄，含量 $\geq 90\%$ 。具体见附录 A。

5.17 标准储备液

5.17.1 按药物的性质，将药物及相关化学品分成 A、B、C、D 四个组，具体见附录 A。

5.17.2 A 组药物的标准储备液(0.1 mg/mL)

取 A 组药物（阿莫西林、氨苄西林、苄青霉素、双氯青霉素、苯唑西林、氯唑西林、普鲁卡因青霉素）标准品放至室温，分别准确称取 10 mg（精确至 0.1 mg）按其纯度折算为 100%质量的各标准物质，用 30% 乙腈水溶液(5.11)溶解并稀释定容至 100 mL，配制成终浓度均为 0.1 mg/mL 的标准储备液。-18℃避光保存，有效期 5 天。

5.17.3 B 组、C 组和 D 组药物的标准储备液(1.00 mg/mL)

取 B 组、C 组和 D 组药物的标准品放至室温，分别准确称取按其纯度折算为 100%质量的各标准物质及其同位素内标标准物质（5.16）10 mg（精确至 0.1 mg），用甲醇溶解定容至终浓度为 1.00 mg/mL 标准储备液。-18℃避光保存，有效期 12 个月。

5.18 混合标准中间液

5.18.1 混合标准中间液 A

分别准确移取每种 A 组药物的标准储备液(5.17.2)1.00 mL 于 10 mL 容量瓶，用 30% 乙腈水溶液(5.11)定容至刻度，配制成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准中间液 A，-18℃避光保存，有效期 5 天。

5.18.2 混合标准中间液 B

分别准确移取每种 B 组药物的标准储备液（5.17.3）1.00 mL 于 100 mL 容量瓶，用甲醇定容至刻度，配制成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准中间液 B，-18℃避光保存，有效期 6 个月。

5.18.3 混合标准中间液 C

分别准确移取每种 C 组药物的标准储备液（5.17.3）1.00 mL 于 100 mL 容量瓶，用甲醇定容至刻度，配制成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准中间液 C，-18℃避光保存，有效期 6 个月。

5.18.4 混合内标中间液 D

分别准确移取每种 D 组药物的标准储备液（5.17.3）1.00 mL 于 100 mL 容量瓶，用甲醇定容至刻度，配制成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合内标中间液 D，-18℃避光保存，有效期为 6 个月。

5.19 混合标准工作液

将混合标准中间液 A、B 和 C（5.18）分别移取 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，配制成 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准工作液，再同样的方法稀释定容配置成 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准工作液。混合标准工作液应现用现配。

5.20 混合内标工作液

准确移取混合内标中间液 D (5.18.4) 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶, 用甲醇定容至刻度, 配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合内标工作液, -18 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 有效期为 3 个月。

6 仪器和设备

- 6.1 高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪: 配备电喷雾离子源 (ESI)。
- 6.2 分析天平: 感量 0.000 01 g 和 0.01 g。
- 6.3 均质机。
- 6.4 高速离心机: 10 000 r/min。
- 6.5 氮吹仪。
- 6.6 旋涡混合仪。

7 分析步骤

7.1 试样制备和保存

按 GB/T 30891—2014 附录 B 的要求制备试样, 检样量根据抽样类型的实际情况确定。取均质的供试样品, 作为供试试样; 取均质的空白样品, 作为空白试样; 取均质的空白样品, 添加适宜浓度的标准溶液, 作为空白添加试样。试样置于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存, 3 个月内进行分析检测。

7.2 提取

称取 2 g 试样 (精确至 ± 0.01 g) 于 50 mL 离心管内, 准确加入混合内标标准工作液 50 μL (5.20), 加入 8 mL 乙腈, 15000 r/min 匀浆提取 1 min, 2500 r/min 混合提取 3 min, 于 9000 r/min 离心 5 min。

7.3 净化

将上述上清提取液全部转入新的离心管中。加入 QuEChERS 净化剂 (5.14), 旋涡混合 3 min, 9000 r/min 离心 5 min。准确移取 4 mL 上清液于新的离心管中, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮气缓慢吹至近干, 用 20% 甲醇水溶液 (5.10) 定容至 1.00 mL, 旋涡混合 1 min 溶解残留物, 过微孔滤膜 (5.15), 供高效液相色谱-串联质谱仪测定。

7.4 标准工作曲线制备

分别准确移取 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液各 20 μL 、40 μL 、100 μL 、200 μL 、400 μL 和混合内标标准工作液 50 μL 于 5 个 50 mL 离心管中, 按 7.2 和 7.3 的步骤处理, 制成药物浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 系列基质标准工作液, 经高效液相色谱-串联质谱仪测定。以标准物质特征离子质量色谱峰响应值或外标和内标峰面积比值为纵坐标, 相应的浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线, 求回归方程和相关系数。

7.5 仪器条件测定

7.5.1 液相色谱条件

液相色谱条件如下:

- a) 色谱柱: C18 (3.0 $\times$ 100 mm, 1.7 μm) 或性能相当者;
- b) 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 流速: 0.4 mL/min;
- d) 进样量: 2 μL ;
- e) 流动相: A1: 5 mmol/L 乙酸铵溶液; A2: 水; B: 甲醇;
- f) 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱洗脱程序

正离子模式（ESI+）			负离子模式（ESI-）		
时间（min）	A1（%）	B（%）	时间（min）	A2（%）	B（%）
0.0	95	5	0.0	90	10
0.5	95	5	1.5	90	10
12.0	2	98	2.5	60	40
14.0	2	98	6.0	5	95
16.0	95	5	8.0	5	95
-	-	-	8.1	90	10
-	-	-	10.0	90	10

7.5.2 质谱条件

质谱条件如下：

- a) 离子化模式：电喷雾离子源（ESI），多反应监测（MRM），正/负离子模式；
- b) 脱溶剂气、锥孔气、碰撞气均为高纯氮气或其他合适气体；
- c) 调节气体流量使质谱灵敏度达到检测要求；
- d) 参考毛细管电压、脱溶剂气流速、离子源温度条件见表 B.1；
- e) 锥孔电压和碰撞能量见表 C.1。

7.6 液相色谱-串联质谱测定

7.6.1 定性测定

待测样品中化合物的质量色谱峰保留时间与基质标准工作液相比，变化范围在±2.5%以内。同一检测批次，同一化合物的检测中，目标物两个离子对的相对丰度与浓度相当的基质标准工作溶液相比，其允许偏差符合表 2 规定，则可判断样品中存在相应的被测目标物。各待测物色谱图见图 F.1，参考保留时间见表 C.1。

表 2 相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>	>	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

7.6.2 定量测定

采用标准工作曲线法定量，按照仪器数据处理计算所有药物的残留含量。计算结果需扣除空白值，保留三位有效数字。药物采用内标法或外标法定量，定性定量离子对见表 C.1。样品中药物残留量按以下公式（1）计算：

$$X_i = \frac{C_i \times V_1 \times V_3}{V_2 \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：
X_i——样品中药物残留含量，单位为微克每千克（μg/kg）；

c_i ——在标准工作曲线上计算得到的试样溶液中被测组分的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V_1 ——样液提取体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——样液分取体积，单位为毫升（mL）；

V_3 ——样液定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样称样量，单位为克（g）。

7.6.3 空白实验

除不加试料外，完全按照相同的测定步骤进行平行操作。

8 测定低限（LOQ）

本方法的测定低限，参见表 D.1。

9 回收率和精密度

本方法各化合物在不同基质中的加标回收率在 70%~120%之间，批内相对标准偏差 $\leq 15\%$ ，批间相对标准偏差 $\leq 15\%$ 。加标浓度 1.0 $\mu\text{g/kg}$ ~20 $\mu\text{g/kg}$ 间的回收率范围实验数据参见表 E.1~E.4。

附 录 A
(资料性)
多种药物标准品信息及内标物

25 种药物标准品信息及内标物见表 A. 1。

表 A. 1 25 种药物标准品信息及内标物

中文名称	英文名称	CAS 号	内标物	分组
阿莫西林	Amoxicillin	61336-70-7	—	A
氨苄西林	Ampicillin	69-53-4	—	A
苄青霉素	Benzylpenicillin/ Penicillin G	113-98-4	—	A
双氯青霉素	Dicloxacillin	13412-64-1	—	A
氯唑西林	Cloxacillin	61-72-3	—	A
苯唑西林	Oxacillin	7240-38-2	—	A
普鲁卡因青霉素	Procaine benzylpenicillin	54-35-3	—	A
红霉素	Erythromycin	114-07-8	—	B
氨苯砞	Dapsone	80-08-0	—	B
地西洋	Diazepam	439-14-5	—	B
氯丙嗪	Chlorpromazine	50-53-3	氯丙嗪-D ₆	B
安眠酮	Methaqualone	72-44-6	—	B
硝呋烯腙	Nitrovin	804-36-4	—	B
去甲雄三烯醇酮	Trenbolone	10161-33-8	—	B
甲基睾酮	Methyltestosterone	58-18-4	—	B
丙酸睾酮	Testosterone propionate	57-85-2	—	B
苯丙酸诺龙	Nandrolone phenylpropionate	62-90-8	—	B
醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate	595-33-5	—	B
醋酸美仑孕酮	Melengestrol acetate	2919-66-6	—	B
苯甲酸雌二醇	Estradiol benzoate	50-50-0	—	B

表 A.1 (续)

中文名称	英文名称	CAS 号	内标物	分组
己烯雌酚	Diethylstilbestrol	6898-97-1	己烯雌酚-D ₈	C
己二烯雌酚	Dienestrol	84-17-3	-	C
己烷雌酚	Hexestrol	84-16-2	己烷雌酚-D ₄	C
α -玉米赤霉醇	α -zearalanol	26538-44-3	-	C
β -玉米赤霉醇	β -zearalanol	42422-68-4	-	C
氯丙嗪-D ₆	Chlorpromazine-D ₆	1228182-46-4	-	D
己烯雌酚-D ₈	Diethylstilbestrol-D ₈	91318-10-4	-	D
己烷雌酚-D ₄	Hexestrol-D ₄	1189950-25-1	-	D

附 录 B
(资料性)
质谱仪参考质谱条件

Waters Xevo TQ-XS 三重四级杆质谱仪参考质谱条件见表 B. 1。

表B.1 Waters Xevo TQ-XS 三重四级杆质谱仪参考质谱条件

参考质谱条件	正离子模式	负离子模式
毛细管电压 (kV)	0.5	2.20
脱溶剂气温度 (°C)	450	450
脱溶剂气流速 (L/hr)	900	900
离子源温度 (°C)	150	150
注：表 B.1 所列参数在 Waters Xevo TQ-XS 上完成，此处提供仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同型号的仪器。		

附录 C

(资料性)

药物保留时间及主要质谱参数

25 种药物保留时间及主要质谱参数见表 C.1。

表C.1 药物保留时间及主要质谱参数

药物名称	保留时间 min	定量离子对 m/z	定性离子对 m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	扫描模式
阿莫西林	3.26	366.11>349	366.11>114	30	8/20	ESI+
氨苄西林	5.35	350.12>192	350.12>106	30	12/18	ESI+
苄青霉素	8.06	335.10>160	335.10>176	25	15/12	ESI+
双氯青霉素	8.99	470.03>160	470.03>311	40	20/22	ESI+
氯唑西林	8.88	436.07>277.1	436.07>160	27	15/15	ESI+
苯唑西林	8.65	402.11>160	402.11>243.1	50	12/15	ESI+
普鲁卡因青霉素	3.20	237.1>100.2	237.1>120	30	28/25	ESI+
红霉素	8.43	734.46>158.06	734.46>576.5	46	30/20	ESI+
氨苯砜	4.42	249.07>156	249.07>108.1	40	15/20	ESI+
地西洋	9.85	285.2>154.2	285.2>193.0	25	30/20	ESI+
氯丙嗪	9.02	319.10>86.1	319.10>58.1	20	30/30	ESI+
安眠酮	8.64	251.12>132	251.12>91	30	28/35	ESI+
硝呋烯腙	7.39	361.09>222.2	361.09>180.2	30	15/20	ESI+
去甲雄三烯醇酮	9.16	271.17>253	271.17>199	35	18/23	ESI+
甲基睾酮	10.20	303.23>109.1	303.23>97.2	20	25/30	ESI+
丙酸睾酮	12.03	345.24>109.1	345.24>97.2	20	25/35	ESI+
苯丙酸诺龙	12.55	407.25>105.4	407.25>257.6	30	28/15	ESI+

表C.1 (续)

药物名称	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)	扫描模式
醋酸甲地孕酮	10.56	385.24>325.21	385.24>267.2	46	14/16	ESI+
醋酸美仑孕酮	10.74	397.2>279	397.2>337.3	46	20/16	ESI+
苯甲酸雌二醇	12.59	377.21>135.04	377.21>104.92	30	16/22	ESI+
己烯雌酚	6.74	267.2>251	267.2>237	40	28/25	ESI-
己二烯雌酚	6.82	265.1>92.9	265.1>171	40	28/25	ESI-
己烷雌酚	6.86	269.2>119	269.2>134	35	40/16	ESI-
α -玉米赤霉醇	6.72	321>277	321>303	40	20/23	ESI-
β -玉米赤霉醇	6.38	321>277	321>303	40	20/23	ESI-
氯丙嗪-D ₆	9.02	325.1>91.8		25	21	ESI+
己烯雌酚-D ₈	6.73	275.2>259		40	25	ESI-
己烷雌酚-D ₄	6.85	273>136		45	25	ESI-
注：表 C.1 所列参数在 Waters Xevo TQ-XS 上完成，此处提供仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励使用者尝试不同型号的仪器。						

附 录 D
(资料性)
方法测定低限 (LOD)

方法定量限见表 D.1。

表 D.1 方法定量限

序号	类别	化合物	定量限 $\mu\text{g/kg}$	序号	类别	化合物	定量限 $\mu\text{g/kg}$
1	抗生素类	阿莫西林	2	14	雄性激素类	去甲雄三烯醇酮	1
2		氨苄西林	1	15		甲基睾酮	1
3		苄青霉素	1	16		丙酸睾酮	1
4		双氯青霉素	1	17		苯丙酸诺龙	1
5		氯唑西林	1	18	孕激素类	醋酸甲地孕酮	1
6		苯唑西林	2	19		醋酸美仑孕酮	1
7		普鲁卡因青霉素	1	20	雌性激素类	苯甲酸雌二醇	1
8		红霉素	1	21		己烯雌酚	1
9		氨苯砞	1	22		己二烯雌酚	1
10	催眠镇静类	地西泮	1	23		己烷雌酚	1
11		氯丙嗪	1	24	具雌激素作用类	α 玉米赤霉醇	1
12		安眠酮	1	25		β 玉米赤霉醇	1
13	硝基化合物类	硝呋烯腙	1	—	—	—	—

附 录 E
(资料性)

不同基质中多种药物的回收率和精密度

不同基质中 25 种药物的回收率和精密度见表 E.1～E.4。

表E . 1 鱼肉基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 μg/kg	鱼		项目	加标浓度 μg/kg	鱼	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
阿莫西林	2	97.2	5.5	苯唑西林	2	103.9	12.7
	4	95.8	2.3		4	104.2	7.0
	10	96.2	1.8		10	103.3	3.2
氯唑西林	1	94.9	2.4	普鲁卡因青霉素	1	104.3	4.0
	4	98.3	5.4		4	100.5	0.7
	10	101.6	1.5		10	108.6	2.1
氨苄西林	1	102.0	4.4	双氯青霉素	1	93.7	3.2
	4	97.0	1.7		4	102.9	3.3
	10	101.5	2.5		10	102.0	3.4
氨苯砜	1	107.9	4.4	苄青霉素	1	95.7	3.9
	4	98.5	1.2		4	102.9	1.8
	10	107.4	2.6		10	101.3	1.1
氯丙嗪	1	91.3	4.4	醋酸甲地孕酮	1	103.8	4.9
	4	95.6	2.5		4	98.0	0.9
	10	95.6	2.3		10	107.1	3.9
安眠酮	1	105.4	2.8	醋酸美仑孕酮	1	101.0	3.6
	4	100.7	1.5		4	96.0	0.8
	10	109.1	2.7		10	104.1	2.6
去甲雄三烯醇酮	1	100.8	4.1	红霉素	1	109.4	3.1
	4	98.3	1.8		4	92.1	0.8
	10	105.0	2.2		10	92.9	4.1
甲基睾丸酮	1	102.1	4.4	苯甲酸雌二醇	1	103.1	7.8
	4	97.1	1.2		4	84.6	7.3
	10	106.2	3.3		10	103.7	5.5
丙酸睾酮	1	104.3	8.4	地西洋	1	97.7	6.0
	4	89.2	4.1		4	104.5	7.6
	10	104.9	7.5		10	100.2	5.8

表E . 1 （续）

项目	加标浓度 μg/kg	鱼		项目	加标浓度 μg/kg	鱼	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
苯丙酸诺龙	1	102.3	8.0	硝呋烯腙	1	95.5	10.2
	4	88.2	4.3		4	89.5	6.3
	10	108.9	4.7		10	103.5	7.3
己烯雌酚	1	84.0	5.2	α-玉米赤霉烯醇	1	98.1	15.0
	4	98.7	3.1		4	96.7	4.8
	10	95.0	4.4		10	111.0	4.4
双烯雌酚	1	86.0	7.1	β-玉米赤霉烯醇	1	92.1	13.5
	4	99.2	2.5		4	97.2	4.0
	10	100.6	6.4		10	101.8	4.8
己烷雌酚	1	80.1	12.2	—	—	—	—
	4	98.3	2.4				
	10	91.5	6.0				

E . 2 贝基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 μg/kg	贝		项目	加标浓度 μg/kg	贝	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
阿莫西林	2	85.0	8.0	苯唑西林	2	86.2	11.3
	4	87.5	12.1		4	85.0	11.6
	10	103.6	3.4		10	109.7	11.7
氯唑西林	1	94.9	14.5	普鲁卡因青霉素	1	104.4	3.0
	4	76.6	12.5		4	113.7	2.8
	10	108.9	7.7		10	105.1	5.0
氨苄西林	1	101.5	13.6	双氯青霉素	2	88.2	5.5
	4	78.4	11.7		4	89.3	5.5
	10	104.9	6.5		10	95.5	9.2
氨苯砜	1	110.0	6.9	苄青霉素	1	77.0	4.8
	4	115.9	5.9		4	70.2	11.6
	10	106.4	7.6		10	115.0	10.5

表E.2 (续)

项目	加标浓度 μg/kg	贝		项目	加标浓度 μg/kg	贝	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
氯丙嗪	1	102.5	8.1	醋酸甲地孕酮	1	98.1	4.7
	4	98.6	2.1		4	105.5	4.5
	10	100.8	4.8		10	100.9	5.2
安眠酮	1	102.6	4.1	醋酸美仑孕酮	1	96.8	5.9
	4	100.6	4.7		4	107.5	5.3
	10	100.1	3.4		10	101.9	6.6
去甲雄三烯醇酮	1	96.9	5.4	红霉素	1	90.6	8.9
	4	101.5	2.9		4	90.0	6.7
	10	99.5	3.3		10	99.9	4.9
甲基睾丸酮	1	97.4	6.4	苯甲酸雌二醇	2	85.9	12.2
	4	102.4	3.5		4	81.5	14.9
	10	101.7	3.7		10	109.9	9.6
丙酸睾酮	1	101.5	8.0	地西洋	1	92.9	5.5
	4	107.5	5.8		4	99.4	7.4
	10	93.3	9.3		10	96.3	6.5
苯丙酸诺龙	1	95.3	13.8	硝呋烯腙	1	100.6	3.2
	4	105.0	6.2		4	101.8	2.7
	10	86.9	13.8		10	102.2	3.0
己烯雌酚	2	94.8	11.8	α-玉米赤霉烯醇	1	100.4	14.2
	4	80.9	11.2		4	78.8	14.2
	10	94.2	10.3		10	89.1	12.0
双烯雌酚	2	106.0	9.1	β-玉米赤霉烯醇	1	109.9	4.5
	4	78.1	10.8		4	81.1	11.4
	10	73.0	14.4		10	99.8	12.4
己烷雌酚	2	112.5	10.8	—	—	—	—
	4	83.6	11.1				
	10	76.0	12.8				

表E.3 虾基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	虾		项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	虾	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
阿莫西林	2	89.1	13.3	苯唑西林	2	70.9	8.2
	4	85.4	7.3		4	72.2	12.2
	10	117.3	7.1		10	101.4	14.6
氯唑西林	2	96.6	11.2	普鲁卡因青霉素	1	108.4	5.3
	4	76.8	13.7		4	74.2	8.8
	10	116.1	8.3		10	113.2	3.3
氨苄西林	1	102.7	13.8	双氯青霉素	2	92.3	11.6
	4	74.6	6.4		4	90.1	7.2
	10	119.1	4.7		10	115.9	7.1
氨苯砜	1	120.0	4.9	苄青霉素	1	92.7	8.3
	4	72.5	11.2		4	84.6	6.2
	10	112.3	9.1		10	90.1	4.7
氯丙嗪	1	108.0	2.5	醋酸甲地孕酮	1	103.3	5.2
	4	96.3	12.3		4	90.7	5.1
	10	93.0	3.9		10	100.5	4.6
安眠酮	1	101.9	2.9	醋酸美仑孕酮	1	102.4	4.4
	4	93.2	5.6		4	86.5	8.5
	10	104.2	4.2		10	100.0	5.3
去甲雄三烯醇酮	1	88.0	5.0	红霉素	2	91.4	9.7
	4	79.7	5.9		4	74.0	13.9
	10	93.4	7.8		10	110.0	6.4
甲基睾丸酮	1	105.0	4.6	苯甲酸雌二醇	2	95.2	14.5
	4	90.4	4.7		4	91.5	14.0
	10	100.6	4.8		10	107.8	12.9
丙酸睾酮	1	106.8	4.5	地西洋	1	91.9	5.2
	4	94.6	6.2		4	94.4	4.7
	10	100.0	6.9		10	96.7	6.1

表E.3 (续)

项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	虾		项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	虾	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
苯丙酸诺龙	1	102.3	8.0	硝呋烯腙	1	95.5	10.2
	4	88.2	4.3		4	89.5	6.3
	10	108.9	4.7		10	103.5	7.3
己烯雌酚	1	84.0	5.2	α -玉米赤霉烯醇	1	98.1	15.0
	4	98.7	3.1		4	96.7	4.8
	10	95.0	4.4		10	111.0	4.4
双烯雌酚	1	86.0	7.1	β -玉米赤霉烯醇	1	92.1	13.5
	4	99.2	2.5		4	97.2	4.0
	10	100.6	6.4		10	101.8	4.8
己烷雌酚	1	80.1	12.2	—	—	—	—
	4	98.3	2.4				
	10	91.5	6.0				

表E.4 蟹基质中多种药物回收率和精密度

项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	蟹		项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	蟹	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
阿莫西林	2	94.1	4.9	苯唑西林	1	88.3	8.2
	4	95.9	8.6		2	101.3	5.0
	10	102.3	6.1		10	101.4	3.6
氯唑西林	1	90.1	6.4	普鲁卡因青霉素	1	97.0	2.3
	2	101.7	7.9		2	100.5	3.9
	10	101.3	5.1		10	101.6	1.8
氨苄西林	1	97.5	8.5	双氯青霉素	2	92.8	5.7
	2	103.6	4.9		4	94.9	2.7
	10	100.5	3.8		10	99.1	4.6
氨苯砜	1	95.9	5.0	苄青霉素	1	94.4	12.2
	2	103.9	6.6		2	103.7	6.3
	10	98.9	3.9		10	102.6	14.3

表E.4 (续)

项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	蟹		项目	加标浓度 $\mu\text{g/kg}$	蟹	
		平均回收率 (%)	RSD (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
氯丙嗪	1	99.8	1.8	醋酸甲地孕酮	1	103.5	2.1
	2	96.0	3.0		2	94.9	3.0
	10	97.4	1.7		10	95.9	4.7
安眠酮	1	97.2	2.6	醋酸美仑孕酮	1	99.1	11
	2	95.3	1.5		2	96.5	4.0
	10	97.6	3.0		10	97.3	3.3
去甲雄三烯醇酮	1	100.7	4.3	红霉素	2	87.4	7.1
	2	94.7	3.4		4	94.7	5.6
	10	98.8	2.3		10	105.5	6.1
甲基睾丸酮	1	101.3	1.5	苯甲酸雌二醇	1	81.5	8.9
	2	94.6	2.3		2	83.3	10.4
	10	96.1	4.4		10	97.0	7.9
丙酸睾酮	1	103.6	3.9	地西洋	1	98.8	5.6
	2	89.9	9.9		2	98.6	3.5
	10	95.2	9.3		10	101.0	3.1
苯丙酸诺龙	1	108.0	5.0	硝呋烯腙	1	97.8	4.0
	2	88.6	6.8		2	94.5	1.2
	10	98.2	9.6		10	98.4	3.3
己烯雌酚	1	79.3	5.5	α -玉米赤霉烯醇	1	91.1	9.5
	2	111.7	2.1		2	97.8	4.6
	10	90.2	14.8		10	90.2	13.5
双烯雌酚	1	78.7	9.1	β -玉米赤霉烯醇	1	83.4	7.4
	2	103.9	6.5		2	113.3	5.3
	10	92.6	12.7		10	91.3	14.8
己烷雌酚	1	84.9	9.6	—	—	—	—
	2	109.5	5.7				
	10	94.1	14.1				

附 录 F
(资料性)

25 种药物及内标物的特征离子质量色谱图

25 种药物及内标物的特征离子质量色谱图见图 F.1。

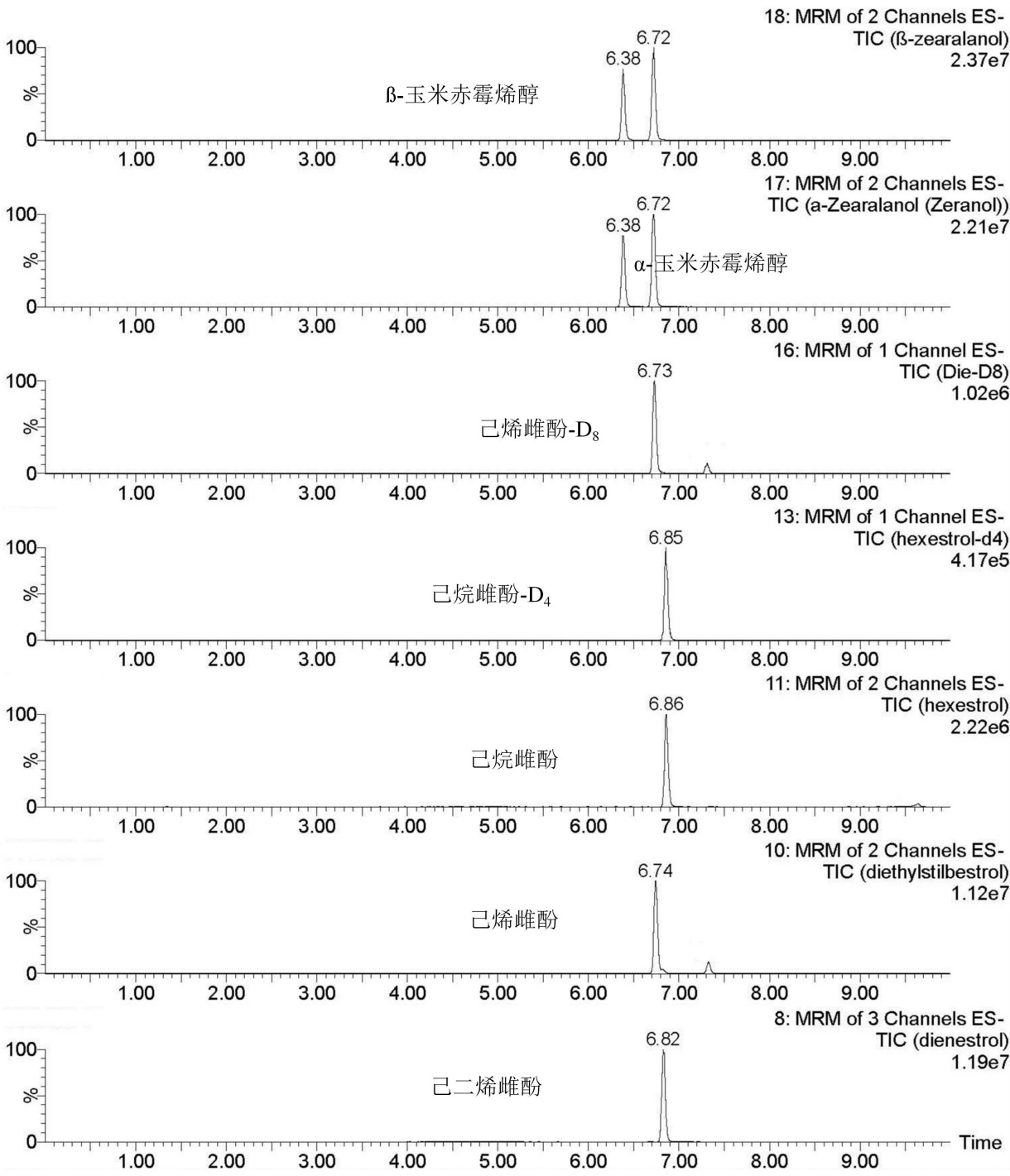


图 F.1 25 种药物及内标物的特征离子质量色谱图

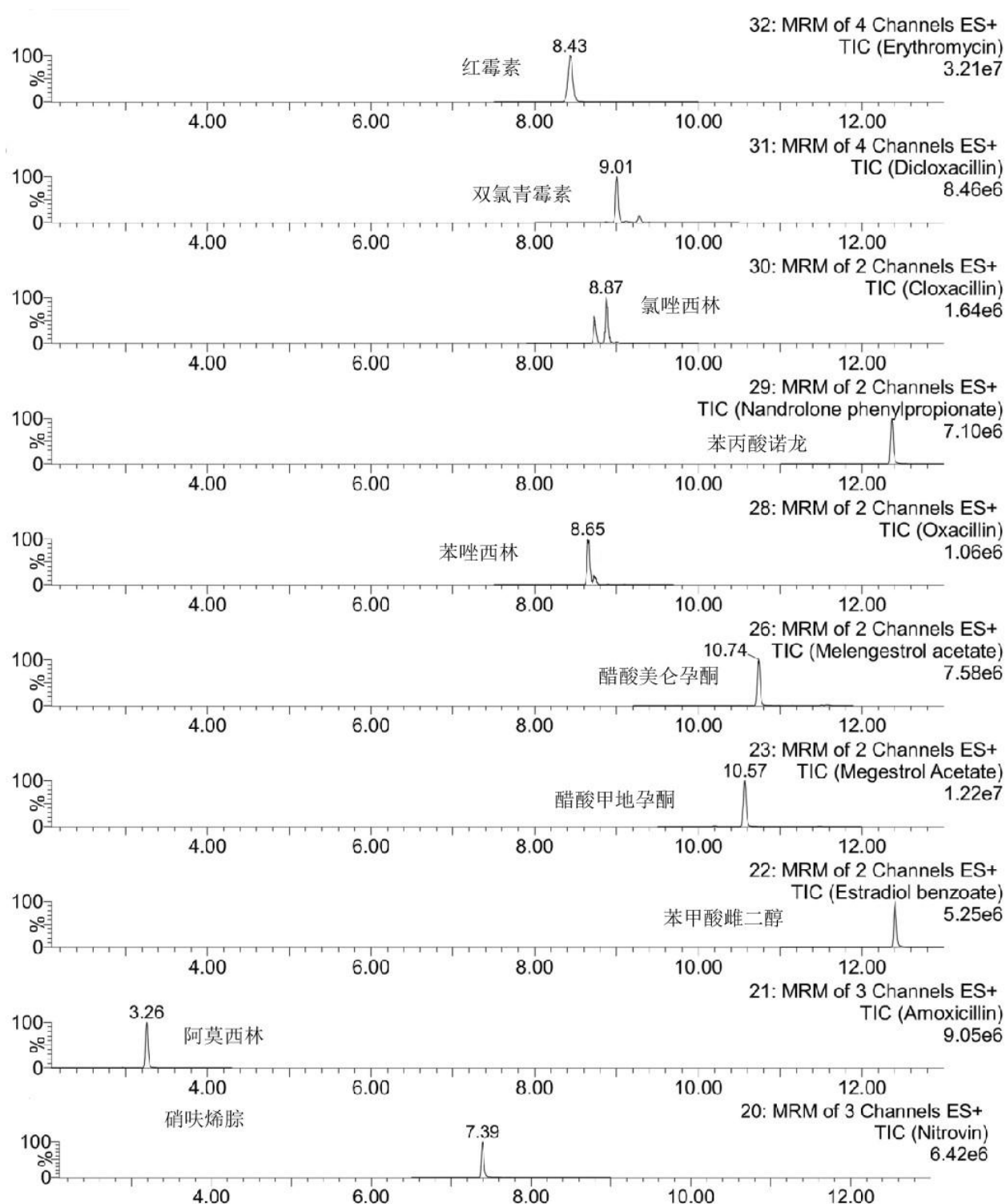


图 F.1 (续)

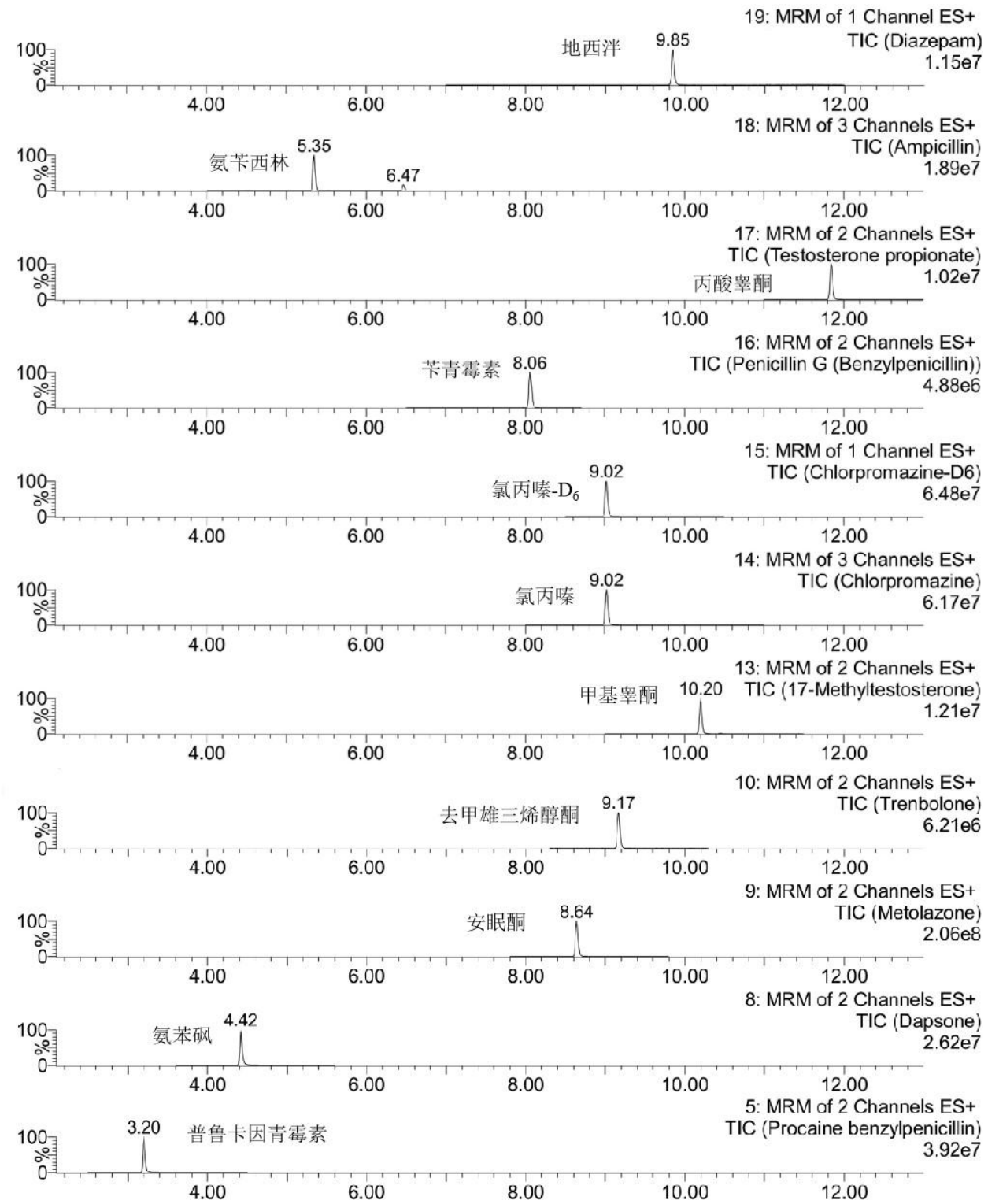


图 F.1 25 种药物及内标物的特征离子质量色谱图 (续)