

超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用检测牛奶中的 17 种激素残留

LCMSMS-065

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定牛奶中 17 种激素残留的分析方法。牛奶基质经样品前处理后，用超高效液相色谱 LC-30A 分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定性定量分析。17 种激素在各自的标准溶液浓度范围内具有良好的线性相关性，相关系数在 0.9974~0.9999 之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液连续 6 次进样进行精密度实验，17 种激素的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.0102%~0.161% 和 0.563%~6.55% 之间，仪器精密度良好。采取牛奶基质加标的方法计算回收率进行方法验证，17 种激素的回收率范围为 61.00%~110.9%，方法定量限范围为 0.14~0.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，可以满足牛奶中激素类药物的检测需求。

关键词：激素 牛奶 固相萃取 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱

近年来国内发生的奶粉疑致“婴儿性早熟”事件成为继 2008 年三聚氰胺事件以来乳制品行业面临的又一重大食品安全事件。奶粉事件危机频出，严重挫伤了消费者对国内奶粉质量的信心和奶粉业的发展。从利益、动机的角度而言，商家虽然不会在奶粉加工过程中添加激素，但是在原料奶生产环节，养殖户为了提高奶牛产奶量，滥用抗生素和激素等不法行为却可能发生。奶粉中除了含有内源性孕激素、雌性激素与雄性激素外，其他所有化学合成类激素均属于禁用药物。2002 年我国农业部第 235 号公告中已禁止使用乙烯雌酚、醋酸甲孕酮、

甲基睾丸酮、群勃龙、玉米赤霉醇等化学合成类激素物质，并规定这些化合物在动物性食品中不得检出。同时欧盟第 96/22/EC 指令，美国药物管理局 (FDA) 也禁止在食品源性动物中使用激素类药物。

本文在结合国家标准 GB/T 21981-2008《动物源食品中激素多残留检测方法液相色谱-质谱/质谱法》基础上，采用固相萃取进行净化，超高效液相色谱进行分离，三重四极杆进行定性和定量，成功地建立了固相萃取与串联质谱联用测定牛奶中 17 种激素的分析方法。

表 1 梯度洗脱程序

| Time(min) | Module | Command | Value |
|-----------|------------|--------------|-------|
| 8 | Pumps | PumpBConc. | 64 |
| 11 | Pumps | Pump B Conc. | 64 |
| 12.5 | Pumps | Pump B Conc. | 100 |
| 14.5 | Pumps | Pump B Conc. | 100 |
| 15 | Pumps | Pump B Conc. | 50 |
| 20 | Controller | Stop | |

质谱条件

分析仪器：LCMS-8040
 离子源：ESI，正离子扫描
 离子源接口电压：4.5 kV
 雾化气：氮气 3.0 L/min
 干燥气：氮气 15 L/min
 碰撞气：氩气
 脱溶剂管温度：250℃
 加热模块温度：400℃
 扫描模式：多反应监测 (MRM)
 驻留时间：30 ms
 延迟时间：3 ms
 MRM 参数：见表 2

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统
 色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II 2.0 mmI. D. \times 75 mmL, 2.2 μm
 流动相：A - 0.1% 甲酸水溶液，B - 甲醇，A/B=50%/50% (V/V)
 流速：0.4 mL/min
 洗脱方式：梯度洗脱，见表 1
 进样体积：5 μL
 柱温：40℃

表 2 MRM 参数

| 化合物名称 | 前体离子 | 产物离子 | Q1 Pre Bias (V) | CE (V) | Q3 Pre Bias (V) |
|---------|--------|---------------------|-----------------|--------|-----------------|
| 雄烯二酮 | 287.05 | 97.00 [*] | -15.0 | -25.0 | -20.0 |
| | 287.05 | 109.15 | -15.0 | -25.0 | -23.0 |
| 勃地酮 | 287.10 | 121.05 [*] | -26.0 | -25.0 | -26.0 |
| | 287.10 | 135.05 | -26.0 | -15.0 | -15.0 |
| 达那唑 | 338.25 | 148.15 [*] | -26.0 | -30.0 | -16.0 |
| | 338.25 | 120.00 | -26.0 | -35.0 | -24.0 |
| 氟甲睾酮 | 337.15 | 241.15 [*] | -13.0 | -25.0 | -18.0 |
| | 337.15 | 131.00 | -13.0 | -35.0 | -28.0 |
| 睾酮 | 289.25 | 97.00 [*] | -25.0 | -25.0 | -20.0 |
| | 289.25 | 109.05 | -25.0 | -25.0 | -22.0 |
| 甲睾酮 | 303.25 | 109.15 [*] | -25.0 | -30.0 | -21.0 |
| | 303.25 | 97.15 | -25.0 | -25.0 | -19.0 |
| 美雄酮 | 301.25 | 121.15 [*] | -26.0 | -25.0 | -13.0 |
| | 301.25 | 149.15 | -26.0 | -15.0 | -16.0 |
| 诺龙 | 275.10 | 109.10 [*] | -13.0 | -30.0 | -22.0 |
| | 275.10 | 257.20 | -13.0 | -15.0 | -20.0 |
| 去甲雄烯二酮 | 273.10 | 109.15 [*] | -10.0 | -25.0 | -23.0 |
| | 273.10 | 197.10 | -10.0 | -20.0 | -15.0 |
| 群勃龙 | 271.20 | 253.15 [*] | -27.0 | -20.0 | -19.0 |
| | 271.20 | 199.05 | -27.0 | -25.0 | -15.0 |
| 乙酸甲地孕酮 | 385.10 | 267.15 [*] | -23.0 | -20.0 | -20.0 |
| | 385.10 | 325.20 | -23.0 | -15.0 | -25.0 |
| 甲羟孕酮 | 345.30 | 123.00 [*] | -13.0 | -25.0 | -13.0 |
| | 345.30 | 97.20 | -13.0 | -25.0 | -19.0 |
| 甲羟孕酮乙酸酯 | 387.30 | 123.00 [*] | -15.0 | -30.0 | -13.0 |
| | 387.30 | 327.25 | -15.0 | -10.0 | -25.0 |
| 甲基炔诺酮 | 313.25 | 109.15 [*] | -12.0 | -35.0 | -24.0 |
| | 313.25 | 245.20 | -12.0 | -25.0 | -18.0 |
| 氯地孕酮乙酸酯 | 405.05 | 345.20 [*] | -24.0 | -15.0 | -18.0 |
| | 405.05 | 309.15 | -24.0 | -20.0 | -23.0 |
| 炔诺酮 | 299.05 | 109.05 [*] | -19.0 | -35.0 | -22.0 |
| | 299.05 | 91.15 | -19.0 | -25.0 | -11.0 |
| 孕酮 | 315.15 | 97.15 [*] | -12.0 | -25.0 | -20.0 |
| | 315.15 | 109.00 | -12.0 | -30.0 | -21.0 |

^{*}表示定量离子

1.3 样品制备

1.3.1 标准溶液配制

将浓度各为 100 mg/L 的 17 种激素，用超纯水依次稀释至 1000 μg/L 的混合标样。将 1000 μg/L 的 17 种激素混合标样，用水逐级稀释成不同浓度点的标准工作液用于建立标准曲线，线性浓度点见表 3。

表 3 17 种激素的线性浓度点 (μg/L)

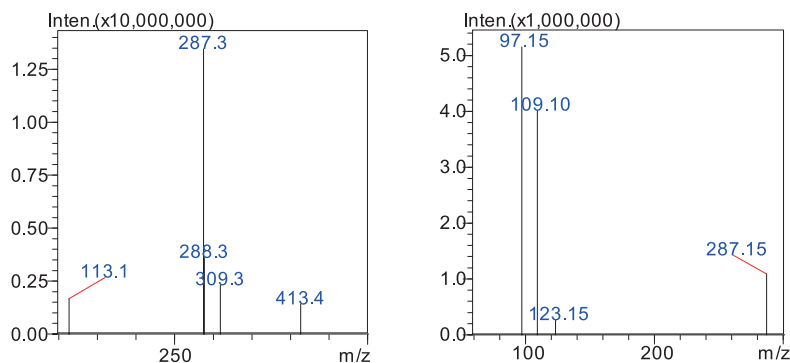
| 化合物名称 | 浓度1 | 浓度2 | 浓度3 | 浓度4 | 浓度5 | 浓度6 | 浓度7 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 去甲雄烯二酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 群勃龙 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 勃地酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 诺龙 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 雄烯二酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 美雄酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 睾酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 甲睾酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 甲羟孕酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 乙酸甲地孕酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 甲羟孕酮乙酸酯 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 孕酮 | 1 | 2 | 4 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| 炔诺酮 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 250 | 500 |
| 甲基炔诺酮 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 250 | 500 |
| 氯地孕酮乙酸酯 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 250 | 500 |
| 氟甲睾酮 | 10 | 20 | 40 | 100 | 200 | 500 | 1000 |
| 达那唑 | 10 | 20 | 40 | 100 | 200 | 500 | 1000 |

1.3.2 样品前处理方法

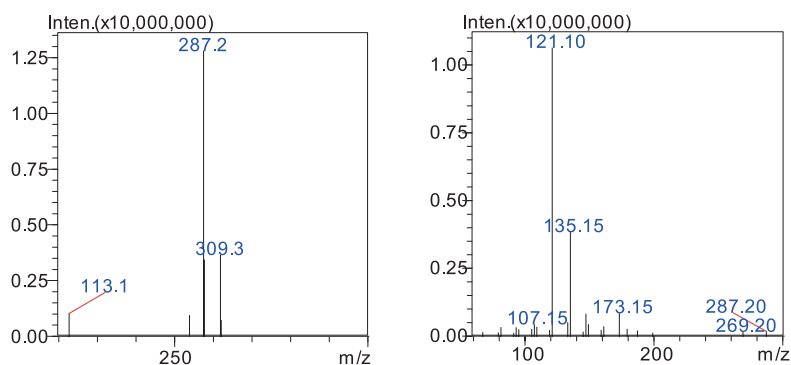
牛奶基质样品的前处理参照 GB/T 21981-2008《动物源性食品中激素多残留检测方法液相色谱-质谱/质谱法》进行处理。

结果讨论

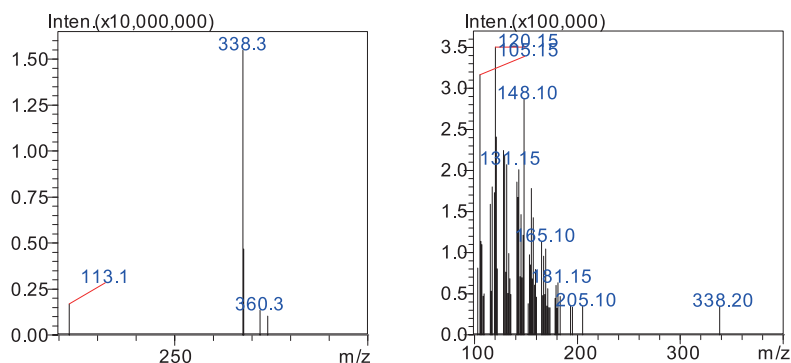
2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图



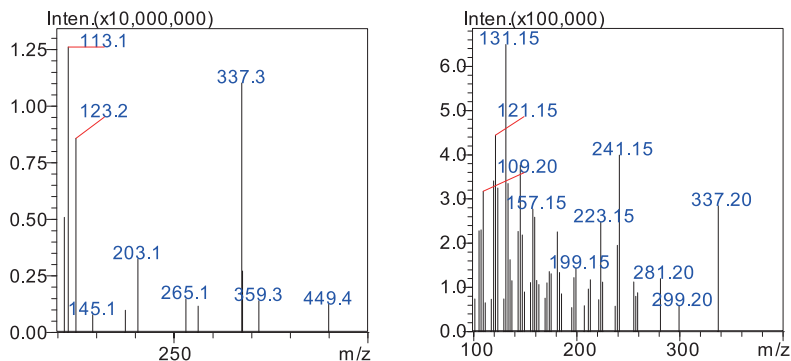
1. 雄烯二酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-22V) (右图)



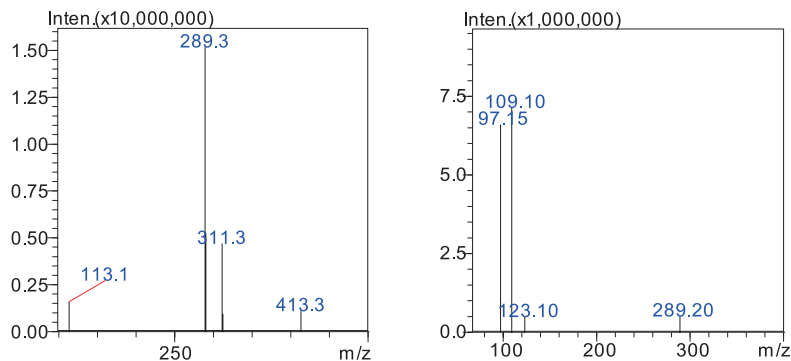
2. 勃地酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-21V) (右图)



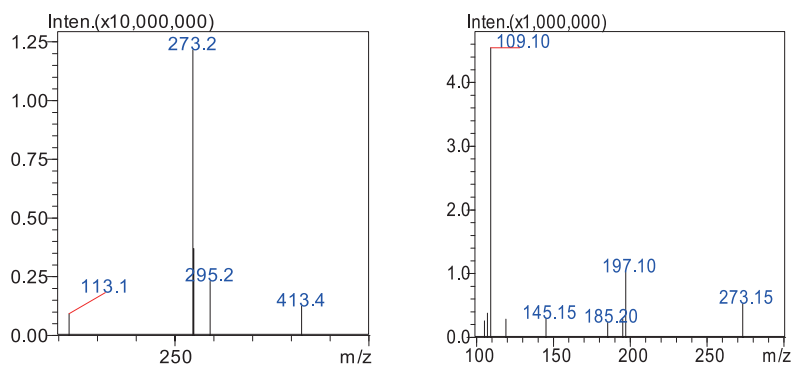
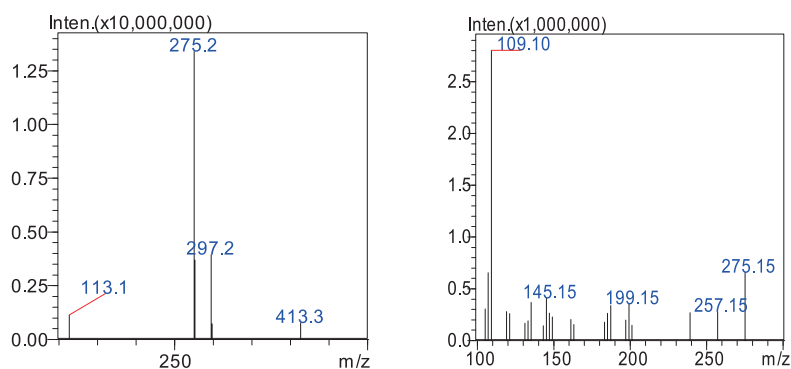
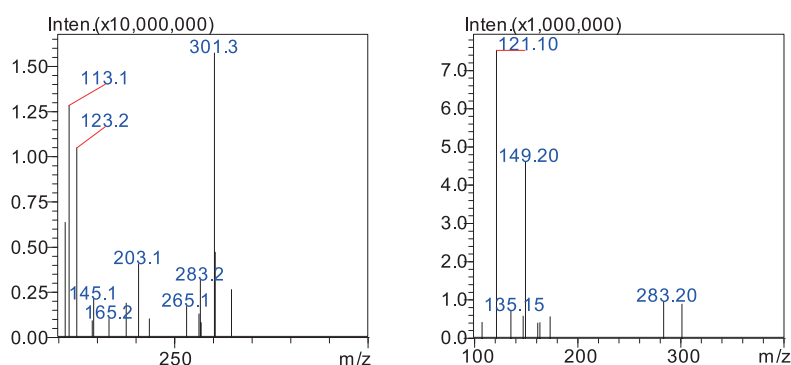
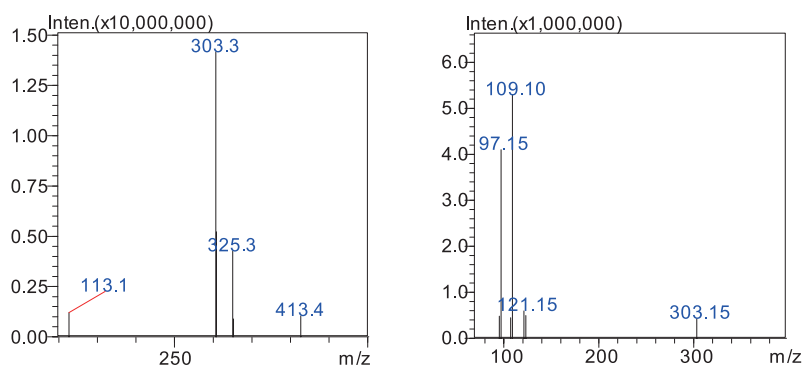
3. 达那唑的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-40V) (右图)

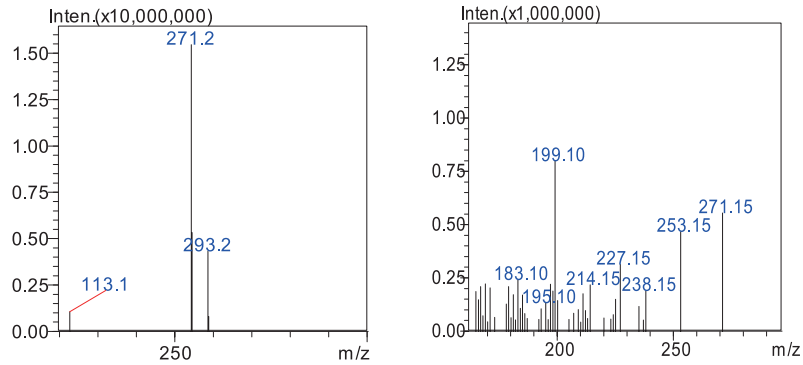


4. 氟甲睾酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-32V) (右图)

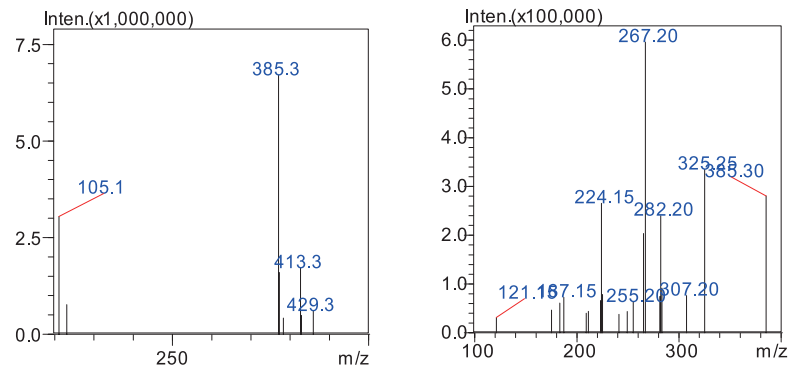


5. 睾酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-25V) (右图)

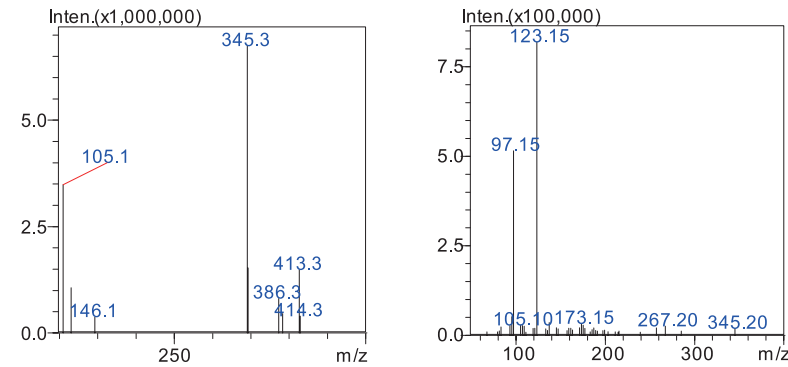




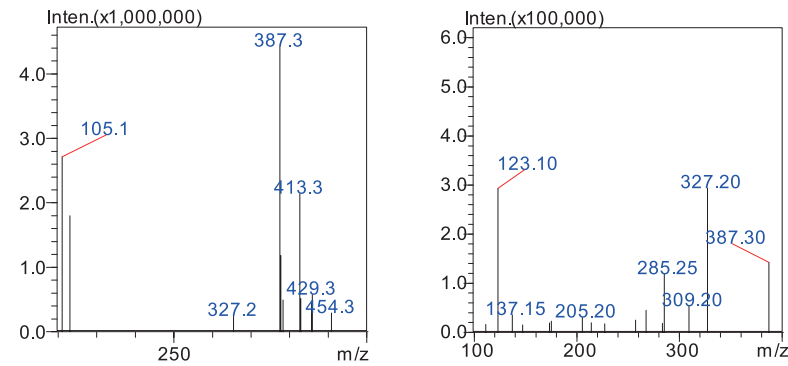
10. 群勃龙的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-30V) (右图)



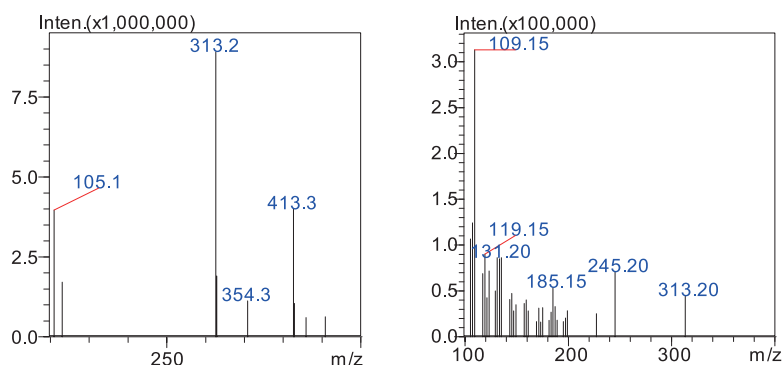
11. 乙酸甲地孕酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-19V) (右图)



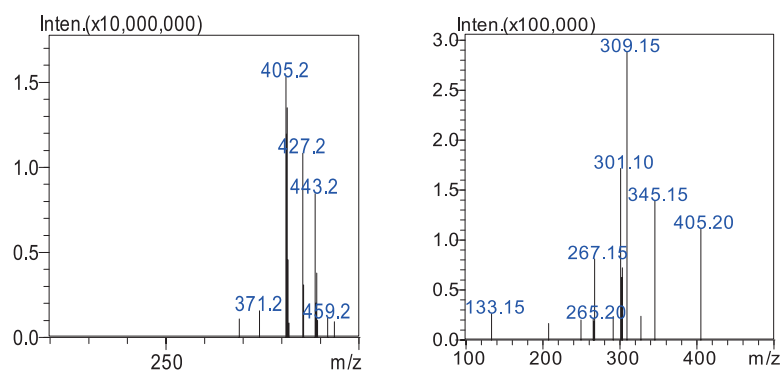
12. 甲羟孕酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-29V) (右图)



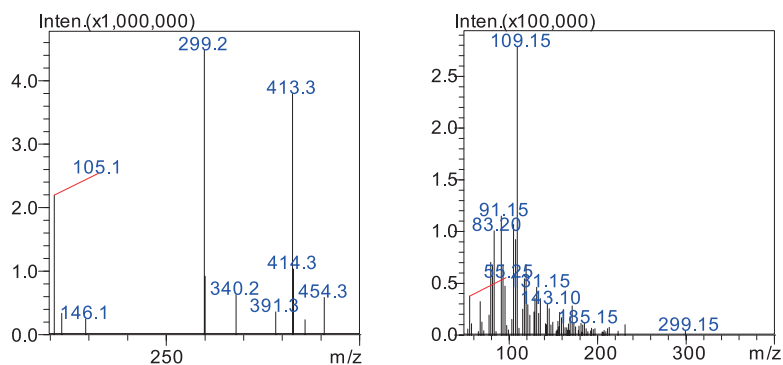
13. 甲羟孕酮乙酸酯的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-20V) (右图)



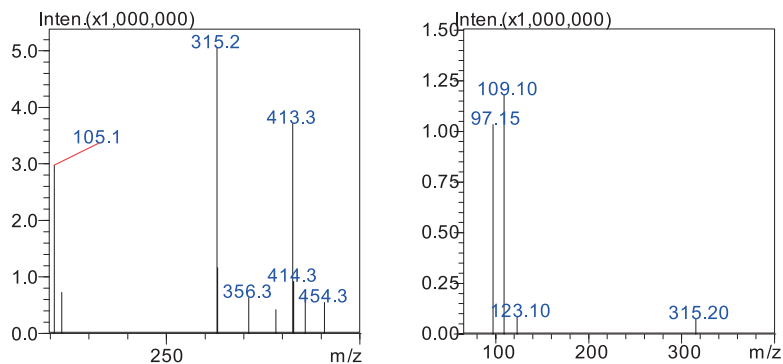
14. 甲基炔诺酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-26V) (右图)



15. 氯地孕酮乙酸酯的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-18V) (右图)



16. 炔诺酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-32V) (右图)



17. 孕酮的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE 值为-25V) (右图)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

混合标样的 MRM 色谱图如图 2 所示。

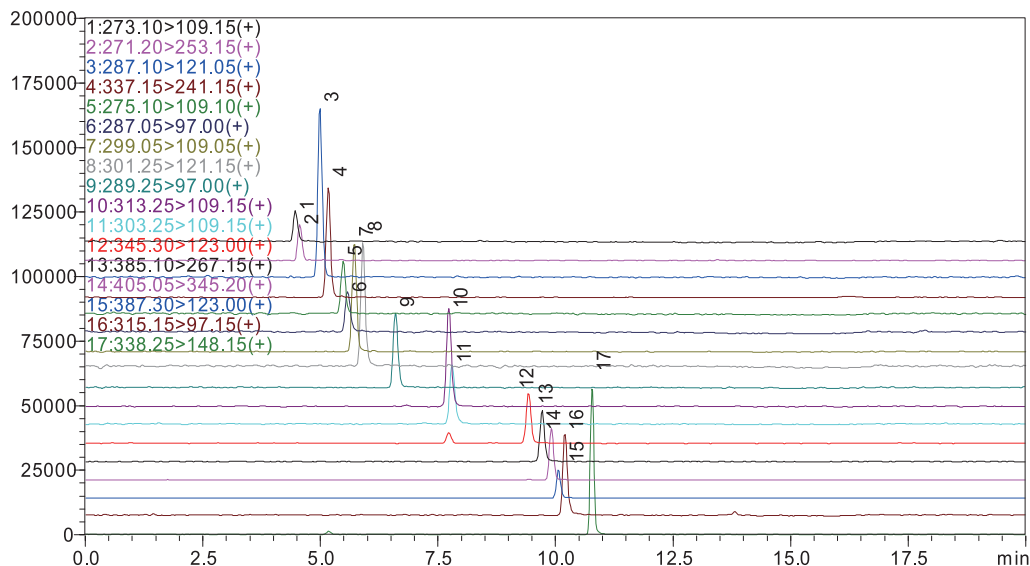
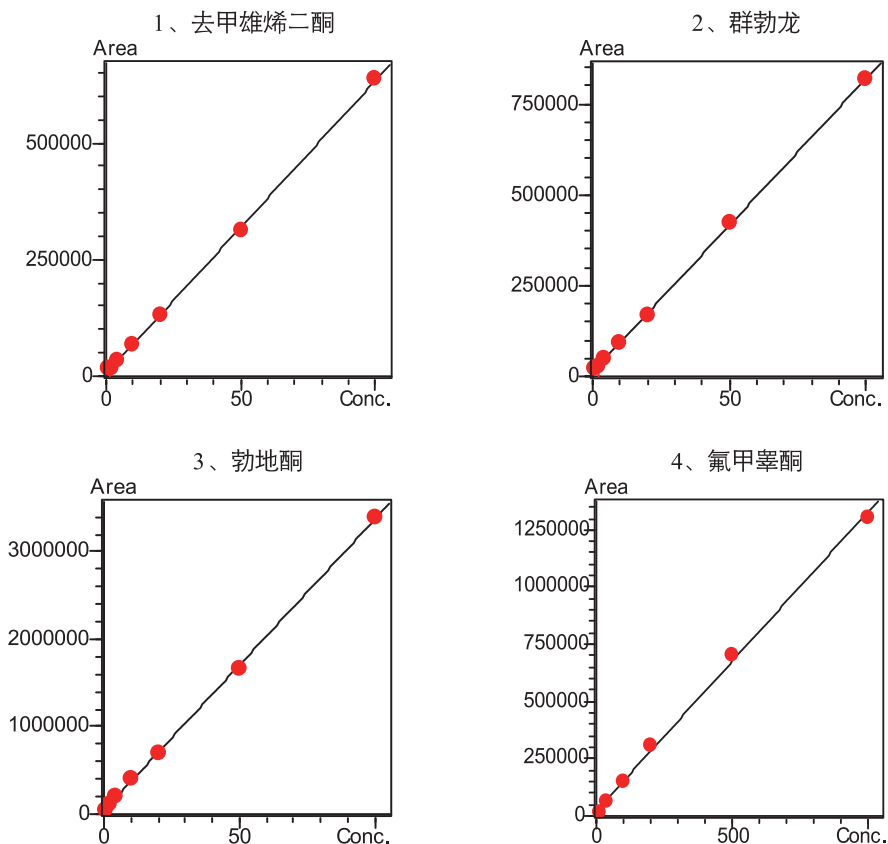


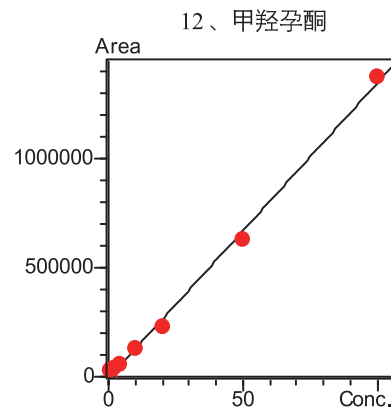
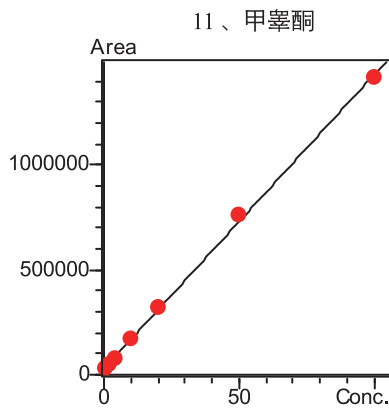
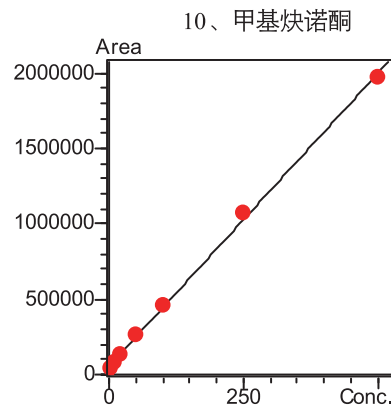
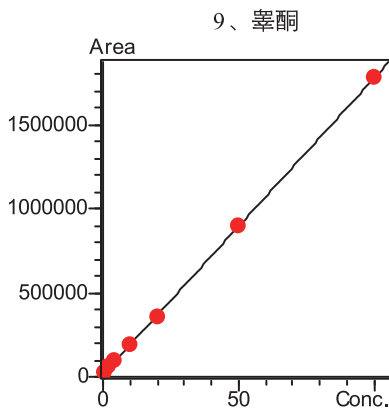
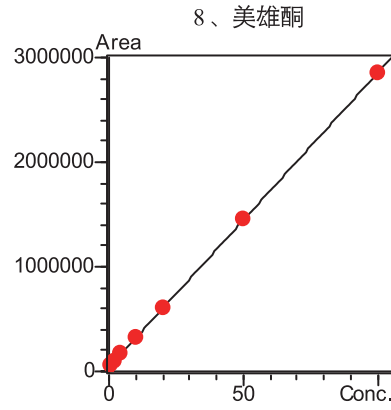
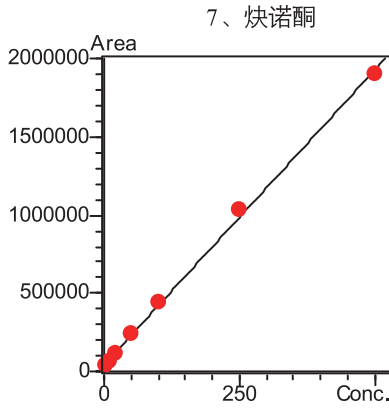
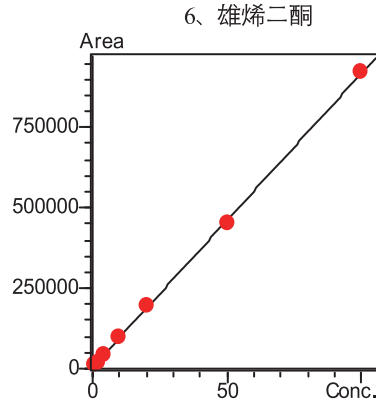
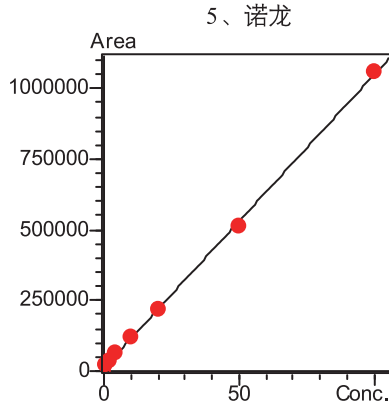
图 2 标准样品 MRM 色谱图

峰归属: 1、去甲雄烯二酮 (10 μg/L); 2、群勃龙 (10 μg/L); 3、勃地酮 (10 μg/L); 4、氟甲睾酮 (100 μg/L); 5、诺龙 (10 μg/L); 6、雄烯二酮 (10 μg/L); 7、炔诺酮 (50 μg/L); 8、美雄酮 (10 μg/L); 9、睾酮 (10 μg/L); 10、甲基炔诺酮 (50 μg/L); 11、甲睾酮 (10 μg/L); 12、甲羟孕酮 (10 μg/L); 13、乙酸甲地孕酮 (10 μg/L); 14、氯地孕酮乙酸酯 (50 μg/L); 15、甲羟孕酮乙酸酯 (10 μg/L); 16、孕酮 (10 μg/L); 17、达那唑 (100 μg/L)

2.3 线性关系

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，七点外标法建立校准曲线，如图 3 所示。17 种激素在不同的线性浓度点下（见表 3），线性相关性良好，相关系数均在 0.9974–0.9999 之间（见表 4）。





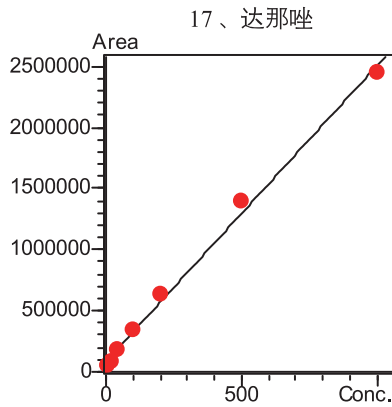
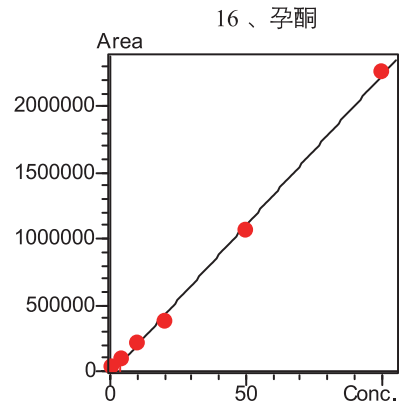
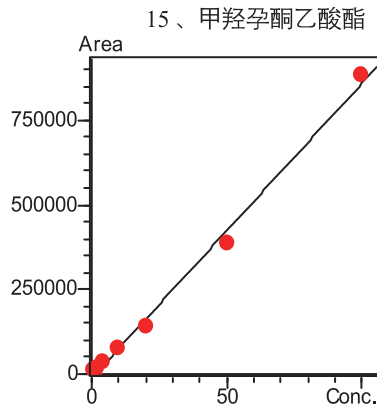
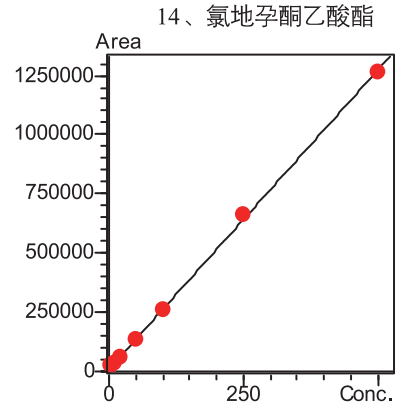
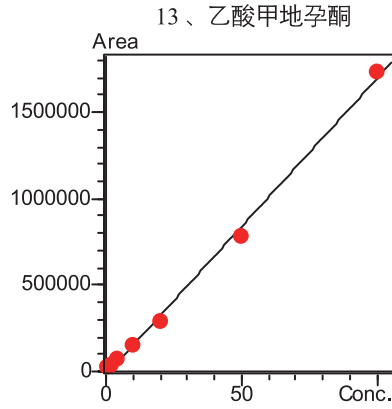


表4 17种激素的校准曲线参数

| 编号 | 名称 | 校准曲线 | 线性范围(μg/L) | 相关系数(R) |
|----|---------|-------------------------------|------------|---------|
| 1 | 去甲雄烯二酮 | $Y = (6291.94)X + (5045.17)$ | 1.0~100 | 0.9998 |
| 2 | 群勃龙 | $Y = (8093.28)X + (11702.5)$ | 1.0~100 | 0.9999 |
| 3 | 勃地酮 | $Y = (33290.1)X + (39696.4)$ | 1.0~100 | 0.9997 |
| 4 | 氟甲睾酮 | $Y = (1304.96)X + (21697.4)$ | 10~1000 | 0.9991 |
| 5 | 诺龙 | $Y = (10371.7)X + (11750.5)$ | 1.0~100 | 0.9997 |
| 6 | 雄烯二酮 | $Y = (9140.16)X + (4939.96)$ | 1.0~100 | 0.9999 |
| 7 | 炔诺酮 | $Y = (3771.80)X + (44103.2)$ | 5.0~500 | 0.9993 |
| 8 | 美雄酮 | $Y = (28151.5)X + (39506.0)$ | 1.0~100 | 0.9999 |
| 9 | 睾酮 | $Y = (17610.0)X + (13733.6)$ | 1.0~100 | 0.9999 |
| 10 | 甲基炔诺酮 | $Y = (3882.87)X + (56327.6)$ | 5.0~500 | 0.9992 |
| 11 | 甲睾酮 | $Y = (14053.9)X + (28168.1)$ | 1.0~100 | 0.9996 |
| 12 | 甲羟孕酮 | $Y = (13545.6)X + (-8027.14)$ | 1.0~100 | 0.9985 |
| 13 | 乙酸甲地孕酮 | $Y = (17153.8)X + (-18765.8)$ | 1.0~100 | 0.9984 |
| 14 | 氯地孕酮乙酸酯 | $Y = (2524.61)X + (10654.8)$ | 5.0~500 | 0.9998 |
| 15 | 甲羟孕酮乙酸酯 | $Y = (8715.12)X + (-11254.1)$ | 1.0~100 | 0.9974 |
| 16 | 孕酮 | $Y = (22587.5)X + (-25767.7)$ | 1.0~100 | 0.9991 |
| 17 | 达那唑 | $Y = (2422.08)X + (85881.9)$ | 10~1000 | 0.9977 |

2.4 精密度实验

配制低中高不同浓度的混合标样依次进样(浓度见表5),平行测定6次,结果表明仪器具有良好的精密度(见表5)。

表5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

| 样品名称 | RSD%(低浓度μg/L) | | RSD%(中浓度μg/L) | | RSD%(高浓度μg/L) | |
|---------|---------------|-------|---------------|------|---------------|-------|
| | R.T. | Area | R.T. | Area | R.T. | Area |
| 去甲雄烯二酮 | 0.161 | 5.82 | 0.115 | 2.32 | 0.0458 | 0.887 |
| 群勃龙 | 0.125 | 4.83 | 0.0787 | 3.17 | 0.0400 | 1.12 |
| 勃地酮 | 0.0958 | 4.48 | 0.0767 | 2.60 | 0.0384 | 1.57 |
| 氟甲睾酮 | 0.106 | 4.14 | 0.0700 | 2.40 | 0.0392 | 1.85 |
| 诺龙 | 0.131 | 6.55 | 0.0977 | 2.45 | 0.0444 | 0.715 |
| 雄烯二酮 | 0.149 | 5.24 | 0.0333 | 1.71 | 0.0325 | 1.51 |
| 炔诺酮 | 0.123 | 0.909 | 0.0737 | 1.24 | 0.0364 | 0.745 |
| 美雄酮 | 0.0942 | 2.83 | 0.0635 | 1.88 | 0.0405 | 0.713 |
| 睾酮 | 0.141 | 1.58 | 0.0578 | 3.53 | 0.0532 | 0.563 |
| 甲基炔诺酮 | 0.112 | 1.86 | 0.0414 | 2.14 | 0.0461 | 0.659 |
| 甲睾酮 | 0.160 | 2.27 | 0.0269 | 2.46 | 0.0472 | 1.54 |
| 甲羟孕酮 | 0.116 | 0.946 | 0.0147 | 3.65 | 0.0264 | 2.68 |
| 乙酸甲地孕酮 | 0.120 | 5.25 | 0.0172 | 5.61 | 0.0271 | 2.78 |
| 氯地孕酮乙酸酯 | 0.0622 | 4.03 | 0.0196 | 5.27 | 0.0116 | 1.56 |
| 甲羟孕酮乙酸酯 | 0.0862 | 6.54 | 0.0102 | 4.08 | 0.0169 | 2.51 |
| 孕酮 | 0.0658 | 4.99 | 0.0177 | 4.05 | 0.0138 | 2.04 |
| 达那唑 | 0.0566 | 5.09 | 0.0124 | 5.36 | 0.0168 | 2.74 |

1、低浓度：除氟甲睾酮和达那唑浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ ，炔诺酮、甲基炔诺酮和氯地孕酮乙酸酯浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ，其余物质浓度均为 2 $\mu\text{g/L}$ ；2、中浓度：除氟甲睾酮和达那唑浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，炔诺酮、甲基炔诺酮和氯地孕酮乙酸酯浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ ，其余物质浓度均为 10 $\mu\text{g/L}$ ；3、高浓度：除氟甲睾酮和达那唑浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ ，炔诺酮、甲基炔诺酮和氯地孕酮乙酸酯浓度为 250 $\mu\text{g/L}$ ，其余物质浓度均为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

2.5 检出限和定量限

为了考察仪器灵敏度，配制如下浓度的标准测试样品 7 份（见表 6），平行进样 7 次，色谱图如图 4 所示。由 7 次进样测定的标准偏差 (S) 计算出检出限和定量限，此时检出限 $\text{MDL} = 3.14 \times S$ ，定量限 $\text{LOQ} = 4 \times \text{MDL}$ 。测定结果如表 6 所示。

表 6 17 种激素的检出限和定量限

| No. | 名称 | 浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 标准偏差 (S) | 检出限 ($\mu\text{g/L}$) | 定量限 ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------|------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 去甲雄烯二酮 | 1 | 0.076 | 0.24 | 0.96 |
| 2 | 群勃龙 | 1 | 0.062 | 0.19 | 0.76 |
| 3 | 勃地酮 | 1 | 0.060 | 0.19 | 0.76 |
| 4 | 氟甲睾酮 | 10 | 0.069 | 0.22 | 0.87 |
| 5 | 诺龙 | 1 | 0.054 | 0.17 | 0.68 |
| 6 | 雄烯二酮 | 1 | 0.089 | 0.28 | 1.12 |
| 7 | 炔诺酮 | 5 | 0.082 | 0.26 | 1.04 |
| 8 | 美雄酮 | 1 | 0.020 | 0.06 | 0.24 |
| 9 | 睾酮 | 1 | 0.043 | 0.14 | 0.54 |
| 10 | 甲基炔诺酮 | 5 | 0.11 | 0.34 | 1.36 |
| 11 | 甲睾酮 | 1 | 0.035 | 0.11 | 0.44 |
| 12 | 甲羟孕酮 | 1 | 0.060 | 0.19 | 0.76 |
| 13 | 乙酸甲地孕酮 | 1 | 0.10 | 0.31 | 1.24 |
| 14 | 氯地孕酮乙酸酯 | 5 | 0.071 | 0.22 | 0.88 |
| 15 | 甲羟孕酮乙酸酯 | 1 | 0.079 | 0.25 | 1.00 |
| 16 | 孕酮 | 1 | 0.059 | 0.19 | 0.76 |
| 17 | 达那唑 | 10 | 0.16 | 0.50 | 2.00 |

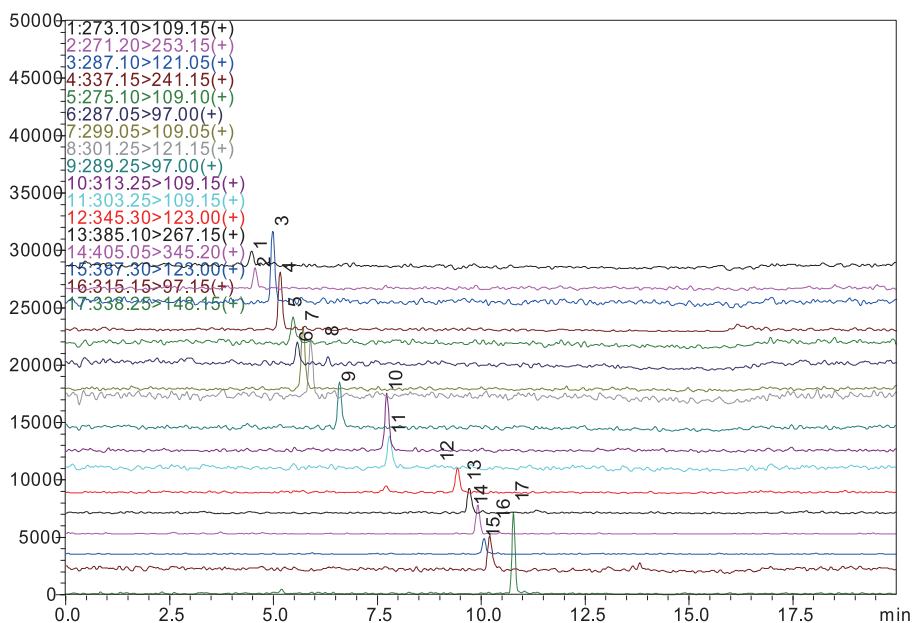


图 4 测试样品的 MRM 色谱图（浓度见表 6）

峰归属: 1、去甲雄烯二酮; 2、群勃龙; 3、勃地酮; 4、氟甲睾酮; 5、诺龙; 6、雄烯二酮; 7、炔诺酮;
8、美雄酮; 9、睾酮; 10、甲基炔诺酮; 11、甲睾酮; 12、甲羟孕酮; 13、乙酸甲地孕酮;
14、氯地孕酮乙酸酯; 15、甲羟孕酮乙酸酯; 16、孕酮; 17、达那唑

2.6 基质加标实验

图 5 为牛奶基质按照 1.3 中样品制备方法所得 MRM 色谱图, 由实验结果可知检测出上述 17 种激素中的孕酮。往牛奶基质中添加 17 种激素标样, 加标 MRM 色谱图如图 6 所示。牛奶中 17 种激素检测与加标回收率结果见表 7。由信噪比的三倍计算得出该方法的定量限范围为 0.14~0.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (见表 8)。

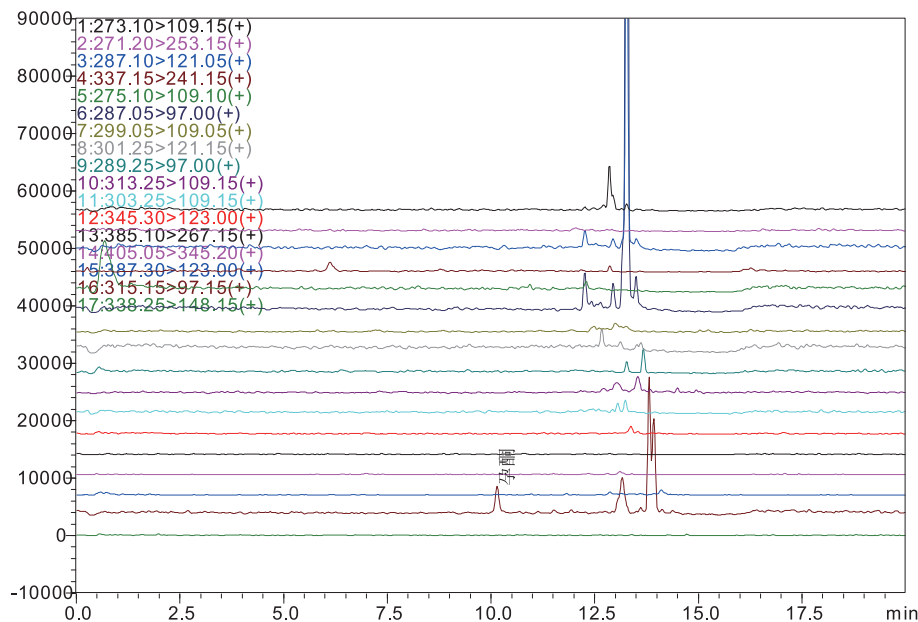


图 5 牛奶基质的 MRM 色谱图

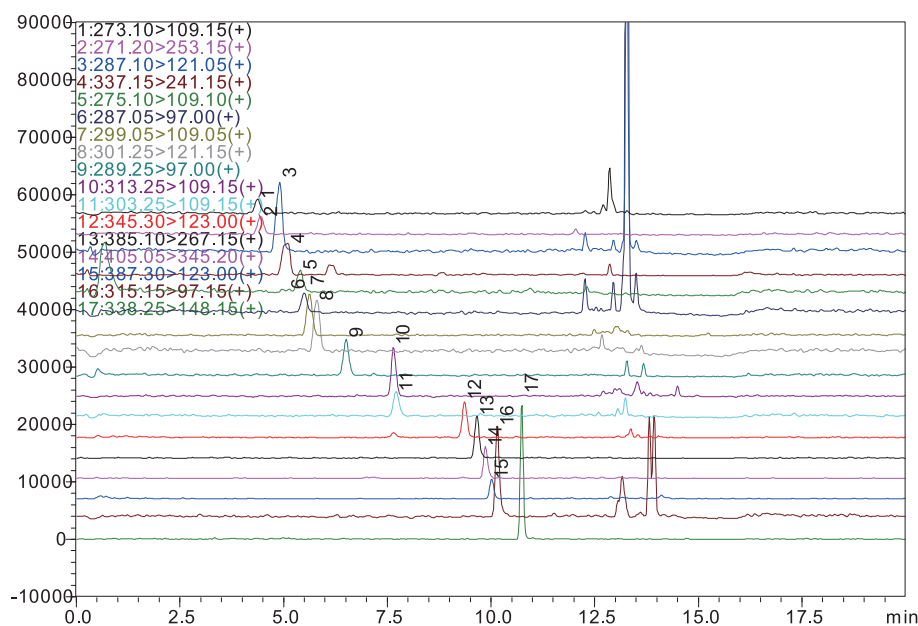


图 6 牛奶加标的 MRM 色谱图 (浓度见表 7, 峰归属同图 4)

表 7 牛奶中激素类药物检测与加标回收率结果

| No. | 名称 | 牛奶检测浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 样品加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 实测浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 回收率(%) |
|-----|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------|
| 1 | 去甲雄烯二酮 | N.D. | 3.2 | 2.77 | 86.6 |
| 2 | 群勃龙 | N.D. | 3.2 | 2.39 | 74.7 |
| 3 | 勃地酮 | N.D. | 3.2 | 2.59 | 80.9 |
| 4 | 氟甲睾酮 | N.D. | 32 | 27.1 | 84.7 |
| 5 | 诺龙 | N.D. | 3.2 | 3.10 | 96.9 |
| 6 | 雄烯二酮 | N.D. | 3.2 | 3.00 | 93.8 |
| 7 | 炔诺酮 | N.D. | 16 | 10.5 | 65.6 |
| 8 | 美雄酮 | N.D. | 3.2 | 2.06 | 64.4 |
| 9 | 睾酮 | N.D. | 3.2 | 2.87 | 89.7 |
| 10 | 甲基炔诺酮 | N.D. | 16 | 10.9 | 68.1 |
| 11 | 甲睾酮 | N.D. | 3.2 | 2.25 | 70.3 |
| 12 | 甲羟孕酮 | N.D. | 3.2 | 3.55 | 110.9 |
| 13 | 乙酸甲地孕酮 | N.D. | 3.2 | 3.50 | 109.4 |
| 14 | 氯地孕酮乙酸酯 | N.D. | 16 | 14.5 | 90.6 |
| 15 | 甲羟孕酮乙酸酯 | N.D. | 3.2 | 3.30 | 103.1 |
| 16 | 孕酮 | 1.5 | 3.2 | 4.74 | 101.2 |
| 17 | 达那唑 | N.D. | 32 | 19.5 | 61.0 |

注: N.D表示未检出

表 8 方法检出限和定量限

| No. | 名称 | 样品加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 信噪比 (S/N) | 方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 方法定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|-----|---------|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 去甲雄烯二酮 | 1.6 | 48 | 0.10 | 0.33 |
| 2 | 群勃龙 | 1.6 | 54 | 0.09 | 0.30 |
| 3 | 勃地酮 | 1.6 | 41 | 0.12 | 0.40 |
| 4 | 氟甲睾酮 | 16 | 168 | 0.29 | 0.97 |
| 5 | 诺龙 | 1.6 | 55 | 0.09 | 0.30 |
| 6 | 雄烯二酮 | 1.6 | 60 | 0.08 | 0.27 |
| 7 | 炔诺酮 | 8 | 140 | 0.17 | 0.57 |
| 8 | 美雄酮 | 1.6 | 89 | 0.05 | 0.17 |
| 9 | 睾酮 | 1.6 | 116 | 0.04 | 0.14 |
| 10 | 甲基炔诺酮 | 8 | 139 | 0.17 | 0.57 |
| 11 | 甲睾酮 | 1.6 | 96 | 0.05 | 0.17 |
| 12 | 甲羟孕酮 | 1.6 | 40 | 0.12 | 0.40 |
| 13 | 乙酸甲地孕酮 | 1.6 | 54 | 0.09 | 0.30 |
| 14 | 氯地孕酮乙酸酯 | 8 | 202 | 0.12 | 0.40 |
| 15 | 甲羟孕酮乙酸酯 | 1.6 | 56 | 0.09 | 0.30 |
| 16 | 孕酮 | 1.6 | 47 | 0.10 | 0.34 |
| 17 | 达那唑 | 16 | 171 | 0.28 | 0.93 |

■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用快速测定牛奶中 17 种激素残留的分析方法。17 种激素线性范围宽，相关系数在 0.9974–0.9999 之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.0102%~0.161% 和 0.563%~6.55% 之间，仪器精密度良好。牛奶基质加标回收率范围为 61.00%–110.9%，方法定量限范围为 0.14~0.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定限低于国家标准 GB/T 21981–2008《动物源食品中激素多残留检测方法液相色谱 – 质谱 / 质谱法》。实验结果表明该方法灵敏度高，可以满足牛奶中激素类药物的检测需求。