



中华人民共和国国家标准

GB/T 21317—2007

动物源性食品中四环素类兽药残留量 检测方法 液相色谱-质谱/质谱法 与高效液相色谱法

Determination of tetracyclines residues in food of animal origin—
LC-MS/MS method and HPLC method

2007-10-29 发布

2008-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

动物源性食品中四环素类兽药残留量 检测方法 液相色谱-质谱/质谱法 与高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了动物源性食品中四环素类兽药残留量检测的制样方法、高效液相色谱检测方法和液相色谱-质谱/质谱确证方法。

本标准适用于动物肌肉、内脏组织、水产品、牛奶等动物源性食品中二甲胺四环素、土霉素、四环素、去甲基金霉素、金霉素、甲烯土霉素、强力霉素 7 种四环素类兽药残留量的高效液相色谱测定和二甲胺四环素、差向土霉素、土霉素、差向四环素、四环素、去甲基金霉素、差向金霉素、金霉素、甲烯土霉素、强力霉素 10 种四环素类药物残留量的液相色谱-质谱/质谱测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682--1992, neq ISO 3696:1987)

3 原理

试样中四环素族抗生素残留用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{EDTA-McIlvaine}$ 缓冲液($\text{pH}=4.0\pm 0.05$)提取，经过滤和离心后，上清液用 HLB 固相萃取柱净化，高效液相色谱仪或液相色谱电喷雾质谱仪测定，外标峰面积法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 甲醇：高效液相色谱纯。
- 4.2 乙腈：高效液相色谱纯。
- 4.3 乙酸乙酯。
- 4.4 乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.5 三氟乙酸。
- 4.6 柠檬酸($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。
- 4.7 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.8 柠檬酸溶液：0.1 mol/L。称取 21.01 g 柠檬酸(4.6)，用水溶解，定容至 1 000 mL。
- 4.9 磷酸氢二钠溶液：0.2 mol/L。称取 28.41 g 磷酸氢二钠(4.7)，用水溶解，定容至 1 000 mL。
- 4.10 McIlvaine 缓冲溶液：将 1 000 mL 0.1 mol/L 柠檬酸溶液(4.8)与 625 mL 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液(4.9)混合，必要时用氢氧化钠或盐酸调节 $\text{pH}=4.0\pm 0.05$ 。
- 4.11 $\text{Na}_2\text{EDTA-McIlvaine}$ 缓冲溶液：0.1 mol/L。称取 60.5 g 乙二胺四乙酸二钠(4.4)放入 1 625 mL McIlvaine 缓冲溶液(4.10)中，使其溶解，摇匀。
- 4.12 甲醇+水(1+19)：量取 5 mL 甲醇(4.1)与 95 mL 水混合。

- 4.13 甲醇+乙酸乙酯(1+9):量取 10 mL 甲醇(4.1)与 90 mL 乙酸乙酯(4.3)混合。
- 4.14 Oasis HLB 固相萃取柱:60 mg,3 mL,或相当者。使用前分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 水预处理,保持柱体湿润。
- 4.15 三氟乙酸水溶液(10 mmol/L):准确吸取 0.765 mL 三氟乙酸于 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度。
- 4.16 甲醇+三氟乙酸水溶液(1+19):量取 50 mL 甲醇(4.1)与 950 mL 三氟乙酸水溶液(4.15)混合。
- 4.17 标准物质:二甲胺四环素(minocycline, CAS: 10118-90-8),土霉素(oxytetracycline, CAS: 6153-64-6),四环素(tetracycline, CAS: 60-54-8),去甲基金霉素(demeclocycline, CAS: 127-33-3),金霉素(chlortetracycline, CAS: 57-62-5),甲烯土霉素(methacycline, CAS: 914-00-1),强力霉素(doxycycline, CAS: 564-25-0),差向四环素(4-epitetracycline, CAS: 64-75-5),差向土霉素(4-epioxytetracycline, CAS: 35259-39-3),差向金霉素(4-epichlortetracycline, CAS: 14297-93-9)。纯度均大于等于 95%。
- 4.18 标准溶液
- 4.18.1 标准储备溶液:准确称取按其纯度折算为 100%质量的二甲胺四环素、土霉素、四环素、去甲基金霉素、金霉素、甲烯土霉素、强力霉素、差向土霉素、差向四环素和差向金霉素各 10.0 mg,分别用甲醇溶解并定容至 100 mL,浓度相当于 100 mg/L,储备液在-18℃以下贮存于棕色瓶中,可稳定 12 个月以上。
- 4.18.2 混合标准工作溶液:根据需要,用甲醇+三氟乙酸水溶液(4.16)将标准储备溶液(4.18.1)配制为适当浓度的混合标准工作溶液。混合标准工作溶液应使用前配制。

5 仪器

- 5.1 液相色谱串联四极杆质谱仪或相当者,配电喷雾离子源。
- 5.2 高效液相色谱仪:配二极管阵列检测器或紫外检测器。
- 5.3 分析天平:感量 0.1 mg,0.01 g。
- 5.4 旋涡混合器。
- 5.5 低温离心机:最高转速 5 000 r/min,控温范围为-40℃至室温。
- 5.6 吹氮浓缩仪。
- 5.7 固相萃取真空装置。
- 5.8 pH 计:测量精度±0.02。
- 5.9 组织捣碎机。
- 5.10 超声提取仪。

6 样品制备与贮存

制样操作过程中应防止样品受到污染或残留物含量发生变化。

6.1 动物肌肉、肝脏、肾脏和水产品

从所取全部样品中取出约 500 g,用组织捣碎机充分捣碎均匀,装入洁净容器中,密封,并标明标记,于-18℃以下冷冻存放。

6.2 牛奶样品

从所取全部样品中取出约 500 g,充分混匀,装入洁净容器中,密封,并标明标记,于-18℃以下冷冻存放。

7 测定步骤

7.1 提取

7.1.1 动物肝脏、肾脏、肌肉组织、水产品

称取均质试样 5 g(精确到 0.01 g),置于 50 mL 聚丙烯离心管中,分别用约 20 mL、20 mL、10 mL 0.1 mol/L EDTA-Mellvaine 缓冲溶液(4.11)冰水浴超声提取三次,每次旋涡混合 1 min,超声提取 10 min,3 000 r/min 离心 5 min(温度低于 15℃),合并上清液(注意控制总提取液的体积不超过 50 mL),并定容至 50 mL,混匀,5 000 r/min 离心 10 min(温度低于 15℃),用快速滤纸过滤,待净化。

7.1.2 牛奶

称取混匀试样 5 g(精确到 0.01 g),置于 50 mL 比色管中,用 0.1 mol/L EDTA-Mellvaine 缓冲溶液(4.11)溶解并定容至 50 mL,旋涡混合 1 min,冰水浴超声 10 min,转移至 50 mL 聚丙烯离心管中,冷却至 0℃~4℃,5 000 r/min 离心 10 min(温度低于 15℃),用快速滤纸过滤,待净化。

7.2 净化

准确吸取 10 mL 提取液(相当于 1 g 样品)以 1 滴/s 的速度过 HLB 固相萃取柱(4.14),待样液完全流出后,依次用 5 mL 水和 5 mL 甲醇+水(4.12)淋洗,弃去全部流出液。2.0 kPa 以下减压抽干 5 min,最后用 10 mL 甲醇+乙酸乙酯(4.13)洗脱。将洗脱液吹氮浓缩至干(温度低于 40℃),用 1.0 mL(液相色谱-质谱/质谱法)或 0.5 mL(高效液相色谱法)甲醇+三氟乙酸水溶液(4.16)溶解残渣,过 0.45 μm 滤膜,待测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱-质谱/质谱法

7.3.1.1 液相色谱条件

- 色谱柱:Inertsil C8-3,5 μm,150 mm×2.1 mm(内径),或相当者;
- 流动相:甲醇(4.1)+10 mmol/L 三氟乙酸(4.15),梯度洗脱(梯度时间表见表 1);

表 1 分离 10 种四环素类药物的液相色谱洗脱梯度

时间/min	甲醇/%	10 mmol/L 三氟乙酸/%
0	5.0	95.0
5.0	30.0	70.0
10.0	33.5	66.5
12.0	65.0	35.0
17.5	65.0	35.0
18.0	5.0	95.0
25.0	5.0	95.0

c) 流速:300 μL/min;

d) 柱温:30℃;

e) 进样量:30 μL。

7.3.1.2 质谱条件

离子化模式:电喷雾电离正离子模式(ESI+);质谱扫描方式:多反应监测(MRM);分辨率:单位分辨率;其他参考质谱条件见附录 A。

7.3.1.3 定性测定

7.3.1.3.1 保留时间

待测样品中化合物色谱峰的保留时间与标准溶液相比变化范围应在±2.5%之内。

7.3.1.3.2 信噪比

待测化合物的定性离子的重构离子色谱峰的信噪比应大于等于 3 ($S/N \geq 3$), 定量离子的重构离子色谱峰的信噪比应大于等于 10 ($S/N \geq 10$)。

7.3.1.3.3 定量离子、定性离子及子离子丰度比

每种化合物的质谱定性离子必须出现, 至少应包括一个母离子和两个子离子, 而且同一检测批次, 对同一化合物, 样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度比与浓度相当的标准溶液相比, 其允许偏差不得超过表 2 规定的范围。

表 2 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.3.1.4 定量测定

根据样液中被测四环素类兽药残留的含量情况, 选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中四环素类兽药残留的响应值均应在仪器的检测线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。各种四环素类药物的参考保留时间如下: 二甲胺四环素 9.6 min、差向土霉素 11.6 min、土霉素 11.8 min、差向四环素 10.9 min、四环素 11.9 min、去甲基金霉素 14.6 min、差向金霉素 13.8 min、金霉素 15.7 min、甲烯土霉素 16.6 min、强力霉素 16.7 min。标准溶液的色谱图参见图 B.1。

7.3.2 高效液相色谱法

7.3.2.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱: Inertsil C8-3, 5 μm , 250 mm \times 4.6 mm (内径), 或相当者;
- b) 流动相: 甲醇(4.1) + 乙腈(4.2) + 10 mmol/L 三氟乙酸(4.15), 洗脱梯度见表 3 (柱平衡时间 5 min);

表 3 分离 7 种四环素类药物的液相色谱流动相洗脱梯度

时间/min	甲醇/%	乙腈/%	10 mmol/L 三氟乙酸/%
0	1	4	95
5	6	24	70
9	7	28	65
12	0	35	65
15	0	35	65

- c) 流速: 1.5 mL/min;
- d) 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样量: 100 μL ;
- f) 检测波长: 350 nm。

7.3.2.2 高效液相色谱测定

根据样液中被测四环素类兽药残留的含量情况, 选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中四环素类兽药残留的响应值均应在仪器的检测线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下, 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、强力霉素的参考保留时间分别约为 6.3 min、7.5 min、7.9 min、8.7 min、9.8 min、10.4 min、10.8 min, 标准溶液的色谱图参见图 B.2。

8 空白试验

除不加试样外, 均按上述测定步骤进行。

9 结果计算与表述

采用外标法定量,按式(1)计算四环素类兽药残留量。

$$X = \frac{A_x \times c_s \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X ——样品中待测组分的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
- A_x ——测定液中待测组分的峰面积;
- c_s ——标准液中待测组分的含量,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
- V ——定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s ——标准液中待测组分的峰面积;
- m ——最终样液所代表的样品质量,单位为克(g)。

10 测定低限、回收率和精密度

10.1 测定低限

10.1.1 液相色谱-质谱/质谱法

二甲胺四环素、差向土霉素、土霉素、差向四环素、四环素、去甲基金霉素、差向金霉素、金霉素、甲烯土霉素和强力霉素的测定低限均为 $50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.1.2 高效液相色谱法

二甲胺四环素、土霉素、四环素、去甲基金霉素、金霉素、甲烯土霉素和强力霉素的测定低限均为 $50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率和精密度

方法的回收率和精密度的试验数据见表 C.1。

附录 A
(资料性附录)
参考质谱条件¹⁾

参考质谱条件:

- a) 雾化气(NEB):6.00 L/min(氮气);
- b) 气帘气(CUR):10.00 L/min(氮气);
- c) 喷雾电压(IS):4 500 V;
- d) 去溶剂温度(TEM):500℃;
- e) 去溶剂气流:7.00 L/min(氮气);
- f) 碰撞气(CAD):6.00 mL/min(氮气);
- g) 其他质谱参数见表 A.1。

表 A.1 四环素类药物的主要参考质谱参数

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/ms	碰撞电压/eV
二甲胺四环素	458	352	150	45
		441 ^a	50	27
差向土霉素	461	426	50	31
		444 ^a	50	25
土霉素	461	426	50	27
		443 ^a	50	21
差向四环素	445	410 ^a	50	29
		427	50	19
四环素	445	410 ^a	50	29
		427	50	19
去甲基金霉素	465	430	50	31
		448 ^a	50	25
差向金霉素	479	444	50	31
		462 ^a	50	27
金霉素	479	444 ^a	50	33
		462	50	27
甲烯土霉素	443	381	150	33
		426 ^a	50	25
强力霉素	445	154	150	37
		428 ^a	50	29

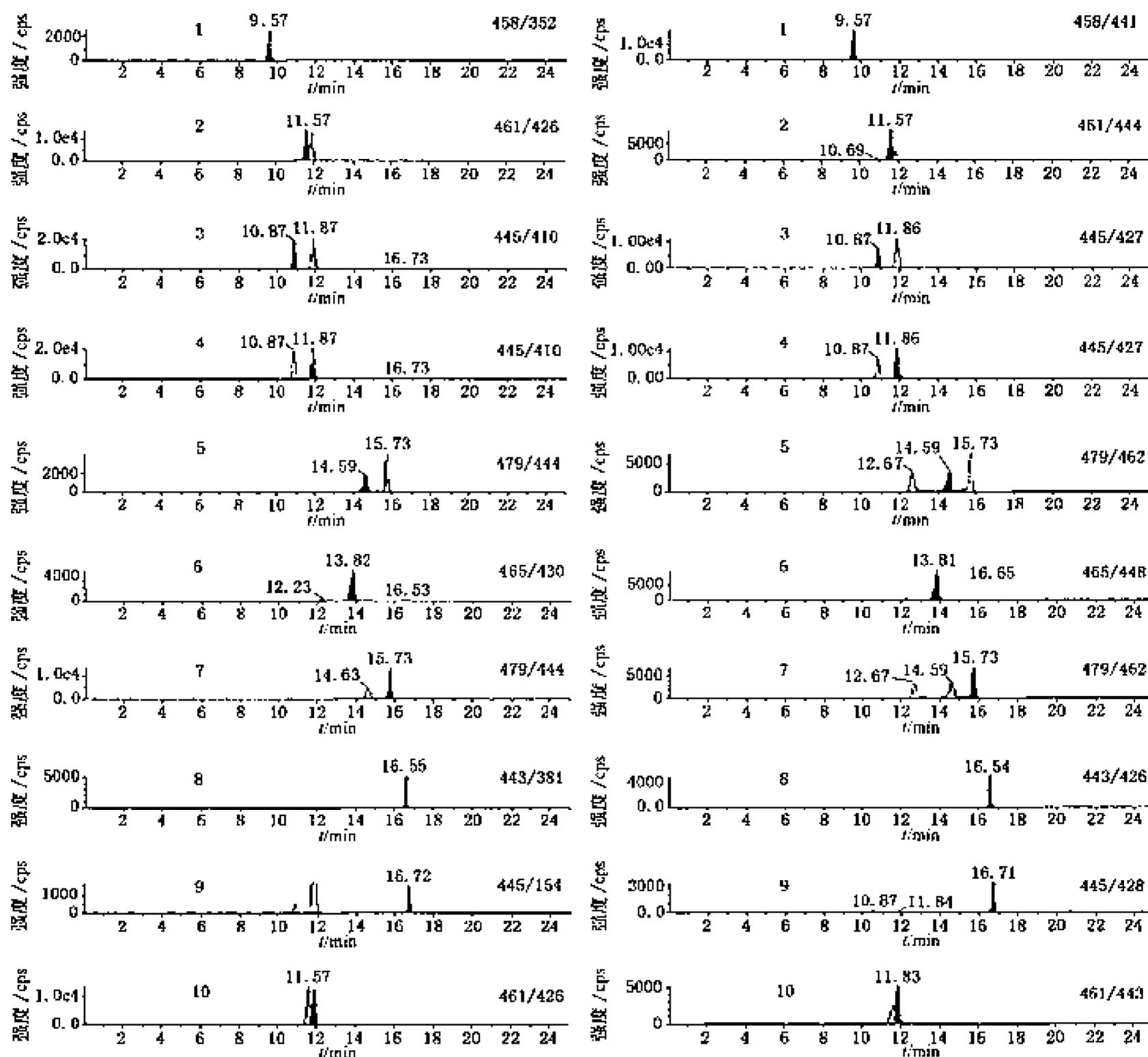
注:对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。

^a 定量离子。

- 1) 所列参考质谱条件是在 API3000 型液质联用仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅为提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

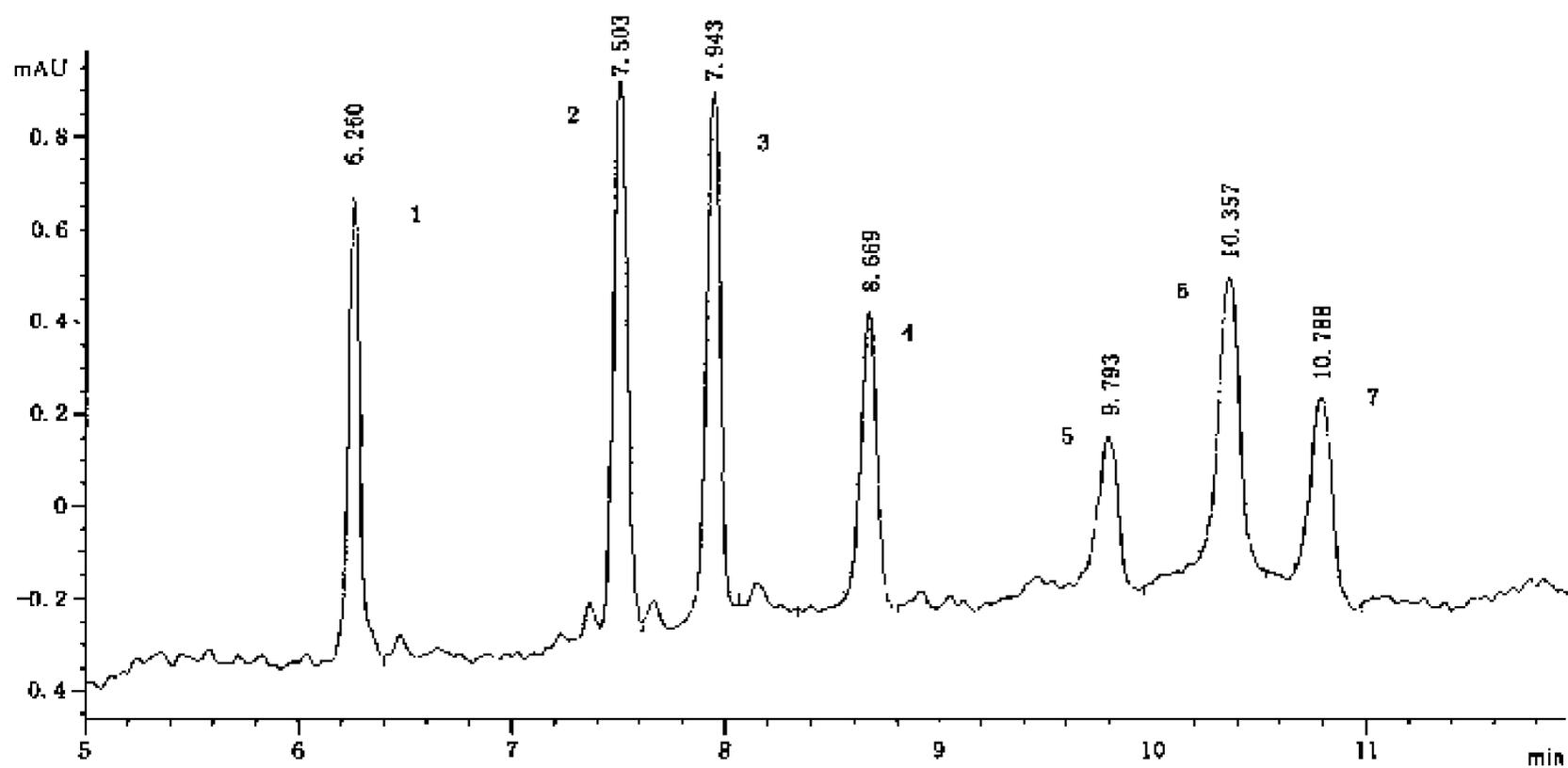
附录 B
(资料性附录)

多重反应监测(MRM)色谱图和液相色谱图



- 1——二甲胺四环素；
2——差向土霉素；
3——差向四环素；
4——四环素；
5——差向金霉素；
6——去甲基金霉素；
7——金霉素；
8——甲烯土霉素；
9——强力霉素；
10——土霉素。

图 B.1 10 种四环素类兽药残留标准溶液的重构离子色谱图



- 1——二甲胺四环素；
- 2——土霉素；
- 3——四环素；
- 4——去甲基金霉素；
- 5——金霉素；
- 6——甲烯土霉素；
- 7——强力霉素。

图 B.2 7 种四环素类兽药残留的标准溶液的液相色谱图

附录 C

(资料性附录)

方法的回收率和精密度的试验数据

表 C.1 方法的回收率和精密度的试验数据

样品 种类	化合物	加标水平/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	高效液相色谱法		液相色谱-质谱/质谱法	
			回收率范围/%	相对标准偏差/%	回收率范围/%	相对标准偏差/%
鸡肉	二甲胺四环素	50.0	94.0~109	4.7	91.0~93.8	5.1
		100	96.4~103	2.1	80.3~91.3	4.1
		200	94.5~99.5	1.7	80.5~96.0	5.3
	差向土霉素	—	—	—	80.0~99.4	8.7
		—	—	—	80.9~90.4	4.0
		—	—	—	82.5~91.5	3.0
	土霉素	50.0	89.4~106	5.7	70.4~98.0	9.5
		100	93.5~102	2.5	80.2~93.0	4.7
		200	93.5~99.5	1.9	84.5~94.5	3.1
	差向四环素	—	—	—	80.0~92.6	4.9
		—	—	—	80.5~87.3	2.4
		—	—	—	80.5~91.0	3.6
	四环素	50.0	80.4~92.4	4.7	80.2~93.0	4.7
		100	81.6~87.2	2.3	80.0~86.7	2.8
		200	85.0~93.5	3.2	82.0~96.5	5.9
	差向金霉素	—	—	—	80.0~94.2	4.9
		—	—	—	80.5~87.4	2.6
		—	—	—	80.0~95.0	6.0
	去甲基金霉素	50.0	80.4~93.0	4.5	81.4~94.8	5.5
		100	80.5~89	2.9	80.5~89.7	3.2
		200	80.0~89.0	3.0	80.0~94.0	5.2
	金霉素	50.0	80.2~96.4	5.8	80.4~92.2	4.9
		100	80.6~87	2.4	80.8~90.4	3.7
		200	82.5~91.0	3.0	81.0~93.5	4.0
	甲烯土霉素	50.0	80.8~89.4	3.3	80.4~93.0	4.5
		100	80.1~85.7	2.2	80.2~89.7	3.4
		200	80.0~87.0	2.5	80.5~88.5	2.8
强力霉素	50.0	81.2~93.6	4.7	80.0~94.6	5.8	
	100	80.8~92.5	4.5	85.2~94.2	3.0	
	200	84.0~93.5	3.5	84.0~92.0	3.3	

表 C.1 (续)

样品 种类	化合物	加标水平/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	高效液相色谱法		液相色谱-质谱/质谱法	
			回收率范围/%	相对标准偏差/%	回收率范围/%	相对标准偏差/%
鸡肝	二甲胺四环素	50.0	88.6~99.0	4.2	80.8~93.6	5.5
		300	91.3~97.7	2.7	80.3~98.0	6.5
		600	94.3~96.8	0.8	80.8~97.7	6.8
	差向土霉素	—	—	—	81.4~107	9.0
		—	—	—	85.0~93.7	2.9
		—	—	—	80.2~95.7	5.5
	土霉素	50.0	84.8~100	5.3	81.0~98.8	6.7
		300	91.3~97.3	2.2	87.3~98.3	3.9
		600	80.8~89.3	3.3	80.8~90.5	4.1
	差向四环素	—	—	—	80.0~93.2	5.1
		—	—	—	80.3~91.7	5.0
		—	—	—	80.0~88.3	3.4
	四环素	50.0	81.8~101	7.1	80.2~93.2	4.9
		300	80.7~88.0	2.4	81.7~95.3	5.1
		600	80.5~86.0	2.1	81.5~95.2	4.8
	差向金霉素	—	—	—	80.2~96.0	6.0
		—	—	—	80.0~91.7	5.4
		—	—	—	80.0~95.3	7.0
	去甲基金霉素	50.0	80.2~98.4	7.0	80.4~93.0	5.3
		300	80.3~84.7	1.7	81.3~94.3	6.0
		600	80.2~83.8	1.5	80.0~89.7	4.0
	金霉素	50.0	80.6~101	6.9	80.6~107	10.0
		300	81.3~91.7	3.8	81.3~90.7	4.0
		600	84.7~91.7	2.5	81.5~102	8.3
	甲烯土霉素	50.0	80.0~89.6	3.6	70.4~98.0	8.8
		300	80.0~85.3	2.2	82.0~93.0	3.8
		600	80.5~83.8	1.3	80.0~84.8	2.0
	强力霉素	50.0	82.2~91.8	3.5	80.2~95.0	6.5
		300	81.0~85.3	1.8	80.3~98.3	6.2
		600	80.5~83.5	1.1	80.3~95.2	5.0

表 C.1 (续)

样品 种类	化合物	加标水平/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	高效液相色谱法		液相色谱-质谱/质谱法	
			回收率范围/%	相对标准偏差/%	回收率范围/%	相对标准偏差/%
猪肾	二甲胺四环素	50.0	84.6~102	7.0	88.4~106	5.2
		600	98.8~103	1.5	80.2~89.2	3.7
		1 200	89.2~95.3	2.5	80.3~89.3	4.5
	差向土霉素	—	—	—	80.8~95.0	5.6
		—	—	—	80.2~86.2	2.7
		—	—	—	80.3~84.3	1.7
	土霉素	50.0	88.8~103	4.1	74.2~93.4	6.5
		600	98.7~103	1.4	80.2~87.7	2.9
		1 200	91.5~99.7	2.7	76.7~93.1	5.6
	差向四环素	—	—	—	80.4~93.4	5.2
		—	—	—	80.0~85.8	2.5
		—	—	—	80.1~83.1	1.1
	四环素	50.0	86.4~106	7.4	80.4~98.0	7.2
		600	80.3~84.2	1.5	81.3~90.8	3.3
		1 200	82.4~88.3	2.1	78.3~87.9	3.3
	差向金霉素	—	—	—	81.0~92.0	5.1
		—	—	—	80.0~84.8	2.0
		—	—	—	80.0~84.2	1.6
	去甲基金霉素	50.0	80.4~92.1	4.9	80.2~96.4	5.3
		600	80.0~83.2	1.3	80.2~85.5	2.3
		1 200	77.9~84.9	3.0	80.1~83.6	1.3
	金霉素	50.0	80.2~106	8.3	80.4~95.0	5.9
		600	80.0~84.2	1.7	80.2~84.7	1.9
		1 200	82.1~91.6	3.3	80.0~84.8	1.7
	甲烯土霉素	50.0	80.4~99.2	7.7	80.0~91.6	4.5
		600	80.0~85.2	2.1	80.0~85.7	2.5
		1 200	81.0~88.8	2.7	80.0~81.4	0.6
	强力霉素	50.0	84.8~105	7.4	80.6~92.8	4.6
		600	89.7~100	3.8	80.0~86.5	2.4
		1 200	81.9~88.3	2.9	80.5~83.2	1.3

表 C.1 (续)

样品 种类	化合物	加标水平/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	高效液相色谱法		液相色谱-质谱/质谱法	
			回收率范围/%	相对标准偏差/%	回收率范围/%	相对标准偏差/%
鱼肉	二甲胺四环素	50.0	92.4~108	5.4	80.2~106	9.1
		100	77.3~90.5	4.9	86.9~98.1	4.2
		200	80.0~92.5	4.5	88.5~104	5.2
	差向土霉素	—	—	—	81.4~98.8	5.2
		—	—	—	80.1~86.2	3.0
		—	—	—	87.0~102	5.9
	土霉素	50.0	88.8~108	5.8	73.0~99.4	9.4
		100	80.0~99.8	7.5	80.6~94.6	4.9
		200	81.0~95.5	5.4	84.0~106	7.7
	差向四环素	—	—	—	80.6~93.0	5.1
		—	—	—	80.0~87.1	2.7
		—	—	—	85.5~96.5	3.3
	四环素	50.0	81.2~94.8	6.5	80.2~100	7.3
		100	80.5~91.0	3.6	80.4~96.1	6.5
		200	80.0~88.5	3.3	87.5~98.5	4.1
	差向金霉素	—	—	—	81.0~92.2	4.9
		—	—	—	80.5~87.5	3.1
		—	—	—	84.0~97.0	5.1
	去甲基金霉素	50.0	81.2~93.8	5.1	80.0~94.6	5.0
		100	80.5~88.4	3.1	80.2~86.5	2.9
		200	80.0~87.0	2.7	83.0~98.5	4.5
	金霉素	50.0	80.4~94.4	6.3	81.6~94.8	4.9
		100	80.1~88.4	3.4	80.9~88.5	2.8
		200	80.0~97.0	3.0	84.5~98.5	5.3
	甲烯土霉素	50.0	80.2~91.2	4.3	80.2~92.2	5.3
		100	80.8~89.7	3.0	80.1~84.8	1.6
		200	80.0~85.5	2.4	80.5~88.5	2.8
	强力霉素	50.0	81.0~100	6.8	80.8~97.2	6.8
		100	80.9~93.2	4.7	80.3~88.9	3.6
		200	80.0~90.5	4.3	80.5~90.5	4.1

表 C.1 (续)

样品 种类	化合物	加标水平/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	高效液相色谱法		液相色谱-质谱/质谱法	
			回收率范围/%	相对标准偏差/%	回收率范围/%	相对标准偏差/%
牛奶	二甲胺四环素	50.0	81.8~100	6.8	81.0~93.8	5.0
		100	81.3~89.0	3.0	80.3~91.3	3.9
		200	81.5~89.5	3.2	80.5~96.0	3.5
	差向土霉素	—	—	—	80.0~99.4	4.5
		—	—	—	80.9~90.4	3.2
		—	—	—	82.5~91.5	3.3
	土霉素	50.0	88.2~109	7.0	70.4~98.0	7.1
		100	90.5~99.7	3.1	80.2~93.0	5.5
		200	90.5~98.5	2.9	84.5~94.5	3.5
	差向四环素	—	—	—	80.0~92.6	5.1
		—	—	—	80.5~87.3	3.9
		—	—	—	80.5~91.0	7.5
	四环素	50.0	81.8~99.6	7.1	80.2~93.0	5.2
		100	80.9~91.3	3.3	80.0~86.7	4.2
		200	80.5~92.5	3.6	82.0~96.5	4.2
	差向金霉素	—	—	—	80.0~94.2	4.4
		—	—	—	80.5~87.4	3.4
		—	—	—	80.0~95.0	4.1
	去甲基金霉素	50.0	81.6~95.6	5.5	81.4~94.8	5.5
		100	80.2~87.1	3.0	80.5~89.7	2.8
		200	80.0~89.5	3.3	80.0~94.0	2.8
	金霉素	50.0	81.4~98.8	6.3	80.4~92.2	5.5
		100	82.3~93.5	4.0	80.8~90.4	3.8
		200	80.0~92.0	4.9	81.0~93.5	2.2
	甲烯土霉素	50.0	80.4~95.6	5.4	80.4~93.0	4.8
		100	80.2~87.6	3.3	80.2~89.7	4.0
		200	80.5~91.5	4.2	80.5~88.5	1.9
	强力霉素	50.0	80.2~95.0	6.3	80.0~94.6	4.7
		100	84.2~98.7	6.2	85.2~94.2	4.6
		200	89.0~101	4.1	84.0~92.0	5.5