

# 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法同时快速检测水产品中 37 种兽药残留

朱万燕<sup>1\*</sup>, 徐文远<sup>1</sup>, 张伟<sup>2</sup>

(1. 临沂出入境检验检疫技术中心, 临沂 276034; 2. 东营出入境检验检疫技术中心, 东营 257000)

**摘要:** **目的** 建立超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法快速检测水产品中磺胺类、喹诺酮类、四环素类、硝基咪唑类、大环内酯类、 $\beta$ -内酰胺类、三苯甲烷类 7 类 37 种兽药残留的方法。**方法** 样品采用 QuEChERS 方法(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method)进行前处理(用乙腈提取, 提取液经  $Al_2O_3$  吸附剂净化); 采用 ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5  $\mu$ m)分离, 以乙腈-5 mmol 的乙酸铵为流动相, 梯度洗脱, Q-TOF-MS 电喷雾正离子模式分析检测; 在全扫描采集模式下, 以准分子离子峰的峰面积定量, 以化合物的色谱保留时间和精确质量数定性。**结果** 各化合物在 0.5~2000  $\mu$ g/kg 范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99。样品平均添加回收率为 67%~109.5%, 相对标准偏差(RSD)均小于 15.3% ( $n=6$ )。**结论** 方法简单、快速、可靠, 可用于水产品中兽药多残留的快速筛查。

**关键词:** 水产品; 兽药残留; 筛查; 同时检测; 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法

## Determination of 37 kinds of veterinary drugs residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry

ZHU Wan-Yan<sup>1\*</sup>, XU Wen-Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>

(1. Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China; 2. Dongying Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dongying 257000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of 7 classes of 37 kinds of veterinary drugs, including sulfoamides, quinolones, tetracyclines, nitroimidazoles, macrolides, beta-lactams and triphenylmethane, in aquatic products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). **Methods** The quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method (QuEChERS) was used for the extraction. In this QuEChERS method, the sample was extracted by acetonitrile and cleaned up with  $Al_2O_3$ . The compounds were measured on a ZORBAX SB-C<sub>18</sub> column (100 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5  $\mu$ m) with acetonitrile-5 mmol/L ammonium acetate as mobile phase under gradient elution. The extract was measured directly by LC-Q TOF-MS with electrospray ionization in positive mode. The confirmatory analysis was carried out by determining the retention time and accurate masses of all compounds and fragment ions upon target MS/MS.

基金项目: 山东出入境检验检疫局科研项目(SK201359)

**Fund:** Supported by the Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Foundation (SK201359)

\*通讯作者: 朱万燕, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhuwanyan0523@163.com

\*Corresponding author: ZHU Wan-Yan, Engineer, Technology Center of Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China. E-mail: zhuwanyan0523@163.com

**Results** The results showed that the linear range was 0.5~2000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for each compound with the correlation coefficients of more than 0.99. The recoveries were ranged from 67.0% to 109.5%, with relative standard deviations (RSDs) less than 15.3% ( $n=6$ ). **Conclusion** The method is simple, rapid and reliable, and is suitable for the simultaneous determination of multiresidues of veterinary drugs in aquatic products.

**KEY WORDS:** aquatic products; veterinary drugs residues; screening; simultaneous determination; ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry

## 1 引言

由于各类兽药的理化性质存在较大差异, 现有的兽药残留分析主要以分类检测为主<sup>[1,2]</sup>, 这些分析方法所能同时分析的物种种类较少, 若要检测多类兽药, 需进行多次的样品前处理, 检测周期长、成本高、效率低, 不能满足目前兽药种类不断增加、分析通量不断提高的需求。目前, 国内外学者<sup>[3-5]</sup>将兽药多残留同时检测技术的开发作为研究的重点和难点。磺胺类、喹诺酮类、四环素类、硝基咪唑类、大环内酯类、 $\beta$ -内酰胺类、三苯甲烷类等化合物在水产品养殖中使用较多, 滥用这些药物会造成水产品严重污染, 此外通过食物链还可在人体中蓄积, 容易造成抗药性, 因此, 开展水产品中上述 8 类兽药残留的同时分析研究具有重要的意义。

目前, 常用于兽药残留检测的方法主要是液相色谱-串联质谱法 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)<sup>[6-9]</sup>, 该法虽然方法灵敏度和特异性都比较高, 但是, 由于难以完全阐明化合物的结构裂解信息, 定性准确度方面尚有欠缺, 容易产生假阳性的结果, 而且能同时检测的化合物数量有限。液相色谱-四级杆-飞行时间质谱 (liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry, LC-Q-TOF-MS)<sup>[10]</sup>是一种高分辨质谱, 可依据化合物离子的精确分子质量对其进行准确定性分析, 它获得的全扫描谱图可以用于建立化合物质谱数据库, 因此在没有标准品的情况下也可以对未知样品中的化合物进行准确定性。目前国内有关使用 LC-Q-TOF-MS 检测食品中兽药的报道较少<sup>[11-15]</sup>, 本文拟建立水产品中上述 7 类 37 种兽药的液相色谱-四级杆-飞行时间质谱的同时筛选分析方法和数据谱库。该技术的建立将实现鱼中多类兽药残留无需标准品, 简便、快速、准确的一次性检测和确证分析。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

Agilent 1290-6530 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱仪 (UPLC-Q-TOF-MS, 美国 Agilent 公司); CR22GIII 高速冷冻离心机 (日本 HITACHI 公司); ULTRA-TURRAX T25 均质器 (德国 IKA 公司); GENIUS 3 基本型涡流混匀器

(德国 IKA 公司); HS260 型调速多用振荡器 (德国 IKA 公司); R-210 型旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司)。

磺胺甲基异噁唑、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺喹噁啉、磺胺噻唑、磺胺氯哒嗪、磺胺甲氧苄胺嘧啶、磺胺二甲异噁唑、氟甲喹、噁喹酸、环丙沙星、氧氟沙星、恩诺沙星、诺氟沙星、甲硝唑、二甲硝咪唑、咯硝哒唑、红霉素、林可霉素、苄青霉素、氨苄青霉素、羟氨苄青霉素、四环素、金霉素、强力霉素、土霉素、孔雀石绿、隐性孔雀石绿、结晶紫、隐性结晶紫标准物质 (纯度: 92.2%~99.5%) 均购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司; 乙腈、甲醇、乙酸乙酯、甲酸和乙酸为色谱纯, 均购自美国 Tedia 公司; 硫酸镁、硫酸钠和氯化钠为分析纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司;  $\text{C}_{18}$ 、PSA、 $\text{NH}_2$ 、中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、PAX、PCX、PEP、GCB、弗罗里硅土吸附剂均购于天津 Bonna-Agela 公司; 实验用水为 Millipore 纯水系统 (美国 Millipore 公司) 制得的高纯水。

实验用样品鱼均购自市场。

### 2.2 标准溶液配制

分别准确称取 25 mg 上述 37 种兽药标准品于 50 mL 烧杯中, 用甲醇溶解并定量转移到 25 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 即得 1 mg/mL 的标准储备液。-18  $^{\circ}\text{C}$  避光保存。实验中用空白样品提取液逐级稀释, 根据每种目标化合物的定量限配制不同浓度的系列基质混合标准工作液, 现用现配。

### 2.3 样品前处理

#### 2.3.1 提取

称取 5.0 g 鱼肉可食部分, 精确至 0.01 g, 于 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 乙腈, 同时加入 2.0 g 无水硫酸镁 ( $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ ), 超声波振荡提取 2 min, 9000 r/min 均质提取 1 min, 9000 r/min 离心 5 min, 上清液转移至 50 mL 离心管中; 另取一 50 mL 离心管加入 15 mL 乙腈, 洗涤匀浆刀头 10 s, 洗涤液移入前一离心管中, 用玻璃棒捣碎离心管中的沉淀, 超声波振荡提取 2 min, 9000 r/min 离心 5 min, 上清液合并至 50 mL 离心管中, 待净化。

#### 2.3.2 净化

在上清液中加入 500 mg 中性氧化铝粉, 使吸附剂和

提取液充分接触, 振荡 5 min, 以 9000 r/min 冷冻(-2 ℃)离心 5 min, 静置 10 min 后, 取 15 mL 上清液(相当于 2.5 g 样品)于 50 mL 鸡心瓶中, 40 ℃ 旋转蒸发至近干, 氮吹吹干。加入 1 mL 5 mmol/L 乙酸铵溶液: 乙腈(9:1, V:V)的定容液, 漩涡混匀后, 经 0.22 μm 滤膜过滤, 供 UPLC-Q-TOF-MS 测定。

## 2.4 仪器工作条件

### 2.4.1 液相色谱条件

ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3.5 μm); 流动相 A 为乙腈, B 为 5 mmol/L 的乙酸铵, 梯度洗脱程序: 0~10 min, 1%~30%A; 10~12 min, 30%~40%A; 12~14 min, 40%A; 14~14.1 min, 40%~100%A; 14.1~22 min, 100%A; 22.1 min, 100%~1%A; 流速 0.4 mL/min; 柱温 40 ℃; 进样量 10 μL。

### 2.4.2 质谱条件

电喷雾离子源, 正离子模式; 毛细管电压 4000 V; 雾化气压力 35 psi; 干燥气温度 325 ℃; 干燥气流速 10 L/min; 鞘气温度 325 ℃; 鞘气流速 11 L/min; 参比离子为 121.0509 *m/z* 和 922.0098 *m/z*, 用于实时校正; 数据采集采用棒状图数据采集模式, 扫描范围为 50~1700 *m/z*, 扫描速率为 3 spectra/s; 产物离子数据在 target MS/MS 模式下设置固定的保留时间, 母离子, 碰撞能量等信息进行采集,

数据采集与处理通过 Agilent Mass Hunter Workstation Software (version B.04.00), 包括数据采集, 定性分析, 定量分析软件。

## 2.5 方法回收率和精密度实验方法

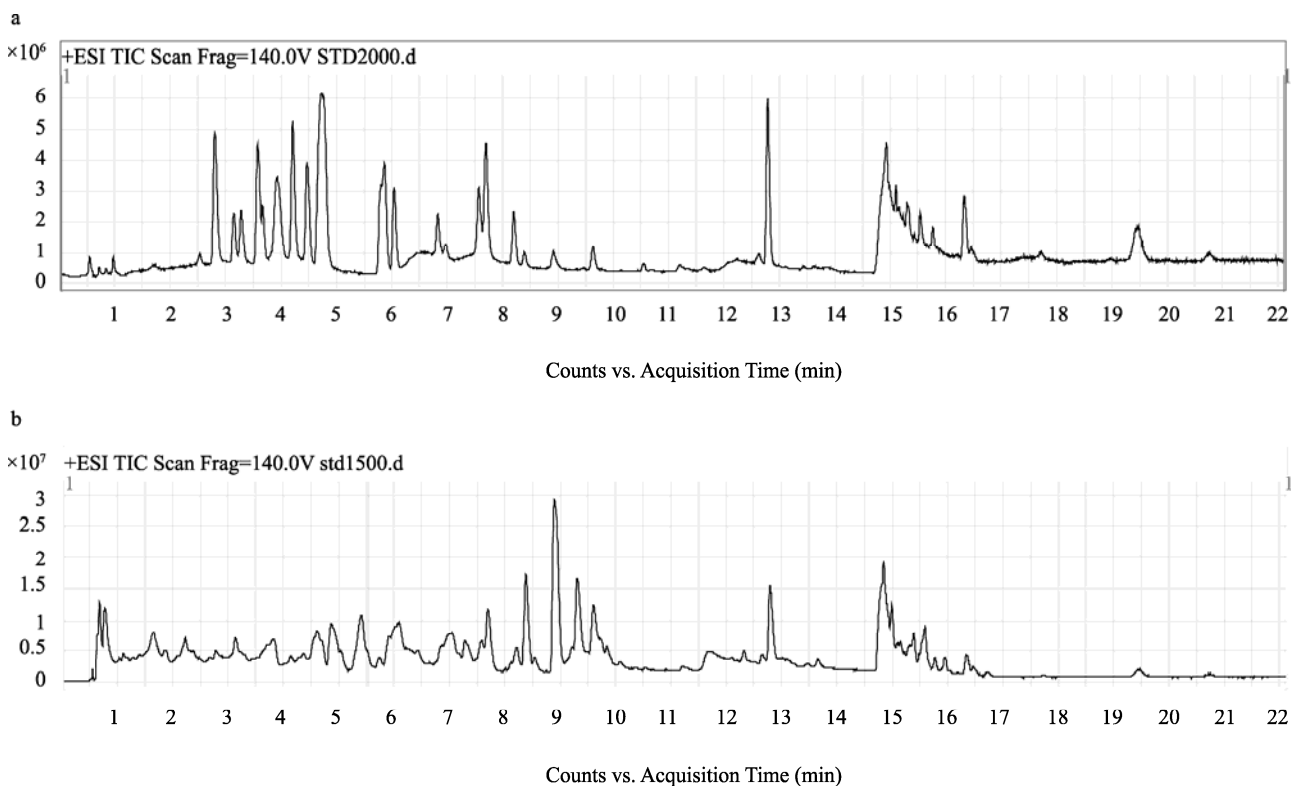
采用经测定不含有待测物质的阴性样品, 按照本研究方法进行 3 个加标水平(LOQ、2LOQ、4LOQ)的回收率和精密度实验, 每个加标水平做 6 个平行样, 计算其回收率和相对标准偏差(RSD)。

## 3 结果与分析

### 3.1 分析条件的优化

#### 3.1.1 色谱流动相的优化

由于电喷雾质谱的电离是在溶液状态, 因此流动相的组成和添加剂除了影响分析物的保留时间和峰形外, 还会影响到分析物的离子化效率, 从而影响到目标化合物的检测灵敏度。实验考察了乙腈-0.1%甲酸溶液和乙腈-5 mmol 乙酸铵溶液体系, 结果发现乙腈-5 mmol 乙酸铵体系下 4 种化合物的灵敏度和峰形均优于乙腈-0.1%甲酸溶液体系, 故选择乙腈-5 mmol 乙酸铵溶液作为流动相, 结果见图 1。实验对流动相的比例进一步优化, 在优化后的梯度洗脱条件下, 37 种化合物可以实现完全分离。



a: 以乙腈-5 mmol/L 乙酸铵为流动相时的总离子流图; b: 以乙腈-0.1%甲酸为流动相时的总离子流图

a: total ion chromatogram with acetonitrile-5 mmol/L ammonium acetate as mobile phase; b: total ion chromatogram with acetonitrile-0.1%formic acid as mobile phase

图 1 37 种兽药混合标准溶液的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of a mixed standard solution of 37 kinds of veterinary drugs

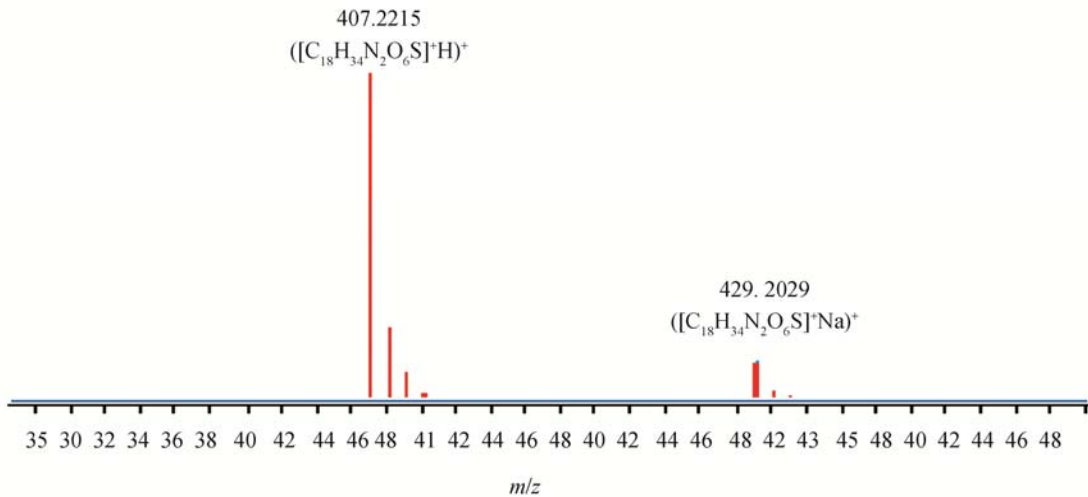


图 2 林可霉素不同离子化形式的响应比较

Fig. 2 Response comparison of ionized forms of lincomycin

### 3.1.2 离子化形式的选择

由于 LC-MS 具有多种离子化形式( $[M+H]^+$ ,  $[M+NH_4]^+$  和  $[M+Na]^+$ ), 因此, 须对离子化形式的选择进行考察。对于本次研究的 37 种兽药, 响应最高的离子化形式是  $[M+H]^+$ 。  $[M+Na]^+$  峰在大多数化合物中也能检测到, 但除磺胺类化合物外, 其响应均低于  $[M+H]^+$  峰的 20%, 例如林可霉素, 见图 2。此外,  $[M+NH_4]^+$  峰在所有化合物中都较难发现。因此, 基于离子化峰的响应, 选择  $[M+H]^+$  形式适合于数据库检索。

### 3.2 净化条件的优化

选定醋酸乙腈作为提取溶剂, 比较了中性  $Al_2O_3$ 、 $C_{18}$ 、PSA、PAX、 $NH_2$ 、PEP 吸附剂及两种之间相互组合对水产品样品基质的净化效果并进行了回收率测定, 结果表明中性  $Al_2O_3$  对待测化合物的吸附最小, 4 种化合物的回收率最高。实验进一步对吸附剂的用量进行了优化, 考察了 50~600 mg 中性  $Al_2O_3$  的净化效果及对目标化合物回收率的影响。结果表明, 400 mg 中性  $Al_2O_3$  净化效果最好, 回收率最高。因此最终确定用 400 mg 中性  $Al_2O_3$  粉对提取液进行净化。

### 3.3 HPLC-Q TOF-MS 定性分析

在优化的色谱、质谱条件下测定待测样液, LC-Q-TOF-MS 在 MS 模式下进行一级全扫描, 获得 MS 全扫描数据。通过样品中化合物的实测分子量、保留时间与 TOF 数据库中的精确质量数及保留时间匹配, 在质量精确度绝对值小于  $10 \times 10^{-6}$ , 保留时间偏差在 0.25 min 之内, 且得分  $\geq 70$  时, 可初步确定为疑似兽药, 待由 Q-TOF 进一步确证。

对于 TOF 数据库侦测疑似兽药, 需要进行 Q-TOF 数据库的核查确证。在 Q-TOF 方法条件下, 对实际样品进行再次测定, 获得样品碎片离子全扫描信息, 经过与 Q-TOF 数据库中的碎片离子信息检索比对, 得到二级检索得分和对应的化合物, 对于检索得分  $\geq 70$  的化合物被确证为目标兽药。对于检索得分  $< 70$  的化合物通过背景扣除来降低杂质离子对检索的影响; 对于仍不能达到得分要求的化合物需对比其主要碎片离子, 若有两个或两个以上的主要碎片离子匹配, 则可确证为目标兽药。

### 3.4 基质效应

通过比较阴性基质匹配标准溶液和纯溶剂标准溶液响应值的差异来评价方法的基质效应, 具体方法为在空白组织基质提取液中添加混合标准溶液, 与相同浓度纯溶剂中的信号强度(峰面积)相比较, 当比值等于或接近 1 时(在 0.85~1.15 范围内), 认为基质效应不明显; 小于 0.85 时, 表明存在明显的离子抑制作用, 大于 1.15 时表明存在明显离子增强作用。

结果表明在鱼肉样品基质中有 48.5% 的目标化合物基质效应不明显, 其余目标化合物都不同程度地存在离子抑制或离子增强基质效应。为尽可能消除基质效应, 实验采用基质匹配法进行定量分析。

### 3.5 方法的线性和定量限

取空白样品, 按 2.3 节样品预处理方法提取、净化、定容得到样品提取液, 根据目标化合物在质谱中响应的强弱, 加入不同浓度的混合标准系列。以分子离子峰面积  $Y$  对含量  $X$  作标准曲线, 用空白基质提取液稀释标准溶液,

直到获得每种目标化合物的信噪比等于 10( $S/N=10$ )的浓度, 确定其为该化合物的定量限(LOQ)。结果表明, 目标化合物的线性范围为 0.5~2000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 相关系数均大于 0.99, LOQ 为 0.5~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 3.6 方法回收率和精密度

按 2.5 节方法进行实验, 结果表明, 37 种化合物的回收率在 67.0%~109.5% 范围内, 相对标准偏差均不高于 15.3%。

### 3.7 方法应用

应用本方法对 30 件从市场购买到的鱼样品进行检测, 结果发现 1 件鱼样品中检出四环素, 含量为 80.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 1 件鱼样品中检出隐性孔雀石绿, 含量为 4.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 1 件鱼样品中检出环丙沙星, 含量为 16.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为了验证检测结果, 我们采用国家标准推荐方法对上述检出的阳性样品进行了确证, 检测结果四环素含量为 86.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 隐性孔雀石绿含量为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 环丙沙星含量为 17.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 与本文新建方法的测定结果相吻合。

## 4 结论

本文以水产品鱼为样本, 采用乙腈提取,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉净化, 结合冷冻离心 5 min, 以 ZORBAX SB-C<sub>18</sub>(100 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ )为色谱柱, 以乙腈-5 mmol 乙酸铵溶液为流动相, 建立了超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱同时测定水产品中 7 类 37 种兽药残留的分析方法。本方法简单、快速、经济、可靠, 解决了检测种类少、检测时间长等问题, 适用于兽药多残留的快速分析。

### 参考文献

- 夏敏, 贾丽, 季怡萍. 液相色谱-质谱法同时检测畜禽肉中五种大环内酯类抗生素[J]. 分析测试学报, 2004, 23: 217-222.  
Xia M, Jia L, Ji YP. Liquid chromatography with electrospray ion-trap mass for the determination of domoic acid in shellfish [J]. J Instrum Anal, 2004, 23: 217-222.
- 王重洋, 王远鹏, 王宁, 等. 基质固相分散-超快速液相色谱法测定牛肉中磺胺类兽药 [J]. 分析化学, 2013, 41(1): 83-87.  
Wang CY, Wang YP, Wang N, et al. Matrix solid phase dispersion coupled with ultra-fast liquid chromatography for detection of sulfonamides in beef tissue Chinese [J]. J Anal Chem, 2013, 41(1): 83-87.
- 卜明楠, 石志红, 康健, 等. QuEChERS 结合 LC-MS/MS 同时测定虾肉中 72 种兽药残留[J]. 分析测试学报, 2012, 31(5): 552-558.  
Bu MN, Shi ZH, Kang J, et al. Simultaneous determination of 72 veterinary drugs in shrimp by modified quechers and high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(5): 552-558.
- 王炼, 黎源倩, 王海波, 等. 基质固相分散-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉和牛奶中 20 种兽药残留[J]. 分析化学, 2011, 39(2): 203-207.  
Wang L, Li YQ, Wang HB, et al. Simultaneous determination of twenty veterinary drug residues in milk and meat using matrix solid phase dispersion-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese J Anal Chem, 2011, 39(2): 203-207.
- 晏利芝, 赵永彪, 富玉, 等. 超高效液相色谱串联质谱法同时测定猪肉中  $\beta$ -受体激动剂、喹诺酮类和磺胺类兽药残留量[J]. 分析实验室, 2011, 30(1): 2011-2013.  
Yan LZ, Zhao YB, Fu Y, et al. Simultaneous determination of  $\beta$ -agonist, quinolones and sulfonamides residues in pork by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(1): 2011-2013.
- 李娜, 张玉婷, 刘磊, 等. QuEChERS 超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中 4 类 29 种禁用兽药残留[J]. 色谱, 2014, 32(12): 1313-1319.  
Li N, Zhang YT, Liu L, et al. Simultaneous determination of 4 kinds of 29 banned and restricted veterinary drugs in animal-derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and modified QuEChERS for sample preparation [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(12): 1313-1319.
- 曹亚飞, 康健, 常巧英, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法快速测定奶酪中多类兽药残留[J]. 色谱, 2015, 33(2): 132-139.  
Cao YF, Kang J, Chang QY, et al. Multi-residue determination of veterinary drugs in cheese by QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(2): 132-139.
- 赵颖, 刘瑜, 金雁, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联四级杆质谱法同时测定配合饲料中 29 种兽药[J]. 色谱, 2012, 30(9): 908-914.  
Zhao Y, Liu Y, Jin Y, et al. Simultaneous determination of 29 veterinary drugs in compound feeds by ultra performance liquid chromatography electrospray ionization tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(9): 908-914.
- 侯建波, 谢文, 陈笑梅, 等. 液相色谱-串联质谱-同位素稀释法同时测定猪肉中 54 种药物残留[J]. 质谱学报, 2012, 33(1): 42-54.  
Hou JB, Xie W, Chen XM, et al. Simultaneous determination of 54 drugs residues in pork by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry an isotopes dilution technique [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2012, 33(1): 42-54.
- 李晓娟, 彭涛, 李重九. 色谱-飞行时间质谱联用技术的特点及其在食品污染物分析研究中的应用[J]. 分析测试学报, 2012, 31(5): 628-632.  
Li XJ, Peng T, Li CJ. Application progress of chromatography - time-of-flight mass spectrometry in trace analysis of food contaminants [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(5): 628-632.
- 刘畅, 陈燕, 李晓雯, 等. 高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法同时测定猪肉中 31 种  $\beta$ -受体激动剂[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 464-469.  
Liu C, Chen Y, Li XW, et al. Determination of 31  $\beta$ -agonists in pork by high performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(5): 464-469.
- 彭丽, 吴宁鹏, 张崇威, 等. 超高压液相色谱-四级杆飞行时间质谱法

筛查牛奶中 55 种药物[J]. 中国兽药杂志, 2014, 48(9): 45-52.

Peng L, Wu NP, Zhang CW, *et al.* Screening method for 55 kinds of drugs in milk by ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Vet Med*, 2014, 48(9): 45-52.

- [13] 高馥蝶, 赵妍, 邵兵, 等. 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法快速筛查牛奶中的农药和兽药残留[J]. 色谱, 2012, 30(6): 560-567.

Gao FD, Zhao Y, Shao B, *et al.* Determination of residues of pesticides and veterinary drugs in milk by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(6): 560-567.

- [14] 许成保, 锁然, 张峰, 等. 超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱快速检测动物饲料中 10 种违禁精神药物[J]. 色谱, 2012, 30(5): 457-462.

Xu CB, Suo R, Zhang F, *et al.* Simultaneous determination of 10 unapproved sedative drugs in feeds by ultra-performance liquid chromatography quadrupole time-off light mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(5): 457-462.

- [15] 蓝芳, 张毅, 岳振峰, 等. 液相色谱-四级杆/飞行时间质谱快速筛查饲料中 36 种违禁药物[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 1471-1478.

Lan F, Zhang Y, Yue ZF, *et al.* Rapid screening of 36 forbidden drugs in feeds by using liquid chromatography - quadrupole/time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(12): 1471-1478.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



朱万燕, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhuwanyan0523@163.com