

动物源性食品中 14 种喹诺酮类药物残留测定 - 液相色谱 - 质谱 / 质谱法 (Copure® HLB)

《GB/T 21312-2007 动物源性食品中 14 种喹诺酮类药物残留检测方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》

本方案以 GB/T 21312-2007 为参考，建立了以 HLB 固相萃取柱对猪肉和猪肝样品中 14 种喹诺酮类药物萃取净化方法，进行低中高高三水平基质加标，都能获得满意的实验结果，14 种目标物的回收率和精密度均能满足标准要求。

一、样品提取

准确称取试样 5.0 g (精确至 0.01) 于 50 mL 离心管中，加入 10 mL EDTA-Mellvaine 缓冲液，涡旋 1 min，超声提取 10 min，10000 r/min 离心 5 min (温度低于 5 °C)，提取三次，合并上清液，用 EDTA-Mellvaine 缓冲液定容至 30 mL 备用。

二、HLB 柱净化 (Copure® HLB, 200 mg/6 mL)

活化：使用 6 mL 甲醇、6 mL 水活化 HLB 固相萃取柱；
上样：取 6 mL 待净化液过柱子，弃去流出液；
淋洗：用 6 mL 10% 甲醇水溶液淋洗柱子；
洗脱：用 6 mL 甲醇洗脱并收集洗脱液，氮吹近干，用初始流动相定容至 1 mL，过滤膜上机测试。

三、基质标准曲线溶液的制备

选同类型空白样品，按上述前处理方法进行操作，收集过柱流出液，加入适量的标液后与样品一同氮吹复溶，配制成上机浓度分别为 2 µg/L、10 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、500 µg/L 的标准曲线。

四、仪器条件

4.1 色谱条件

仪器：UPLC-MS/MS (Thermo Fisher TSQ Endura)
色谱柱：CommaSil®AQ-C18 (2.1 mm×100 mm, 3 µm)
流动相：A: 水 (0.1 % 甲酸) B: 0.1 % 甲酸的甲醇 - 乙腈溶液 (甲醇 : 乙腈 = 2:8)

五、实验结果

表 3 14 种喹诺酮类药物加标回收实验结果

化合物	猪肉						猪肝					
	10.0 µg/kg		50.0 µg/kg		100 µg/kg		10.0 µg/kg		50.0 µg/kg		100 µg/kg	
	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3
吡哌酸	88.6	6.83	90.2	5.23	92.6	4.58	82.5	7.89	85.7	8.34	90.7	5.58
依诺沙星	78.6	3.39	74.5	4.59	80.4	2.29	72.8	6.96	73.2	3.89	78.7	4.42
氧氟沙星	81.3	4.25	73.4	2.28	74.2	2.98	78.4	6.81	88.2	5.27	86.6	4.33
诺氟沙星	72.3	4.85	78.9	4.52	74.2	2.83	68.7	5.89	66.3	6.36	68.2	4.78
培氟沙星	77.4	6.23	82.4	4.16	76.8	3.86	78.8	3.83	83.6	4.15	82.7	6.19
环丙沙星	76.6	5.62	80.4	3.95	79.3	4.07	69.7	6.92	77.4	7.14	74.5	4.37
洛美沙星	75.1	5.54	79.7	5.81	76.4	3.16	78.3	5.44	75.5	6.54	73.2	5.32
丹诺沙星	80.4	6.83	85.9	7.56	88.7	7.26	79.5	3.45	82.3	4.89	88.7	5.63
恩诺沙星	75.5	5.83	77.8	4.36	78.7	3.82	89.5	6.67	92.6	7.72	88.4	6.85
沙拉沙星	74.3	7.59	77.4	5.82	75.3	5.69	84.3	5.77	85.5	4.06	89.7	5.75
西诺沙星	82.3	6.53	91.4	5.2	93.6	3.86	84.4	7.74	92.7	3.21	95.3	7.59
奥索利酸	90.5	7.45	92.3	1.9	95.6	2.78	91.5	6.89	93.3	7.89	96.3	6.34
萘啶酸	88.8	3.71	92.8	4.4	94.3	3.49	91.1	6.53	94.8	4.56	96.1	4.58
氟甲喹	82.2	7.52	80.3	6.1	76.1	6.22	88.7	6.67	92.1	5.89	94.5	6.72

流速：0.3 mL/min 柱温：35°C 进样量：10 µL

洗脱方式：梯度洗脱，见表 1

表 1: 梯度洗脱程序

时间 /min	A/%	B/%
0	90	10
6	70	30
9	50	60
9.5	0	100
10.5	0	100
11	90	10
15	90	10

4.2 质谱条件

离子源：HESI 电喷雾电压：3500 V
鞘气压力：40 arb 辅气压力：2 arb
离子传输管：380 °C 辅气温度：350 °C

表 2 组分名称、保留时间及特征离子一览表 (* 为定量离子)

序号	名称	保留时间 /min	母离子	子离子
1	吡哌酸	2.61	304.1	217.0*, 189.0
2	依诺沙星	3.30	321.1	303.0*, 232.0
3	氧氟沙星	3.50	362.0	318.0*, 260.9
4	诺氟沙星	3.52	320.0	276.0*, 233.0
5	培氟沙星	3.60	334.0	290.0*, 233.0
6	环丙沙星	3.69	332.0	288.3*, 230.9
7	洛美沙星	3.89	352.0	265.0*, 308.0
8	丹诺沙星	4.05	358.2	340.0*, 254.9
9	恩诺沙星	4.14	360.1	316.0*, 342.0
10	沙拉沙星	4.65	386.1	342.0*, 298.9
11	西诺沙星	6.84	263.1	245.0*, 189.0
12	奥索利酸	7.73	262.1	244.0*, 216.0
13	萘啶酸	9.15	233.1	215.0*, 187.0
14	氟甲喹	9.57	262.1	244.0*, 201.9

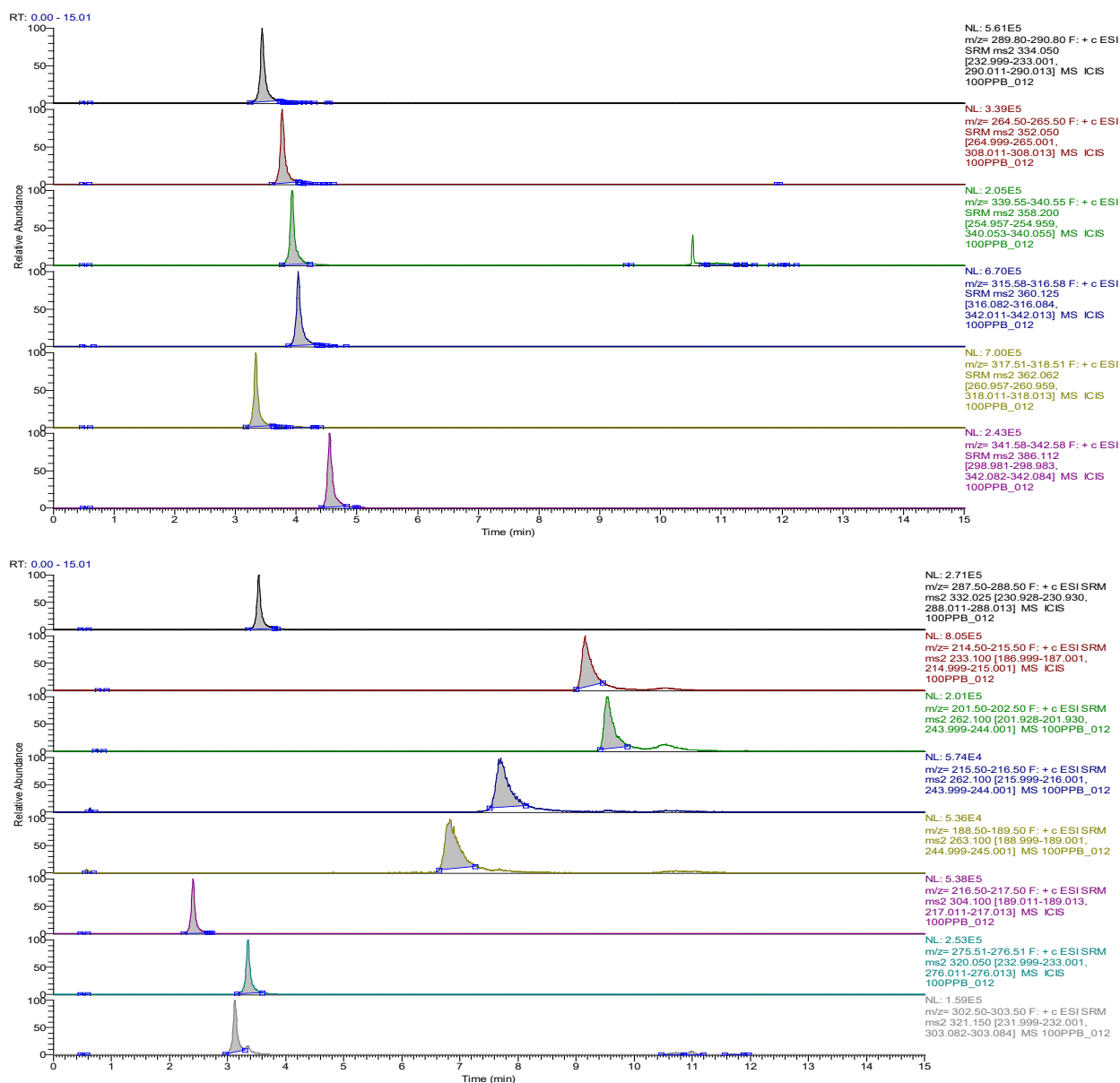


图 114 种喹诺酮类药物检测色谱图

从上到下依次为培氟沙星、洛美沙星、丹诺沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、沙拉沙星、环丙沙星、萘啶酸、氟甲喹、奥索利酸、西诺沙星、吡哌酸、诺氟沙星、依诺沙星。

订购信息

货号	描述	包装
COHLB6200	Copure® HLB 固相萃取柱, 200 mg/6mL	30 支 / 盒
SDC-3000-D	biocomma® 多管涡旋混匀仪	1 台 / 箱
SF130-22-PTFE	PTFE 针式过滤器 直径 13mm, 孔径 0.22 μm, 有机系	100 个 / 盒
SC2-1	2 mL 蓝色聚丙烯盖, 白色 PTFE/ 红色硅胶垫, 9-425	100 个 / 盒
V2-AL	2 mL 螺纹棕色样品瓶, 带书写处 11.6*32 mm, 9-425	100 个 / 盒