

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.01.016

文章编号:2095-6002(2019)01-0104-07

引用格式:罗瑞涟.盐析液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中四环素类抗生素[J].食品科学技术学报,2019,37(1):104-110.



LUO Ruilian. Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled to UPLC-MS/MS for determination of tetracyclines in milk powder[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019,37(1):104-110.

盐析液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中四环素类抗生素

罗瑞涟

(佛山市质量计量监督检测中心,广东佛山 528225)

摘要:建立了盐析液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测婴儿配方奶粉中四环素、土霉素、金霉素和强力霉素4种四环素类抗生素的方法。奶粉样品经 $\text{Na}_2\text{EDTA}-\text{McIlvaine}$ 缓冲液提取,在硫酸铵辅助下采用少量乙腈萃取浓缩后,以体积分数0.1%甲酸水溶液和乙腈为流动相梯度洗脱,经BEH C18柱分离,ESI+电喷雾模式扫描,MRM多反应模式检测,外标法进行定量。结果显示,在硫酸铵作用下,乙腈对目标化合物的提取净化效果较好;该方法下4种四环素类抗生素的最低检出限为 $0.36\ \mu\text{g}/\text{kg}$,远远低于国标固相萃取法的 $50\ \mu\text{g}/\text{kg}$;质量浓度为 $1\sim 100\ \text{ng}/\text{mL}$ 时,4种化合物的线性相关性好,相关系数都在0.9990以上;加标浓度为 $1、5、50\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 时的回收率为 $71.88\%\sim 107.13\%$,相对标准偏差都小于8%。研究结果可为婴儿配方奶粉中四环素类抗生素的定性定量分析提供参考。

关键词:盐析;液液萃取;超高效液相色谱-串联质谱法;四环素类抗生素;婴儿配方奶粉
中图分类号: TS252.7; O657.63 **文献标志码:** A

四环素类抗生素在畜牧业中广泛应用^[1],但该类抗生素在动物源性食品中的过量残留会危害人类的健康,如损害肝脏,引起牙黄和肠胃功能紊乱,产生过敏和抗药性等^[2]。为此,欧盟及我国均制定了四环素类抗生素单个或复合物在动物源性食品中的最大残留限量,为 $100\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[3-4]。

奶粉作为婴幼儿摄取营养的重要食品,全世界都十分关注其安全性。然而,婴儿配方奶粉中四环素类抗生素的残留限量还没有出台相关的规定。为此,有必要开发灵敏度高、检出限尽可能低的测定婴儿配方奶粉中四环素类抗生素的方法。目前,奶粉中四环素类抗生素的检测方法主要有液相色谱-紫外检测法^[5]、高效液相色谱-串联质谱法^[6]和超高效液相色谱-串联质谱法^[7]。样品中四环素类抗生

素的提取净化方法主要有固相萃取法和液液萃取法。近年来,又衍生出了盐析液液萃取法。这种方法是向样品溶液和强极性有机溶剂组成的混合物中加入适当的盐类化合物,促使有机溶剂更好地从混合物中分离出来^[8]。该方法简单、快速,在大大减少有机溶剂使用量的同时,能够提高四环素类抗生素这类极性化合物的萃取效率。国内外的研究均已将盐析液液萃取法应用在食品检测上^[8-12],实验结果均表明该方法对目标化合物的萃取净化效果较好,操作快速可靠、灵敏度高,有较高的回收率和较低的检出限,经济适用性较好。鉴于盐析辅助液液萃取法的优越性,文章率先采用该法来提取婴儿配方奶粉中的四环素类抗生素,并结合超高效液相色谱-串联质谱法检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

盐酸四环素(97.7%)、盐酸土霉素(97.5%)、盐酸金霉素(93.0%)、盐酸强力霉素(98.0%),购于Sigma公司。甲酸、甲醇、乙腈,均为色谱纯,购于德国安谱公司。乙酸乙酯、乙腈、十二水合磷酸氢二钠(磷酸氢二钠)、一水合柠檬酸(柠檬酸)、乙二胺四乙酸二钠、硫酸铵、草酸铵,均为分析纯,购于广州化学试剂厂。惠氏营养品(中国)有限公司婴儿配方奶粉,购于某大型超市。

1.2 仪器与设备

Quattro Premier XE型超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(UPLC-MS/MS),美国Waters公司;OA-SYS型水浴氮吹仪,美国Organomation公司;T-214型电子天平,德国Sartorius公司;XW-80A型旋涡混合器,上海驰唐电子有限公司;KQ-500VDE型超声清洗仪,昆山仪器有限公司;SHY-2型振荡器,常州万合仪器有限公司;TGL-16M型离心机,上海卢湘仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

$\text{Na}_2\text{EDTA}-\text{Mcllvaine}$ 缓冲液:分别称取2.10 g 柠檬酸和2.84 g 磷酸氢二钠,分别用水溶解并定容至100 mL,配制成0.1 mol/L的柠檬酸溶液和0.2 mol/L的磷酸氢二钠溶液;取100 mL柠檬酸溶液与62.5 mL磷酸氢二钠溶液混合,并加入6.05 g乙二胺四乙酸二钠,使其溶解,摇匀,必要时用氢氧化钠或盐酸调pH值至 4.00 ± 0.05 ,即得0.1 mol/L的 $\text{Na}_2\text{EDTA}-\text{Mcllvaine}$ 缓冲液。

标准溶液配制:分别精确称取4种四环素类抗生素标准品2.5 mg,用甲醇溶解并定容至25 mL,配制成质量浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,于 -18°C 下避光保存。根据需要用体积分数50%乙腈水溶液逐级稀释,配制成合适浓度的混合标准工作液。

1.3.2 样品溶液的制备

称取1 g样品置于50 mL离心管中,添加1.5 mL $\text{Na}_2\text{EDTA}-\text{Mcllvaine}$ 缓冲溶液,于旋涡混合器上充分混匀后,置于超声清洗仪中超声20 min。然后加入3.5 mL乙腈,置于振荡器上振荡混匀15 min。随后加入1.32 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,涡旋混匀后,4500 r/min离心5 min,上清液 N_2 吹干,温度低于40

$^\circ\text{C}$ 。将残渣溶于1 mL 50%乙腈水溶液中,过0.22 μm PTFE滤膜,滤液待上机测定。

1.3.3 基质标准溶液的制备

不含待测物的样品按1.3.2节的方法提取,得到空白基质溶液。以空白基质溶液作为溶剂配制系列混合基质标准溶液,使基质标准溶液中四环素类抗生素的质量浓度分别为1、5、20、50、100 ng/mL 。

1.3.4 UPLC-MS/MS检测条件

1) UPLC条件。色谱柱:Acquity UPLC BEH C18,1.7 μm ,100 mm \times 2.1 mm;柱温: 30°C ;进样体积:5 μL ;流动相:A为甲酸水溶液(体积分数0.1%),B为乙腈(色谱纯);流速:0.2 mL/min;梯度洗脱程序列于表1。

表1 UPLC梯度洗脱程序

Tab.1 UPLC program of gradient elute

t/min	流速/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	$\varphi(\text{A})/\%$	$\varphi(\text{B})/\%$
0.00	0.200	85.0	15.0
2.00	0.200	70.0	30.0
3.00	0.200	70.0	30.0
3.10	0.200	85.0	15.0
5.50	0.200	85.0	15.0

2) 质谱参数。电离方式:电喷雾正离子(ESI+)模式;毛细管电压:2.5 kV;离子源温度: 120°C ;脱溶剂温度: 300°C ;脱溶剂气流: N_2 ,流速500 L/h;锥孔气流: N_2 ,流速50 L/h;碰撞气:氩气,流速0.12 mL/min;扫描模式:多反应监测(MRM)。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

在调谐条件下通过注射器直接进样,分别对1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的各个标准溶液进行母离子和子离子扫描,确定定量和定性离子对,对毛细管电压、锥孔电压、碰撞能和驻留时间等参数进行了优化,主要的优化参数见表2。4种四环素类抗生素的总离子色谱图如图1。从图1中可以看出,4种药物可以在4.5 min内实现快速分离检测。

2.2 提取和净化条件的优化

2.2.1 萃取溶剂对萃取效果的影响

液液萃取方法中,有机萃取溶剂的选择至关重要。在日常的食品安全检测中,常用的有机溶剂有甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮等。实验选取了乙腈和

表2 保留时间及串联质谱参数

Tab.2 Retention time and MS/MS parameters

分析物	t (保留)/ min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	U (锥孔)/ V	碰撞 能量/eV	t (驻留)/ s
四环素	2.81	444.9	410.0*	25.00	20.00	0.100
			427.1	25.00	15.00	0.100
强力霉素	3.88	445.0	410.0	25.00	30.00	0.100
			428.0*	25.00	22.00	0.100
土霉素	2.52	461.0	426.0*	25.00	20.00	0.100
			443.0	25.00	15.00	0.100
金霉素	3.62	479.0	444.0*	30.00	22.00	0.100
			462.0	30.00	20.00	0.100

*代表定量离子。

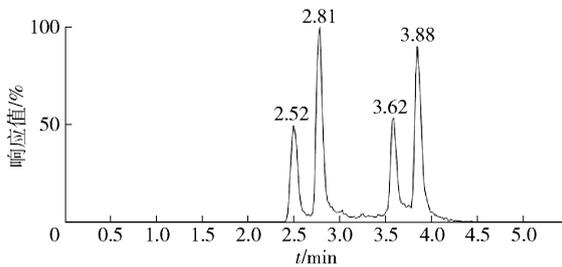


图1 4种四环素类抗生素混合标准品总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 4 tetraacyclines mixed standard solution

乙酸乙酯作为研究对象,按照 1.3.2 节的方法处理样品,通过目标化合物的平均回收率来评价两者的萃取效果,结果见图2。从图2中数据可见,采用乙腈作为萃取溶剂时,4种四环素类抗生素的平均回收率较高,说明相比于极性较弱的乙酸乙酯,具有强极性的乙腈萃取含有极性基团的四环素类抗生素的效果更好。而且,乙腈还具有沉淀蛋白质的能力,能降低基质效应的影响,提高净化效果。此外,为了考察萃取溶剂的体积对样品溶液中目标化合物的萃取效率,在 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标水平下使用不同体积的乙腈作为萃取溶剂进行萃取实验,体积变化范围为 $2.0 \sim 4.0 \text{ mL}$ 。结果显示,随着乙腈体积的增加,4种四环素类抗生素的平均回收率呈上升趋势;当乙腈体积大于 3.5 mL 时,4种四环素类抗生素的平均回收率增加不明显。综合考虑,以 3.5 mL 的乙腈作为萃取溶剂。

2.2.2 铵盐对萃取效果的影响

不同类型的铵盐对液液萃取过程中相分离的程度存在一定的影响。铵盐相比于其他盐类,在电离室能够轻易挥发或分解,从而避免对质谱造成损害,是一类质谱友好的盐类化合物^[13]。文章研究了硫

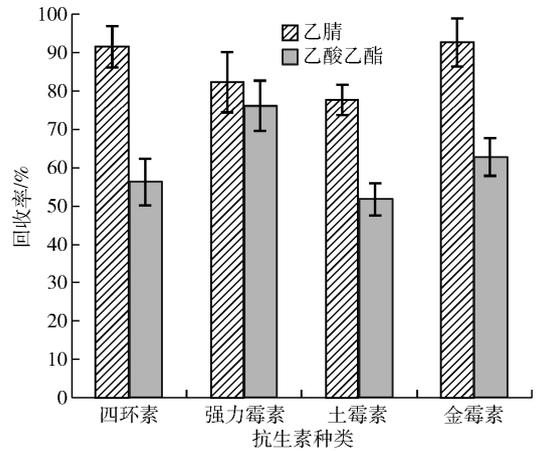


图2 不同有机溶剂的萃取效果

Fig.2 Extraction effects of different organic solvents

酸铵和草酸铵在液液萃取方法中对相分离程度的影响。从目标化合物的回收率实验结果(图3)可见,硫酸铵在液液萃取过程中,能更好地促进乙腈和水相的分离,从而提高目标化合物的萃取效率,而且回收率的重现性也比草酸铵更好。对于硫酸铵的用量,本文也做了相关的研究。实验时逐步添加盐的用量至其不能溶解。研究表明,当硫酸铵用量小于 1.32 g 时,4种四环素类抗生素均获得了不错的回收率;继续增加硫酸铵的用量,目标化合物的平均回收率几乎不再增加,且还有下降的趋势;而且观察加盐后混合液的分层情况,发现加盐量大于 1.32 g 时,有部分硫酸铵不能完全溶解,可能此时硫酸铵在样品混合液中已经达到饱和。综上所述,选择硫酸铵的用量为 1.32 g 。

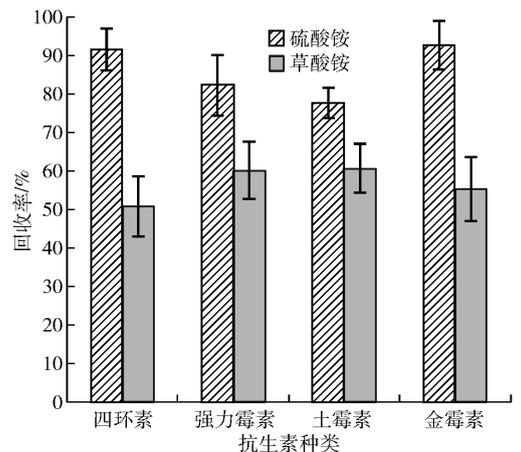


图3 不同类型铵盐对相分离程度的影响

Fig.3 Phase separation effects of different ammonium salts

2.2.3 萃取方法对萃取效果的影响

文章对比了固相萃取法和盐析辅助液液萃取法

对目标化合物的提取效果。固相萃取法参照 GB/T 21317—2007 的方法对样品进行前处理^[14]。采用 HLB 固相萃取柱净化,4 种四环素类抗生素残留的回收率明显偏低,而且相对标准偏差也偏大(见图 4)。从 4 种化合物的总离子流图可以看出,盐析辅助液萃取法的净化效果较好,色谱图中杂峰较少(见图 5)。

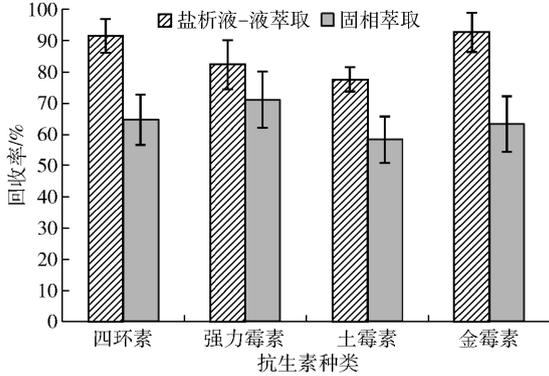


图 4 不同净化方法的提取效果

Fig. 4 Extraction effects of different purification methods

原因可能是婴儿配方奶粉中蛋白质含量较高,容易造成固相萃取柱的堵塞,使得目标化合物不能完全洗脱,洗脱液中也含有较多杂质。也可能是因为不同批次的 HLB 固相萃取柱里面的填料质量参差不齐,难以保证目标化合物获得稳定的回收率。

2.3 基质效应、线性范围、检出限和加标回收率分析

研究基质效应最常用的方法是相对响应值法,即基质效应 = 空白基质标准响应值/纯溶剂标准响应值。当基质效应大于 1 时,表明存在基质增强效应;反之,则存在基质抑制效应^[15]。分别用奶粉空白提取液和纯溶剂配制 5 ng/mL 和 50 ng/mL 2 个混合标准溶液,比较其测得的响应值(峰面积),从而考察基质效应,结果见表 3。结果显示,样品基质对 4 种四环素类抗生素均有增强效应,因此基质效应不可忽略,应采用基质匹配标准曲线进行定量,以提高结果的准确性。

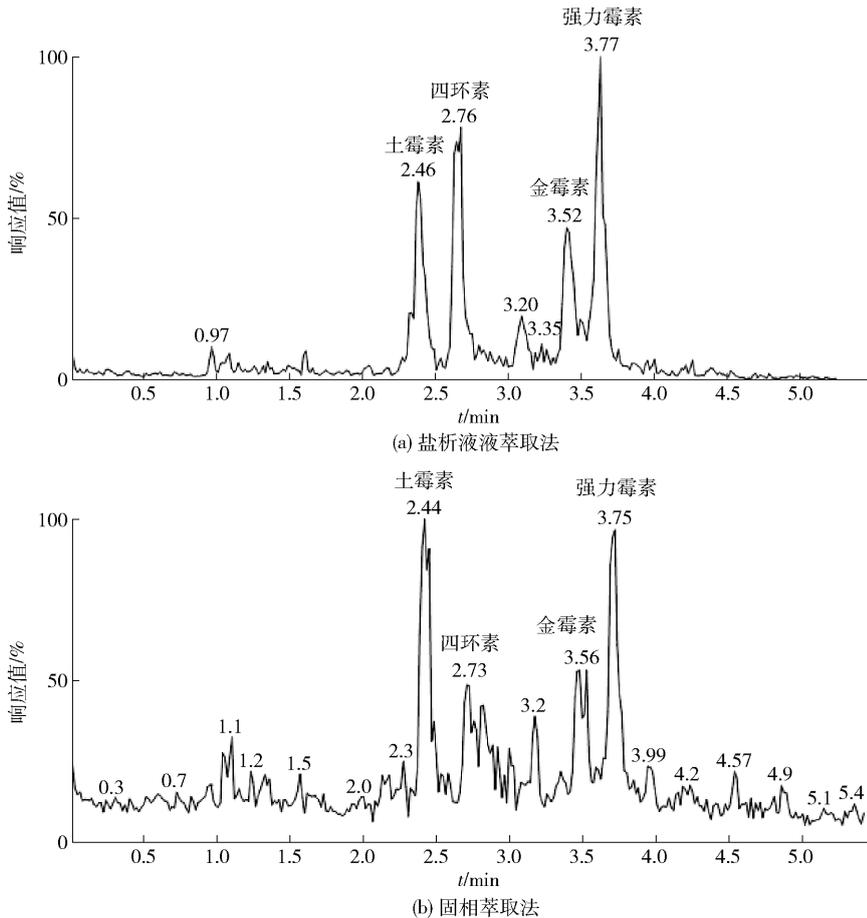


图 5 不同净化方法的总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatogram of different purification methods

实验中,测定 1.3.3 节中的混合基质标准溶液,绘制标准曲线,其中纵坐标 Y 是每种抗生素定量离子的色谱峰面积,横坐标 X 是对应的质量浓度

(ng/mL),结果见表 3。结果表明,在 1 ~ 100 ng/mL 的浓度范围内,4 种四环素类抗生素的含量与其峰面积均呈现出良好的线性关系。

表 3 4 种四环素类抗生素的线性方程和相关系数
Tab.3 Linear equations and correlation coefficients of four tetracyclines

分析物	基质效应		线性方程	相关系数 R
	5 ng/mL	50 ng/mL		
四环素	1.48	1.51	$Y = 51.3531X + 46.6725$	0.9997
强力霉素	1.12	1.05	$Y = 111.934X + 5.11238$	0.9999
土霉素	1.04	1.15	$Y = 43.0460X - 20.0059$	0.9994
金霉素	1.09	1.15	$Y = 30.7803X + 22.3493$	0.9996

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对检出限的定义,实验将低浓度的混合标准溶液添加到阴性婴儿配方奶粉中,使样品中标准品的质量比分别为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,处理方法同 1.3.2 节,每个水平平行测定 6 次,计算各目标化合物峰面积的标准偏差,以 3 倍标准偏差计算各个化合物的检出限(置信水平 $P = 95\%$),最终选取检出限最低的化合物所对应的结果作为本方法的检出限^[16]。结果显示,这 2 个水平的检出限分别为 0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。然后,按照 1.3.2 节中的方法验证,发

现 4 种四环素类抗生素与空白奶粉样品的质量比均为 0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,在超高效液相色谱-质谱联用仪上仍然有响应,并且信噪比 $S/N > 3$,因此,确定 0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 为该方法的检出限。

以不含目标化合物的婴儿配方奶粉为基质,加入一定量的混合标准溶液,使目标化合物在样品中的质量比分别为 1、5、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,每个加标水平平行测定 4 次,结果见表 4。实验平均回收率在 71.88% ~ 107.13%,方法的相对标准偏差小于 8%,可以满足日常检测工作的需要。

表 4 4 种四环素类抗生素加标回收率测定结果
Tab.4 Results of recovery study for four tetracyclines

加标水平	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$		5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
四环素	86.64	6.52	91.58	5.40	100.34	7.75
强力霉素	79.97	5.15	82.32	7.87	92.47	6.42
土霉素	71.88	7.27	77.71	3.91	88.72	4.59
金霉素	87.66	5.41	92.71	6.28	107.13	6.19

3 结论

研究了盐析液液微萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测婴儿配方奶粉中四环素、土霉素、金霉素和强力霉素这 4 种四环素类抗生素的方法。该方法下 4 种四环素类抗生素在 4.5 min 内即可实现快速分离检测;最低检出限为 0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远远低于国标中固相萃取法的 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$;质量浓度为 1 ~ 100 ng/mL 时,4 种化合物线性相关,相关系数均在 0.9990 以上;加标浓度为 1、5、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时的平均回收率为 71.88% ~ 107.13%,相对标准偏差均小于 8%,满

足四环素类抗生素常规检测的需要。本方法大大减少了有机溶剂的用量,简单快速、经济可靠、灵敏度高、环境友好,适用于婴儿配方奶粉中四环素类抗生素的定性定量分析。

参考文献:

- [1] NELSON M L, LEVY S B. The history of the tetracyclines [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2011, 1241: 17-32.
- [2] FRITZ J W, ZUO Y E. Simultaneous determination of tetracycline, oxytetracycline, and 4-epitetracycline in milk

- by high-performance liquid chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(3): 1297 - 1301.
- [3] European Commission. European Commission Regulation (EU) No 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin[J]. *Official Journal of the European Communities*, 2010(37): 1 - 72.
- [4] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告第235号[EB/OL]. (2011-07-30)[2018-06-20]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/200302/t20030226_59300.htm.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 牛奶和奶粉中土霉素, 四环素, 金霉素, 强力霉素残留量的测定 液相色谱-紫外检测法: GB/T 22990—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 岳振峰, 邱月明, 林秀云, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定牛奶中四环素类抗生素及其代谢产物[J]. *分析化学*, 2006, 34(9): 1255 - 1259.
YUE Z F, QIU Y M, LIN X Y, et al. Determination of multi-residues of tetracyclines and their metabolites in milk by high performance liquid chromatography-tandem positive-ion electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 34(9): 1255 - 1259.
- [7] 连英杰, 吴敏, 黎翠玉, 等. 直接提取-超高压液相色谱-电喷雾串联质谱法检测原料奶及奶制品中的四环素类抗生素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(2): 489 - 495.
LIAN Y J, WU M, LI C Y, et al. Determination of tetracycline antibiotics residues in milk and dairy products by direct extraction - UPLC - ESI - MS/MS [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2013, 4(2): 489 - 495.
- [8] GURE A, LARA F J, MORENO-GONZÁLEZ D, et al. Salting-out assisted liquid-liquid extraction combined with capillary HPLC for the determination of sulfonyleurea herbicides in environmental water and banana juice samples [J]. *Talanta*, 2014, 127: 51 - 58.
- [9] WEN Y, LI J, YANG F, et al. Salting-out assisted liquid-liquid extraction with the aid of experimental design for determination of benzimidazole fungicides in high salinity samples by high-performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2013, 106: 119 - 126.
- [10] JAIN A, GUPTA M, VERMA K K. Salting-out assisted liquid-liquid extraction for the determination of biogenic amines in fruit juices and alcoholic beverages after derivatization with 1-naphthylisothiocyanate and high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1422: 60 - 72.
- [11] 王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 盐析辅助均相液液萃取/分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定蜂蜜中新烟碱类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 681 - 685.
WANG D, HOU C J, ZHAO E C, et al. Determination of neonicotinoid residues in honey by ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry combined with salting-out homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive solid-phase extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(6): 681 - 685.
- [12] 白宝清, 王祺. 盐析-涡旋辅助分散液液微萃取-液相色谱质谱联用法测定茶叶和果汁中有机磷农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(3): 935 - 941.
BAI B Q, WANG Q. Determination of organophosphorus pesticides residues in tea and fruit juice by salting-out and vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8(3): 935 - 941.
- [13] WU H, ZHANG J, NOREM K, et al. Simultaneous determination of a hydrophobic drug candidate and its metabolite in human plasma with salting-out assisted liquid/liquid extraction using a mass spectrometry friendly salt [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2008, 48(4): 1243 - 1248.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 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: GB/T 21317—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [15] 粟有志, 刘俊, 李芳, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定可食性包装材料中22种酸性染料[J]. *色谱*, 2015, 33(4): 363 - 370.
SU Y Z, LIU J, LI F, et al. Determination of 22 acidic dyes in edible packagings by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(4): 363 - 370.
- [16] INCZEDY J, LENGYEL T, URE A M. *Compendium of analytical nomenclature* [M]. 3rd edition, IUPAC: Blackwell Scientific Publication, 1998.

Salting-Out Assisted Liquid-Liquid Extraction Coupled to UPLC-MS/MS for Determination of Tetracyclines in Milk Powder

LUO Ruilian

(Foshan Supervision Testing Centre of Quality and Metrology, Foshan 528225, China)

Abstract: The use of salting-out assisted liquid-liquid extraction (SALLE) combined with UPLC-MS/MS has been evaluated for the determination of tetracyclines in milk powder. The samples were extracted with Na_2EDTA -McIlvaine buffer, and then the target analytes were extracted with acetonitrile assisted with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. After concentrated, the target analytes were separated on a BEH C18 column with gradient elution using acetonitrile and water containing volume fraction 0.1% formic acid as mobile phase. MS detection was performed with the positive ion mode in multi-reaction monitoring. The samples were quantified with external standard method. The result showed that, under the assisted with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the extraction and purification effect of acetonitrile was improved. The limit of detection was $0.36 \mu\text{g}/\text{kg}$, which was much lower than $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ for the solid-phase extraction method. The linear range was from 1 to $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ with the correlation coefficient $R > 0.999$. The recoveries of the method were ranged from 71.88% to 107.13% at the spiked levels of 1, 5, $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ and the relative standard deviation was less than 8%. This method was simple, sensitive, economical, reliable and environmentally friendly. The method was suitable for the qualitative and quantitative of tetracyclines in milk powder.

Keywords: salting-out; liquid-liquid extraction; UPLC-MS/MS; tetracyclines; infant formula

(责任编辑:张逸群)

(上接第97页)

Preparation of Quality Control Sample for Poppy Shell in Solid Compound Spice

YUAN Lei, LI Tao, LIN Fang, WANG Yixin, PEI Xiaolong
(Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China)

Abstract: To establish a method for quality control samples for the poppy shell in solid compound spices. The spice matrix materials and the poppy shell were dried by microwave, mixed, pulverized, sieved, and then mixed again. After added with antagonist, the samples were dried, sieved, and mixed again. The homogeneity and stability of the samples were strictly examined. The concentrations of each chemical constituent in the samples were collaboratively analyzed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry in 10 laboratories and then the uncertainty was assessed. The results showed that the characteristic values of the codeine, thebaine, morphine, papaverine, noscapine in these samples were (907 ± 20.9) , (918 ± 18.4) , (315 ± 16.5) , (171 ± 12.6) , $(139 \pm 15.8) \mu\text{g}/\text{kg}$ respectively. The uniformity and stability was good. The methodology is suitable for verifying alkaloids in solid compound spices to control the quality.

Keywords: poppy shell; solid compound spice; quality control sample; preparation; quality control

(责任编辑:李 宁)