ICS

CCS

团　体　标　准

XXXX—XXXX

消毒产品中激素含量的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of hormone components in disinfection products LC-MS-MS method

（征求意见稿）

征求意见稿

2023—XX—XX 发布　　2023—XX—XX 实施

浙江省健康产品化妆品行业协会　　发 布

征求意见稿

目　次

1 范围 3
2 规范性引用文件 3
3 术语和定义 3
4 原理 3
5 试剂和材料 3
6 仪器和设备 4
7 分析步骤 4
8 检出限和定量限 6
9 允许差 6
10 回收率 6
11 其它激素类药物的检测方法 6

征求意见稿

前　　言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。本

文件由浙江省健康产品化妆品行业协会提出并归口。

本文件起草单位：浙江方圆检测集团股份有限公司、XX。

本文件主要起草人：XX。。

征求意见稿

消毒产品中激素含量的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了消毒产品中激素含量液相色谱-串联质谱法测定中原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、检出限和定量限、允差、回收率、其它激素类药物的检测方法内容。

本文件适用于膏霜类、液态水基类、凝胶类、液态油基类、湿巾类消毒产品中激素含量液相色谱-串联质谱法的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 1 部分；总则与定义

GB/T6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分；确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经提取溶剂超声提取、涡旋、离心，0.22μm 的有机滤膜过滤，试液用液相色谱-串联质谱仪测定，保留时间和相对离子对丰度定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 试剂

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 甲醇：色谱纯。

5.1.3 0.1%乙酸水溶液：移取 1mL 乙酸于 1L 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度。

5.1.4 0.1%乙酸乙腈溶液：移取 1mL 乙酸于 1L 容量瓶中，用乙腈稀释并定容至刻度。

5.1.5 正己烷：色谱纯。

5.1.6 50%乙腈溶液：取乙腈、水等体积混合，摇匀。

征求意见稿

5.1.7　滤膜：0.22μm，有机膜。

5.2　标准品

纯度均大于95%，物质英文名称、CAS号、分子式参见附录A。

5.3　标准工作溶液的配制

5.3.1　标准储备溶液

分别称取各激素标准品（5.2）10 mg（精确到0.00001 g）置于10 mL容量瓶中，加乙腈（5.1.1）使溶解并定容至刻度。标准储备溶液于-18℃保存，贮存期6个月。

5.3.2　混合标准溶液

准确移取标准储备溶液0.1 mL于同一50 mL容量瓶中，用乙腈（5.1.1）稀释定容至刻度，配制成浓度为2mg/L的混合标准溶液。混合标准溶液于-18℃保存，有效期1个月。

5.3.3　标准工作曲线溶液

分别移取不同体积的混合标准溶液（5.3.2）于10mL容量瓶中，用50%乙腈溶液（5.1.6）稀释并定容至刻度，配成浓度为2、5、10、20、50 ng/mL的标准工作曲线溶液。标准工作曲线溶液应现用现配。

6　仪器和设备

6.1　液相色谱－串联质谱仪，配有电喷雾离子源（ESI）。
6.2　分析天平：感量为0.0001 g和0.00001g。
6.3　离心机：转速不低于10000 r/min。
6.4　超声波清洗器。
6.5　涡旋振荡器。

7　分析步骤

7.1　样品前处理

7.1.1膏霜类、液态水基类、凝胶类样品

称取试样0.2 g（精确到0.0001g），置于15 mL塑料离心管中，加入5 mL乙腈（5.1.1），在涡旋混合仪上振荡30s至试样与提取溶剂混合均匀，超声提取20min，以10000r/min离心5 min，吸取上清液至10 mL比色管中，加入定容至刻度，混匀，过滤，滤液作为待测溶液。

7.1.2液态油基类样品

称取试样 0.2 g（精确至 0.0001g），置于 15 mL 塑料离心管中，加入 2 mL 正己烷（5.1.5），在涡旋混合仪上分散，然后加入 70%乙腈（5.1.7）3 mL，涡旋振荡 2 min，10000 r/min 离心 5 min，吸取下层溶液至10 mL 比色管中，上层正己烷层用70%乙腈（5.1.7）3 mL，自“涡旋振荡2 min，…”起，重复上述步骤一次，合并两次溶液，加 50%乙腈（5.1.6）定容至刻度，过滤，滤液作为待测

征求意见稿

溶液。

7.1.3湿巾类样品

将湿巾试样剪成 5mm×5mm 大小的碎片，混合均匀后，称取试样 1 g（精确到 0.0001g）于 15 mL 塑料离心管中，加入 5 mL 乙腈（5.1.1），在涡旋混合仪上振荡 30s 至试样与提取溶剂混合均匀，超声提取 20 min，以 10000 r/min 离心 5 min，吸取上清液至 10 mL 比色管中，加入定容至刻度，混匀，过滤，滤液作为待测溶液。

7.2 测定

7.2.1液相色谱参考条件

a) 色谱柱：BEH C_{18}柱，3.0mm × 150mm，1.7μm，或其他性能相当者；

b) 流动相：A相为0.1%乙酸水溶液（5.1.3），B相为0.1%乙酸乙腈溶液（5.1.4），梯度洗脱条件见表1；

c) 流速：0.3mL/min；

d) 柱温：40℃；

e) 进样量：10μL。

表1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	V（流动相 A）/%	V（流动相 B）/%
0	95	5
24	15	85
26	15	85
27	95	5
31	95	5

7.2.2 质谱参考条件

电离方式：电喷雾电离，正负离子模式；喷雾电压：5500V/-4500V；雾化气（GS1）：50psi；气帘气（CUR）：35psi；辅助加热气（GS2）：55psi；离子源温度：500 ℃；扫描模式：多反应监测（MRM）模式，监测离子对及相关参数设定见附件B。

7.3 定性测定

取待测溶液与标准溶液在相同分析条件下测定，样品中如呈现定量离子对和定性离子对的色谱峰，被测成分的特征离子峰保留时间与标准溶液对应的保留时间一致，且选择的定性离子的相对丰度比与相当浓度标准品溶液的定性离子的相对丰度比的最大偏差不超过表2的规定，则可以判定样品中存在对应的激素成分。

表 2 定性判定时离子相对丰度的最大允许偏差

离子相对丰度（k）	K＞50%	50 %≥ k＞20 %	20 %≥ k＞10 %	k≤ 10 %
允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.4 定量测定

本文件采用外标-校准曲线法定量测定，以各激素的标准工作曲线溶液浓度为横坐标，各自的

征求意见稿

定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线，并且保证所测样品中激素的响应值均在仪器的线性范围内，超过线性范围则应适当稀释后重新测定。

7.5 平行试验

按照以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.6 空白试验

除不称取试样外，均按照上述步骤进行。

7.7 结果计算

试样中激素含量的计算按公式（1）进行：

$$Xi = \frac{(c_i - c_0) \times V \times K}{m \times 1000} \quad \text{（1）}$$

式中：

X_i —— 试样中被测组分含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c_i —— 试样中被测组分峰面积对应的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

c_0 —— 空白试样中被测组分的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V —— 试样定容体积，单位为毫升（mL）；

K —— 稀释倍数；

m —— 试样质量，单位为克（g）。

计算结果保留三位有效数字。

8 检出限和定量限

本方法中雌二醇、雌三醇、雌酮检出限均为 0.1mg/kg，定量限为均为 0.3mg/kg；其余 60 种激素的检出限均为 0.03mg/kg，定量限为均为 0.1mg/kg。

9 允许差

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

10 回收率

在定量下限浓度回收率为 70～120%，其他浓度回收率为 80～120%。在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

11 其它激素类药物的检测方法

可参照《中华人民共和国药典》方法并进行方法验证后执行。

征求意见稿

资料性附录 A
63 种激素标准物质信息表（中文名称、英文名称、CAS 号及分子式）

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式
1	曲安西龙	Triamcinolone	124-94-7	$C_{21}H_{27}FO_6$
2	泼尼松龙	Prednisolone	50-24-8	$C_{21}H_{28}O_5$
3	泼尼松	Prednisone	53-03-2	$C_{21}H_{26}O_5$
4	异氟泼尼松	9-fluoroprednisolone	338-95-4	$C_{21}H_{27}FO_5$
5	氢化可的松	Hydrocortisone	50-23-7	$C_{21}H_{30}O_5$
6	可的松	Cortisone	53-06-5	$C_{21}H_{28}O_5$
7	甲基泼尼松龙	Methylprednisolone	83-43-2	$C_{22}H_{30}O_5$
8	倍他米松	Betamethasone	378-44-9	$C_{22}H_{29}FO_5$
9	地塞米松	Dexamethasone	50-02-2	$C_{22}H_{29}FO_5$
10	氟米松	Flumethasone	2135-17-3	$C_{22}H_{28}F_2O_5$
11	倍氯米松	Beclomethasone	4419-39-0	$C_{22}H_{29}ClO_5$
12	曲安奈德	Triamcinolone acetonide	76-25-5	$C_{24}H_{31}FO_6$
13	地索奈德	Desonide	638-94-8	$C_{24}H_{32}O_6$
14	氟尼缩松	Flunisolide	77326-96-6	$C_{24}H_{31}FO_6$
15	氟轻松	Fluocinolone acetonide	67-73-2	$C_{24}H_{30}F_2O_6$
16	曲安西龙双醋酸酯	Triamcinolone diacetate	67-78-7	$C_{25}H_{31}FO_8$
17	氟氢缩松	Fludroxycortide	1524-88-5	$C_{24}H_{33}FO_6$
18	泼尼松龙醋酸酯	Prednisolone 21-acetate	52-21-1	$C_{23}H_{30}O_6$
19	氟米龙	Fluorometholone	426-13-1	$C_{22}H_{29}FO_4$
20	氢化可的松醋酸酯	Hydrocortisone 21-acetate	50-03-3	$C_{23}H_{32}O_6$
21	氟氢可的松醋酸酯	Fludrocortisone 21-acetate	514-36-3	$C_{23}H_{31}FO_6$
22	地夫可特	Deflazacort	14484-47-0	$C_{23}H_{29}NO_4$
23	泼尼松醋酸酯	Prednisone 21-acetate	125-10-0	$C_{23}H_{28}O_6$
24	可的松醋酸酯	Cortisone 21-acetate	50-04-4	$C_{23}H_{30}O_6$
25	卤美他松	Halometasone	50629-82-8	$C_{22}H_{27}ClF_2O_5$
26	甲基泼尼松龙醋酸酯	Methylprednisolone 21-acetate	53-36-1	$C_{24}H_{32}O_6$
27	倍他米松醋酸酯	Betamethasone 21-acetate	987-24-6	$C_{24}H_{31}FO_6$
28	睾酮	Testosterone	58-22-0	$C_{19}H_{28}O_2$
29	地塞米松醋酸酯	Dexamethasone 21-acetate	1177-87-3	$C_{24}H_{31}FO_6$
30	布地奈德	Budesonide	51333-22-3	$C_{25}H_{34}O_6$
31	氢化可的松丁酸酯	Hydrocortisone 17-butyrate	13609-67-1	$C_{25}H_{36}O_6$
32	孕三烯酮	Gestrinone	16320-04-0	$C_{21}H_{24}O_2$
33	氟米龙醋酸酯	Fluorometholone 17-acetate	3801-06-7	$C_{24}H_{31}FO_5$
34	甲基睾丸酮	Methyltestosterone	58-18-4	$C_{20}H_{30}O_2$
35	氢化可的松戊酸酯	Hydrocortisone 17-valerate	57524-89-7	$C_{26}H_{38}O_6$
36	曲安奈德醋酸酯	Triamcinolone acetonide acetate	3870-07-3	$C_{26}H_{33}FO_7$
37	二氟拉松双醋酸酯	Diflorasone diacetate	33564-31-7	$C_{26}H_{32}F_2O_7$
38	氟轻松醋酸酯	Fluocinonide	356-12-7	$C_{26}H_{32}F_2O_7$

征求意见稿

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式
39	炔诺孕酮	Norgestrel	6533-00-2	$C_{21}H_{28}O_2$
40	倍他米松戊酸酯	Betamethasone 17-valerate	2152-44-5	$C_{27}H_{37}FO_6$
41	哈西奈德	Halcinonide	3093-35-4	$C_{24}H_{32}ClFO_5$
42	泼尼卡酯	Prednicarbate	73771-04-7	$C_{27}H_{36}O_8$
43	氯替泼诺	Loteprednol etabonate	82034-46-6	$C_{24}H_{31}ClO_7$
44	阿氯米松双丙酸酯	Alclometasone dipropionate	66734-13-2	$C_{28}H_{37}ClO_7$
45	安西奈德	Amcinonide	51022-69-6	$C_{28}H_{35}FO_7$
46	卤倍他索丙酸酯	Halobetasol Propionate	66852-54-8	$C_{25}H_{31}ClF_2O_5$
47	氯倍他索丙酸酯	Clobetasol 17-propionate	25122-46-7	$C_{25}H_{32}ClFO_5$
48	氟替卡松丙酸酯	Fluticasone propionate	80474-14-2	$C_{25}H_{31}F_3O_5S$
49	莫米他松糠酸酯	Mometasone furoate	83919-23-7	$C_{27}H_{30}Cl_2O_6$
50	醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate	595-33-5	$C_{24}H_{32}O_4$
51	醋酸氯地孕酮	Chlormadinone acetate	302-22-7	$C_{23}H_{29}ClO_4$
52	倍他米松双丙酸酯	Betamethasone dipropionate	5593-20-4	$C_{28}H_{37}FO_7$
53	黄体酮	Progesterone	57-83-0	$C_{21}H_{30}O_2$
54	醋酸甲羟孕酮	Medroxyprogesterone 17-acetate	71-58-9	$C_{24}H_{34}O_4$
55	倍氯米松双丙酸酯	Beclmetasone dipropionate	5534-09-8	$C_{28}H_{37}ClO_7$
56	双氟可龙戊酸酯	Diflucortolone valerate	59198-70-8	$C_{27}H_{36}F_2O_5$
57	氯倍他松丁酸酯	Clobetasone 17-butyrate	25122-57-0	$C_{26}H_{32}ClFO_5$
58	己酸羟孕酮	Hydroxyprogesterone caproate	630-56-8	$C_{27}H_{40}O_4$
59	环索奈德	Ciclesonide	126544-47-6	$C_{32}H_{44}O_7$
60	雌三醇	Estriol	50-27-1	$C_{18}H_{24}O_3$
61	雌二醇	Estradial	50-28-2	$C_{18}H_{24}O_2$
62	雌酮	Estrone	53-16-7	$C_{18}H_{22}O_2$
63	己烯雌酚	Diethylstilbestrol	56-53-1	$C_{18}H_{20}O_2$

征求意见稿

资料性附录 B

63 种激素类成分监测离子对及相关参数设定表

序号	化合物名称	母离子 *m/z*	子离子 *m/z*	去簇电压 V	碰撞能量 eV
1	曲安西龙	395.2	*357.2	80	17
		395.2	225.1	80	26
2	泼尼松龙	361.2	*343.2	80	14
		361.2	147.2	80	34
3	泼尼松	359.2	*147.2	80	35
		359.2	341.2	80	15
4	异氟泼尼松	379.2	*265.1	70	24
		379.2	147.1	70	38
5	氢化可的松	363.2	*121.1	80	31
		363.2	105	80	68
6	可的松	361.2	*163.2	80	34
		361.2	121.1	80	47
7	甲基泼尼松龙	375.2	*339.2	66	14
		375.2	161.2	66	28
8	倍他米松	393.201	*355.2	80	15
		393.201	337.3	80	19
9	地塞米松	393.2	*373.4	80	15
		393.2	355.2	80	15
10	氟米松	411.3	*253.2	80	22
		411.3	121	80	50
11	倍氯米松	409.2	*391.2	80	15
		409.2	279.3	80	29
12	曲安奈德	435.2	*339.2	80	15
		435.2	397.2	80	15
13	地索奈德	417.2	*147	70	39
		417.2	173	70	33
14	氟尼缩松	435.2	*339.1	80	18
		435.2	321.1	80	19
15	氟轻松	453.2	*121	80	46
		453.2	337.1	80	21
16	曲安西龙双醋酸酯	479.2	*441.2	81	14
		479.2	321.1	81	19
17	氟氢缩松	437.3	*361.2	80	24
		437.3	285.2	80	29
18	泼尼松龙醋酸酯	403.2	*147.1	80	35
		403.2	385.2	80	14

征求意见稿

序号	化合物名称	母离子 *m/z*	子离子 *m/z*	去簇电压 V	碰撞能量 eV
19	氟米龙	377.2	*279.3	80	22
		377.2	321.3	80	18
20	氢化可的松醋酸酯	405.3	*309.2	80	25
		405.3	327.2	80	24
21	氟氢可的松醋酸酯	423.2	*239.2	80	34
		423.2	343.2	80	31
22	地夫可特	442.3	*124.1	80	65
		442.3	142.1	80	45
23	泼尼松醋酸酯	401.2	*295.2	80	23
		401.2	147.2	80	39
24	可的松醋酸酯	403.2	*163.2	80	34
		403.2	343.2	80	25
25	卤美他松	445.2	*155	80	45
		445.2	169	80	34
26	甲基泼尼松龙醋酸酯	417.2	*253.2	80	28
		417.2	161.1	80	28
27	倍他米松醋酸酯	435.301	*397.2	80	15
		435.301	415.2	80	15
28	睾酮	289.2	*97.1	113	29
		289.2	109	113	30
29	地塞米松醋酸酯	435.3	*415.2	80	15
		435.3	337	80	17
30	布地奈德	431.2	*413.2	80	15
		431.2	147.1	80	42
31	氢化可的松丁酸酯	433.3	*327.2	80	22
		433.3	309.2	80	23
32	孕三烯酮	309.1	*241.1	120	29
		309.1	199.2	120	43
33	氟米龙醋酸酯	419.3	*279.2	80	20
		419.3	321.2	80	19
34	甲基睾丸酮	303.2	*108.9	110	30
		303.2	97	110	29
35	氢化可的松戊酸酯	447.3	*345.3	80	19
		447.3	121.1	80	39
36	曲安奈德醋酸酯	477.2	*339.2	80	22
		477.2	321.2	80	23
37	二氟拉松双醋酸酯	495.2	*317.2	80	20
		495.2	279.2	80	23
38	氟轻松醋酸酯	495.2	*337.2	80	24
		495.2	121.1	80	60

征求意见稿

序号	化合物名称	母离子 *m/z*	子离子 *m/z*	去簇电压 V	碰撞能量 eV
39	炔诺孕酮	313.2	*245.3	115	24
		313.2	109	115	33
40	倍他米松戊酸酯	477.2	*355.3	80	18
		477.2	279.3	80	24
41	哈西奈德	455.3	*359.2	80	27
		455.3	121.1	80	61
42	泼尼卡酯	489.2	*381.3	80	16
		489.2	115.1	80	25
43	氯替泼诺	467.2	*265.1	80	26
		467.2	359.1	80	17
44	阿氯米松双丙酸酯	521.2	*301.2	80	22
		521.2	279.2	80	22
45	安西奈德	503.2	*339.2	80	24
		503.2	321.2	80	25
46	卤倍他索丙酸酯	485.2	*121	90	50
		485.2	261.1	90	28
47	氯倍他索丙酸酯	467.2	*355.2	80	18
		467.2	373.2	80	13
48	氟替卡松丙酸酯	501.2	*293.2	80	22
		501.2	313.2	80	20
49	莫米他松糠酸酯	521.101	*503.2	80	16
		521.101	263.2	80	40
50	醋酸甲地孕酮	385.1	*325.1	90	20
		385.1	267.3	90	26
51	醋酸氯地孕酮	405.1	*309.3	90	21
		405.1	267.3	90	29
52	倍他米松双丙酸酯	505.3	*411.2	80	15
		505.3	319.2	80	21
53	黄体酮	315.2	*109	100	32
		315.2	97.3	100	26
54	醋酸甲羟孕酮	387.2	*327	91	19
		387.2	122.9	91	33
55	倍氯米松双丙酸酯	521.1	*503.2	80	16
		521.1	319.2	80	23
56	双氟可龙戊酸酯	479.2	*355.2	80	21
		479.2	85	80	37
57	氯倍他松丁酸酯	479.3	*343.2	80	19
		479.3	279.2	80	22
58	己酸羟孕酮	429.1	*313.2	76	20
		429.1	271.3	76	27

征求意见稿

序号	化合物名称	母离子 *m/z*	子离子 *m/z*	去簇电压 V	碰撞能量 eV
59	环索奈德	541.2	*323.2	80	23
		541.2	147	80	35
60	雌三醇	287.1	*171	-110	-50
		287.1	143.2	-110	-60
61	雌二醇	271.2	*182.9	-120	-50
		271.2	145.2	-120	-50
62	雌酮	269.1	*145	-120	-50
		269.1	183.1	-120	-50
63	己烯雌酚	267.1	*251.2	-100	-35
		267.1	222.2	-100	-42

注：*该离子为定量离子。

征求意见稿