

ICS 13.020.50

CCS A 45

# 团 体 标 准

T/FSF XXX-XXXX

## 水产养殖水中四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素残留的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of tetracycline, sulfonamide and quinolone antibiotics in aquaculture water—liquid chromatography —tandem mass spectrometry

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

福建省水产学会 发布



# 目 次

前言 .....	2
1 范围 .....	3
2 规范性引用文件 .....	3
3 术语和定义 .....	3
4 方法原理 .....	3
5 干扰与消除 .....	3
6 试剂与材料 .....	4
7 仪器与设备 .....	4
8 样品 .....	4
8.1 样品采集与保存 .....	4
8.2 试样的制备 .....	5
8.3 空白试样的制备 .....	5
9 分析步骤 .....	5
9.1 仪器参考条件 .....	5
9.2 标准曲线的绘制 .....	6
9.3 试样的测定 .....	6
9.4 空白试验 .....	6
10 结果计算与表示 .....	6
10.1 定性分析 .....	6
10.2 定量分析 .....	7
10.3 结果表示 .....	7
11 精密度和准确度 .....	7
11.1 精密度 .....	7
11.2 准确度 .....	8
12 质量保证和质量控制 .....	8
12.1 空白试验 .....	8
12.2 校准 .....	8
12.3 平行样的测定 .....	8
12.4 基体加标 .....	8
13 废物处理 .....	9
附录 A (资料性) 方法检出限和测定下限 .....	10
附录 B (资料性) 目标化合物及内标物的测定参考参数 .....	12
附录 C (资料性) 标准物质和内标物质的参考谱图 .....	14

## 前　　言

本文件参照 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由福建省水产学会提出并归口。

本文件起草单位：福建海洋研究所、福建省渔业资源监测中心、厦门斯坦道科学仪器股份有限公司、欧陆分析检验检测（厦门）有限公司、厦门大学环境与生态学院和漳浦县水产技术推广站。

本文件主要起草人：陈岚、张乐蒙、王键、吴昊、王萱、汤新华、林晓丽、洪家俊、王倩、许智海、尤颖哲、曾凡荣、黄春秀、陈璐。

# 水产养殖水中四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素残留的测定

## 液相色谱-串联质谱法

### 1 范围

本文件规定了水产养殖水中四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素的液相色谱-串联质谱法。

本文件适用于淡水和海水养殖水中四环素类（土霉素、脱甲金霉素、四环素、金霉素、美他环素和多西环素）、磺胺类（磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺噻唑、磺胺毗啶、磺胺甲嘧啶、磺胺二甲基异嘧啶、磺胺噁唑、甲氧苄啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺甲氧哒嗪、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺多辛、磺胺异噁唑、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺苯酰、磺胺苯毗唑和磺胺喹噁啉）和喹诺酮类（马波沙星、依诺沙星、氟罗沙星、诺氟沙星、氧氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、达氟沙星、恩诺沙星、奥比沙星、沙拉沙星、双氟沙星、司帕沙星、萘啶酸和氟甲喹）抗生素的测定。

淡水养殖水和海水养殖水取样量为 200 mL, 定容体积为 1.0 mL, 进样体积为 10  $\mu$ L 时, 四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素的方法检出限范围为 2 ng/L~8 ng/L, 测定下限范围为 8 ng/L~32 ng/L, 详见附录 A。

### 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- SC/T 9102.2 渔业生态环境监测规范 第2部分: 海洋
- SC/T 9102.3 渔业生态环境监测规范 第3部分: 淡水
- DB35/T 2206 水产养殖尾水采样技术规程

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 方法原理

水产养殖水中的四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素经固相萃取柱富集净化,用液相色谱-串联质谱分离检测,通过保留时间、特征离子及其丰度比进行定性,内标法定量。

### 5 干扰与消除

金属离子与部分目标化合物能形成络合物,降低固相萃取效率。向水样中加入乙二胺四乙酸二钠抑制络合物的形成,消除干扰。

## 6 试剂与材料

- 6.1 除非另有说明，均使用色谱纯级试剂。
- 6.2 水：符合 GB/T 6682-2008 规定的一级水。
- 6.3 乙二胺四乙酸二钠(Na<sub>2</sub>EDTA)：优级纯。
- 6.4 甲酸-水（0.1%）溶液：取 1 mL 甲酸，加水稀释至 1000 mL，混匀。
- 6.5 甲酸-乙腈（0.1%）溶液：取 1 mL 甲酸，加乙腈稀释至 1000 mL，混匀。
- 6.6 甲醇-水(5+95)溶液：甲醇和水按照 5:95 体积比混合，混匀。
- 6.7 甲醇-二氯甲烷(1+1)溶液：甲醇和二氯甲烷按照 1:1 体积比混合，混匀。
- 6.8 乙腈-水(1+9)溶液：乙腈和水按照 1:9 的体积比混合，混匀。
- 6.9 甲酸乙腈-水(1+9)（0.1%）溶液：取 1 mL 甲酸，加乙腈-水(1+9)溶液(6.8)稀释至 1000 mL，混匀。
- 6.10 标准储备液(100 mg/L)：直接购买市售有证标准溶液，42 种抗生素的组份详见附录 A，按照标准溶液证书要求保存。
- 6.11 标准使用液：分别移取适量 42 种抗生素类化合物的标准储备液(6.10)，用甲醇逐级稀释，使磺胺类和喹诺酮类抗生素的质量浓度为 1 mg/L，四环素类抗生素的质量浓度为 2 mg/L，于-18 ℃以下冷冻、避光保存，有效期 2 个月。
- 6.12 内标储备液(100 mg/L)：内标物为四环素-D<sub>6</sub>、多西环素-D<sub>3</sub>、磺胺嘧啶-D<sub>4</sub>、磺胺噻唑-D<sub>4</sub>、甲氧苄啶-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>、磺胺二甲氧嘧啶-D<sub>6</sub>、磺胺喹噁啉-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、诺氟沙星-D<sub>5</sub>、环丙沙星-D<sub>8</sub>、恩诺沙星-D<sub>5</sub>、沙拉沙星-D<sub>8</sub>、氟甲喹-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>。可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明保存。
- 6.13 内标使用液：分别移取适量 12 种内标物的储备液(6.12)，用甲醇逐级稀释，使磺胺类和喹诺酮类内标质量浓度为 1 mg/L，四环素类内标质量浓度为 2 mg/L，于-18 ℃以下冷冻、避光保存，有效期 2 个月。
- 6.14 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的亲水亲脂平衡(HLB)固相萃取柱，规格为 500 mg/6 mL，或其他等效萃取柱。
- 6.15 滤膜：孔径 0.45 μm 玻璃纤维滤膜，或其他材质等效滤膜。
- 6.16 针式微孔滤膜：孔径 0.22 μm 聚偏二氟乙烯滤膜(PVDF)。

## 7 仪器与设备

- 7.1 液相色谱-三重四级杆串联质谱仪：配有电喷雾离子源(ESI)。
- 7.2 固相萃取装置。
- 7.3 浓缩装置：氮吹浓缩仪，或相当设备。
- 7.4 天平：0.01 g。

## 8 样品

### 8.1 样品采集与保存

水样参照 SC/T 9102.2、SC/T 9102.3 和 DB35/T 2206 规定的方法进行采集与保存。样品采集时应采用磨口具塞棕色玻璃瓶或具有四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色螺口玻璃瓶，采集体积不少于 2L。样品采集于 4 ℃冷藏，7 天内完成分析。

## 8.2 试样的制备

### 8.2.1 水样预处理

量取经经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜(6.15)过滤后的水样 200 mL, 加入 50  $\mu\text{L}$  内标使用液(6.13), 混匀; 再加入 1.00 g 的 Na<sub>2</sub>EDTA(6.3), 振荡至完全溶解。

### 8.2.2 固相萃取

将 HLB 柱(6.14)固定在固相萃取装置(7.2)上, 依次用 8 mL 甲醇和 8 mL 水活化, 过程中保持柱头湿润。

水样以约 6 mL/min 的流速通过活化的 HLB 柱, 然后用 8 mL 的甲醇-水溶液(6.6)淋洗, 负压抽干 30 min; 最后依次用 8 mL 甲醇和 4 mL 甲醇-二氯甲烷溶液(6.7)洗脱, 收集洗脱液, 于 40 °C下浓缩至干, 用 0.1%甲酸乙腈-水溶液(6.9)定容至 1.0 mL, 经滤膜(6.16)过滤, 置于进样瓶中, 待测。

## 8.3 空白试样的制备

以水代替水样, 按 8.2 制备空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

#### 9.1.1 液相色谱条件

色谱柱: C18 柱, 柱长 100 mm, 内径 2.1 mm, 粒径 1.7  $\mu\text{m}$ , 或等效液相色谱柱; 流动相: A 相-甲酸水 (0.1%) 溶液(6.4), B 相-甲酸乙腈 (0.1%) 溶液(6.5); 柱温: 40°C; 流速: 0.40 mL/min; 进样体积: 10  $\mu\text{L}$ ; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
0.00	95	5
2.00	95	5
4.00	90	10
10.00	80	20
13.00	20	80
13.01	0	100
14.50	0	100
14.51	95	5
18.00	95	5

### 9.1.2 质谱条件

离子源类型：电喷雾离子源(ESI)，正离子模式；离子源温度：350 °C；毛细管电压：3500 V；监测方式：多反应监测(MRM)；目标化合物及内标物的测定参考参数具体条件参见附录 B。对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

### 9.1.3 仪器调谐

根据仪器使用说明书和运行状况，对液相色谱-串联质谱仪进行质量数、灵敏度和分辨率的校正，以确保仪器处于最佳状态。

## 9.2 标准曲线的绘制

分别取一定量的标准使用液(6.11)及内标使用液(6.13),以0.1%甲酸乙腈-水(1+9)溶液(6.8)为溶剂,制备至少5个浓度点的标准系列,使得磺胺类和喹诺酮类抗生素的质量浓度为5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L和200 μg/L,四环素类抗生素的质量浓度为10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L和400 μg/L(参考浓度)。磺胺类和喹诺酮类内标的质量浓度为50.0 μg/L,四环素类内标的质量浓度为100 μg/L。

按照仪器参考条件(9.1),对标准系列溶液进行分析,以目标物与内标物浓度的比值为横坐标,以目标物与内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

### 9.3 试样的测定

按照与标准曲线的绘制(9.2)进行试样(8.2)的测定。

## 9.4 空白试验

按照与试样测定(9.2)进行空白试样(8.3)的测定。

## 10 结果计算与表示

## 10.1 定性分析

每种目标物选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测。在相同的实验条件下, 试样中待测组分与标准样品中目标组分的保留时间比较, 相对偏差的绝对值应小于 2.5%; 且试样谱图中, 各组分定性子离子的相对丰度 ( $K_{\text{sam}}$ , 见公式 1) 与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性子离子相对丰度 ( $K_{\text{std}}$ , 见公式 2) 进行比较, 偏差在表 2 规定的最大允许偏差范围内, 则可判定为样品中存在对应的待测物。

式中：

$K_{sam}$ —样品中某组分定性子离子的相对丰度, 单位为百分比(%);

$A_2$  - 样品中某组分二级质谱定性子离子的峰面积;

$A_1$  - 样品中某组分二级质谱定量离子的峰面积。

式中：

$K_{std}$ —标准溶液中某组分定性子离子的相对丰度,单位为百分比(%)；

$A_{std2}$ —标准溶液中某组分二级质谱定性子离子的峰面积；

$A_{std1}$ —标准溶液中某组分二级质谱定量离子的峰面积。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{std}/\%$	$K_{sam}$ 最大允许偏差/%
$K_{std} > 50$	$\pm 20$
$20 < K_{std} \leq 50$	$\pm 25$
$10 < K_{std} \leq 20$	$\pm 30$
$K_{std} \leq 10$	$\pm 50$

## 10.2 定量分析

采用内标法定量, 样品中目标化合物的质量浓度  $\rho_i$  (ng/L), 按照公式(3)进行计算。

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i}{A_{is}} - a\right)\rho_{is}V_i \times 1000}{b \times V} \dots \quad (3)$$

式中：

$\rho_i$  - 样品中目标化合物 i 的质量浓度, 单位为纳克/升 (ng/L);

$A_i$  —试样中目标化合物  $i$  的峰面积；

$A_{is}$  - 试样中目标化合物  $i$  所对应内标物的峰面积;

A ——标准曲线的斜率；

b -标准曲线的截距;

$\rho_{is}$ -样品中目标化合物 i 所对应内标物

$V_i$  —试样定容体积, 单位为毫升 (mL);

V ——取样体积, 单位为毫升 (mL)。

### 10.3 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

## 11 准确度

## 11.1 精密度

11.1.1 3家实验室分别对磺胺类和喹诺酮类加标浓度为25.0 ng/L、100 ng/L和500 ng/L, 四环素类加标浓度为50.0 ng/L、200 ng/L、1000 ng/L的淡水养殖水样进行了6次重复测定:

——实验室相对标准偏差分别为 0.7%~14%、1.3%~14% 和 0.6%~12%；重现性限分别为 2.3 ng/L~12 ng/L、7.5 ng/L~53 ng/L 和 25 ng/L~221 ng/L；

——实验室间相对标准偏差分别为 1.4%~24%、0.1%~29% 和 1.7%~13%；再现性限分别为 4.4 ng/L~28 ng/L、9.2 ng/L~240 ng/L 和 38 ng/L~354 ng/L。

11.1.2 3 家实验室分别对磺胺类和喹诺酮类加标浓度为 25.0 ng/L、100 ng/L 和 500 ng/L，四环素类加标浓度为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 1000 ng/L 的海水水养殖水样进行了 6 次重复测定：

——实验室内相对标准偏差分别为 0.6%~15%、0.8%~14% 和 0.7%~11%；重现性限分别为 3.0 ng/L~9.1 ng/L、9.2 ng/L~56 ng/L 和 29 ng/L~185 ng/L；

——实验室间相对标准偏差分别为 0.4%~17%、2.6%~20% 和 1.1%~18%；再现性限分别为 3.2 ng/L~28 ng/L、16 ng/L~100 ng/L 和 46 ng/L~496 ng/L。

## 11.2 正确度

11.2.1 3 家实验室分别对磺胺类和喹诺酮类加标浓度为 25.0 ng/L、100 ng/L 和 500 ng/L，四环素类加标浓度为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 1000 ng/L 的淡水养殖水样进行了 6 次重复测定：

——加标回收率范围分别为 58.2%~134%、58.7%~154% 和 68.6%~121%；

——加标回收率最终值分别为  $(73.7 \pm 26.8)\%$ ~ $(114 \pm 6.76)\%$ 、 $(76.7 \pm 1.35)\%$ ~ $(118 \pm 11.1)\%$  和  $(82.2 \pm 8.02)\%$ ~ $(113 \pm 14.9)\%$ 。

11.2.2 3 家实验室分别对磺胺类和喹诺酮类加标浓度为 25.0 ng/L、100 ng/L 和 500 ng/L，四环素类加标浓度为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 1000 ng/L 的海水水养殖水样进行了 6 次重复测定：

——加标回收率范围分别为 62.7%~135%、68.0%~133% 和 71.4%~157%；

——加标回收率最终值分别为  $(79.1 \pm 16.3)\%$ ~ $(113 \pm 38.6)\%$ 、 $(81.0 \pm 19.6)\%$ ~ $(107 \pm 18.1)\%$  和  $(83.1 \pm 11.6)\%$ ~ $(125 \pm 55.1)\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白试验

每 20 个或每批次样品 (<20 个) 应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

### 12.2 校准

每批样品应绘制标准曲线，相关系数应  $\geq 0.990$ ，否则应重新绘制标准曲线。

每 20 个或每批次样品 (<20 个) 至少分析 1 个标准曲线中间浓度点，其测定结果与该点浓度初始值的相对偏差应在  $\pm 20\%$  以内，否则应重新绘制标准曲线。

### 12.3 平行样的测定

每 20 个或每批次样品 (<20 个) 应至少测定一个平行样，相对偏差应控制在 25% 以内。

### 12.4 基体加标

每 20 个或每批次样品 (<20 个) 应至少测定一个基体加标样品，各目标化合物的加标回收率范围应满足准确度的要求。

### 13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

附录 A  
(资料性)

方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

种类	序号	目标化合物	英文名称	CAS No.	淡水、海水养殖水	
					方法检出限 ng/L	测定下限 ng/L
四环素类	1	土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	4	16
	2	四环素	Tetracycline	60-54-8	4	16
	3	脱甲金霉素	Demeclocycline	127-33-3	3	12
	4	金霉素	Chlortetracycline	57-62-5	5	20
	5	美他环素	Methacycline	914-00-1	8	32
	6	多西环素	Doxycycline	564-25-0	5	20
磺胺类	1	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	68-35-9	3	12
	2	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	57-68-1	3	12
	3	磺胺噻唑	Sulfathiazole	72-14-0	3	12
	4	磺胺毗啶	Sulfapyridine	144-83-2	3	12
	5	磺胺甲嘧啶	Sulfamerazine	127-79-7	3	12
	6	磺胺二甲基异嘧啶	Sulfisomidine	515-64-0	2	8
	7	磺胺噁唑	Sulfamoxole	729-99-7	3	12
	8	甲氧苄啶	Trimethoprim	738-70-5	2	8
	9	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	651-06-9	2	8
	10	磺胺甲噻二唑	Sulfamethizole	144-82-1	3	12
	11	磺胺甲氧哒嗪	Sulfamethoxypyridazine	80-35-3	3	12
	12	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	3	12
	13	磺胺氯哒嗪	Sulfachlorypyridazine	80-32-0	3	12
	14	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	14365-52-7	4	16
	15	磺胺多辛	Sulfadoxine	2447-57-6	3	12
	16	磺胺异噁唑	Sulfisoxazole	127-69-5	2	8
	17	磺胺苯酰	Sulfabenzamide	127-71-9	3	12
	18	磺胺二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	122-11-2	3	12
	19	磺胺苯毗唑	Sulfaphenazole	526-08-9	3	12
	20	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	59-40-5	2	8

表 A.1 方法检出限和测定下限 (续)

种类	序号	目标化合物	英文名称	CAS No.	淡水、海水养殖水	
					方法检出限 ng/L	测定下限 ng/L
喹诺酮类	1	马坡沙星	Marbofloxacin	115550-35-1	2	8
	2	依诺沙星	Enoxacin	74011-58-8	3	12
	3	氟罗沙星	Fleroxacin	79660-72-3	3	12
	4	诺氟沙星	Norfloxacin	70458-96-7	3	12
	5	氧氟沙星	Ofloxacin	82419-36-1	3	12
	6	培氟沙星	Pefloxacin	70458-92-3	4	16
	7	环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	3	12
	8	洛美沙星	Lomefloxacin	98079-51-7	3	12
	9	达氟沙星	Danofloxacin	112398-08-0	3	12
	10	恩诺沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	3	12
	11	奥比沙星	Orbifloxacin	113617-63-3	3	12
	12	沙拉沙星	Sarafloxacin	98105-99-8	2	8
	13	双氟沙星	Difloxacin	98106-17-3	3	12
	14	司帕沙星	Sparfloxacin	110871-86-8	4	16
	15	萘啶酸	Nalidixic acid	389-08-2	3	12
	16	氟甲喹	Flumequine	42835-25-6	3	12

附录 B  
(资料性)

目标化合物及内标物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标化合物及内标物的保留时间、定量内标、多反应监测条件等测定参考参数。

表 B.1 目标化合物及内标物的保留时间、定量内标、多反应监测条件等测定参考参数

序号	中文名称	保留时间 min	类型	定量内标	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV
1	磺胺嘧啶-D <sub>4</sub>	2.92	内标物	/	255	112*/160	25/10
	磺胺嘧啶	2.98	目标物	磺胺嘧啶-D <sub>4</sub>	251	156*/108	15/23
3	磺胺二甲嘧啶	3.05	目标物	磺胺嘧啶-D <sub>4</sub>	279	186*/92	17/25
4	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	4.26	内标物	/	260	160*/112	15/23
5	磺胺噻唑	4.37	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	256	156*/108	15/23
6	磺胺毗啶	4.47	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	250	156*/184	17.6/16
7	磺胺甲嘧啶	4.89	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	265	172*/156	16/17
8	磺胺二甲基异嘧啶	6.38	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	279	186*/124	16/22
9	磺胺噁唑	6.47	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	268	156*/108	16/24
10	甲氧苄啶	6.57	目标物	甲氧苄啶- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	291	230*/123	23/24.7
11	甲氧苄啶- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	6.57	内标物	/	294	231*/262	18/20
12	马坡沙星	6.75	目标物	诺氟沙星-D <sub>5</sub>	363	320*/72	15/22.5
13	磺胺对甲氧嘧啶	6.78	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	281	108*/156	25/17
14	依诺沙星	6.93	目标物	诺氟沙星-D <sub>5</sub>	321	303*/257	17.6/17
15	磺胺甲噁二唑	6.97	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	271	156*/108	14/23
16	土霉素	7.13	目标物	四环素-D <sub>6</sub>	461	426*/201	21/40
17	磺胺甲氧哒嗪	7.14	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	281	156*/108	17/25.6
18	氟罗沙星	7.15	目标物	环丙沙星-D <sub>8</sub>	370	326*/269	18/25
19	诺氟沙星-D <sub>5</sub>	7.27	内标物	/	325	307*/231	21/44
20	诺氟沙星	7.31	目标物	诺氟沙星-D <sub>5</sub>	320	276*/233	17/24
21	氧氟沙星	7.38	目标物	环丙沙星-D <sub>8</sub>	362	318*/261	18/26
22	培氟沙星	7.52	目标物	环丙沙星-D <sub>8</sub>	334	290*/233	15/25
23	环丙沙星-D <sub>8</sub>	7.61	内标物	/	340	296*/249	18/25
24	环丙沙星	7.65	目标物	环丙沙星-D <sub>8</sub>	332	288*/245	17.6/24
25	四环素-D <sub>6</sub>	7.82	内标物	/	451	416*/160	17.8/24
26	四环素	7.84	目标物	四环素-D <sub>6</sub>	445	410*/154	19/30
27	洛美沙星	8.13	目标物	环丙沙星-D <sub>8</sub>	352	265*/308	23/17
28	达氟沙星	8.38	目标物	恩诺沙星-D <sub>5</sub>	358	314*/340	17.7/22
29	磺胺间甲氧嘧啶	8.40	目标物	磺胺二甲氧嘧啶-D <sub>6</sub>	281	108*/156	26/17.8
30	磺胺氯哒嗪	8.46	目标物	磺胺二甲氧嘧啶-D <sub>6</sub>	285	108*/156	24/15
31	恩诺沙星-D <sub>5</sub>	8.64	内标物	/	365	321*/347	21/20

表 B.1 目标化合物及内标物的保留时间、定量内标、多反应监测条件等测定参考参数（续）

序号	中文名称	保留时间 min	类型	定量内标	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV
32	恩诺沙星	8.66	目标物	恩诺沙星-D <sub>5</sub>	360	316*/245	17/23
33	奥比沙星	8.83	目标物	恩诺沙星-D <sub>5</sub>	396	352*/295	15/20
34	脱甲金霉素	9.25	目标物	四环素-D <sub>6</sub>	465	448*/430	16/23
35	磺胺甲恶唑	9.53	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	254	156*/108	18/25.6
36	磺胺多辛	9.62	目标物	磺胺二甲氧嘧啶-D <sub>6</sub>	311	156*/108	29/26
37	沙拉沙星-D <sub>8</sub>	9.64	内标物	/	394	302*/376	19/28
38	沙拉沙星	9.69	目标物	沙拉沙星-D <sub>8</sub>	386	342*/299	19/29
39	双氟沙星	9.88	目标物	沙拉沙星-D <sub>8</sub>	400	356*/299	20/25
40	司帕沙星	10.11	目标物	沙拉沙星-D <sub>8</sub>	393	349*/292	16/19
41	磺胺异恶唑	10.66	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	268	156*/113	20/17
42	金霉素	11.20	目标物	四环素-D <sub>6</sub>	479	444*/462	10/22
43	磺胺苯酰	11.59	目标物	磺胺噻唑-D <sub>4</sub>	277	156*/108	20/25
44	美他环素	11.79	目标物	多西环素-D <sub>3</sub>	443	426*/381	18/34
45	多西环素-D <sub>3</sub>	12.00	内标物	/	448	431*/323	18/31
46	多西环素	12.02	目标物	多西环素-D <sub>3</sub>	445	428*/321	15/15
47	磺胺二甲氧嘧啶-D <sub>6</sub>	12.18	内标物	/	317	162*/251	21/29
48	磺胺二甲氧嘧啶	12.22	目标物	磺胺二甲氧嘧啶-D <sub>6</sub>	311	156*/108	20/15
49	磺胺苯毗唑	12.26	目标物	磺胺喹恶啉- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	315	222*/156	16/25
50	磺胺喹恶啉	12.28	目标物	磺胺喹恶啉- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	301	156*/108	15/15
51	磺胺喹恶啉- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	12.28	内标物	/	307	162*/114	14/25
52	萘啶酸	12.67	目标物	氟甲喹- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	233	215*/187	19/33
53	氟甲喹	12.82	目标物	氟甲喹- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	262	244*/202	20/42
54	氟甲喹- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	12.82	内标物	/	265	247*/146.6	17/23

注：带“\*”表示为定量离子对。

附录 C  
(资料性)

标准物质和内标物质的参考图谱

在本标准推荐的仪器参考条件下, 目标化合物的总离子流色谱图见图 C. 1 (磺胺类、喹诺酮类抗生素的质量浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ , 四环素类抗生素的质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ ; 磺胺类和喹诺酮类内标的质量浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ , 四环素类内标的质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ )。

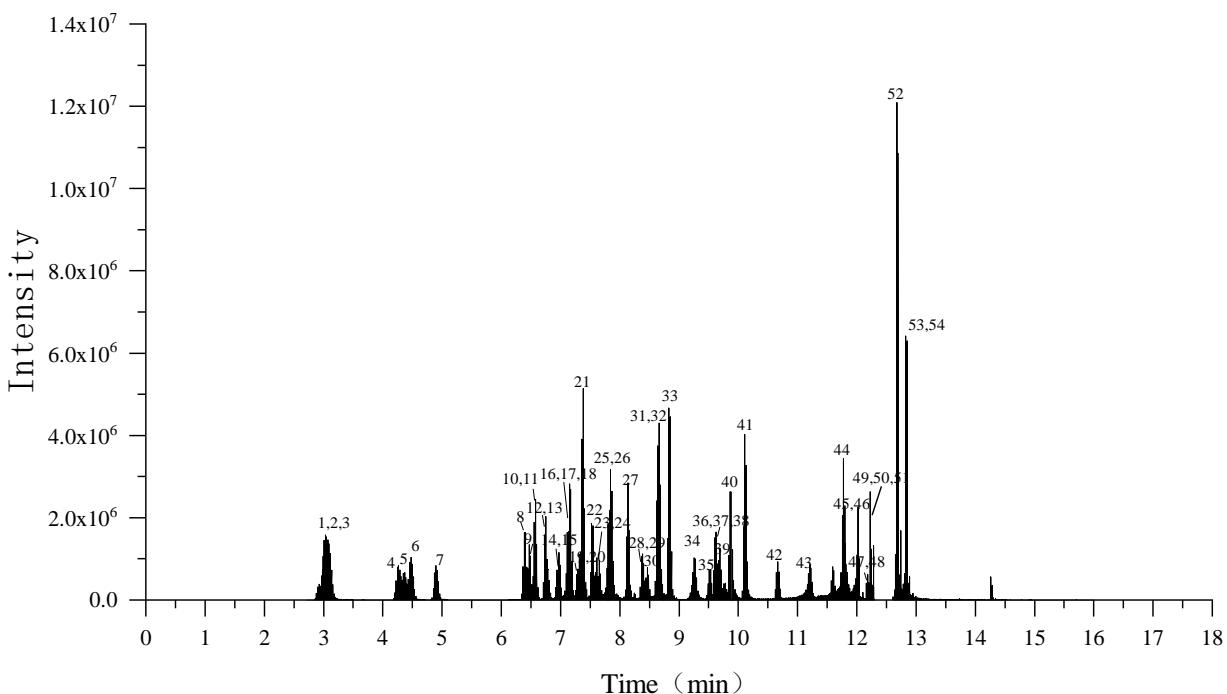


图 C. 1 42 种目标化合物和 12 种内标物的总离子流色谱图 (参考谱图)

注: 标注的序号为各目标化合物的出峰顺序。

- 1-磺胺嘧啶-D<sub>4</sub>;
- 2-磺胺嘧啶;
- 3-磺胺二甲嘧啶;
- 4-磺胺噻唑-D<sub>4</sub>;
- 5-磺胺噻唑;
- 6-磺胺毗啶;
- 7-磺胺甲嘧啶;
- 8-磺胺二甲基异嘧啶;
- 9-磺胺噁唑;
- 10-甲氧苄啶;
- 11-甲氧苄啶-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>;
- 12-马坡沙星;
- 13-磺胺对甲氧嘧啶;
- 14-依诺沙星;
- 15-磺胺甲噻二唑;
- 16-土霉素;
- 17-磺胺甲氧哒嗪;

18-氟罗沙星；  
19-诺氟沙星-D<sub>5</sub>；  
20-诺氟沙星；  
21-氧氟沙星；  
22-培氟沙星；  
23-环丙沙星-D<sub>8</sub>；  
24-环丙沙星；  
25-四环素-D<sub>6</sub>；  
26-四环素；  
27-洛美沙星；  
28-达氟沙星；  
29-磺胺间甲氧嘧啶；  
30-磺胺氯哒嗪；  
31-恩诺沙星-D<sub>5</sub>；  
32-恩诺沙星；  
33-奥比沙星；  
34-脱甲金霉素；  
35-磺胺甲噁唑；  
36-磺胺多辛；  
37-沙拉沙星-D<sub>8</sub>；  
38-沙拉沙星；  
39-双氟沙星；  
40-司帕沙星；  
41-磺胺异噁唑；  
42-金霉素；  
43-磺胺苯酰；  
44-美他环素；  
45-多西环素-D<sub>3</sub>；  
46-多西环素；  
47-磺胺二甲氧嘧啶-D<sub>6</sub>；  
48-磺胺二甲氧嘧啶；  
49-磺胺苯吡唑；  
50-磺胺喹噁啉；  
51-磺胺喹噁啉-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>；  
52-萘啶酸；  
53-氟甲喹；  
54-氟甲喹-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>。