

# LC-MS/MS 检测牛奶中氯前列醇残留

## LCMSMS-748

**摘要：** 本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定牛奶中氯前列醇残留量的方法。氯前列醇在 0.2 µg/L~100.0 µg/L 浓度范围内线性良好，相关系数  $r$  在 0.999 以上。在高、中、低三个浓度下，化合物的保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.05%~0.12% 和 0.53%~4.24% 之间，仪器精密度良好。加标浓度为 1、10 和 100 µg/kg 的样品，回收率在 95.7%~102.7% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于牛奶中氯前列醇残留量的准确定量检测。

**关键词：** 三重四极杆液质联用仪 牛奶 氯前列醇

### 技术特点：

- ❖ 相较《GB 31659.6-2022》，本方法中氯前列醇灵敏度更高，并具有更宽的线性范围。
- ❖ 使用自动进样器的同时注入预处理功能配制基质匹配标准曲线。

氯前列醇是一种生殖激素，可诱导调控奶牛的发情周期。为提高奶牛生产性能，借助外源性激素作用于母牛卵巢，可使其按人为设定的预定要求发生变化，经过孕激素处理的母牛卵巢机能都处于相同阶段，从而达到发情同期化，集中妊娠、集中分娩。但牛奶中的残留性激素对人体的生殖系统和生殖功能造成严重影响，食用残留性激素的牛奶或其制品，显著增加患

前列腺癌或更年期乳腺癌的几率。

为了保障人们的食品安全，农业农村部首次发布了《GB 31659.6-2022 食品安全国家标准牛奶中氯前列醇残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》。本文参考标准，建立了牛奶中氯前列醇药物残留的检测方法，该方法快速、简单、灵敏，可实现对牛奶中氯前列醇的有效检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	SCL-40	自动进样器：	SIL-40C X3
输液泵：	LC-40B	质谱仪：	LCMS-8050
柱温箱：	CTO-40S	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.114
在线脱气机：	DGU-405		

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱： Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 µm)  
 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-31012-05

流动相： A相 -5 mM 甲酸铵水溶液, B相 - 乙腈

柱温： 35°C 流速： 0.3 mL/min

洗脱方式： 梯度洗脱, 初始浓度为 B相 10%, 进样体积： 5 µL  
 时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	10
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
4.00	Pumps	Pump B Conc.	90
4.01	Pumps	Pump B Conc.	10
7.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子源：	ESI, 负离子模式	DL管温度：	250°C
接口电压：	0.5 kV	加热模块温度：	400°C
雾化气：	氮气 3.0 L/min	接口温度：	300°C
干燥气：	氮气 10 L/min	扫描模式：	多反应监测 (MRM)
加热气：	空气 10 L/min	MRM参数：	见表 2
碰撞气：	氩气 (230 kPa)		

表 2 MRM 参数

化合物	化学分子式	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
氯前列醇	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>6</sub>	40665-92-7	423.1	127.0*	12.0	28.0	24.0
				295.0	15.0	17.0	21.0

\* 表示定量离子

## ■ 样品前处理

参考《GB 31659.6-2022 食品安全国家标准 牛奶中氯前列醇残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》中 7.1 和 7.2 样品提取与净化的方法

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性

空白样品和 0.2 ng/mL 氯前列醇药物的 MRM 色谱图如图 1 所示，色谱峰分离良好，通道无干扰。

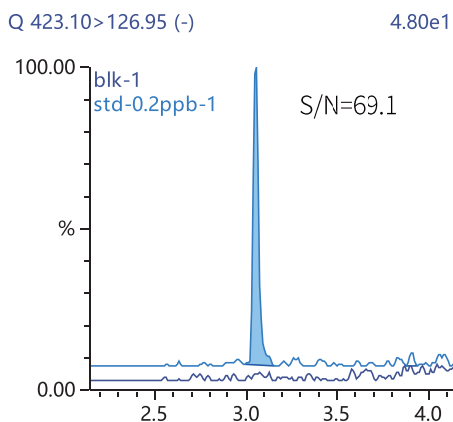


图 1 空白样品和 0.2 ng/mL 氯前列醇药物的 MRM 色谱图

### 3.2 校准曲线和检出限

校准曲线分析采用自动进样器的同时注入预处理功能，吸出 5 μL 经前处理的空白样品萃取液作为基质溶液，之后吸出等量 5 μL 的各浓度混合标准溶液 (0.2、1、4、10、20、40、100 ng/mL)，同时注入两种溶液，供液相色谱 - 串联质谱测定。自动进样器的同时注入方式设置如图 2 所示。



图 2 自动进样器的同时注入方式设置

以特征离子质量色谱峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线，求回归方程和相关系数。根据 0.2 μg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算氯前列醇的方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 3 所示。

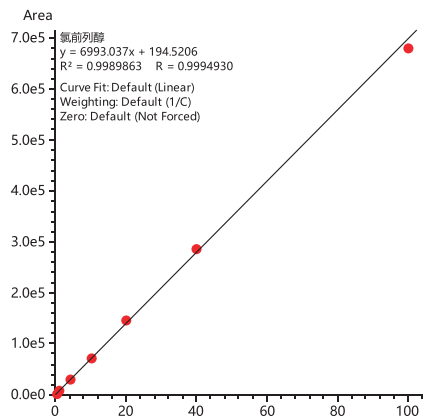


图 3 氯前列醇标准曲线

表 3 氯前列醇的校准曲线及检出限

化合物	校准曲线	相关系数 R	准确度 %	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
氯前列醇	$Y=(6993.037)X+(194.5206)$	0.9995	82.2~109.3	0.01	0.03

### 3.3 重复性实验

取 0.2、10 和 100 μg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 4。

表 4 氯前列醇保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	RSD% (0.2 μg/L)		RSD% (10 μg/L)		RSD% (100 μg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
氯前列醇	0.05	4.24	0.10	0.82	0.12	0.53

### 3.4 加标回收率

取空白牛奶 2 g，加入混标工作液，使加标浓度为 1、10 和 100 μg/kg，样品经提取及净化后，按照 1.2 中的分析条件测定氯前列醇的加标回收率，实际样品分析同样采用自动进样器的同时注入预处理功能，吸取 5 mM 乙酸铵:乙腈 = 7: 3 (v/v) 溶液替代混合标准溶液，平行测定 3 次，其回收率在 95.7~102.7% 之间。基质空白样品与加标浓度为 1 μg/kg 的样品对比图见图 4，具体结果见表 5。

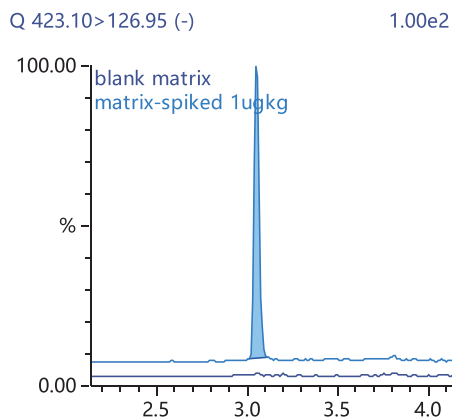


图 4 基质空白样品与加标浓度为 1 μg/kg 的样品对比色谱图

表 5 氯前列醇回收率结果 (n=3)

化合物	加标浓度 1 µg/kg		加标浓度 10 µg/kg		加标浓度 100 µg/kg	
	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
氯前列醇	96.8	3.27	95.7	3.93	102.7	0.72

## ■ 结论

依据国家标准《GB 31659.6-2022 食品安全国家标准 牛奶中氯前列醇残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》，建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪测定牛奶中氯前列醇残留的方法，该方法灵敏度高，远优于标准中检出限为 1.5 µg/kg 的要求。氯前列醇在 0.2 µg/L~100.0 µg/L 浓度范围内线性良好，相关系数 r 在 0.999 以上。加标浓度为 1、10 和 100 µg/kg 的样品，回收率在 95.7%~102.7% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于牛奶中氯前列醇残留量的准确检测。

岛津应用云

