

GCMS 法测定牛奶中氯羟吡啶残留量

GCMS-185

摘要：本文采用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010Ultra 对牛奶中氯羟吡啶残留量进行测定。标准溶液浓度在 1~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内，标准曲线线性良好， $r=0.9999$ ，组分的检出限为 0.60 $\mu\text{g/L}$ ，平均加标回收率为 79.96%，浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 标样连续进样 5 针峰面积 RSD 为 3.58%。

关键词：GCMS 牛奶 氯羟吡啶

氯羟吡啶，商品名克球酚，化学名为 3,5-二氯-2,6-二甲基-4-羟基吡啶，是一种广谱抗球虫增效剂，用于预防和治疗畜禽的球虫病，在畜禽饲养业中应用广泛。该药物的长期使用或不按规定用药会造成氯羟吡啶在动物体内残留。氯羟吡啶在环境中降解缓慢，人食用含有氯羟吡啶残留超标的食物后，可诱发人的心脏冠状动脉扩张和血流量增加，对于存在冠状动脉疾患的人群非常危险。另氯羟吡啶具有一定的致畸性和胚胎毒副作用。

目前，欧盟已全面禁止氯羟吡啶在动物食品生产中使用、日本也已禁止氯羟吡啶用于家禽。美国规定氯羟吡啶在牛奶中残留量为 20 $\mu\text{g/kg}$ ，我国《动物性食品中兽药最高残留限量》种规定氯羟吡啶在牛奶中的残留量为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。

本方法采用气相色谱质谱联用法对牛奶中氯羟吡啶进行定量，方法准确可靠、灵敏度高，可用于牛奶中氯羟吡啶残留量检测。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2010Ultra

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _205 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280(2 min)

进样口温度：210 $^{\circ}\text{C}$

进样量：1 μL

1.3 样品制备

1.3.1 样品提取

称取牛奶样品 2 g，于 50 mL 聚丙烯离心管中，加乙腈 5 mL，震荡 30min。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 6000 r/min 离心 10 min，取上清液，残渣中加乙腈 5 mL，重复提取一次。合并上清液，加异丙醇 2 mL，于 50 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发至近干，用乙腈 5 mL 溶解残余物，备用。

1.3.2 样品净化

碱性氧化铝柱用乙腈 15 mL 活化，备用液过柱，自然流干，加乙腈 10 mL 洗脱洗脱液于 50 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹干。

1.3.3 样品衍生

用 100 μL 甲苯溶解残余物，加衍生剂 (N,O-双三甲基硅基三氟乙酰胺：三甲基氯硅烷 =100:1(V:V))100 μL ，密封，80 $^{\circ}\text{C}$ 衍生反应 1h，冷却，加入 800 μL 甲苯，待分析。

进样方式：不分流，1 min

载气控制方式：恒线速度方式

载气线速度：31 cm/sec

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM

结果讨论

2.1 色谱图

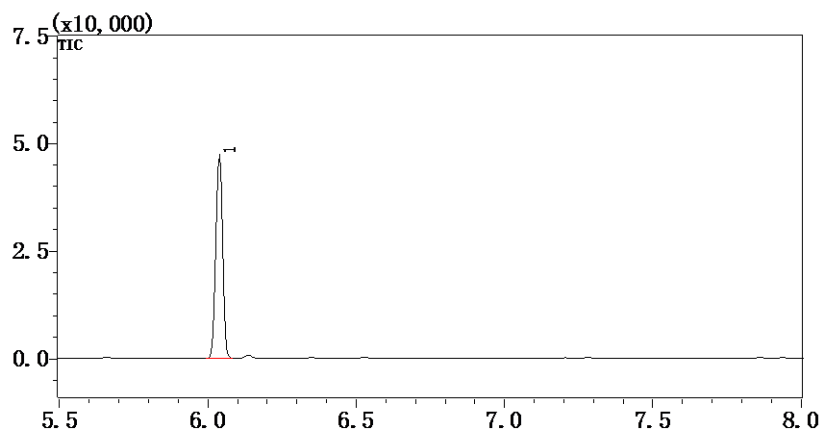


图1 氯羟吡啶标准溶液 (500 $\mu\text{g/L}$) TIC 图

表1 氯羟吡啶的保留时间及特征离子

No.	化合物名称	英文名称	CAS#	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	氯羟吡啶	clopidol	2971-90-6	6.080	248	263,212

2.2 标准曲线

精密量取氯羟吡啶标准溶液适量，经衍生处理，制得浓度为 1、5、10、20、100、250、500 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液，供气相色谱质谱联用仪测定。以浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，氯羟吡啶标准曲线如下所示。

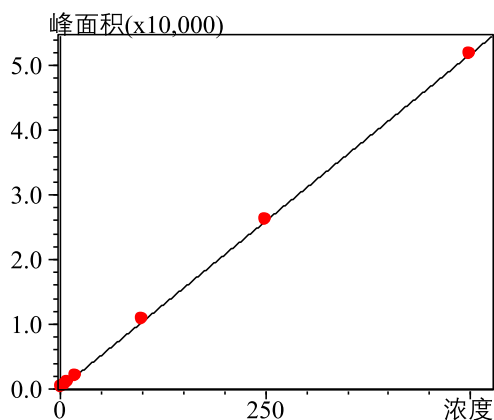


图2 氯羟吡啶标准曲线

2.3 检出限及重现性

根据 1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算），氯羟吡啶检出限见表 2。1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续进样 5 针，计算峰面积 RSD % 考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表2 氯羟吡啶标准曲线相关系数、检出限及峰面积重复性 (n=5)

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%
1	氯羟吡啶	0.9999	0.60	3.58

2.4 样品及回收率测试结果

选取某种牛奶进行测定及回收率实验，样品加标浓度为 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照样品前处理方法平行处理 3 份，进样分析，牛奶样品测定结果和加标回收率见表 3。

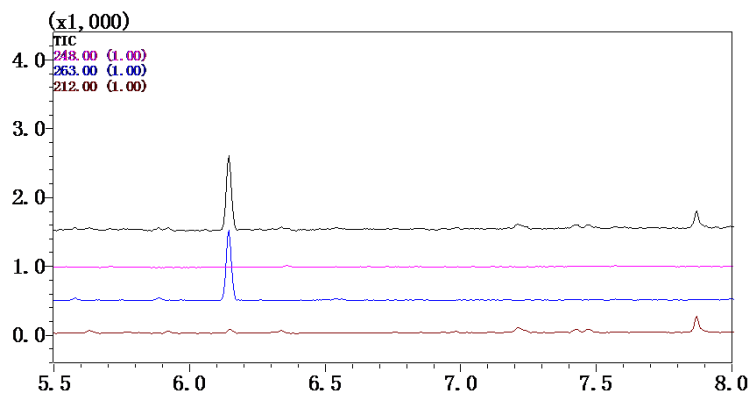


图3 牛奶样品SIM谱图

表3 样品检测结果及加标回收率

No.	组分名称	牛奶	牛奶加标		
		检测结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率%	平均回收率%	RSD%(n=3)
1	氯羟吡啶	N.D	73.33	79.96	7.53
			81.28		
			85.26		

结论

采用岛津 GCMS-QP2010Ultra 对牛奶中氯羟吡啶进行测定，该方法操作简单，标准样品浓度在 1~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内，标准曲线线性相关系数为 0.9999，组分的检出限为 0.60 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，平均加标回收率为 79.96%，此方法可满足牛奶中氯羟吡啶的检测要求。