

# GC-MS/MS 法测定谷物中三氯甲基吡啶及其代谢物残留量

GCMSMS-280

**摘要：** 本文采用岛津公司的三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪，建立了大米中三氯甲基吡啶及其代谢物残留量的测定方法，采用酸性乙腈提取样品中目标物，QuEChERS 方法净化后经甲酯化衍生，采用 MRM 模式进行检测。在 0 ~ 0.40 mg/L 浓度范围内建立标准工作曲线，线性关系良好，相关系数在 0.999 以上，6 针峰面积的 RSD 小于 5%，在 0.1 mg/kg 的实际样品加标水平下，加标回收率在 70%~120% 之间。该方法参考标准 SN/T 5448-2022 《出口植物源性食品中三氯甲基吡啶及其代谢物的测定 气相色谱 - 质谱 / 质谱法》。

**关键词：** GC-MS/MS 植物源性食品 三氯甲基吡啶 6- 氯吡啶 -2- 羧酸 QuEChERS

## 技术特点：

- ❖ 参考 SN/T 5448-2022 标准建立三氯甲基吡啶及其代谢物残留量的测定方法。
- ❖ 采用 MRM 采集方式，有效去除大米中的基质干扰，提高检测灵敏度。

三氯甲基吡啶，也即 2- 氯 -6- 三氯甲基吡啶 (Nitrapyrin, 简称 NP)，具有优良的硝化菌抑制功能，可作为氮肥保护剂，减少氮肥损失，因此常用于水果、蔬菜、粮谷的种植过程中。建立三氯甲基吡啶及其代谢物 6- 氯吡啶 -2- 羧酸的检测方法，能够对其残留量进行有效监督，从而控制其合理用量，具有重要的现实意义。

本文依照 SN/T 5448-2022 《出口植物源性食品

中三氯甲基吡啶及其代谢物的测定 气相色谱 - 质谱 / 质谱法》，采用酸性乙腈提取，QuEChERS 方法净化后经甲酯化衍生，结合三重四极杆气质联用仪测定了大米中三氯甲基吡啶及其代谢物的残留。该方法采用 MRM 模式进行检测，内标法定量，灵敏度高，可为粮谷中测定三氯甲基吡啶及其代谢物的检测方法提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色 谱 柱： SH-I-35Sil MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)  
柱 温 程 序： 70°C (1.5 min)\_20°C / min\_180°C\_5°C / min\_210°C\_25°C / min\_280°C (5 min)

进 样 口 温 度： 250°C

载 气： 氦气

进 样 方 式： 不分流进样

进 样 量： 1 μL

流 速 控 制 方 式： 色谱柱流量方式

色 谱 柱 流 量： 1.2 mL/min

离 子 化 方 式： EI

离 子 源 温 度： 200°C

色 谱 质 谱 接 口 温 度： 230°C

检 测 器 电 压： 调谐电压 +0.3 kV

采 集 模 式： MRM，离子对信息见表 1

## ■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

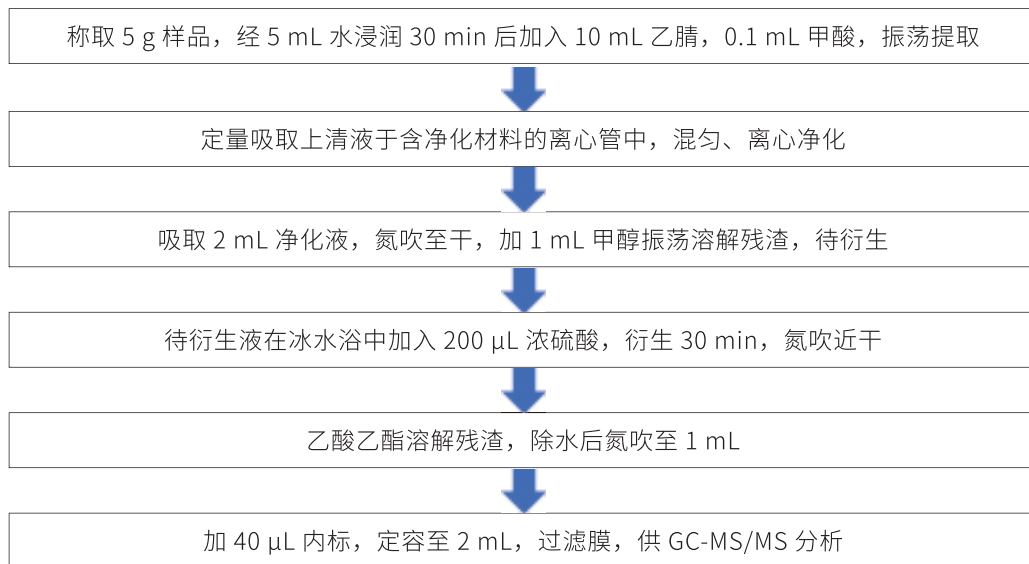


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

以大米为基质，制备三氯甲基吡啶及其代谢物衍生物 6- 氯吡啶 -2- 羧酸甲酯浓度以及内标浓度为 0.2 mg/L 的基质标溶液，检测得到的 TIC 图如下所示。

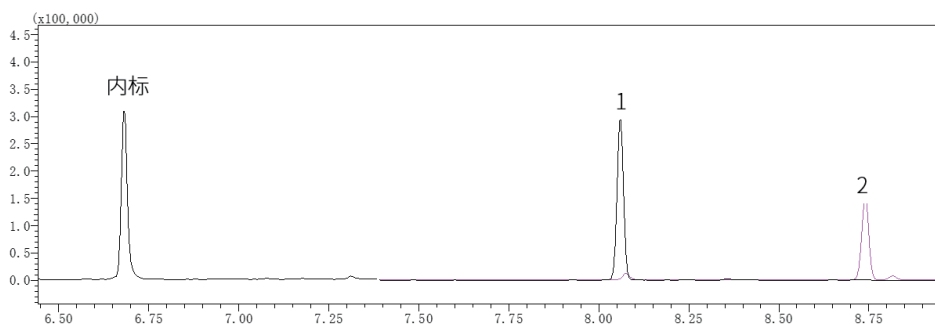


图 2 大米基质中三氯甲基吡啶及其代谢物衍生物以及内标的 TIC 图 (0.2 mg/L)

表 1 组分保留时间及 MRM 采集参数

序号	组分名称	CAS 号	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
内标	2-吡啶甲酸甲酯	2459-07-6	6.694	107.00>79.00	12	79.00>52.00	22
1	6-氯吡啶-2-羧酸甲酯	6636-55-1	8.067	113.00>78.00	21	112.00>76.00	15
2	三氯甲基吡啶	1929-82-4	8.745	194.00>133.00	18	196.00>135.00	18

### 3.2 标准曲线、检测限和重复性

称取 5 g 空白样品（精确到 0.01 g），除不加内标外，按照 2 的方法制备空白基质溶液。取 1 mL 混合标准使用液（三氯甲基吡啶和 6- 氯吡啶 -2- 羧酸混合物，浓度各为 20 mg/L），置于冰水浴中，除不加内标外，按 2 的方法中的衍生步骤制备“衍生混合标准使用液”，最后用空白基质溶液定容。精确吸取一定量的衍生混合标准溶液及内标溶液，用空白基质溶液配制目标物终浓度为 0.0、0.025、0.050、0.10、0.20 和 0.40 mg/L，内标浓度为 0.2 mg/L 的基质添加的标准溶液，供 GC-MS/MS 分析。

以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标绘制标准曲线，以3倍信噪比（峰至峰）计算最低检测限（LOD）。峰面积的重复性以0.025 mg/L的标准样品连续进样6次，计算其相对标准偏差（RSD）。各化合物标准曲线的相关系数、仪器检出限（LOD）及峰面积的RSD值见表2。

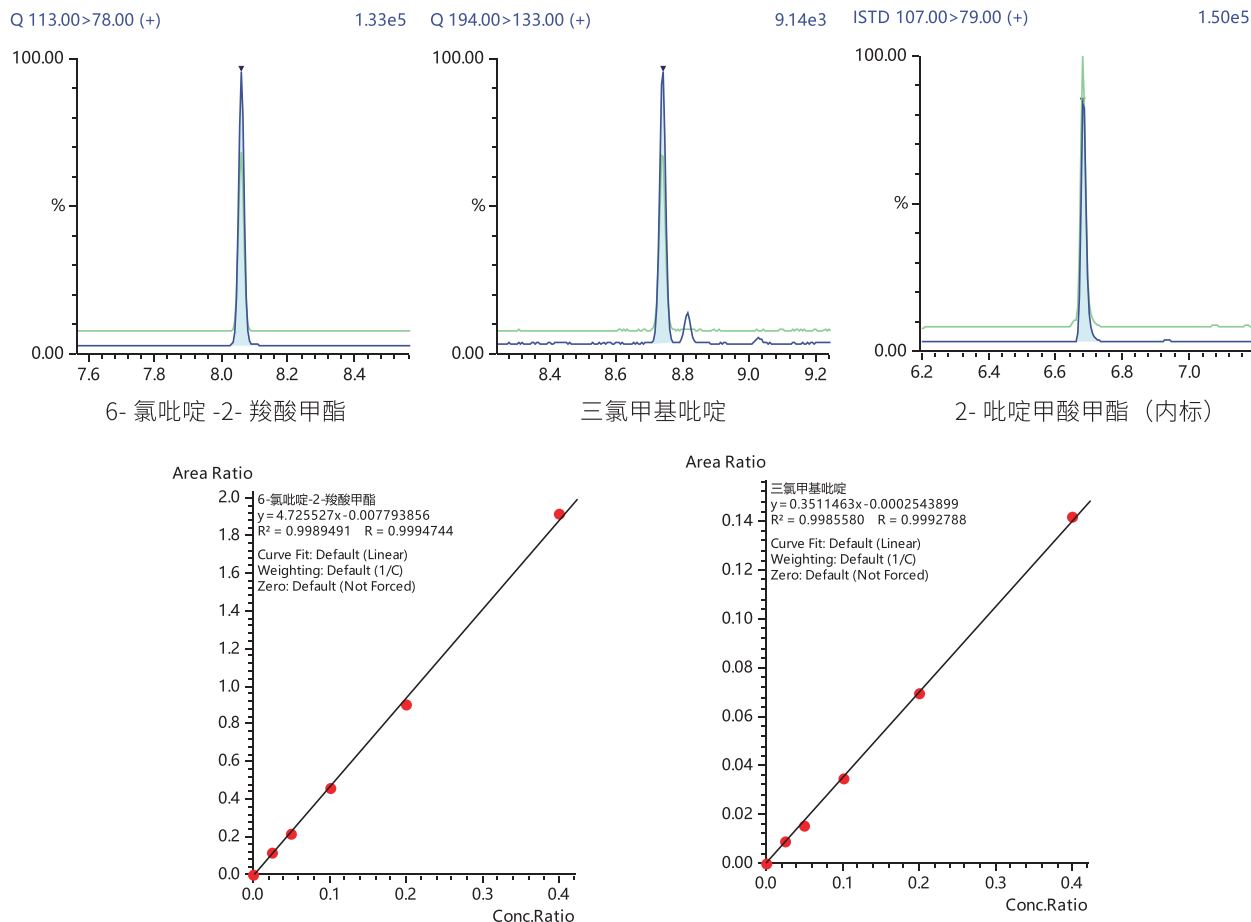


图3 大米基质中三氯甲基吡啶及其代谢物衍生物色谱图以及标准曲线

表2 大米基质中各化合物标准曲线相关系数、最低检出限（LOD）及精密度RSD（%）

序号	化合物名称	相关系数 R	LOD(μg/L)	RSD%(n=6)
1	6-氯吡啶-2-羧酸甲酯	0.9995	0.04	1.08
2	三氯甲基吡啶	0.9993	1.13	4.29

### 3.4 加标回收率

将空白样品进行0.1 mg/kg的加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行3份样品考察回收率和RSD，详细结果如下表所示。

表3 各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	6-氯吡啶-2-羧酸甲酯	89.01	0.81
2	三氯甲基吡啶	75.68	2.63

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了大米中三氯甲基吡啶及其代谢物残留量的检测方法，在 0 ~ 0.40 mg/L 的浓度范围内各组份线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上。取校准曲线最低浓度点的基质标液连续进样 6 针，峰面积精密度 RSD 在 5% 以内，精密度良好。在 0.1 mg/kg 的实际样品加标水平下，三氯甲基吡啶及其代谢物的回收率分别为 75.68% 和 89.01%。本方法参考 SN/T 5448-2022 《出口植物源性食品中三氯甲基吡啶及其代谢物的测定 气相色谱 - 质谱 / 质谱法》，灵敏度高，能够有效检测粮谷中三氯甲基吡啶及其代谢物残留量。

岛津应用云

