

一、兽药标准品定量分析参数和结果

本次实验用兽药标品共 110 种, 分为 15 类, 分别为孕激素、雄激素、皮质激素、雌激素、 β -受体激动剂、磺胺类、喹诺酮类、阿维菌素类、硝基咪唑类、苏丹红类、镇静剂类、喹恶啉类、大环内酯类、 β -内酰胺类和四环素类。按照分类分别做了标准曲线及定量限的测定。样品信息、分析条件、标准曲线及定量限数据如下:

1. 孕激素

1.1 样品信息

孕激素样品共 4 种(如表 1-1-1 所示), 浓度均为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 左右, 溶剂为甲醇, 配制得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样, 进行多级质谱检测。将 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样用甲醇逐级稀释, 配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 $\mu\text{g/L}$ 的稀释液, 制作校准曲线。

表 1-1-1. 孕激素样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	醋酸甲地孕酮	Megestrol-17- acetate	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	385.2373
2	醋酸氢地孕酮	Chloromadinon 17-acetate	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{ClO}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	405.1827
3	17-醋酸甲地孕酮	Megestrol-17- acetate	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	387.2530
4	孕酮	Progesterone	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	315.2319

1.2 分析条件

1.2.1 液相条件

流动相: A 相-1% 甲酸水溶液; B 相-甲醇

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm I.D \times 75 mm L., 2.2 μm)

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

LC 时间程序:

表 1-1-2. 梯度洗脱时间程序

Time (min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	50
8.00	Pumps	B.Conc	64
11.00	Pumps	B.Conc	84
12.50	Pumps	B.Conc	100
14.50	Pumps	B.Conc	100
15.00	Pumps	B.Conc	50
17.00	Controller	Stop	

1.2.2 质谱条件

离子源: ESI, 正离子扫描

扫描范围: MS^1 : m/z 150-600; MS^2, MS^3 : 100-600

加热模块温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

脱溶剂管温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

雾化气流速: 1.5 L/min

干燥气流速：10 L/min
离子源电压：4.5 kV
检测器电压：1.70 kV
离子累积时间：10 ms
校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

1.3 EIC 图

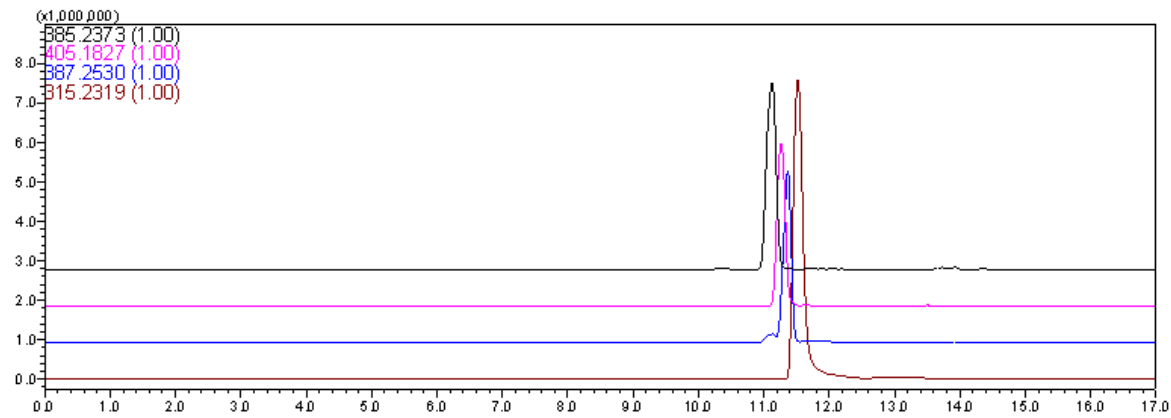


图 1-1. 正离子模式下孕激素样品的提取离子流图（50 µg/L）

1.4 标准曲线

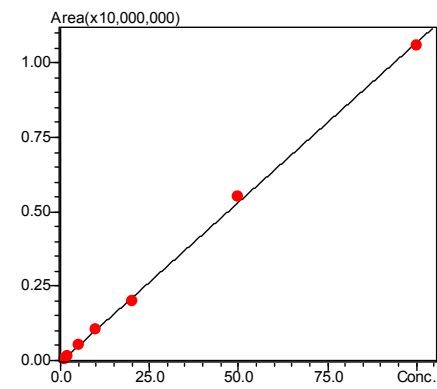
1.4.1 标样校准曲线信息

表 1-1-3. 孕激素样品标样校准曲线信息

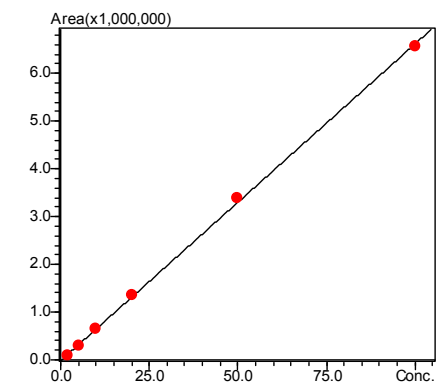
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate	11.128	$Y = 107,282.8X - 45,908.06$	2-100	0.9997	1.47
2	醋酸氢地孕酮	Chloromadinon 17-acetate	11.273	$Y = 66,335.62X - 16,346.07$	2-100	0.9998	1.43
3	17-醋酸甲地孕酮	Megestrol-17- acetate	11.361	$Y = 93,113.66X - 28,905.68$	2-100	0.9999	1.22
4	孕酮	Progesterone	11.509	$Y = 188,796.6X + 110,703.1$	1-100	0.9997	1.00

1.4.2 校准曲线

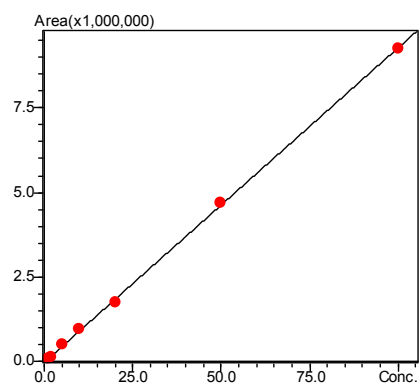
醋酸甲地孕酮



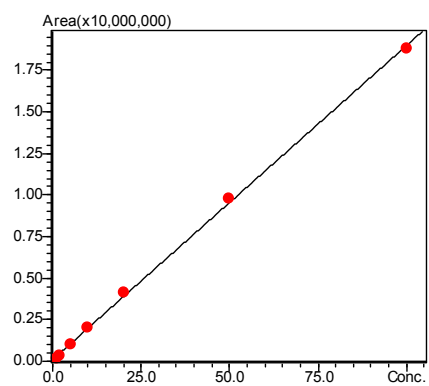
醋酸氢地孕酮



17-醋酸甲地孕酮



孕酮



2. 雄激素

2.1 样品信息

雄激素样品共 10 种(如表 1-2-1 所示),浓度均为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 左右,溶剂为甲醇,配制得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样,进行多级质谱检测。将 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样用甲醇逐级稀释,配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 $\mu\text{g/L}$ 的稀释液,制作校准曲线。

表 1-2-1. 雄激素样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	群勃龙	trenbolone	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	271.1693
2	勃地酮	Boldenone	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	287.2006
3	19-去甲基(诺龙)	19-nortestosterone	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	275.2006
4	睾酮/睾丸素	Testosteron	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	289.2162
5	甲睾酮	Methyltestosterone	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	303.2319
6	司坦唑醇	Stanozolol	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	329.2587
7	丙酸诺龙	19-Nortestosterone 17-propionate	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	331.2268
8	17-丙酸睾酮	Testosterone 17-propionate	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	345.2424
9	苯丙酸诺龙	Nandrolone Phenylpropionate	$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	407.2581
10	17-苯甲酸睾酮	Testosterone 17-benzoate	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	393.2424

2.2 分析条件

2.2.1 液相条件

流动相: A 相-1% 甲酸水溶液; B 相-甲醇

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm I.D \times 75 mm L., 2.2 μm)

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

LC 时间程序:

表 1-2-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	50
8.00	Pumps	B.Conc	64
11.00	Pumps	B.Conc	84
12.50	Pumps	B.Conc	100
14.50	Pumps	B.Conc	100
15.00	Pumps	B.Conc	50
17.00	Controller	Stop	

2.2.2 质谱条件

离子源: ESI, 正离子扫描

扫描范围: MS^1 : m/z 150-600; MS^2, MS^3 : 100-600

加热模块温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

脱溶剂管温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

雾化气流速: 1.5 L/min

干燥气流速: 10 L/min

离子源电压: 4.5 kV

检测器电压：1.70 kV
离子累积时间：10 ms
校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

2.3 EIC 图

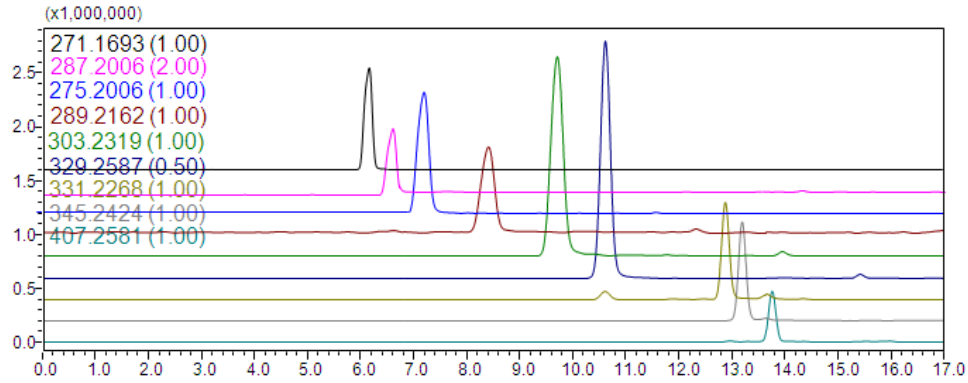


图 1-2. 正离子模式下雄激素样品的提取离子流图（50 µg/L）

2.4 校准曲线

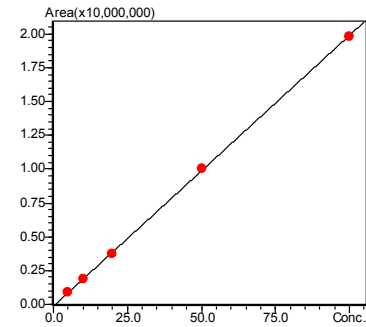
2.4.1 标样校准曲线信息

表 1-2-3. 雄激素样品标样校准曲线信息

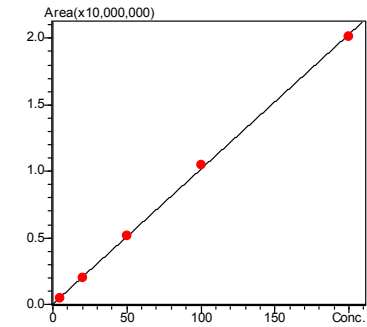
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	群勃龙	trenbolone	6.191	$Y = 200,386.8X - 142,410.7$	5-100	0.9998	4.19
2	勃地酮	Boldenone	6.663	$Y = 101,345.9X + 29,245.83$	10-200	0.9997	8.87
3	19-去甲基睾酮（诺龙）	19-nortestosterone	7.242	$Y = 212,249.4X - 104,354.8$	5-100	0.9998	2.57
4	睾酮/睾丸素	Testosterone	8.450	$Y = 130,951.8X + 197,603.4$	10-200	0.9999	8.75
5	甲睾酮	Methyltestosterone	9.752	$Y = 296,331.8X + 211,423.4$	2-100	0.9991	1.83
6	司坦唑醇	Stanozolol	10.653	$Y = 632,674.2X + 275,053.4$	1-50	0.9992	0.59
7	丙酸诺龙	19-Nortestosterone 17-propionate	12.891	$Y = 88,624.46X + 160,548.0$	5-100	0.9996	4.62
8	17-丙酸睾酮	Testosterone 17-propionate	13.202	$Y = 90,714.08X + 94,156.00$	2-100	0.9994	1.73
9	苯丙酸诺龙	Nandrolone Phenylpropionate	13.772	$Y = 42,539.90X + 41,584.65$	10-100	0.9998	6.25
10	17-苯甲酸睾酮	Testosterone 17-benzoate	13.891	$Y = 88,798.23X + 814.4244$	2-50	0.9998	1.27

2.4.2 校准曲线

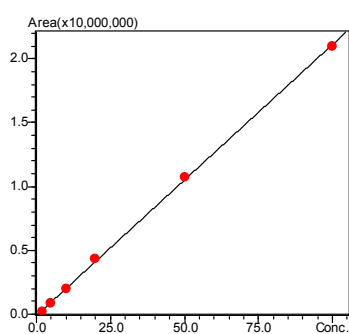
群勃龙



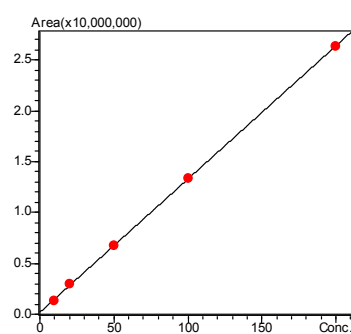
勃地酮



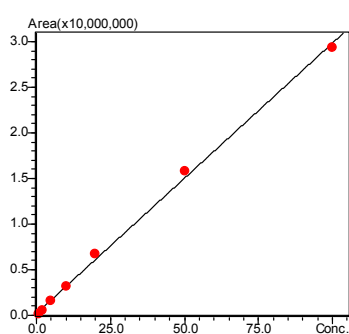
19-去甲基睾酮（诺龙）



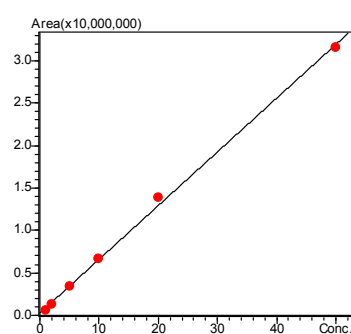
睾酮/睾丸素



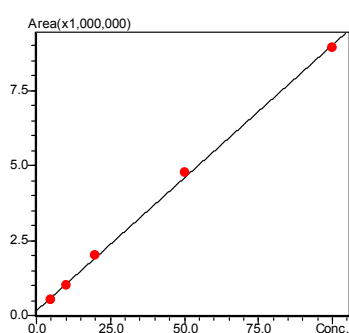
甲睾酮



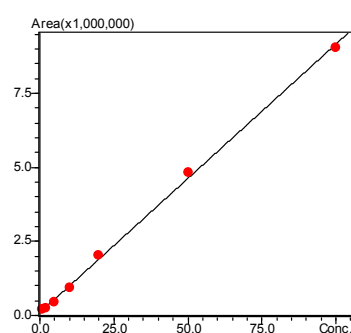
司坦唑醇



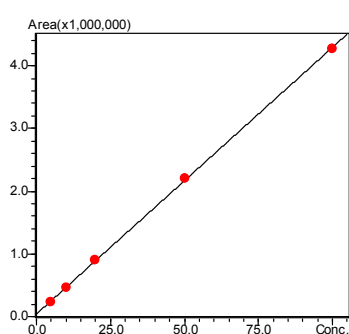
丙酸诺龙



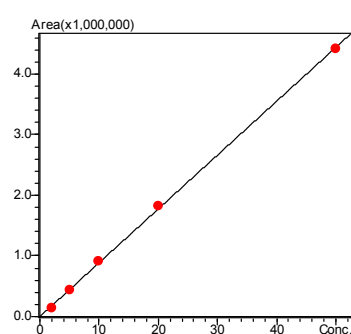
17-丙酸睾酮



苯丙酸诺龙



17-苯甲酸睾酮



3. 皮质激素

3.1 样品信息

皮质激素样品共 8 种（如表 1-3-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-3-1. 皮质激素样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	强的松龙	Prednisone	C ₂₁ H ₂₆ O ₅	[M+H] ⁺	359.1858
2	氢化可的松	Hydrocortisone	C ₂₁ H ₃₀ O ₅	[M+H] ⁺	363.2171
3	甲基泼尼松	Meprednisone	C ₂₂ H ₂₈ O ₅	[M+H] ⁺	373.2015
4	倍它米松	Betamethasone	C ₂₂ H ₂₉ FO ₅	[M+H] ⁺	393.2077
5	醋酸氢氟可的松	Fludrocortisone Acetate	C ₂₃ H ₃₁ FO ₆	[M+H] ⁺	423.2183
6	醋酸氢化可的松	Hydrocortisone acetate	C ₂₃ H ₃₂ O ₆	[M+H] ⁺	405.2277
7	倍可松	Betamethasone Dipropionate	C ₂₈ H ₃₇ FO ₇	[M+H] ⁺	505.2602

3.2 分析条件

3.2.1 液相条件

流动相：A 相-1% 甲酸水溶液；B 相-甲醇

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm I.D×75 mm L., 2.2 µm)

流速：0.3 mL/min

柱温：40℃

进样量：10 µL

洗脱方式：梯度洗脱

LC 时间程序：

表 1-3-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	50
8.00	Pumps	B.Conc	64
11.00	Pumps	B.Conc	84
12.50	Pumps	B.Conc	100
14.50	Pumps	B.Conc	100
15.00	Pumps	B.Conc	50
17.00	Controller	Stop	

3.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描

扫描范围：MS¹: m/z 150-600; MS²,MS³: 100-600

加热模块温度：200℃

脱溶剂管温度：200℃

雾化气流速：1.5 L/min

干燥气流速：10 L/min

离子源电压：4.5 kV

检测器电压：1.70 kV

离子累积时间：10 ms

校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

3.3 EIC 图

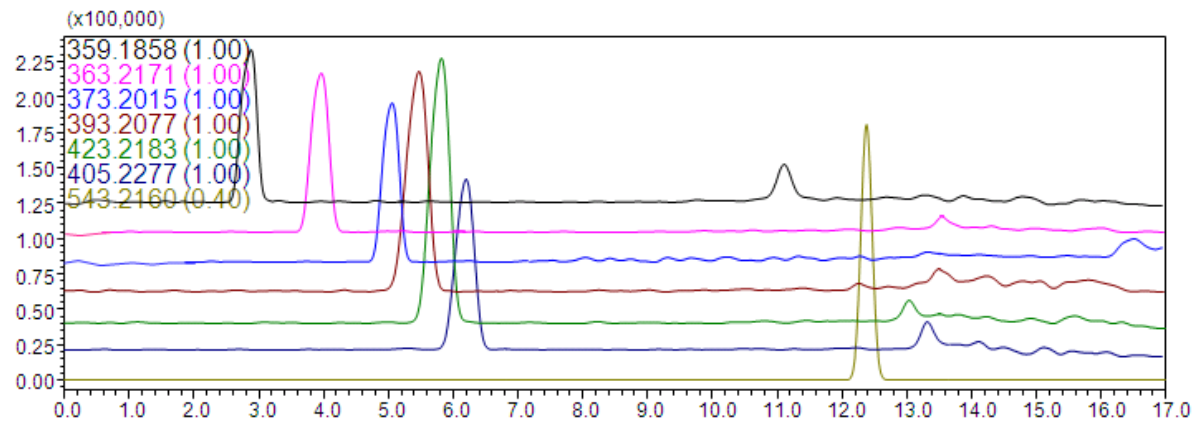


图 1-3. 正离子模式下皮质醇激素样品的提取离子流图（10 µg/L）

3.4 标准曲线

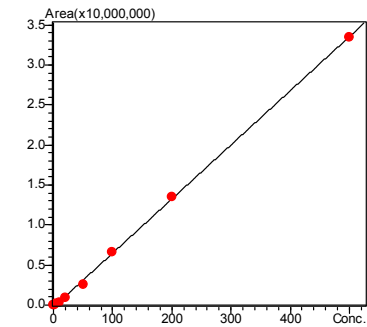
3.4.1 标样校准曲线信息

表 1-3-3. 皮质激素标样校准曲线信息

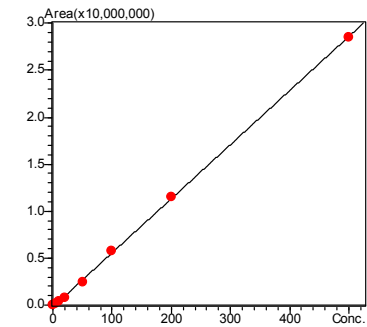
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	强的松龙	Prednisone	3.258	$Y = 67,605.27X - 268,795.3$	10-500	0.9999	9.45
2	氢化可的松	Hydrocortisone	4.201	$Y = 57,766.40X - 249,113.5$	10-500	0.9997	6.83
3	甲基泼尼松	Meprednisone	5.282	$Y = 63,108.15X - 495,772.0$	10-500	0.9999	9.92
4	倍它米松	Betamethasone	5.637	$Y = 111,519.3X + 205,547.9$	10-500	0.9994	9.40
5	醋酸氢氟可的松	Fludrocortisone Acetate	5.960	$Y = 56,973.65X - 87,269.56$	5-500	0.9996	4.37
6	醋酸氢化可的松	Hydrocortisone acetate	6.211	$Y = 92,267.23X - 159,133.1$	10-500	0.9995	8.89
7	倍可松	Betamethasone Dipropionate	12.404	$Y = 102,980.5X + 124,109.6$	1-100	0.9995	0.48

3.4.2 校准曲线

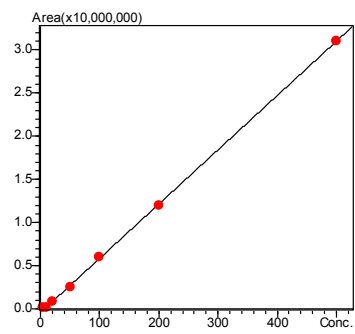
强的松龙



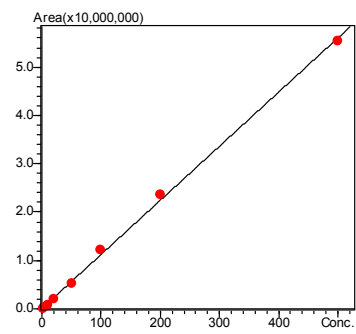
氢化可的松



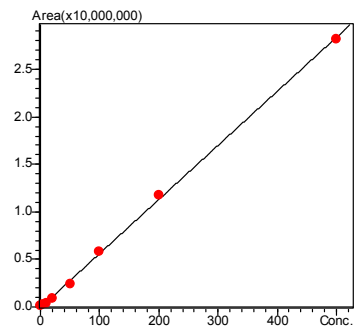
甲基泼尼松



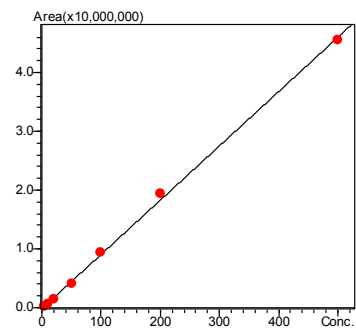
倍它米松



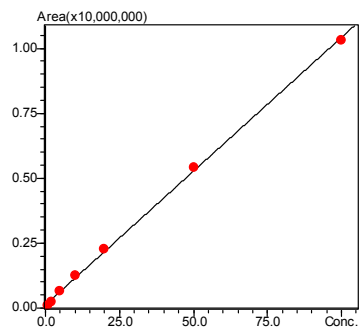
醋酸氢氟可的松



醋酸氢化可的松



倍可松



4. 雌激素

4.1 样品信息

雌激素样品共 5 种(如表 1-4-1 所示), 浓度均为 1000 µg/mL 左右, 溶剂为甲醇, 配制得到 1 µg/mL 的标样, 进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释, 配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 µg/L 的稀释液, 制作校准曲线。

表 1-4-1. 雌激素样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	雌三醇	Estriol	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	[M-H] ⁻	287.1653
2	17-a-乙炔雌二醇	17-a-Etheinyloestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	[M-H] ⁻	295.1704
3	己烯雌酚	Diethylstilbestrol	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	[M-H] ⁻	267.1391
4	己烷雌酚	Hexestrol	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	[M-H] ⁻	269.1547
5	17-β 雌二醇	17-beta-estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	[M-H] ⁻	271.1704

4.2 分析条件

4.2.1 液相条件

流动相: A 相-水; B 相-甲醇

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm I.D×75 mm L., 2.2 µm)

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40℃

进样量: 10 µL

洗脱方式: 梯度洗脱

LC 时间程序:

表 1-4-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	35
4.00	Pumps	B.Conc	50
4.50	Pumps	B.Conc	100
5.50	Pumps	B.Conc	100
5.60	Pumps	B.Conc	35
9.00	Controller	Stop	

4.2.2 质谱条件

离子源: ESI, 负离子扫描

扫描范围: MS¹: m/z 150-600

加热模块温度: 200℃

脱溶剂管温度: 200℃

雾化气流速: 1.5 L/min

干燥气流速: 10 L/min

离子源电压: -3.5 kV

检测器电压: 1.70 kV

离子累积时间: 10 ms

校准方法: 自动调谐优化电压, 外标法校准质量数。

4.3 EIC 图

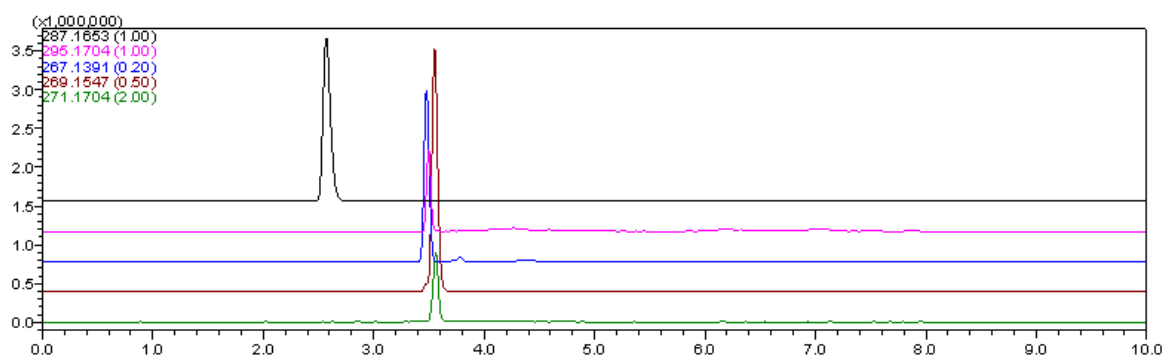


图 1-4. 负离子模式下雌激素样品的提取离子流图 (100 µg/L)

4.4 标准曲线

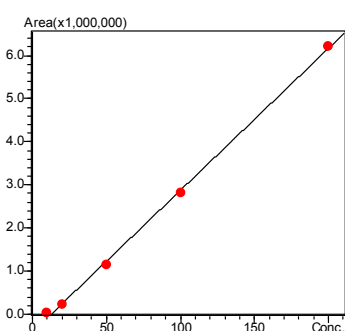
4.4.1 标样校准曲线信息

表 1-4-3. 雌激素标样校准曲线信息

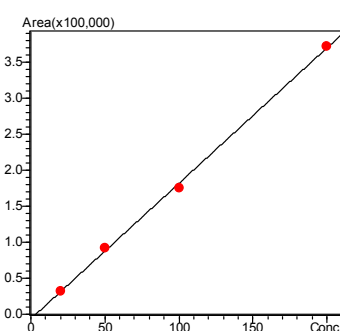
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	雌三醇	Estriol	5.412	$Y = 32,917.88X - 415,946.4$	10-200	0.9995	8.97
2	17-a-乙炔雌二醇	17-a-Ethinylestradiol	6.081	$Y = 1,879.822X - 6,386.080$	20-200	0.9995	18.08
3	己烯雌酚	Diethylstilbestrol	6.094	$Y = 18,790.26X - 163,399.8$	10-200	0.9995	5.45
4	己烷雌酚	Hexestrol	6.101	$Y = 20,157.59X - 202,086.2$	10-200	0.9994	4.49
5	17-β 雌二醇	17-beta-estradiol	6.118	$Y = 2,151.047X + 1,475.166$	20-200	0.9992	16.47

4.4.2 校准曲线

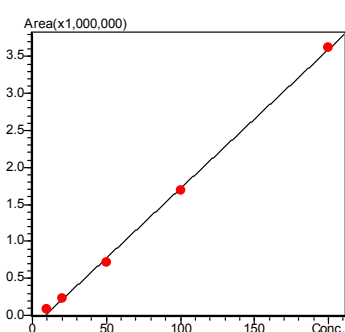
雌三醇



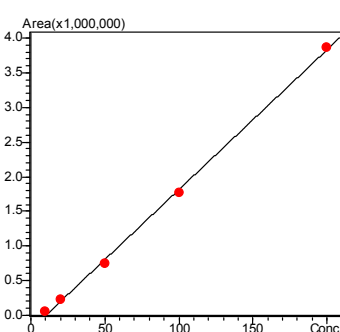
17-a-乙炔雌二醇（炔雌醇）



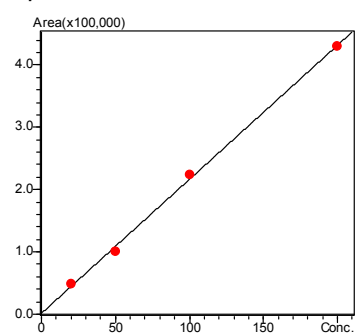
己烯雌酚



己烷雌酚



17-β 雌二醇



5. β -受体激动剂

5.1 样品信息

β -受体激动剂样品共 14 种（如表 1-5-1 所示），浓度均为 1000 $\mu\text{g mL}$ 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样，进行多级质谱检测。将 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 $\mu\text{g/L}$ 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-5-1. β -受体激动剂样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	奥西那林半硫酸盐	Metaproterenol hemisulfate salt	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	212.1281
2	西马特罗	Cimaterol	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	220.1444
3	硫酸特布他林	Terbutalin Sulfate	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	226.1438
4	沙丁胺醇	Salbutamol	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	240.1594
5	氢溴酸非诺特罗	Fenoterol hydrobromide	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4\cdot\text{HBr}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	304.1543
6	利托君/利安特灵	Ritodrine	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	288.1600
7	盐酸莱克多巴胺	Ractopamine hydrochloride	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	302.1751
8	盐酸克伦特罗	clenbuterol hydrochloride	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	277.0869
9	美托洛尔	Metoprolol tartrate	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	268.1907
10	妥洛特罗	Tulobuterol	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClNO}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	228.1151
11	盐酸溴布特罗	Brombuterol hydrochloride	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	364.9856
12	盐酸马布特罗	Mabuterol hydrochloride	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	311.1133
13	盐酸苯氧丙酚胺	Isoxsuprine	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	302.1751
14	喷布特罗硫酸盐	Penbutolol Sulfate	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	292.2271

5.2 分析条件

5.2.1 液相条件

流动相：A 相-1% 甲酸水溶液；B 相-甲醇

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm I.D \times 75 mm L., 2.2 μm)

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

LC 时间程序：

表 1-5-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	5
11.00	Pumps	B.Conc	60
11.01	Pumps	B.Conc	5
17.00	Controller	Stop	

5.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描

扫描范围： MS^1 : m/z 150-600; MS^2, MS^3 : 100-600

加热模块温度：200 $^{\circ}\text{C}$

脱溶剂管温度：200 $^{\circ}\text{C}$

雾化气流速：1.5 L/min

干燥气流速：10 L/min

离子源电压：4.5 kV
检测器电压：1.70 kV
离子累积时间：10 ms
校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

5.3 EIC 图

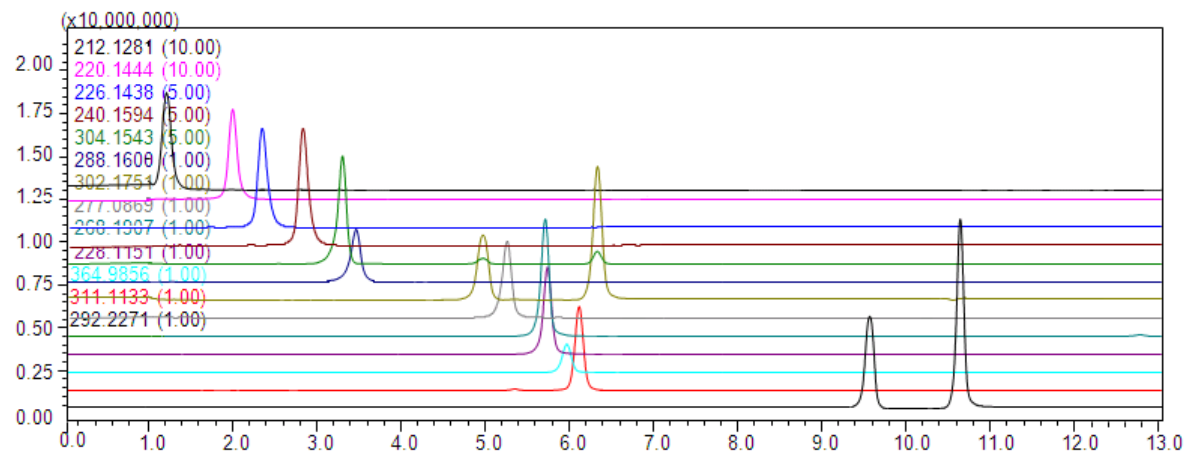


图 1-5. 正离子模式下 β-受体激动剂类样品的提取离子流图（100 μg/L）

5.4 标准曲线

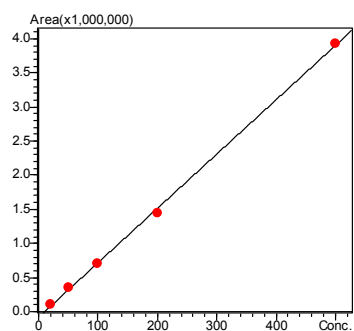
5.4.1 标样校准曲线信息

表 1-5-3. B-受体激动剂标样校准曲线信息

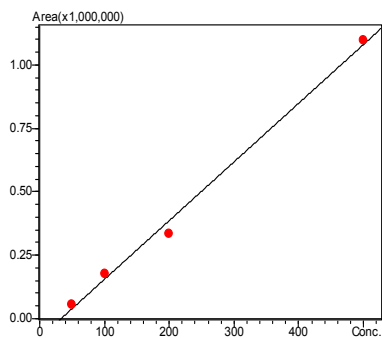
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	定量限 (μg/L)
1	奥西那林半硫酸盐	Metaproterenol hemisulfate salt	1.182	Y = 7,965.481X - 78,738.04	20-500	0.9996	17.70
2	西马特罗	Cimaterol	1.895	Y = 2,312.973X - 75,590.54	50-500	0.9973	46.31
3	硫酸特布他林	Terbutalin Sulfate	2.260	Y = 12,454.96X - 108,829.4	20-500	0.9998	18.76
4	沙丁胺醇	Salbutamol	2.442	Y = 44,855.16X - 14,800.30	5-200	0.9999	4.51
5	氢溴酸非诺特罗	Fenoterol hydrobromide	3.277	Y = 22,487.51X - 93,082.84	5-200	0.9997	4.40
6	利托君/利安特灵	Ritodrine	3.437	Y = 64,016.96X - 8,062.417	5-200	0.9997	2.04
7	盐酸莱克多巴胺	Ractopamine hydrochloride	4.908	Y = 64,869.02X + 27,197.70	10-200	0.9997	8.37
8	盐酸克伦特罗	clenbuterol hydrochloride	5.185	Y = 63,983.34X + 66,151.77	5-200	0.9995	3.03
9	美托洛尔	Metoprolol tartrate	5.635	Y = 143,227.3X + 32,058.13	2-100	0.9996	1.36
10	妥洛特罗	Tulobuterol	5.703	Y = 51,206.17X + 85,945.03	5-200	0.9997	2.99
11	盐酸溴布特罗	Brombuterol hydrochloride	5.943	Y = 80,718.47X + 65,050.70	2-100	0.9992	1.57
12	盐酸马布特罗	Mabuterol hydrochloride	6.072	Y = 105,475.1X + 3,581.957	2-100	0.9998	1.23
13	盐酸苯氧丙胺	Isoxsuprine	6.305	Y = 64,869.02X + 27,197.70	10-200	0.9997	8.50
14	喷布特罗硫酸盐	Penbutolol Sulfate	10.532	Y = 275,870.4X - 10,018.20	1-50	0.9997	0.99

5.4.2 校准曲线

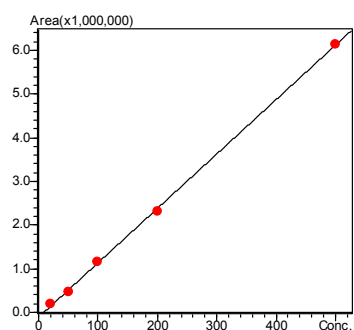
奥西那林半硫酸盐



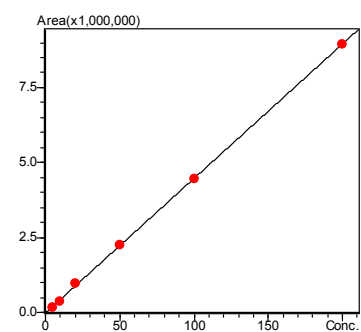
西马特罗



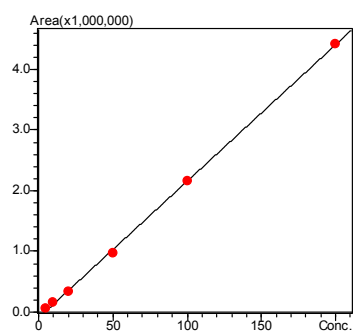
硫酸特布他林



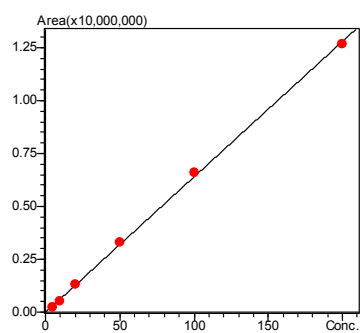
沙丁胺醇



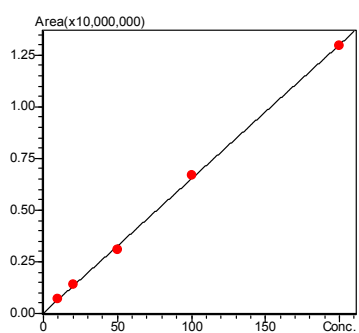
氢溴酸非诺特罗



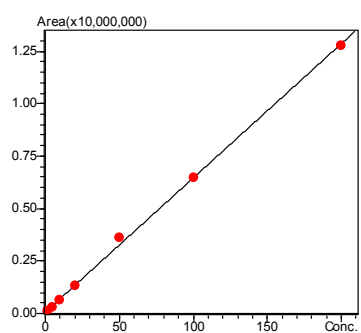
利托君/利安特灵



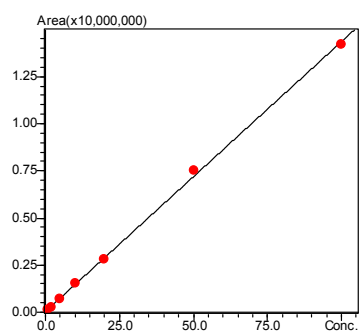
盐酸莱克多巴胺



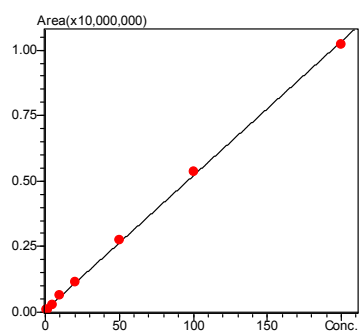
盐酸克伦特罗



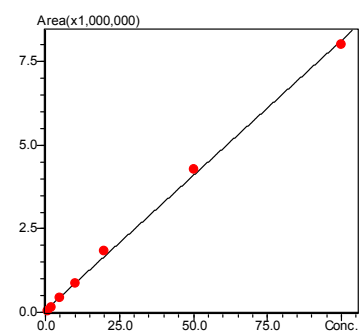
美托洛尔



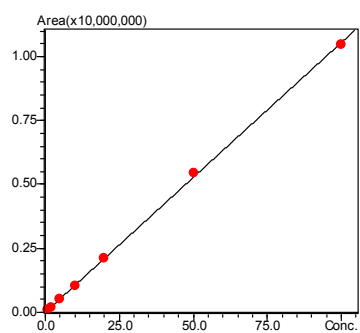
妥洛特罗



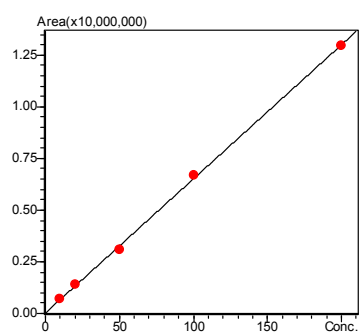
盐酸溴布特罗



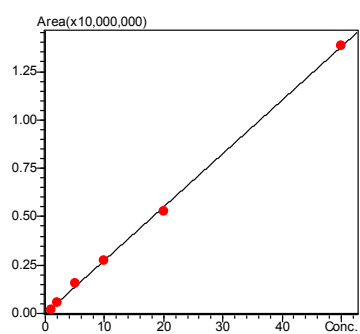
盐酸马布特罗



盐酸苯氧丙酚胺



喷布特罗硫酸盐



6. 磺胺类

6.1 样品信息

磺胺类样品共 16 种(如表 1-6-1 所示),浓度均为 1000 µg/mL 左右,溶剂为乙腈,配制得到 1 µg/mL 的标样,进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释,配得 500、200、100、50、20、10、5、2 µg/L 的稀释液,制作校准曲线。

表 1-6-1. 磺胺类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	磺胺甲恶唑 SMZ	Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	[M+H] ⁺	254.0594
2	磺胺间甲氧钠 SMM	Sulfamonomethoxine sodium	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	[M+H] ⁺	281.0703
3	磺胺二甲基嘧啶 SM2	Sulfamethazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	279.0910
4	磺胺间二甲氧 SDM	Sulfadimethoxine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	[M+H] ⁺	311.0786
5	磺胺喹恶啉 SQX	Sulfachinoxalin	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	301.0754
6	苯酰磺胺	sulfabenzamide	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	[M+H] ⁺	277.0641
7	磺氯哒嗪	sulfachloropyridazine	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	285.0208
8	磺胺醋酰	Sulfacetamide	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	[M+H] ⁺	215.0485
9	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	251.0597
10	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	265.0754
11	磺胺对甲氧嘧啶	sulfameter	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	[M+H] ⁺	281.0703
12	磺胺甲噻二唑	sulfamethizole	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	[M+H] ⁺	271.0318
13	磺胺甲氧吡嗪	sulfamethoxypridazine	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	[M+H] ⁺	281.0703
14	磺胺二甲唑	sulfamoxol	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	[M+H] ⁺	268.0750
15	磺胺吡啶	sulfapyridine	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	[M+H] ⁺	250.0645
16	磺胺噻唑	sulfathiazole	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	[M+H] ⁺	256.0209

6.2 分析条件

6.2.1 液相条件

液相条件:

流 动 相: A 相-5 mM 醋酸铵-0.1%甲酸水溶液; B 相-乙腈

色 谱 柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm×100 mm, 2.2 µm)

流 速: 0.2 mL/min

柱 温: 40℃

进样体积: 20 µL

洗脱方式: 梯度洗脱

LC 时间程序:

表 1-6-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	10
8.00	Pumps	B.Conc	40
11.00	Pumps	B.Conc	30
11.10	Pumps	B.Conc	10
15.00	Controller	Stop	

2.2.2 质谱条件

离 子 源: ESI, 正离子扫描

扫描范围：MS¹: m/z 100-400
加热模块温度：200℃
脱溶剂管温度：200℃
雾化气流速：1.5 L/min
干燥气流速：10 L/min
离子源电压：4.5 kV
检测器电压：1.70 kV
离子累积时间：30 ms
校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

6.3 EIC 图

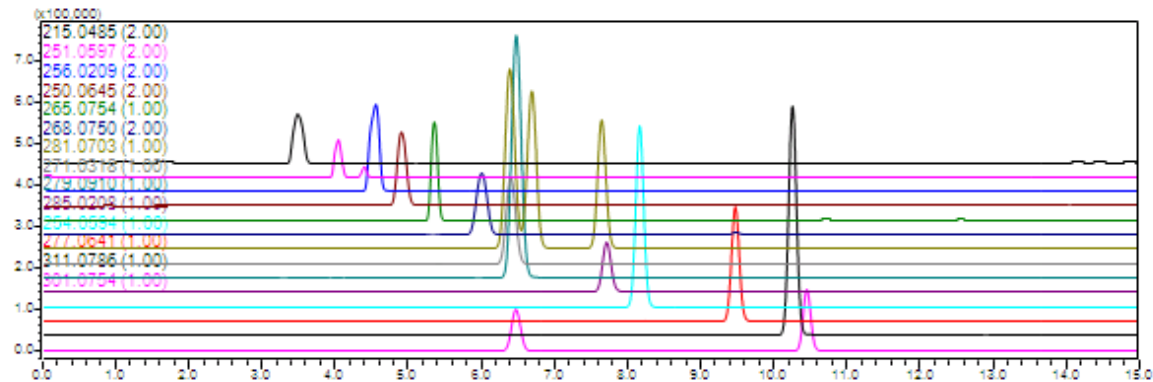


图 1-6. 正离子模式下磺胺类样品的提取离子流图（50 μg/L）

6.4 标准曲线

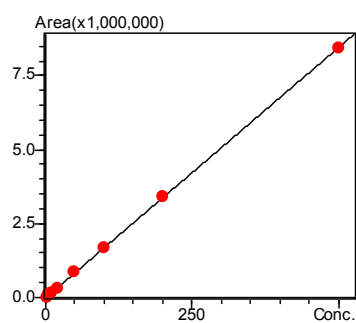
6.4.1 标样校准曲线信息

表 1-6-3. 磺胺类标样校准曲线信息

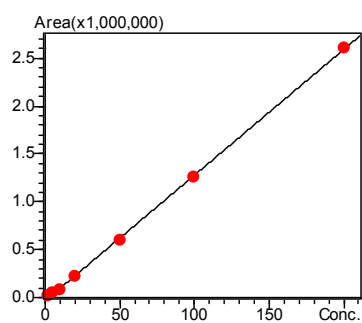
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	定量限 (μg/L)
1	磺胺甲恶唑	Sulfamethoxazole	8.168	Y = 16,933.100X - 10,006.72	5-500	0.9999	2.78
2	磺胺间甲氧钠	Sulfamonomethoxine sodium	7.661	Y = 13,140.47X - 35,676.38	5-200	0.9998	4.47
3	磺胺二甲基嘧啶	Sulfamethazine	6.547	Y = 27,904.79X - 95,578.03	5-500	0.9999	4.06
4	磺胺间二甲氧	Sulfadimethoxine	10.252	Y = 22,908.43X - 7,276.674	2-200	0.9995	1.40
5	磺胺喹恶琳	Sulfachinoxalin	10.444	Y = 5,978.019X - 75,410.42	10-1000	0.9998	5.01
6	苯酰磺胺	sulfabenzamide	9.461	Y = 6,082.694X + 26,698.60	5-500	0.9992	5.10
7	磺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	7.719	Y = 5,542.816X - 58,684.32	5-500	0.9992	4.47
8	磺胺醋酰	Sulfacetamide	3.521	Y = 5,640.045X - 1,905.858	5-1000	0.9993	4.82
9	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	4.032	Y = 4,330.053X - 118,217.5	10-1000	0.9987	9.18
10	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	5.401	Y = 15,958.47X - 160,611.4	2-1000	0.9997	1.89
11	磺胺对甲氧嘧啶	sulfameter	6.718	Y = 17,082.43X - 45,999.01	2-200	0.9995	0.86
12	磺胺甲噻二唑	sulfamethizole	6.447	Y = 11,279.76X - 31,676.06	2-200	0.9997	1.42
13	磺胺甲氧吡嗪	sulfamethoxypridazine	6.421	Y = 20,575.30X - 54,257.47	2-500	0.9999	0.92
14	磺胺恶唑	sulfamoxol	6.071	Y = 3,187.514X - 3.361974	2-200	0.9983	1.87
15	磺胺吡啶	sulfapyridine	5.039	Y = 7,043.918X - 89,945.16	10-1000	0.9999	5.06
16	磺胺噻唑	sulfathiazole	4.581	Y = 10,253.37X - 164,776.6	5-1000	0.9993	4.21

6.4.2 校准曲线

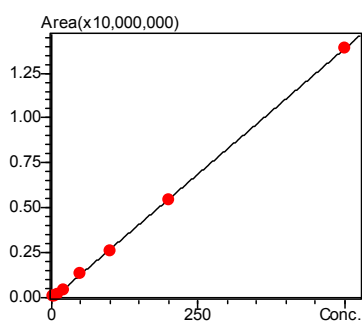
磺胺甲恶唑 SMZ



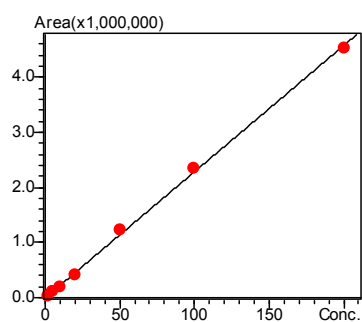
磺胺间甲氧钠 SMM



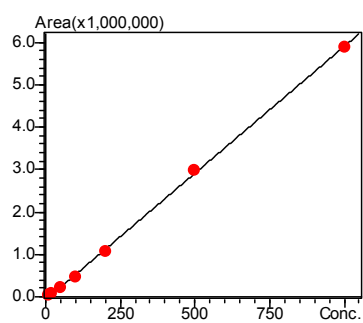
磺胺二甲基嘧啶 SM2



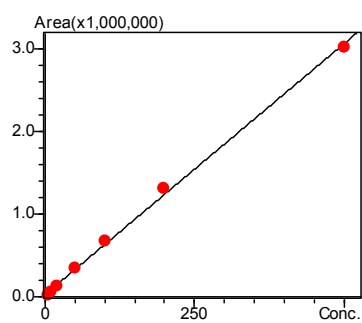
磺胺间二甲氧（磺胺地索辛）SDM



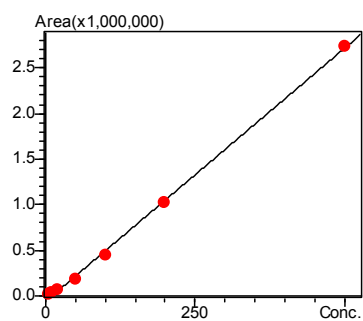
磺胺喹恶啉 SQX



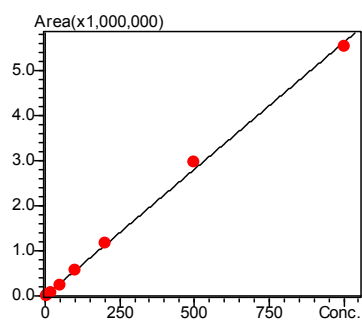
苯酰磺胺



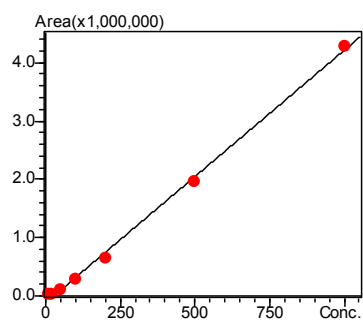
磺氯哒嗪



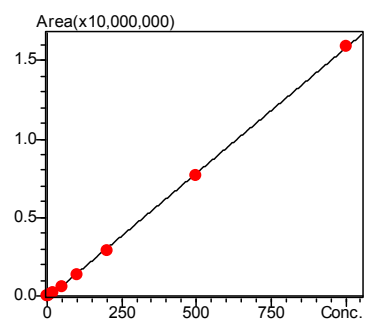
磺胺醋酰



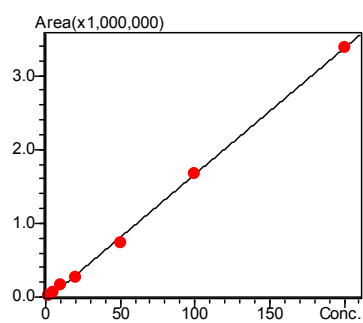
磺胺嘧啶



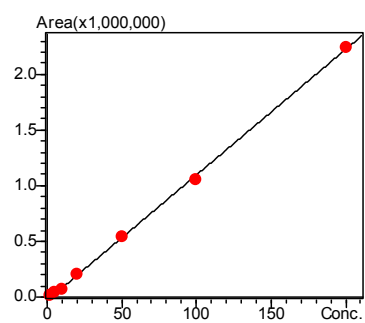
磺胺甲基嘧啶



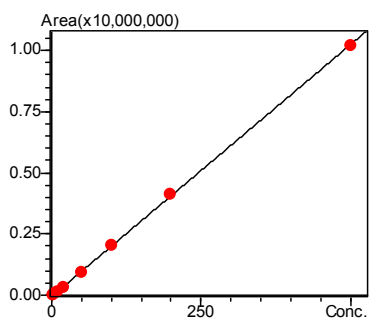
磺胺对甲氧嘧啶



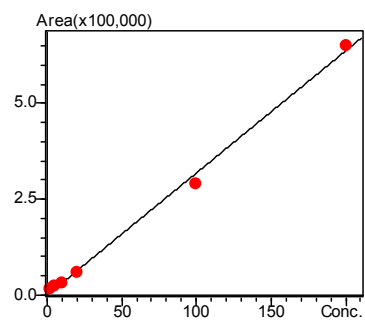
磺胺甲噻二唑



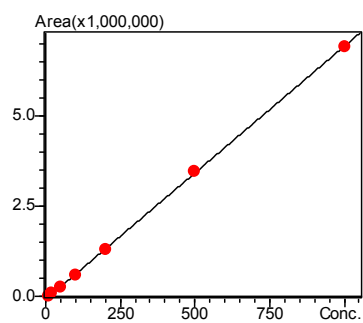
磺胺甲氧哒嗪



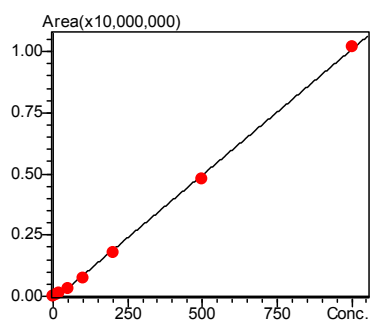
磺胺二甲唑



磺胺吡啶



磺胺噻唑



7. 喹诺酮类

7.1 样品信息

喹诺酮类样品共 14 种（如表 1-7-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-7-1. 喹诺酮类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	甲磺酸达氟沙星	Danofloxacin mesylate	C ₂₀ H ₂₄ FN ₃ O ₆ S	[M+H] ⁺	358.1925
2	司帕沙星	Sparfloxacin	C ₁₉ H ₂₂ F ₂ N ₄ O ₃	[M+H] ⁺	393.1733
3	二氟沙星	Difloxacin hydrochloride	C ₂₁ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃ • HCl	[M+H] ⁺	400.1467
4	培氟沙星	Pefloxacin methane sulfonate	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	[M+H] ⁺	334.1561
5	恩诺沙星	Enrofloxacin	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	[M+H] ⁺	360.1718
6	氧氟沙星	Ofloxacin	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	[M+H] ⁺	362.1511
7	环氧氟沙星	Orbifloxacin	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₃	[M+H] ⁺	396.1530
8	麻保沙星	Marbofloxacin	C ₁₇ H ₁₉ FN ₄ O ₄	[M+H] ⁺	363.1416
9	环丙沙星	Ciprofloxacin hydrochloride	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ • HCl	[M+H] ⁺	332.1405
10	沙拉沙星	Sarafloxacin hydrochloride	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃ • HCl	[M+H] ⁺	386.1311
11	氟甲喹	Flumequine	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃	[M+H] ⁺	262.0874
12	吡喹酮	Praziquantel	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	313.1911
13	恶喹酸	Oxolinic acid	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅	[M+H] ⁺	262.0710
14	洛美沙星盐酸盐	Lomefloxacin, Hydrochloride	C ₁₇ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃ • HCl	[M+H] ⁺	352.1467

7.2 分析条件

7.2.1 液相条件

流动相：A 相-5 mM 醋酸铵-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈
 色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm×100 mm, 2.2 µm)
 流速：0.2 mL/min
 柱温：40℃
 进样体积：20 µL
 洗脱方式：梯度洗脱
 LC 时间程序：

表 1-7-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	10
8.00	Pumps	B.Conc	40
11.00	Pumps	B.Conc	30
11.10	Pumps	B.Conc	10
15.00	Controller	Stop	

7.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描
 扫描范围：MS¹：m/z 150-500
 加热模块温度：200℃

脱溶剂管温度：200℃
 雾化气流速：1.5 L/min
 干燥气流速：10 L/min
 离子源电压：4.5 kV
 检测器电压：1.70 kV
 离子累积时间：10 ms
 校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

7.3 EIC 图

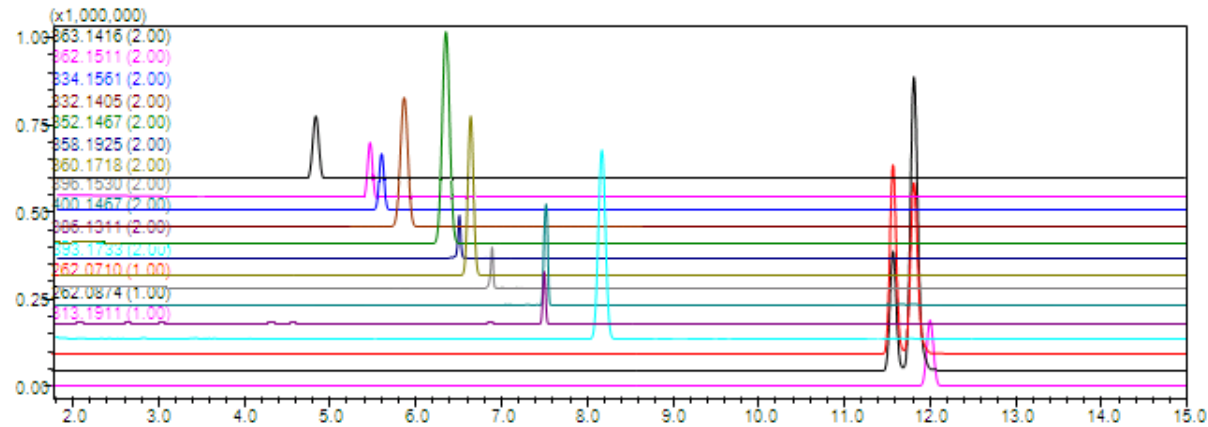


图 1-7. 正离子模式下喹诺酮类样品的提取离子流图（50 μg/L）

7.4 校准曲线

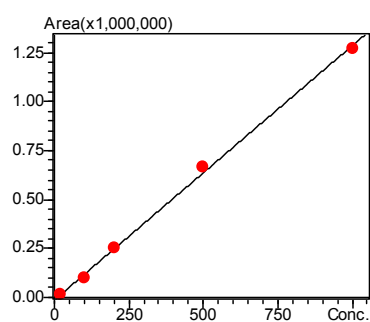
7.4.1 标样校准曲线信息

表 1-7-3. 喹诺酮类标样校准曲线信息

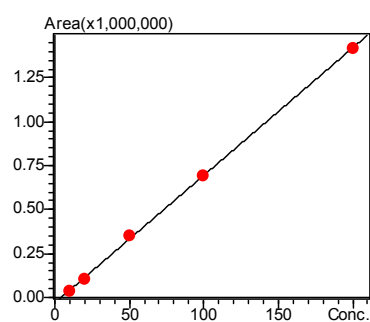
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	定量限 (μg/L)
1	甲磺酸达氟沙星	Danofloxacin mesylate	6.488	Y = 1,297.013X - 11,735.90	20-1000	0.9993	10.56
2	司帕沙星	Sparfloxacin	8.193	Y = 7,255.748X - 31,043.66	10-200	0.9998	4.28
3	二氟沙星	Difloxacin hydrochloride	7.503	Y = 1,855.297X - 34,468.01	50-1000	0.9992	11.37
4	培氟沙星	Pefloxacin methane sulfonate	5.590	Y = 2,953.583X - 45,448.12	20-1000	0.9991	10.77
5	恩诺沙星	Enrofloxacin	6.623	Y = 4,521.182X - 47,406.59	20-500	0.9999	8.98
6	氧氟沙星	Ofloxacin	5.457	Y = 1,191.411X - 47,138.92	50-1000	0.9998	20.37
7	环氧氟沙星	Orbifloxacin	6.913	Y = 836.4078X - 21,392.87	50-1000	0.9990	20.09
8	麻保沙星	Marbofloxacin	4.802	Y = 1,562.165X - 78,716.49	50-1000	0.9993	32.64
9	环丙沙星	Ciprofloxacin hydrochloride	5.878	Y = 3,321.588X - 71,822.76	20-500	0.9990	15.71
10	沙拉沙星	Sarafloxacin hydrochloride	7.532	Y = 1,358.597X - 14,821.50	50-1000	0.9992	17.65
11	氟甲喹	Flumequine	11.830	Y = 43,655.91X - 5,443.207	2-20	0.9989	1.42
12	吡喹酮	Praziqua ntel	12.017	Y = 1,984.602X + 54,377.74	10-500	0.9998	2.23
13	恶喹酸	Oxolinic acid	11.582	Y = 7,483.181X + 15,798.30	2-200	0.9992	1.29
14	洛美沙星盐酸盐	Lomefloxacin, Hydrochloride	6.347	Y = 6,760.800X - 17,981.46	10-500	0.9992	5.74

7.4.2 校准曲线

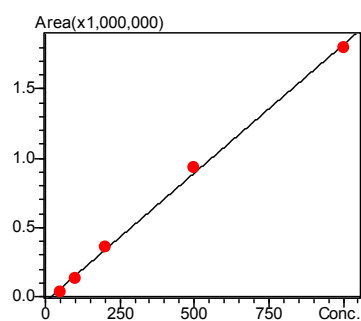
甲磺酸达氟沙星



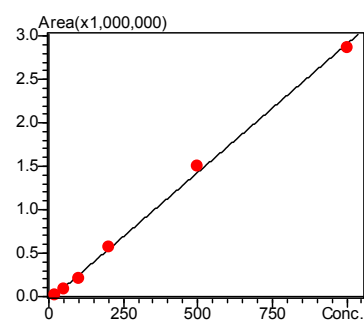
司帕沙星



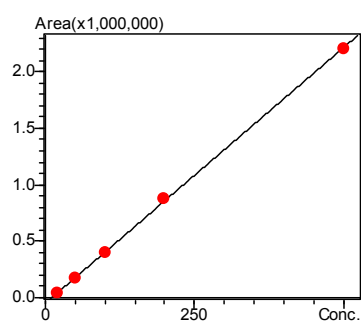
二氟沙星



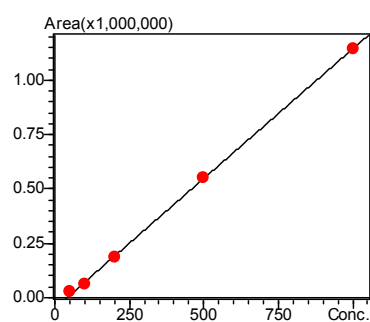
培氟沙星



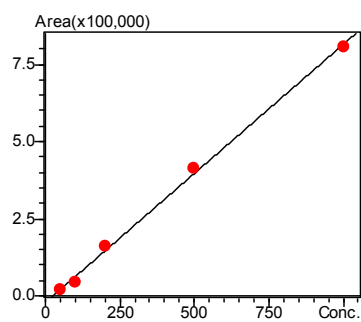
恩诺沙星



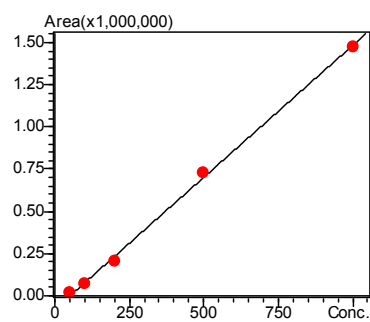
氧氟沙星



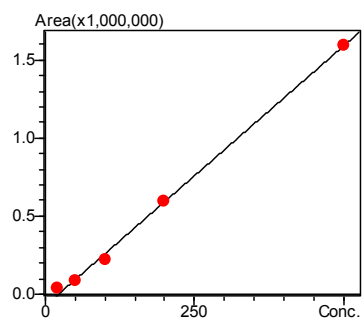
环氧氟沙星



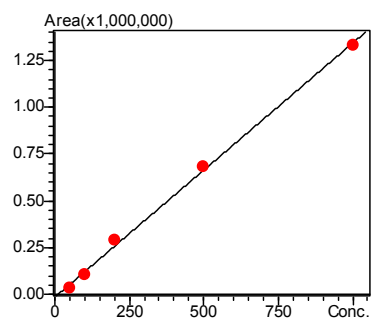
麻保沙星



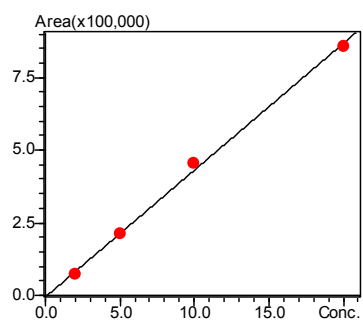
环丙沙星



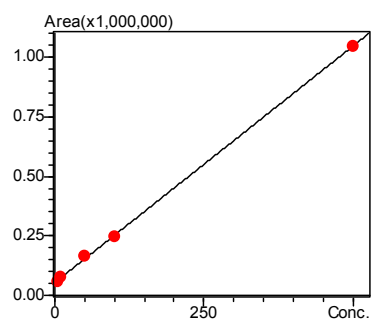
沙拉沙星



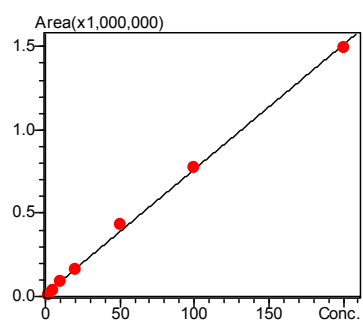
氟甲喹



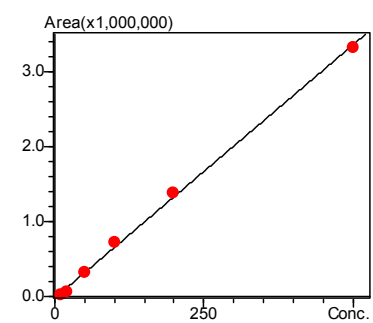
吡喹酮



恶喹酸



洛美沙星盐酸盐



8. 阿维菌素类

8.1 样品信息

阿维菌素样品共 4 种（如表 1-8-1 所示），浓度均为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样，进行多级质谱检测。将 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2 $\mu\text{g/L}$ 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-8-1. 阿维菌素类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	依维菌素	Ivermectine	$\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{O}_{14}$	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	897.4971
2	阿维菌素	Abamectin	$\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	895.4814
3	多拉菌素	Doramectin	$\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{O}_{14}$	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	921.4971
4	爱普瑞菌素	Eprinomectin	$\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{NO}_{14}$	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	936.5080

8.2 分析条件

8.2.1 液相条件

流动相：0.2%甲酸水溶液/乙腈 = 5/95，(V/V)

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm \times 100 mm, 2.2 μm)

流速：0.2 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：20 μL

洗脱方式：等度洗脱

8.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描

扫描范围： MS^1 ：m/z 700-1000

加热模块温度：200 $^{\circ}\text{C}$

脱溶剂管温度：200 $^{\circ}\text{C}$

雾化气流速：1.5 L/min

干燥气流速：10 L/min

离子源电压：4.5 kV

检测器电压：1.70 kV

离子累积时间：10 ms

校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

8.3 EIC 图

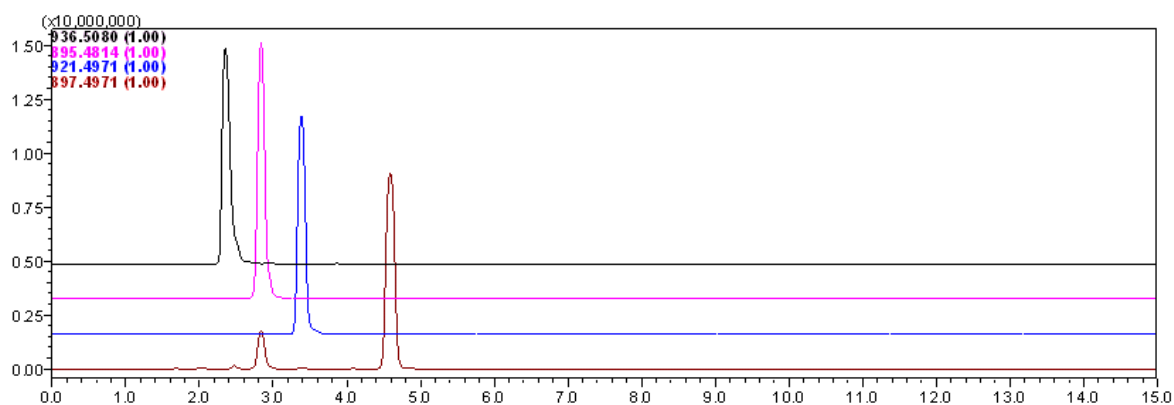


图 1-8. 正离子模式下阿维菌素类样品的提取离子流图（50 $\mu\text{g/L}$ ）

8.4 标准曲线

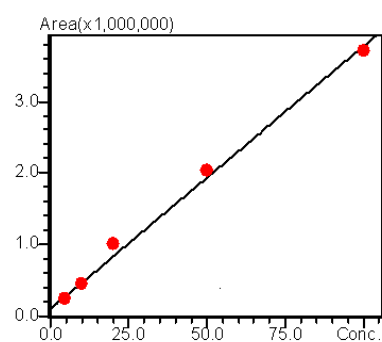
8.4.1 标样校准曲线信息

表 1-8-2. 阿维菌素类标样校准曲线信息

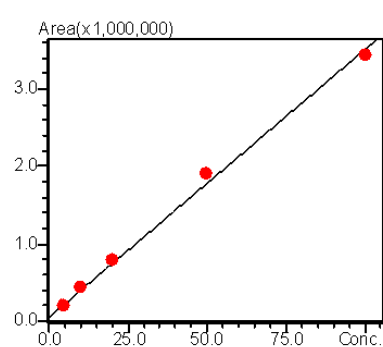
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	依维菌素	Ivermectine	4.604	$Y = 36,835.08X + 93,876.52$	5-100	0.9954	4.82
2	阿维菌素	abamectin	2.847	$Y = 34,576.87X + 53,121.91$	5-100	0.9970	3.36
3	多拉菌素	Doramectin	3.391	$Y = 24,103.86X + 16,313.54$	5-100	0.9982	4.54
4	爱普瑞菌素	Eprinomectin	2.363	$Y = 60,315.66X + 96,410.79$	2-200	0.9996	1.86

8.4.2 校准曲线

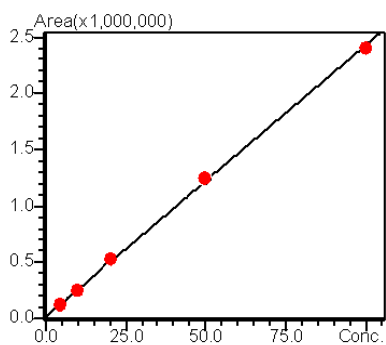
依维菌素



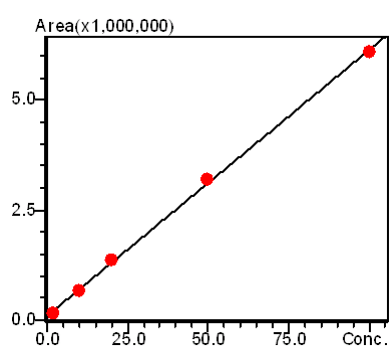
阿维菌素



多拉菌素



爱普瑞菌素



9. 硝基咪唑类

9.1 样品信息

硝基咪唑类样品共 4 种（如表 1-9-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-9-1. 硝基咪唑类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	羟甲基硝唑	Metronidazole-OH	C ₆ H ₉ N ₃ O ₄	[M+H] ⁺	188.0666
2	甲硝达唑	Metronidazole	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	[M+H] ⁺	172.0717
3	洛硝达唑	Ronidazole	C ₆ H ₈ N ₄ O ₄	[M+H] ⁺	201.0618
4	二甲硝达唑	dimetridazole	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	[M+H] ⁺	142.0611

9.2 分析条件

9.2.1 液相条件

流动相：A 相-0.2%甲酸水溶液；B 相-乙腈
色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm×100 mm, 2.2 µm)
流速：0.2 mL/min
柱温：40℃
进样体积：20 µL
洗脱方式：梯度洗脱
LC 时间程序：

表 1-9-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	10
9.00	Pumps	B.Conc	30
9.50	Pumps	B.Conc	100
10.50	Pumps	B.Conc	100
11.00	Pumps	B.Conc	10
15.00	Controller	Stop	

9.2.2 质谱条件

离子源：ESI，负离子扫描
扫描范围：MS¹：m/z 100-300
加热模块温度：200℃
脱溶剂管温度：200℃
雾化气流速：1.5 L/min
干燥气流速：10 L/min
离子源电压：-3.5 kV
检测器电压：1.70 kV
离子累积时间：10 ms
校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

9.3 EIC 图

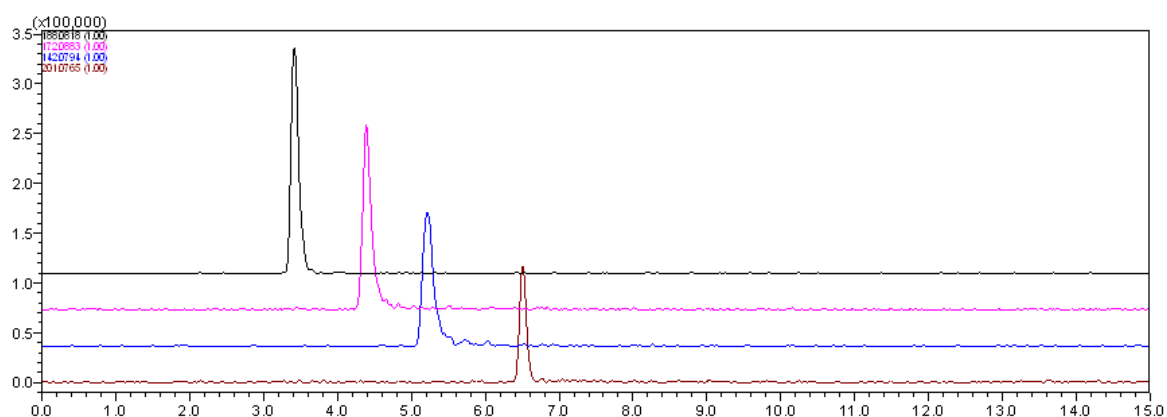


图 1-9. 正离子模式下硝基咪唑类样品的提取离子流图 (100 $\mu\text{g/L}$)

9.4 标准曲线

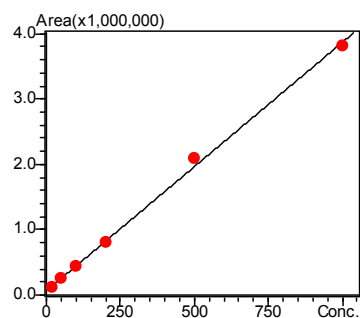
9.4.1 标样校准曲线信息及浓度范围

表 1-9-3. 硝基咪唑类标样校准曲线信息

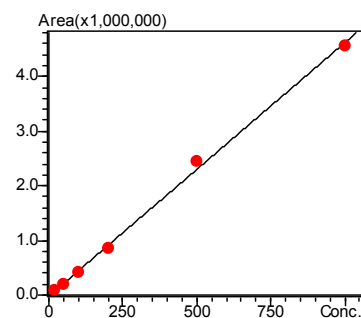
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	羟甲基硝唑	Metronidazole-OH	3.421	$Y = 3,806.439X + 63,666.25$	20-1000	0.9991	16.24
2	甲硝达唑	Metronidazole	4.398	$Y = 4,640.555X - 18,023.19$	20-1000	0.9991	11.42
3	洛硝达唑	Ronidazole	6.520	$Y = 1,959.966X - 20,040.00$	20-1000	0.9991	10.43
4	二甲硝达唑	dimetridazole	5.224	$Y = 3,198.165X - 9,971.708$	20-1000	0.9998	12.89

9.4.2 校准曲线

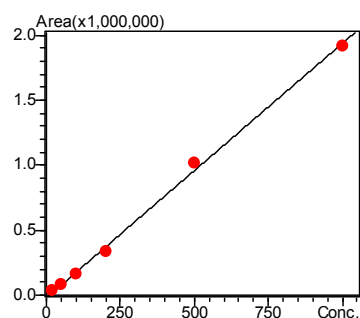
羟甲基硝唑



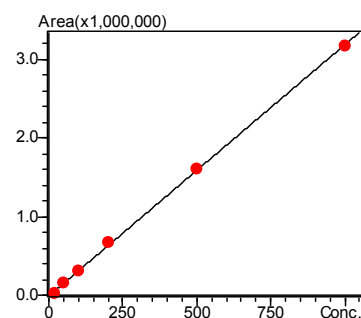
甲硝达唑



洛硝达唑



二甲硝达唑



10. 苏丹红类

10.1 样品信息

苏丹红类样品共 4 种（如表 1-10-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-10-1. 苏丹红类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	苏丹红 1	Sudan 1	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	249.1022
2	苏丹红 2	Sudan 2	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O	[M+H] ⁺	277.1335
3	苏丹红 3	Sudan 3	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	[M+H] ⁺	353.1397
4	苏丹红 4	Sudan 4	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O	[M+H] ⁺	381.1710

10.2 分析条件

10.2.1 液相条件

流动相：A 相-5 mM 醋酸铵-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈
色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm×100 mm, 2.2 µm)
流速：0.2 mL/min
柱温：40℃
进样体积：20 µL
洗脱方式：梯度洗脱
LC 时间程序：

表 1-10-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	75
5.00	Pumps	B.Conc	100
12.00	Pumps	B.Conc	100
15.00	Pumps	B.Conc	100
15.10	Pumps	B.Conc	75
20.00	Controller	Stop	

10.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描
扫描范围：MS¹：m/z 200-400
加热模块温度：200℃
脱溶剂管温度：200℃
雾化气流速：1.5 L/min
干燥气流速：10 L/min
离子源电压：4.5 kV
检测器电压：1.70 kV
离子累积时间：10 ms
校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

10.3 EIC 图

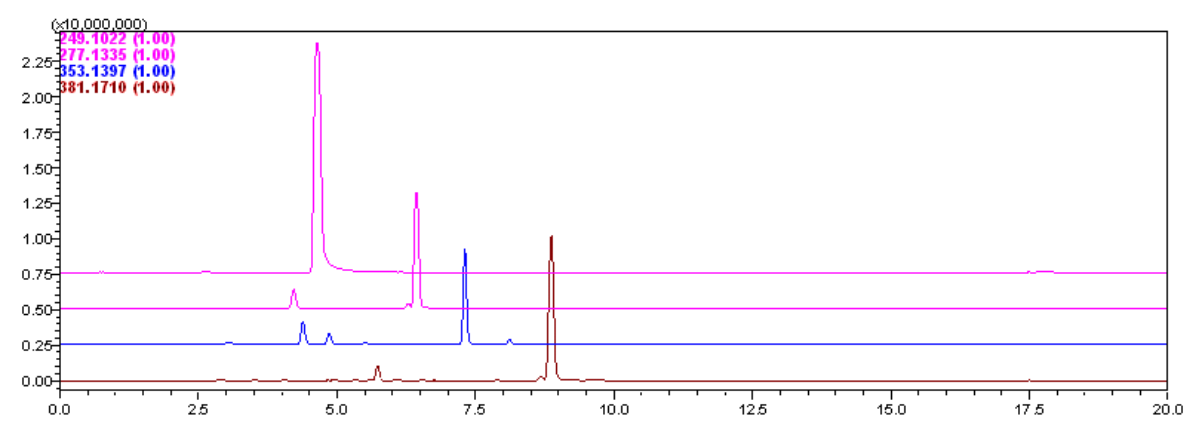


图 1-10. 正离子模式下苏丹红类样品的提取离子流图（50 μg/L）

10.4 标准曲线

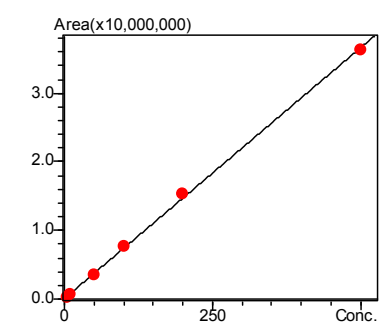
10.4.1 标样校准曲线信息

表 1-10-3. 苏丹红类标样校准曲线信息

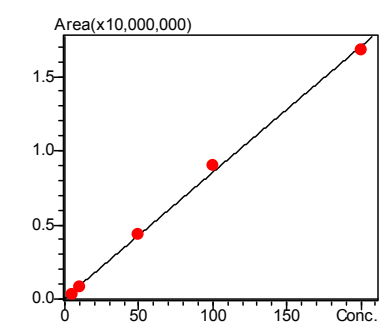
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	定量限 (μg/L)
1	苏丹红 1	Sudan 1	3.985	$Y = 73,018.73X + 90,111.41$	5-500	0.9996	2.39
2	苏丹红 2	Sudan 2	5.708	$Y = 84,802.74X + 64,358.72$	5-200	0.9993	4.55
3	苏丹红 3	Sudan 3	6.617	$Y = 166,828.6X + 833,555.1$	1-500	0.9992	0.67
4	苏丹红 4	Sudan 4	8.045	$Y = 252,545.5X - 560,482.2$	1-100	0.9994	0.49

10.4.2 校准曲线

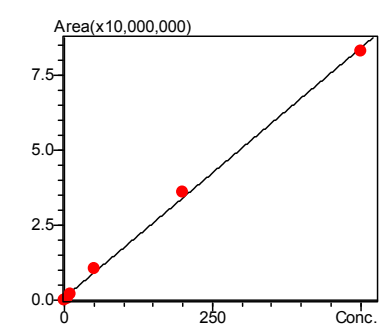
苏丹红 1



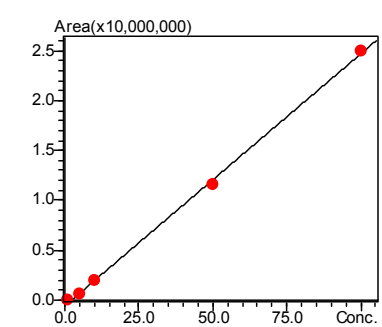
苏丹红 2



苏丹红 3



苏丹红 4



11. 镇静剂类

11.1 样品信息

镇静剂类样品共 4 种（如表 1-11-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5 µg / L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-11-1. 镇静剂类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	氯丙嗪	Chlorpromazine	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ S	[M+H] ⁺	319.1030
2	氯丙嗪-D6	Chlorpromazine-D6	C ₁₇ H ₁₃ D ₆ ClN ₂ S	[M+H] ⁺	325.1500
3	氯羟吡啶	clonidol	C ₇ H ₇ Cl ₂ NO	[M+H] ⁺	191.9977
4	地西洋	Diazepam	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	[M+H] ⁺	285.0789

11.2 分析条件

11.2.1 液相条件

流 动 相： A 相-5 mM 醋酸铵水溶液； B 相-乙腈

色 谱 柱： Shimadzu Shim-pack XR-ODS II（2.0 mm×100 mm， 2.2 µm）

流 速： 0.2 mL/min

柱 温： 40℃

进样体积： 20 µL

洗脱方式： 梯度洗脱

LC 时间程序：

表 1-11-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	50
5.00	Pumps	B.Conc	90
9.00	Pumps	B.Conc	90
10.00	Pumps	B.Conc	50
15.00	Controller	Stop	

11.2.2 质谱条件

离 子 源： ESI， 正离子扫描

扫描范围： MS¹： m/z 150-400

加热模块温度： 200℃

脱溶剂管温度： 200℃

雾化气流速： 1.5 L/min

干燥气流速： 10 L/min

离子源电压： 4.5 kV

检测器电压： 1.70 kV

离子累积时间： 10 ms

校准方法： 自动调谐优化电压， 外标法校准质量数。

11.3 EIC 图

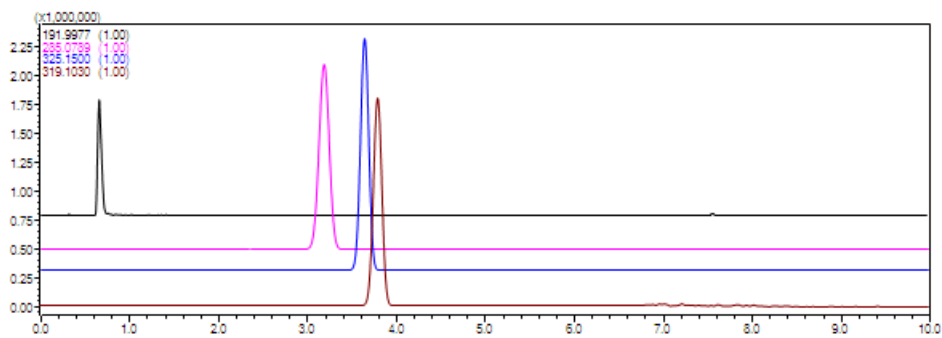


图 1-11. 正离子模式下镇静剂类样品的提取离子流图（20 µg/L）

11.4 标准曲线

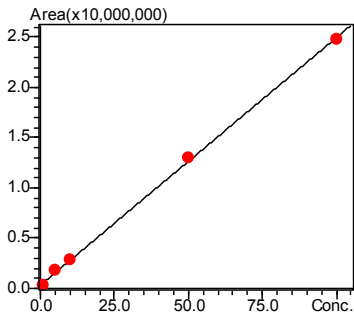
11.4.1 标样校准曲线信息

表 1-11-3. 镇静剂类标样校准曲线信息

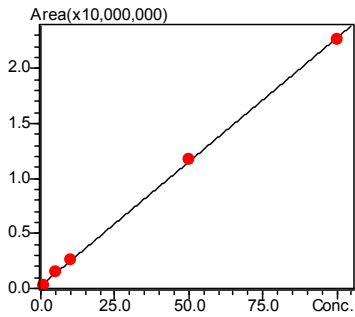
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	氯丙嗪	Chlorpromazine	3.801	$Y = 245,456.8X + 403,070.6$	1-100	0.9997	0.87
2	氯丙嗪-D6	Chlorpromazine-D6	3.627	$Y = 224,268.6X + 330,628.8$	1-100	0.9998	1.00
3	氯羟吡啶	clopidol	0.633	$Y = 49,615.02X + 407,945.8$	5-200	0.9982	2.40
4	地西洋	Diazepam	3.194	$Y = 550,370.3X + 262,495.9$	1-20	0.9998	0.44

11.4.2 校准曲线

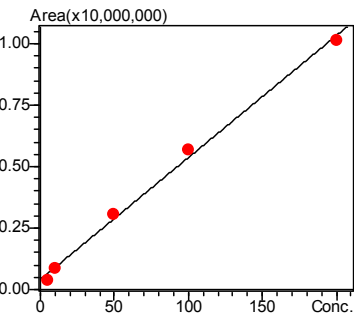
氯丙嗪



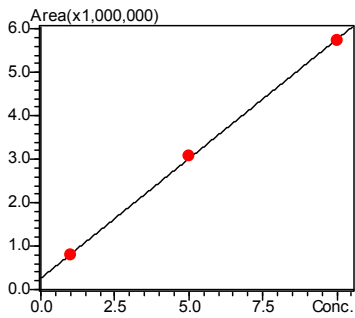
氯丙嗪-D6



氯羟吡啶



地西洋



12. 喹恶啉类

12.1 样品信息

喹恶啉类样品共 6 种（如表 1-12-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-12-1. 喹恶啉类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	卡巴氧	carbadox	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₄	[M+Na] ⁺	285.0594
2	喹乙醇	Olaquinox	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄	[M+Na] ⁺	286.0798
3	MQCA	Quinoxaline-2-carboxylic acid methyl	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	189.0659
4	QCA	2-Quinoxaline-carboxylic acid	C ₉ H ₆ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	175.0502
5	MQCA-D4	Quinoxaline-2-carboxylic acid methyl ester-D4	C ₁₀ H ₄ D ₄ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	193.0972
6	QCA-D4	Quinoxaline-2-carboxylic acid-D4	C ₉ H ₂ D ₄ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	179.0815

12.2 分析条件

12.2.1 液相条件

流 动 相： A 相-0.2%甲酸水溶液； B 相-乙腈

色 谱 柱： Shimadzu Shim-pack XR-ODS II （2.0 mm×100 mm， 2.2 µm）

流 速： 0.2 mL/min

柱 温： 40℃

进样体积： 20 µL

洗脱方式： 梯度洗脱

LC 时间程序：

表 1-12-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	20
10.00	Pumps	B.Conc	60
10.10	Pumps	B.Conc	20
15.00	Controller	Stop	

12.2.2 质谱条件

离 子 源： ESI， 正离子扫描

扫描范围： MS1： m/z 150-300

加热模块温度： 200℃

脱溶剂管温度： 200℃

雾化气流速： 1.5 L/min

干燥气流速： 10 L/min

离子源电压： 4.5 kV

检测器电压： 1.70 kV

离子累积时间： 10 ms

校准方法： 自动调谐优化电压， 外标法校准质量数。

12.3 EIC 图

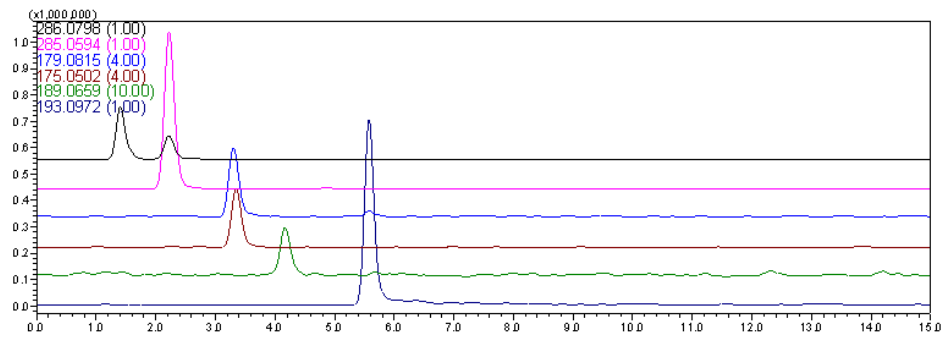


图 1-12. 正离子模式下喹恶啉类样品的提取离子流图（20 µg/L）

12.4 标准曲线

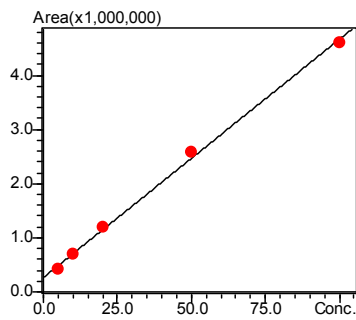
12.4.1 标样校准曲线信息

表 1-12-3. 喹恶啉类标样校准曲线信息

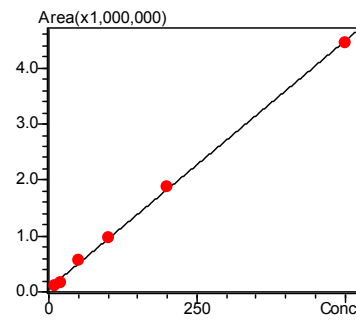
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	卡巴氧	carbadox	2.161	$Y = 43,981.23X + 266,074.9$	5-100	0.9989	3.39
2	喹乙醇	Olaquinox	1.354	$Y = 8,831.640X + 63,884.66$	10-500	0.9994	7.48
3	MQCA	Quinoxaline-2-carboxylic acid methyl	4.130	$Y = 496.5350X - 10,978.00$	100-1000	0.9998	66.21
4	QCA	2-Quinoxaline-carboxylic acid	3.298	$Y = 3,078.405X + 5,384.478$	50-1000	0.9996	30.45
5	MQCA-D4	Quinoxaline-2-carboxylic acid methyl ester-D4	5.544	$Y = 22,959.32X + 148,078.6$	5-500	0.9991	4.22
6	QCA-D4	Quinoxaline-2-carboxylic acid-D4	3.351	$Y = 3,526.026X + 45,470.84$	50-1000	0.9992	41.58

12.4.2 校准曲线

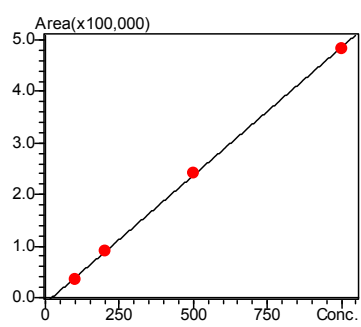
卡巴氧



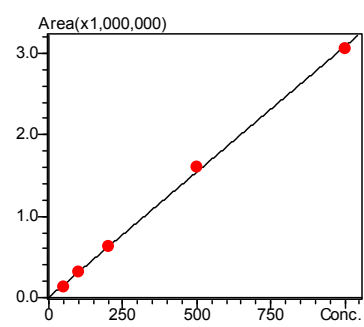
喹乙醇



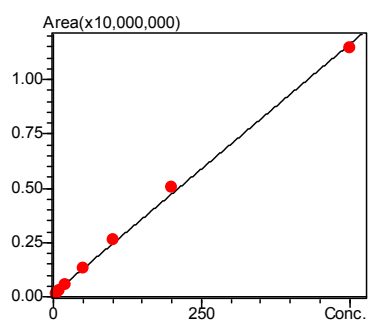
MQCA



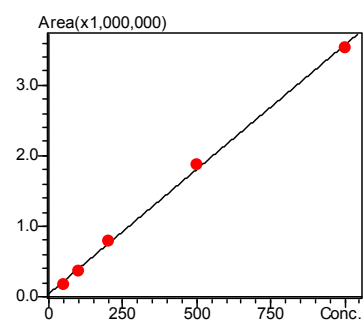
QCA



MQCA-D4



QCA-D4



13. 大环内酯类

13.1 样品信息

大环内酯类样品共 5 种（如表 1-13-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-13-1. 大环内酯类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	替米考星	Tilmicosin	C ₄₆ H ₈₀ N ₂ O ₁₃	[M+H] ⁺	869.5733
2	红霉素	Erythromycin	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	[M+H] ⁺	734.4685
3	泰乐菌素	Tylosin	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	[M+H] ⁺	916.5264
4	罗红霉素	Roxithromycin	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	[M+H] ⁺	837.5318
5	交沙霉素	Josamycin	C ₄₂ H ₆₉ NO ₁₅	[M+H] ⁺	828.474

13.2 分析条件

13.2.1 液相条件

流动相：A 相-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈
 色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II （2.0 mm×150 mm，2.2 µm）
 流速：0.2 mL/min
 柱温：40℃
 进样体积：20 µL
 洗脱方式：梯度洗脱
 LC 时间程序：

表 1-13-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	15
4.00	Pumps	B.Conc	40
4.50	Pumps	B.Conc	80
5.00	Pumps	B.Conc	80
5.51	Pumps	B.Conc	15
8.00	Controller	Stop	

13.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描
 扫描范围：MS¹：m/z 700-1000
 加热模块温度：200℃
 脱溶剂管温度：200℃
 雾化气流速：1.5 L/min
 干燥气流速：10 L/min
 离子源电压：4.5 kV
 检测器电压：1.70 kV
 离子累积时间：50 ms
 校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

13.3 EIC 图

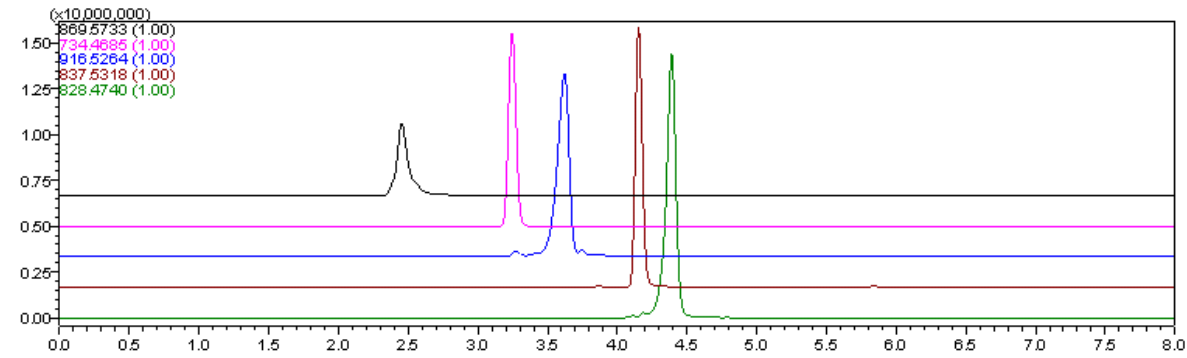


图 1-13. 正离子模式下大环内酯类样品的提取离子流图 (50 µg/L)

13.4 标准曲线

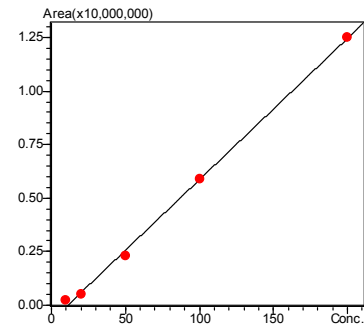
13.4.1 标样校准曲线信息

表 1-13-3. 大环内酯类标样校准曲线信息

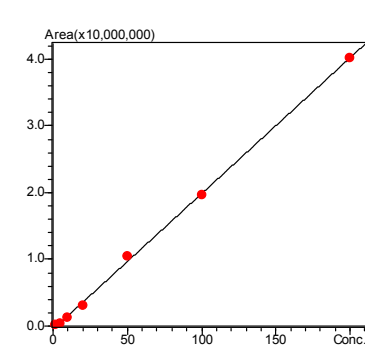
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	替米考星	Tilmicosin	2.464	$Y = 65,932.02X - 726,032.1$	10-200	0.9991	5.59
2	红霉素	Erythromycin	3.254	$Y = 203,472.1X - 498,636.1$	2-200	0.9996	1.25
3	泰乐菌素	Tylosin	3.631	$Y = 400,020.5X - 207,063.8$	2-100	0.9997	1.23
4	罗红霉素	Roxithromycin	4.163	$Y = 325,014.4X - 661,759.5$	2-100	0.9995	1.23
5	交沙霉素	Josamycin	4.401	$Y = 412,556.9X - 303,083.0$	2-100	0.9998	1.16

13.4.2 校准曲线

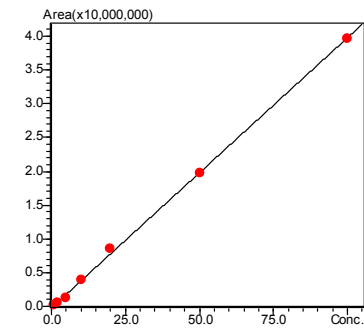
替米考星



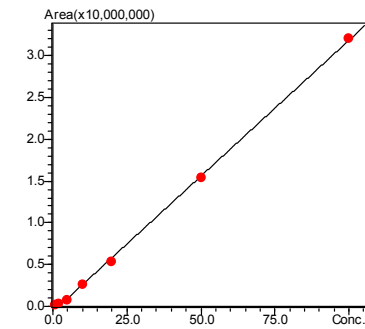
红霉素



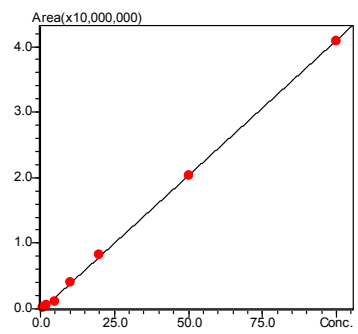
泰乐菌素



罗红霉素



交沙霉素



14. β-内酰胺类

14.1 样品信息

β-内酰胺类内酰胺类样品共 6 种（如表 1-14-1 所示），浓度均为 1000 μg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 μg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 μg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 μg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-14-1. β-内酰胺类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	青霉素 G	Penicillin G	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	[M-H] ⁻	333.0915
2	青霉素 V	Penicillin V	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	[M-H] ⁻	349.0936
3	苯唑青霉素	Oxacillin	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	[M-H] ⁻	400.0973
4	邻氯青霉素	Cloxacillin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ S	[M-H] ⁻	434.0583
5	乙氧萘青霉素	Nafcillin	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	[M-H] ⁻	413.1177
6	双氯青霉素	Dicloxacillin	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₅ S	[M-H] ⁻	468.0193

14.2 分析条件

14.2.1 液相条件

流 动 相： A 相-水； B 相-乙腈

色 谱 柱： Shimadzu Shim-pack XR-ODS II （2.0 mm×150 mm， 2.2 μm）

流 速： 0.2 mL/min

柱 温： 40℃

进样体积： 20 μL

洗脱方式： 梯度洗脱

LC 时间程序：

表 1-14-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	40
4.00	Pumps	B.Conc	65
5.00	Pumps	B.Conc	90
5.50	Pumps	B.Conc	90
5.51	Pumps	B.Conc	40
8.00	Controller	Stop	

14.2.2 质谱条件

离 子 源： ESI， 负离子扫描

扫描范围： MS¹： m/z 200-500

加热模块温度： 200℃

脱溶剂管温度： 200℃

雾化气流速： 1.5 L/min

干燥气流速： 10 L/min

离子源电压： -3.5 kV

检测器电压： 1.70 kV

离子累积时间： 30 ms

校准方法： 自动调谐优化电压， 外标法校准质量数。

14.3 EIC 图

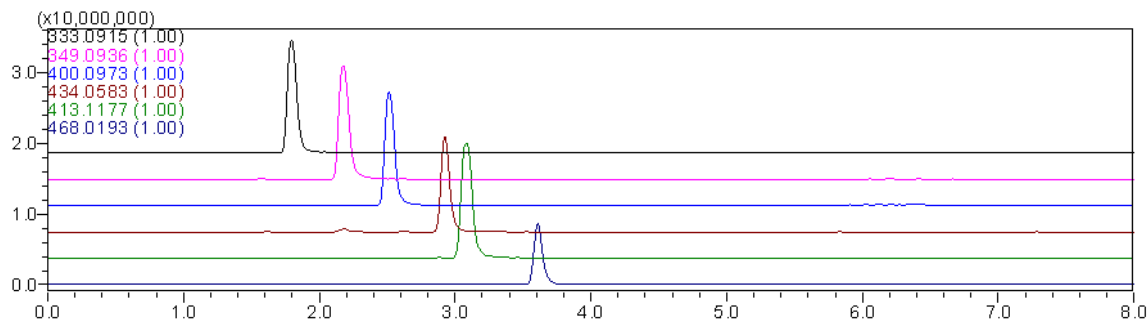


图 1-14. 负离子模式下 β-内酰胺类样品的提取离子流图 (20 μg/L)

14.4 标准曲线

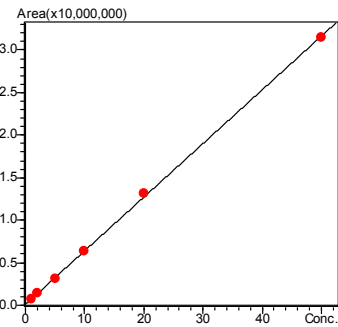
14.4.1 标样校准曲线信息

表 1-14-3. β-内酰胺类标样校准曲线信息

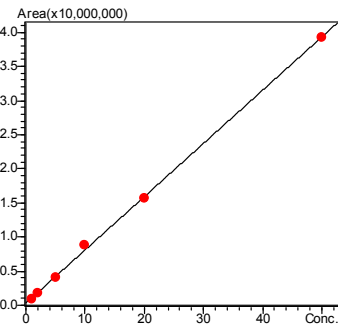
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	定量限 (μg/L)
1	青霉素 G	Penicillin G	1.801	$Y = 631,139.6X + 89,749.91$	1-50	0.9998	0.94
2	青霉素 V	Penicillin V	2.189	$Y = 780,527.8X + 310,542.1$	1-50	0.9997	0.64
3	苯唑青霉素	Oxacillin	2.521	$Y = 555,284.3X + 265,229.1$	1-50	0.9997	0.66
4	邻氯青霉素	Cloxacillin	2.931	$Y = 421,015.10X + 372,507.3$	1-50	0.9994	0.87
5	乙氧萘青霉素	Nafcillin	3.090	$Y = 764,517.9X + 275,480.3$	1-50	0.9996	0.58
6	双氯青霉素	Dicloxacillin	3.616	$Y = 274,825.8X + 127,421.3$	1-50	0.9992	0.87

14.4.2 校准曲线

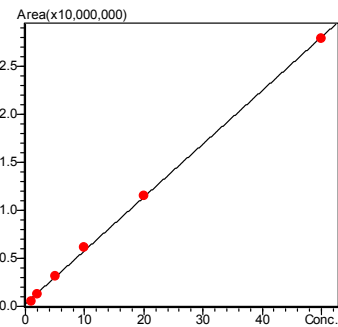
青霉素 G



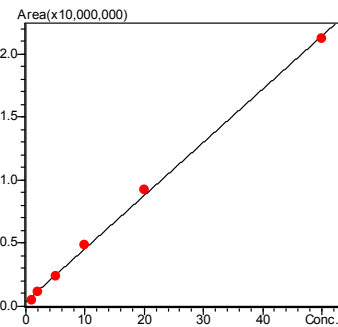
青霉素 V



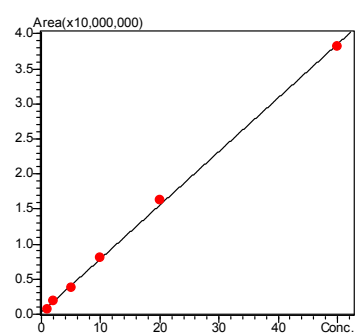
苯唑青霉素



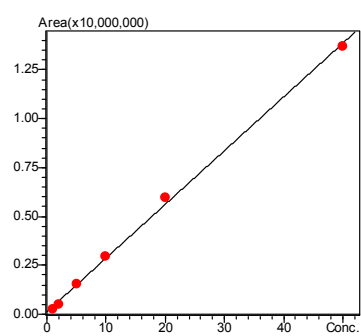
邻氯青霉素



乙氧萘青霉素



双氯青霉素



15. 四环素类

15.1 样品信息

四环素类样品共 7 种（如表 1-15-1 所示），浓度均为 1000 µg/mL 左右，溶剂为甲醇，配制得到 1 µg/mL 的标样，进行多级质谱检测。将 1 µg/mL 的标样用甲醇逐级稀释，配得 500、200、100、50、20、10、5、2、1 µg/L 的稀释液，制作校准曲线。

表 1-15-1. 四环素类样品信息

No.	中文名称	英文名称	分子式	检测离子	理论值 m/z
1	二甲胺四环素	Minocycline	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₇	[M+H] ⁺	458.1922
2	土霉素	Oxytetracycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	[M+H] ⁺	461.1555
3	四环素	Tetracycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	[M+H] ⁺	445.1605
4	去甲基金霉素	Demeclocycline	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₈	[M+H] ⁺	465.1059
5	金霉素	Chlorotetracycline	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	[M+H] ⁺	479.1216
6	甲烯土霉素	Methacycline	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₈	[M+H] ⁺	443.1449
7	强力霉素	Doxycycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	[M+H] ⁺	445.1605

15.2 分析条件

15.2.1 液相条件

流动相：A 相-0.1%甲酸水溶液；B 相-乙腈

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II （2.0 mm×150 mm，2.2 µm）

流速：0.2 mL/min

柱温：40℃

进样体积：20 µL

洗脱方式：梯度洗脱

LC 时间程序：

表 1-15-2. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Action	Value(%)
0.01	Pumps	B.Conc	5
4.00	Pumps	B.Conc	40
4.50	Pumps	B.Conc	65
5.00	Pumps	B.Conc	65
5.51	Pumps	B.Conc	5
8.00	Controller	Stop	

15.2.2 质谱条件

离子源：ESI，正离子扫描

扫描范围：MS¹：m/z 300-600

加热模块温度：200℃

脱溶剂管温度：200℃

雾化气流速：1.5 L/min

干燥气流速：10 L/min

离子源电压：4.5 kV

检测器电压：1.70 kV

离子累积时间：30 ms

校准方法：自动调谐优化电压，外标法校准质量数。

15.3 EIC 图

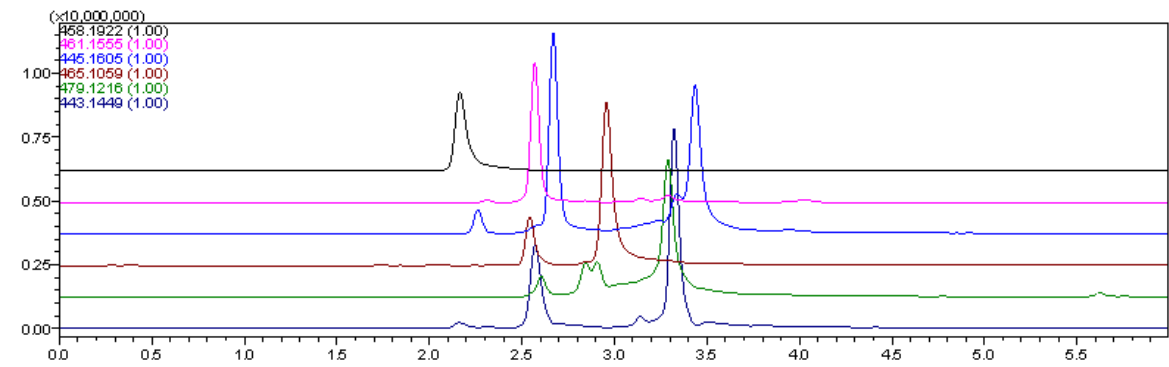


图 1-15. 正离子模式下四环素类样品的提取离子流图（50 $\mu\text{g/L}$ ）

15.4 标准曲线

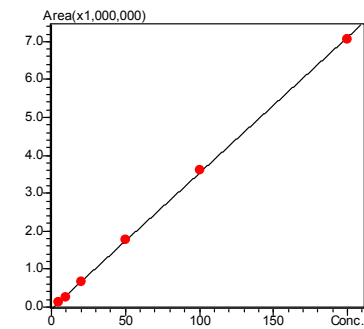
15.4.1 标样校准曲线信息

表 1-15-3. 四环素类标样校准曲线信息

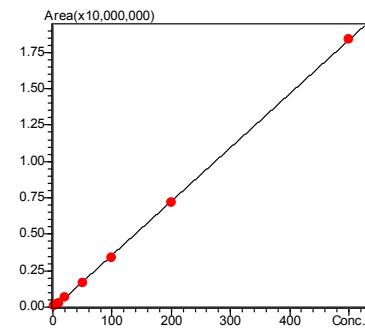
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	二甲胺四环素	Minocycline	2.170	$Y = 35,797.04X - 48,371.04$	5-200	0.9998	3.26
2	土霉素	Oxytetracycline	2.573	$Y = 36,927.17X - 119,504.9$	2-500	0.9999	3.07
3	四环素	Tetracycline	2.668	$Y = 49,611.45X - 127,949.8$	5-200	0.9996	4.33
4	去甲基金霉素	Demeclocycline	2.964	$Y = 74,768.28X + 154,412.5$	2-200	0.9995	1.15
5	金霉素	Chlorotetracycline	3.290	$Y = 35,981.32X - 57,917.91$	5-100	0.9996	3.83
6	甲烯土霉素	Methacycline	3.332	$Y = 51,643.14X + 106,289.2$	5-200	0.9997	3.70
7	强力霉素	Doxycycline	3.441	$Y = 59,402.23X + 16,329.71$	5-500	0.9997	3.82

15.4.2 校准曲线

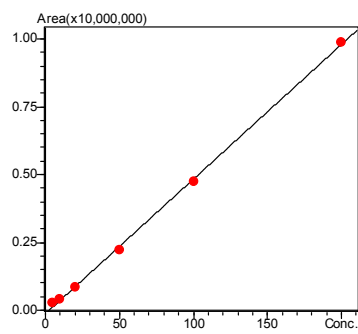
二甲胺四环素



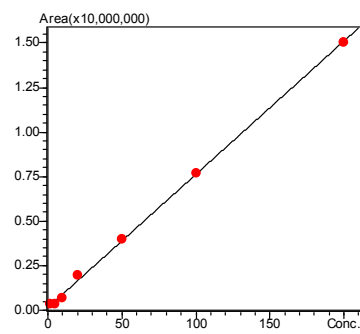
土霉素



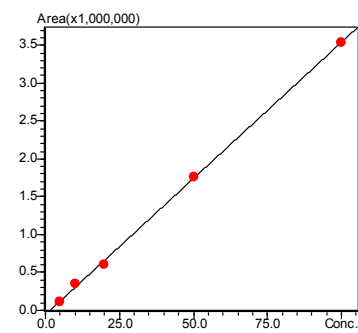
四环素



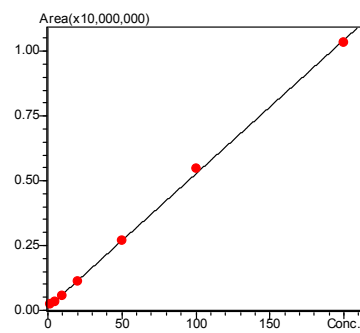
去甲基金霉素



金霉素



甲烯土霉素



强力霉素

