

LC-MS/MS 法测定畜禽排泄物中磺胺类药物的残留量

参考标准：《DB33/T 2481—2022》

1 前言

磺胺类药物（Sulfonamides, SAs）是指具有对氨基苯磺酰胺结构的一类药物的总称，是一类用于预防和治疗细菌感染性疾病的化学治疗药物。随着畜牧业的集约化发展，在防治动物疫病方面，SAs 的使用越来越广泛，但 SAs 进入动物体内后，除一部分被吸收、转化和代谢，残留于动物组织中，大部分以原型或者代谢产物的形式随畜禽排泄物排出体外，含有 SAs 的畜禽排泄物或者作为有机肥料用于种植业，或者直接排入环境中，从而导致畜禽排泄物中残留的 SAs 进入土壤和水体中，这将对环境的生态系统产生重要影响，并将可能通过食物链对动、植物以及微生物的生命活动产生影响，尤其是可能诱导细菌耐药性的产生，最终对人类的身体健康产生威胁。

本文参考标准《DB33/T 2481-2022 畜禽排泄物中磺胺类药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法》，建立了一种使用 LC-MS/MS 系统测定畜禽排泄物中磺胺类药物的残留量的定量分析方法。本文考察了方法的灵敏度、线性、精密度、回收率等，结果表明：畜禽排泄物中磺胺类药物检出限在 0.19-1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，定量限在 0.56-3.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，满足《DB33/T 2481—2022》规定检出限为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的要求；且在检测范围内线性良好，相关系数均大于 0.99。基质添加高中低不同浓度磺胺类药物保留时间 RSD 值在 0-0.29%之间，峰面积 RSD 值在 1.24%-6.66%之间；5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个添加水平的样品回收率均在 60-130%之间，满足标准要求。使用高灵敏、高抗污染能力的 EXPEC 5210 系统，可以对畜禽排泄物中磺胺类药物进行灵敏、准确的定量检测。

2.实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

仪器：ULC 510 超高效液相色谱仪（具体配有二元超高压输液泵、超高压自动进样器（含冷却功能）、柱温箱）、EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪。

标准品：磺胺类混标（0.1mg/mL）购自上海安谱：磺胺醋酰、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲噁唑、磺胺异噁唑、磺胺甲噻二唑、苯甲酰磺胺、磺胺异嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺喹噁啉、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺苯吡唑。将上述标准品作为储备液置于冰箱内-20℃保存，保存时间12个月。试验中所用其他浓度的标准溶液均从上述浓度标准品稀释而得，置于冰箱内冷藏保存，保存时间3个月。

试剂：甲醇和乙腈为色谱级，甲酸为色谱级，纯度98%，磷酸氢二钠和磷酸二氢钠为AR级。

耗材：Oasis HLB，（3cc，60mg），0.22μm 水系滤膜。



2.2 液相和质谱条件

表 1 分析条件

LC 条件	流动相	0.1%甲酸水（A）和甲醇（B），梯度洗脱
	流速	0.4 mL/min
	色谱柱	ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (3*100mm, 1.8um)

	进样量	微升进样, 5µL		
	柱温	40°C		
	运行时间	12min		
	梯度方法	Time (min)	A (%)	B (%)
		0	95	5
		1	80	20
		3	60	40
		6	5	95
9		5	95	
12		95	5	
MS 条件	运行模式	ESI+		
	雾化气流量	1.5L/min		
	去溶剂气流量	5L/min		
	反吹气流量	1L/min		
	去溶剂气温度	480°C		
	碰撞气流量	0.5mL/min (5.86e-3Torr)		
	毛细管高压	4.8kV		

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、碰撞电压 (CE) 等参数见下图。

基本信息
方法名称 畜禽排泄物中磺胺类化合物-MRM
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MRM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段值	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	3.7	ESI+	MRM
2	2.6	4.15	ESI+	MRM
3	4.1	4.5	ESI+	MRM
4	4.3	5	ESI+	MRM
5	4.8	7	ESI+	MRM

使用调谐电压 扫描间隔 0.01 s 数据类型 棒状图 跨度 0 循环时间 0.44

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 磺胺异噁唑	279.15	124.05	0.04	50	30	Unit-Unit
2 磺胺异噁唑	279.15	186.05	0.04	50	25	Unit-Unit
3 磺胺吡啶	250.15	156.05	0.04	50	24	Unit-Unit
4 磺胺吡啶	250.15	184.05	0.04	50	24	Unit-Unit
5 磺胺嘧啶	256.15	156.05	0.04	50	24	Unit-Unit
6 磺胺嘧啶	256.15	108.05	0.04	50	35	Unit-Unit
7 磺胺噻唑	251.15	156.05	0.04	50	16	Unit-Unit
8 磺胺噻唑	251.15	108.05	0.04	50	27	Unit-Unit

方法名称 畜禽排泄物中磺胺类化合物-MRM
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MRM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段值	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	3.7	ESI+	MRM
2	2.6	4.15	ESI+	MRM
3	4.1	4.5	ESI+	MRM
4	4.3	5	ESI+	MRM
5	4.8	7	ESI+	MRM

使用调谐电压 扫描间隔 0.01 s 数据类型 棒状图 跨度 0 循环时间 0.45

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 磺胺噻唑	215.15	156.05	0.03	61	11	Unit-Unit
2 磺胺噻唑	215.15	108.05	0.03	61	23	Unit-Unit
3 磺胺甲基噁唑	265.05	156.05	0.03	50	18	Unit-Unit
4 磺胺甲基噁唑	265.05	172.05	0.03	50	15	Unit-Unit
5 磺胺甲噻二唑	271.05	156.05	0.03	50	22	Unit-Unit
6 磺胺甲噻二唑	271.05	108.05	0.03	50	35	Unit-Unit
7 磺胺对甲氧噁唑	281.15	156.05	0.03	50	25	Unit-Unit
8 磺胺对甲氧噁唑	281.15	108.05	0.03	50	37	Unit-Unit
9 磺胺异噁唑	268.15	156.05	0.03	50	22	Unit-Unit
10 磺胺异噁唑	268.15	113.05	0.03	50	24	Unit-Unit

方法名称 畜禽排泄物中磺胺类药物-MRM
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MRM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	3.7	ESI+	MRM
2	2.6	4.15	ESI+	MRM
3	4.1	4.5	ESI+	MRM
4	4.3	5	ESI+	MRM
5	4.8	7	ESI+	MRM

循环时间 0.53

使用调谐电压 扫描间隔 0.01 s 数据类型 棒状图 跨度 0

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 磺胺甲氧吡嗪	281.05	156.05	0.25	50	17	Unit-Unit
2 磺胺甲氧吡嗪	281.05	108.05	0.25	50	31	Unit-Unit

方法名称 畜禽排泄物中磺胺类药物-MRM
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MRM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	3.7	ESI+	MRM
2	2.6	4.15	ESI+	MRM
3	4.1	4.5	ESI+	MRM
4	4.3	5	ESI+	MRM
5	4.8	7	ESI+	MRM

循环时间 0.65

使用调谐电压 扫描间隔 0.01 s 数据类型 棒状图 跨度 0

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 磺胺二甲噁唑	268.05	156.05	0.05	50	22	Unit-Unit
2 磺胺二甲噁唑	268.05	113.05	0.05	50	24	Unit-Unit
3 磺胺嘧啶	285.05	155.95	0.05	50	13	Unit-Unit
4 磺胺嘧啶	285.05	108.05	0.05	50	27	Unit-Unit
5 磺胺间甲氧嘧啶	281.15	156.05	0.05	50	19	Unit-Unit
6 磺胺间甲氧嘧啶	281.15	108.05	0.05	50	28	Unit-Unit
7 磺胺邻二甲氧嘧啶	311.15	156.05	0.05	50	19	Unit-Unit
8 磺胺邻二甲氧嘧啶	311.15	108.05	0.05	50	30	Unit-Unit
9 磺胺甲噁唑	254.15	156.05	0.05	50	23	Unit-Unit
10 磺胺甲噁唑	254.15	108.05	0.05	50	35	Unit-Unit

方法名称 畜禽排泄物中磺胺类药物-MRM
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MRM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	3.7	ESI+	MRM
2	2.6	4.15	ESI+	MRM
3	4.1	4.5	ESI+	MRM
4	4.3	5	ESI+	MRM
5	4.8	7	ESI+	MRM

循环时间 0.76

使用调谐电压 扫描间隔 0.01 s 数据类型 棒状图 跨度 0

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 磺胺二甲氧嘧啶	311.15	108.05	0.08	50	32	Unit-Unit
2 磺胺二甲氧嘧啶	311.15	156.05	0.08	50	25	Unit-Unit
3 苯甲酰胺磺胺	276.95	156.05	0.08	50	20	Unit-Unit
4 苯甲酰胺磺胺	276.95	108.05	0.08	50	35	Unit-Unit
5 磺胺苯吡唑	315.05	158.2	0.08	56	28	Unit-Unit
6 磺胺苯吡唑	315.05	160.2	0.08	56	22	Unit-Unit
7 磺胺噻唑啉	301.15	156.05	0.08	50	25	Unit-Unit
8 磺胺噻唑啉	301.15	108.05	0.08	50	36	Unit-Unit

2.3 样品前处理

样品前处理方法参考《DB33/T 2481—2022 畜禽排泄物中磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》。

3. 结果

3.1 线性和检出限

参考标准《DB33/T 2481-2022》标曲制作方法制备基质匹配混合标准曲线：按照标准要求取空白试样 2g（精确到 0.01g）进行前处理，氮气吹干后分别加入系列混合标准工作液 1mL，混合溶解后经 0.22μm 水系滤膜过滤，制成 2.0ng/mL、

5.0ng/mL、25.0ng/mL、50.0ng/mL、100.0ng/mL、250.0ng/mL 的基质匹配混合标准曲线。按照上述方法进样，以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标，目标物标准溶液的质量浓度(X)为横坐标，采用外标法拟合后的标准曲线如表 2 所示，部分基质匹配标准曲线图如 1 所示。标准对照品的典型谱图如图 2 所示。将曲线最低点进样分析，按照 S/N=10 和 S/N=3 计算定量限和检出限，结果如表 3 所示。

表 2 磺胺类药物基质匹配标准曲线方程

序号	化合物	基质匹配标准曲线方程	相关系数 (r)
1	磺胺醋酰	$y = 5753.7050x + 32631.1897$	$r = 0.9970$
2	磺胺异嘧啶	$y = 33084.1760x + 136811.2415$	$r = 0.9991$
3	磺胺嘧啶	$y = 7971.6356x + 44675.8302$	$r = 0.9979$
4	磺胺噻唑	$y = 6190.3255x + 27012.3148$	$r = 0.9984$
5	磺胺吡啶	$y = 4699.5755x + 6660.1942$	$r = 0.9998$
6	磺胺甲基嘧啶	$y = 7674.6949x + 51554.6860$	$r = 0.9964$
7	磺胺异噁唑	$y = 5439.4252x + 18338.8258$	$r = 0.9996$
8	磺胺对甲氧嘧啶	$y = 5041.1168x + 14858.6952$	$r = 0.9998$
9	磺胺甲噻二唑	$y = 3925.7399x + 15798.6460$	$r = 0.9992$
10	磺胺甲氧哒嗪	$y = 17279.1549x + 95755.2505$	$r = 0.9982$
11	磺胺氯哒嗪	$y = 9304.6234x + 52370.0427$	$r = 0.9983$
12	磺胺甲噁唑	$y = 4852.1225x + 21025.3784$	$r = 0.9986$
13	磺胺间甲氧嘧啶	$y = 11374.2086x + 22463.6558$	$r = 0.9998$
14	磺胺二甲噁唑	$y = 6443.4444x + 24910.2751$	$r = 0.9994$
15	磺胺邻二甲氧嘧啶	$y = 28422.2250x + 146361.5925$	$r = 0.9982$
16	苯甲酰磺胺	$y = 6977.9119x + 19814.7996$	$r = 0.9996$
17	磺胺苯吡唑	$y = 7411.9041x + 23068.4306$	$r = 0.9995$
18	磺胺间二甲氧嘧啶	$y = 19981.0079x + 70621.6629$	$r = 0.9994$
19	磺胺喹噁啉	$y = 7100.5459x + 18254.7524$	$r = 0.9998$

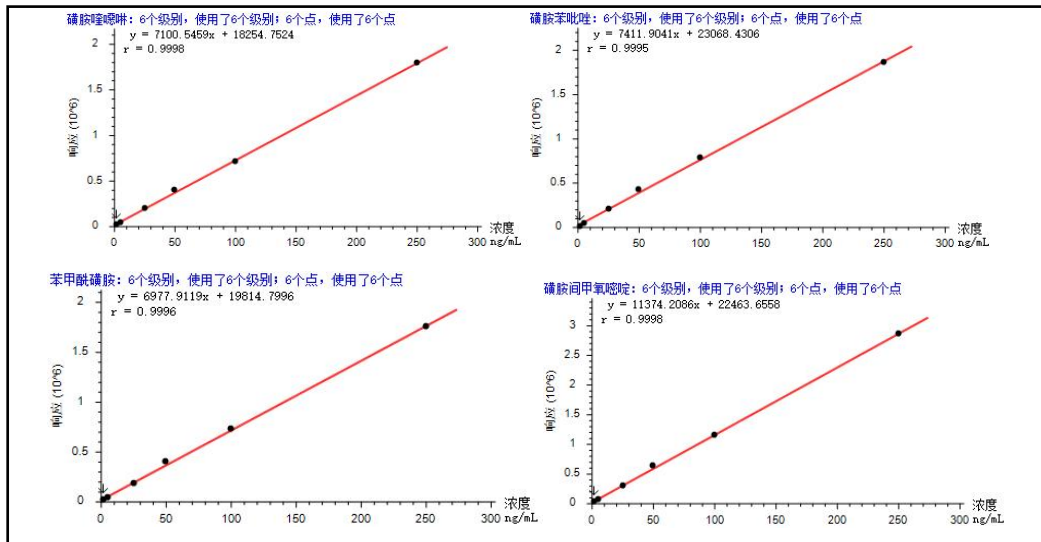


图 1 经典基质匹配标准曲线图

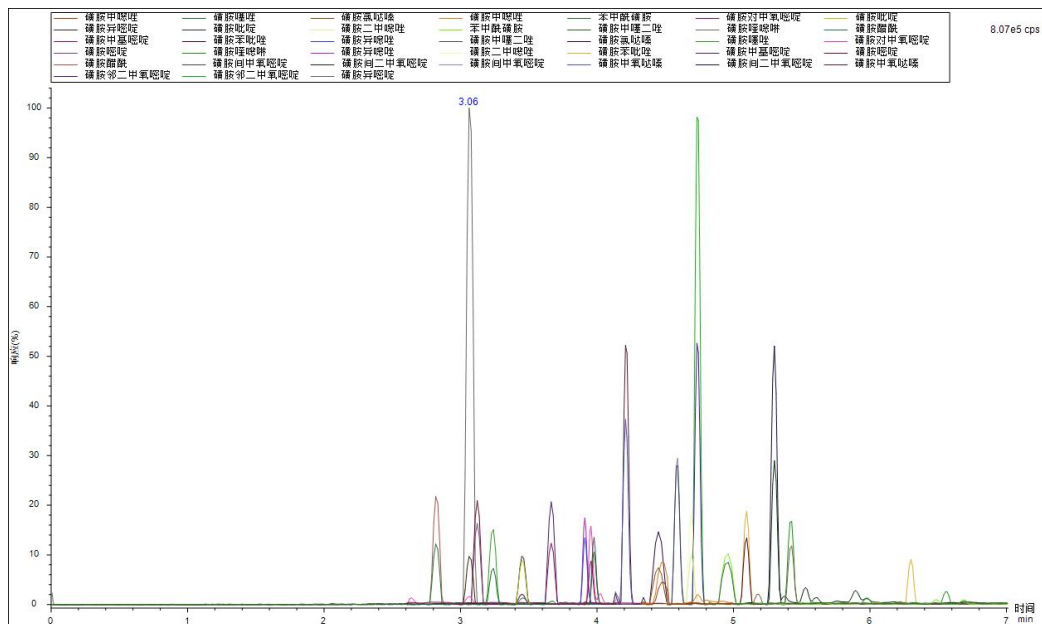


图 2 基质匹配标准溶液（50ng/mL）色谱图

表 2 以标准曲线最低点计算所得各目标物检出限和定量限

序号	化合物名称	S/N	检出限(μg/kg)	定量限(μg/kg)
1	磺胺醋酰	12.37	1.21	3.64
2	磺胺吡啶	18.95	1.04	3.13
3	磺胺嘧啶	26.37	0.96	2.87
4	磺胺甲噁唑	20.53	0.79	2.37
5	磺胺噻唑	32.28	0.78	2.34
6	磺胺甲基嘧啶	23.46	0.76	2.27

样品信息				磺胺苯吡唑		磺胺间二甲苯吡唑		磺胺嘧啶嘧啶	
Id	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	
1	368271609	STD4-1	磺胺-2	5.10	427790.00	5.30	1184763.00	5.41	399354.70
2	369125000	STD4-2	磺胺-2	5.10	425715.90	5.30	1168607.00	5.43	376102.10
3	369979031	STD4-3	磺胺-2	5.10	425140.00	5.30	1182812.00	5.43	397190.20
4	370831671	STD4-4	磺胺-2	5.10	398500.00	5.30	1059839.00	5.41	388801.90
5	371683484	STD4-5	磺胺-2	5.10	425949.30	5.30	1180690.00	5.43	384868.10
6	372536093	STD4-6	磺胺-2	5.10	418432.00	5.30	1170663.00	5.43	392931.90
Min			5.10	398500.00	5.30	1059839.00	5.41	376102.10	
Max			5.10	427790.00	5.30	1184763.00	5.43	399354.70	
AVG			5.10	420254.60	5.30	1157896.00	5.42	389674.80	
SD			0.00	11130.93	0.00	48487.39	0.01	8586.44	
RSD			0.00	2.65	0.00	4.19	0.12	2.20	
IDL			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

浓度为 250 ng/ml 重复性结果：保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.29% 和 1.24%-5.85%之间。

样品信息				磺胺甲噁唑		磺胺甲噁唑		磺胺嘧啶		磺胺甲噁唑		磺胺二甲噁唑		磺胺二甲噁唑		磺胺二甲噁唑		磺胺嘧啶	
Id	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	
1	368271609	STD4-1	磺胺-2	3.98	244180.30	4.21	1123291.00	4.45	509438.60	4.47	310984.30	4.59	657100.50	4.69	390578.60	4.73	2169341.00	4.96	423885.70
2	369125000	STD4-2	磺胺-2	3.98	220476.00	4.21	1120042.00	4.45	531050.40	4.47	311872.60	4.59	616832.20	4.69	364126.10	4.74	2111237.00	4.96	408583.20
3	369979031	STD4-3	磺胺-2	3.98	240278.50	4.21	111913.00	4.45	543762.50	4.47	312012.80	4.59	634703.60	4.69	382894.80	4.73	2084268.00	4.96	403333.40
4	370831671	STD4-4	磺胺-2	3.98	209805.00	4.21	1085271.00	4.45	568814.80	4.47	304938.00	4.59	590925.80	4.69	362032.50	4.73	1987854.00	4.96	422285.10
5	371683484	STD4-5	磺胺-2	3.98	234161.40	4.21	1067366.00	4.45	582960.30	4.47	303262.80	4.59	608704.10	4.69	361026.30	4.74	1994359.00	4.96	392732.70
6	372536093	STD4-6	磺胺-2	3.98	240543.20	4.22	1093425.00	4.45	522823.50	4.49	284114.30	4.59	609702.80	4.69	374709.40	4.74	2044745.00	4.96	415334.00
Min			3.98	209805.00	4.21	1067366.00	4.45	522823.50	4.47	284114.30	4.59	590925.80	4.69	361026.30	4.73	1987854.00	4.96	392732.70	
Max			3.98	244180.30	4.22	1123291.00	4.45	582960.30	4.49	312012.80	4.59	657100.50	4.69	390578.60	4.74	2169341.00	4.96	423885.70	
AVG			3.98	231574.10	4.21	1100218.00	4.45	553141.70	4.48	304530.80	4.59	619661.50	4.69	372561.30	4.74	2065301.00	4.96	411059.00	
SD			0.00	13556.42	0.00	21958.78	0.00	24064.81	0.01	10678.36	0.00	23155.68	0.00	11894.96	0.00	70352.74	0.01	11894.96	
RSD			0.00	5.85	0.11	2.00	0.00	4.35	0.20	3.51	0.00	3.74	0.00	3.29	0.13	3.41	0.00	2.89	
IDL			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

样品信息				磺胺甲噁唑		磺胺甲噁唑		磺胺嘧啶		磺胺甲噁唑		磺胺二甲噁唑		磺胺二甲噁唑		磺胺二甲噁唑		磺胺嘧啶	
Id	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	
1	377651765	STD6-1	磺胺-2	3.99	1003677.00	4.22	4611133.00	4.45	2608445.00	4.49	1256287.00	4.59	2703542.00	4.70	1594811.00	4.74	7244493.00	4.96	1683620.00
2	378504281	STD6-2	磺胺-2	3.99	988474.10	4.22	4521078.00	4.45	2352255.00	4.49	1243933.00	4.59	2810269.00	4.70	1523577.00	4.74	7386496.00	4.96	1555245.00
3	379356812	STD6-3	磺胺-2	3.99	989050.70	4.22	4343605.00	4.45	2323293.00	4.49	1226207.00	4.59	2858020.00	4.70	1624907.00	4.74	7130189.00	4.96	1754054.00
4	380208812	STD6-4	磺胺-2	3.99	950045.30	4.22	4514119.00	4.45	2228602.00	4.49	1216069.00	4.59	2845638.00	4.70	1581101.00	4.74	7128478.00	4.96	1716458.00
5	381060906	STD6-5	磺胺-2	3.99	947513.10	4.21	4474986.00	4.45	2402547.00	4.47	1213521.00	4.59	2734113.00	4.69	1614839.00	4.73	7107778.00	4.96	1654380.00
6	381914109	STD6-6	磺胺-2	3.99	969978.40	4.22	4525965.00	4.45	2407304.00	4.49	1192550.00	4.59	2763536.00	4.70	1604289.00	4.74	7436324.00	4.96	1736446.00
Min			3.98	947513.10	4.21	4343605.00	4.45	2228602.00	4.47	1192550.00	4.59	2703542.00	4.69	1523577.00	4.73	7107778.00	4.96	1555245.00	
Max			3.99	1003677.00	4.22	4611133.00	4.45	2608445.00	4.49	1256287.00	4.59	2858020.00	4.70	1624907.00	4.74	7436324.00	4.96	1754054.00	
AVG			3.98	976456.40	4.22	4498481.00	4.45	2385591.00	4.49	1224878.00	4.59	2785853.00	4.70	1590587.00	4.74	7238960.00	4.96	1683367.00	
SD			0.00	20942.80	0.00	88022.27	0.00	125662.80	0.01	22619.88	0.00	62174.98	0.00	36199.26	0.00	142825.00	0.00	72338.93	
RSD			0.08	2.14	0.11	1.96	0.00	5.26	0.20	1.85	0.00	2.23	0.09	2.28	0.09	1.97	0.00	4.30	
IDL			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		

样品信息				磺胺苯吡唑		磺胺间二甲苯吡唑		磺胺嘧啶嘧啶	
Id	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	
1	377651765	STD6-1	磺胺-2	5.10	1975182.00	5.30	5037718.00	5.43	1794223.00
2	378504281	STD6-2	磺胺-2	5.10	1828382.00	5.30	4983561.00	5.43	1770997.00
3	379356812	STD6-3	磺胺-2	5.10	1859950.00	5.30	5030879.00	5.43	1792388.00
4	380208812	STD6-4	磺胺-2	5.10	1851979.00	5.30	5106335.00	5.43	1737060.00
5	381060906	STD6-5	磺胺-2	5.10	1802634.00	5.30	5173172.00	5.41	1757651.00
6	381914109	STD6-6	磺胺-2	5.10	1869131.00	5.30	5044375.00	5.43	1760551.00
Min			5.10	1802634.00	5.30	4983561.00	5.41	1737060.00	
Max			5.10	1975182.00	5.30	5173172.00	5.43	1794223.00	
AVG			5.10	1864543.00	5.30	5062674.00	5.42	1768828.00	
SD			0.00	59298.11	0.00	66848.39	0.01	21934.81	
RSD			0.00	3.18	0.00	1.32	0.10	1.24	
IDL			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

基质添加浓度为 2 ng/ml 磺胺类药物重复性结果：保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.25%和 3.12%-6.44%之间；基质添加浓度为 5 ng/ml 磺胺类药物重复性结果：保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.29%和 1.30%-6.66%之间；基质添加浓度为 50 ng/ml 磺胺类药物重复性结果：保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.20%和 1.73%-6.00%之间；基质添加浓度为 250 ng/ml 磺胺类药物重复性结果：保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.29%和 1.24%-5.85%之间。

3.3 样品检测及回收率

测定购买的干鸡粪样品，发现干鸡粪中未检出磺胺类化合物。在空白基质中添加不同浓度水平的磺胺类药物，按照标准要求进行前处理，测定回收率，考察检测方法准确度。制备 5.0μg/kg、10μg/kg、50.0μg/kg 三个添加水平的样品，分

别连续进样 3 次，考察回收率和其重复性。样品检测和回收率结果如下所示。

5.0μg/kg 添加水平结果：各磺胺类药物平均回收率在 60.85-118.80%之间。

样品信息				磺胺嘧啶			磺胺异噻唑			磺胺噻唑			磺胺吡嗪			磺胺甲氧嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺喹噁啉			磺胺对甲氧嘧啶				
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率		
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09...	磺胺-2	2.80	261.04		3.17	285.92		3.09	742.96		3.20	210.89		3.35	357.06		3.71	114.76		3.90	449.00		4.00	1157.94		4.06	1157.94
2	▼ HS-Q1-2-1	2022-05-10...	磺胺-2	2.85	9221.95	65.45	3.09	70804.79	84.48	3.15	17460.12	65.33	3.27	13450.74	67.42	3.48	8926.49	87.94	3.69	13683.18	79.69	3.94	8861.17	92.49	4.06	8563.27	121.89	4.06	8563.27
3	▼ HS-Q1-2-2	2022-05-10...	磺胺-2	2.83	9647.05	68.45	3.08	66108.38	78.88	3.14	16885.69	63.97	3.26	13258.88	65.41	3.48	8202.83	80.44	3.68	14316.37	83.38	3.93	8347.77	87.13	4.05	81907.15	116.30	4.05	81907.15
4	▼ HS-Q1-2-1	2022-05-10...	磺胺-2	2.83	9633.09	69.76	3.09	61860.93	73.61	3.14	17211.96	64.60	3.26	14125.57	70.80	3.48	8288.81	81.28	3.68	14884.37	82.02	3.93	8357.87	87.24	4.05	82350.43	118.20	4.05	82350.43

样品信息				磺胺甲噻唑			磺胺二甲噻唑			磺胺嘧啶			磺胺吡嗪			磺胺甲氧嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺喹噁啉			磺胺对甲氧嘧啶				
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率		
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09...	磺胺-2	4.01	2322.37		4.28	279.90		4.44	898.61		4.51	926.78		4.58	1397.53		4.75	510.05		4.68	1201.86		4.91	453.50		4.91	453.50
2	▼ HS-Q1-1	2022-05-10...	磺胺-2	4.01	5951.11	72.54	4.24	29445.72	65.64	4.47	23800.28	66.20	4.54	16197.32	66.96	4.62	22644.71	78.05	4.72	14323.88	84.77	4.76	57026.50	85.19	4.99	14475.08	60.42	4.99	14475.08
3	▼ HS-Q1-1	2022-05-10...	磺胺-2	4.00	5807.64	75.35	4.23	31533.11	76.30	4.47	24955.36	69.41	4.52	16214.42	67.03	4.61	22793.40	78.56	4.71	13929.45	82.44	4.75	59947.52	89.56	4.96	14883.98	61.79	4.96	14883.98
4	▼ HS-Q1-1	2022-05-10...	磺胺-2	3.93	5514.43	71.55	4.23	30307.20	67.58	4.47	23539.30	65.47	4.52	15494.83	64.02	4.61	22031.61	75.94	4.71	15946.55	89.05	4.75	49590.09	81.55	4.96	14454.84	69.33	4.96	14454.84

样品信息				磺胺嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺吡嗪		
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09 17:56	磺胺-2	5.07	363.16		5.26	1698.88		5.44	984.78	
2	▼ HS-Q1-2-1	2022-05-10 17:27	磺胺-2	5.12	13835.43	75.96	5.33	35380.36	76.74	5.46	21151.77	76.45
3	▼ HS-Q1-2-2	2022-05-10 17:13	磺胺-2	5.10	13954.43	76.63	5.31	35644.10	77.31	5.44	19681.71	71.14
4	▼ HS-Q1-2-1	2022-05-10 16:59	磺胺-2	5.11	15191.67	83.43	5.33	33413.63	72.47	5.45	17542.20	63.41

10.0μg/kg 添加水平结果：各磺胺类药物平均回收率在 60.67-88.62%之间。

样品信息				磺胺嘧啶			磺胺异噻唑			磺胺噻唑			磺胺吡嗪			磺胺甲氧嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺喹噁啉			磺胺对甲氧嘧啶				
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率		
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09...	磺胺-2	2.80	261.04		3.15	535.84		3.15	260.39		3.29	401.04		3.43	193.87		3.71	176.56		3.90	513.53		4.00	569.37		4.06	569.37
2	▼ HS-Q2-2-1	2022-05-10...	磺胺-2	2.85	24562.17	73.41	3.11	133081.50	77.64	3.15	30515.24	72.31	3.27	25762.32	71.88	3.49	18210.99	88.37	3.69	30806.89	73.47	3.95	17517.48	67.61	4.04	56165.62	73.96	4.06	56165.62
3	▼ HS-Q2-1-2	2022-05-10...	磺胺-2	2.86	23507.83	70.26	3.11	143400.20	83.66	3.15	13985.28	75.80	3.27	23707.90	66.14	3.49	16968.69	82.34	3.71	27125.58	64.69	3.95	19277.84	74.40	4.06	61610.09	87.13	4.06	61610.09
4	▼ HS-Q2-1-2	2022-05-10...	磺胺-2	2.86	23320.76	69.70	3.11	151541.50	88.41	3.15	31074.33	73.64	3.27	22942.93	64.01	3.49	18756.76	91.02	3.71	26544.09	63.30	3.95	17934.22	69.21	4.06	58482.38	87.01	4.06	58482.38

样品信息				磺胺甲噻唑			磺胺二甲噻唑			磺胺嘧啶			磺胺吡嗪			磺胺甲氧嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺喹噁啉			磺胺对甲氧嘧啶				
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率		
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09 17:56	磺胺-2	4.03	602.40		4.28	406.13		4.43	597.45		4.51	933.38		4.57	886.19		4.75	358.86		4.68	748.01		4.89	555.86		4.89	555.86
2	▼ HS-Q2-2-1	2022-05-10 18:24	磺胺-2	4.02	13547.74	68.07	4.25	65194.53	76.48	4.49	35614.36	71.20	4.53	27318.41	87.29	4.62	44237.61	83.28	4.73	23861.24	67.95	4.78	115499.20	76.38	4.99	21015.40	61.00	4.99	21015.40
3	▼ HS-Q2-1-3	2022-05-10 18:10	磺胺-2	4.02	14907.13	73.89	4.23	63105.79	75.98	4.49	32055.48	64.69	4.53	28701.18	91.71	4.63	49864.40	93.88	4.73	22758.08	64.14	4.78	121994.96	88.85	4.99	24553.37	71.87	4.99	24553.37
4	▼ HS-Q2-1-2	2022-05-10 18:06	磺胺-2	4.02	14231.43	70.66	4.25	63796.99	76.80	4.49	32213.47	64.40	4.54	27185.44	86.86	4.63	42759.33	80.39	4.73	27509.03	73.93	4.78	121753.70	88.49	4.99	23115.44	67.49	4.99	23115.44

样品信息				磺胺嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺吡嗪		
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09 17:56	磺胺-2	5.19	253.25		5.36	279.12		5.44	367.47	
2	▼ HS-Q2-1-1	2022-05-10 18:24	磺胺-2	5.14	25007.25	71.35	5.34	82610.85	84.65	5.46	21666.40	60.03
3	▼ HS-Q2-1-3	2022-05-10 18:10	磺胺-2	5.12	22006.13	62.76	5.34	77719.27	79.64	5.46	21969.94	60.87
4	▼ HS-Q2-1-2	2022-05-10 17:55	磺胺-2	5.14	24625.88	70.26	5.34	76758.86	78.65	5.46	25301.74	70.10

50.0μg/kg 添加水平结果：各磺胺类药物平均回收率在 64.28-99.51%之间。

样品信息				磺胺嘧啶			磺胺异噻唑			磺胺噻唑			磺胺吡嗪			磺胺甲氧嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺喹噁啉			磺胺对甲氧嘧啶				
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率		
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09...	磺胺-2	2.79	246.58		3.08	452.37		3.09	676.44		3.17	549.40		3.55	157.85		3.68	251.86		3.90	645.92		4.00	712.46		4.06	712.46
2	▼ HS-Q3-1-7	2022-05-11...	磺胺-2	2.80	27769.17	62.82	3.05	596720.60	75.41	3.11	187863.10	92.39	3.23	12959.80	85.91	3.43	81296.19	88.45	3.65	167212.60	102.83	3.90	90647.88	70.68	3.94	136679.40	84.45	4.06	136679.40
3	▼ HS-Q3-1-6	2022-05-11...	磺胺-2	2.80	28551.93	64.59	3.05	587156.20	74.20	3.11	186706.10	91.82	3.23	119107.40	83.22	3.43	85324.50	92.84	3.65	169179.00	104.04	3.90	90713.24	70.73	3.94	145433.70	89.86	4.06	145433.70
4	▼ HS-Q3-1-5	2022-05-11...	磺胺-2	2.77	29733.62	67.27	3.03	621195.50	78.50	3.08	178317.30	87.70	3.21	107703.20	75.25	3.43	70394.75	76.59	3.65	166531.00	102.41	3.90	83863.61	65.00	3.95	143268.70	88.53	4.06	143268.70

样品信息				磺胺甲噻唑			磺胺二甲噻唑			磺胺嘧啶			磺胺吡嗪			磺胺甲氧嘧啶			磺胺二甲噻唑			磺胺喹噁啉			磺胺对甲氧嘧啶				
▼	数据文件	采集时间	定量方法	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率	保留...	峰面积	回收率		
1	✓ 蓝瓶-bk-1	2022-05-09 17:56	磺胺-2	3.86	469.49		4.28	447.37		4.51	879.90		4.57	466.76		4.75	273.66		4.66	233.96		4.91	647.51		4.91	647.51		4.91	647.51
2	▼ HS-Q3-1-7	2022-05-11 11:01	磺胺-2	3.97	53595.60	64.28	4.21	324609.10	79.38	4.45	178224.20	73.90	4.47	122882.60	108.04	4.59	212461.70	87.22	4.69	147101.30	97.18	4.73	638469.40	88.28	4.96	146741.20	98.27	4.96	146741.20
3	▼ HS-Q3-1-6	2022-05-11 10:47	磺胺-2	3.97	61134.24	73.33	4.21	312562.20	76.43	4.45	218962.80	90.79	4.47	121537.00	106.86	4.59	226918.30	93.16	4.69	139376.40	92.08	4.74	567407.60	78.45	4.96	149908.30			

4 结论

本文建立了一种使用 LC-MS/MS 系统测定畜禽排泄物中磺胺类药物的残留量的定量分析方法。本文考察了方法的线性、精密度、灵敏度、回收率等，结果表明：畜禽排泄物中磺胺类药物检出限在 0.19-1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，定量限在 0.56-3.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，满足《DB33/T 2481—2022》规定检出限为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的要求；且在检测范围内线性良好，相关系数均大于 0.99。方法精密度：基质添加高中低不同浓度磺胺类药物重复性结果：2 ng/ml 时，保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.25%和 3.12%-6.44%之间；5 ng/ml 时，保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.29%和 1.30%-6.66%之间；50 ng/ml 时，保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.20%和 1.73%-6.00%之间；250 ng/ml 时，保留时间和峰面积的 RSD 值分别为 0-0.29%和 1.24%-5.85%之间。回收率：5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平结果：各磺胺类药物平均回收率在 60.85-118.80%之间；10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平结果：各磺胺类药物平均回收率在 60.67-88.62%之间；50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平结果：各磺胺类药物平均回收率在 64.28-99.51%之间。5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个添加水平的样品回收率均在 60-130%之间，满足标准要求。使用高灵敏、高抗污染能力的 EXPEC 5210 系统，可以对畜禽排泄物中磺胺类药物进行灵敏、准确的定量检测。