

氯酸盐和高氯酸盐的LC-MS/MS定量分析检测

Simultaneous Determination of Perchlorate and Chlorate by LC-MS/MS

刘青, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Liu Qing, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX Application Support Center, China

Key Words: Perchlorate, Chlorate

引言

氯酸盐和高氯酸盐是一种新型环境污染物, 具有高扩散性和持久性, 它可以干扰人体甲状腺的正常功能, 从而影响人体生长发育。食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定对于保证人体健康有重要意义, 也是目前国际国内研究的热点问题。本文依照《2020年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》和BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》利用SCIEX液相色谱串联三重四极杆质谱建立了氯酸盐和高氯酸盐的液相色谱串联三重四极杆质谱(LC-MS/MS)解决方案。

1 实验方法

1.1 样品前处理

包装饮用水:

准确移取1.0 mL试样, 加入混合同位素内标液, 涡旋震荡10 s, 经0.22 μm 再生纤维素滤膜过滤后, 取续滤液供液相色谱-串联质谱仪测定。

半固体调味料:

准确称取2 g (精确至0.001 g) 试样置于50 mL具塞离心管中, 加入同位素内标使用液, 准确加入7.0 mL超纯水, 13.0 mL色谱甲醇, 10000 r/min均质30 s, 10000 r/min常温离心10 min, 取上清液待净化。吸取约3.0 mL上述上清液, 按标准过固相萃取柱及0.22 μm 再生纤维素滤膜, 弃去约1 mL流出液, 收集续滤液, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

婴儿配方乳粉:

准确称取2 g (精确至0.001 g) 试样置于50 mL具塞离心管中, 加入混合同位素内标液, 准确加入5.0 mL 0.1 %甲酸水溶液, 迅速混匀, 置于45°C水浴超声20 min, 涡旋振荡5 min, 再准确加入10.0 mL色谱甲醇, 混匀, 10000 r/min常温离心10 min, 取上清液待净化按照1.2净化过程净化收集续滤液, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™ AD 系统

色谱柱: 复合离子交换柱 (50 mm \times 2.1 mm, 3 μm), 或性能相当者。

流动相: A为20 mmol/L甲酸铵溶液, B为乙腈。

流速: 0.5 mL/min

柱温: 40°C.

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相梯度洗脱

时间(min)	A%	%B
0.5	65	35
4	35	65
5	10	90
7	10	90
8	65	35

1.3 质谱条件

扫描模式：多反应监测MRM扫描模式，负离子模式，MRM离子对见（表2）

离子源：ESI源；

离子源参数：

喷雾电压（IS）：-4500 V； 离子源温度：600℃；

气帘气（CUR）：25 psi； 碰撞气（CAD）：High；

雾化气（GS1）：60 psi； 辅助雾化气（GS2）：70 psi

表2. 离子对信息

母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	保留时间 (min)	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
83.0	67.0	2.61	氯酸根1	-52	-12
85.0	69.0	2.61	氯酸根 2	-52	-43
99.0	83.0	4.60	高氯酸根1	-80	-35
101.0	85.0	4.60	高氯酸根2	-80	-35
89.0	71.0	2.61	氯酸根-1803	-45	-15
107.0	89.0	4.60	高氯酸盐-1804	-45	-32

2 实验结果

2.1 方法灵敏度满足标准要求： 本方法高氯酸盐在水、乳粉、半固体调味料定量限0.005 μg/L、0.015 μg/kg、0.0125 μg/kg；氯酸盐在水、乳粉、半固体调味料中的定量限0.05 μg/L、0.15 μg/kg、0.125 μg/kg，远低于《2020年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》氯酸盐的定量限为45.0 μg/kg；高氯酸盐的定量限为3.0 μg/kg，同时远低于BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》中的包装饮用水中氯酸盐定量限为2.0 μg/L；高氯酸盐定量限为1.0 μg/L；配方乳粉中氯酸盐定量限15.0 μg/kg；高氯酸盐的定量限为7.5 μg/kg的要求。

XIC from 20210126 test.wiff (sample 50) - STD-0.05, -MRM (8 transitions): chlorate* (82.9 / 67.0)

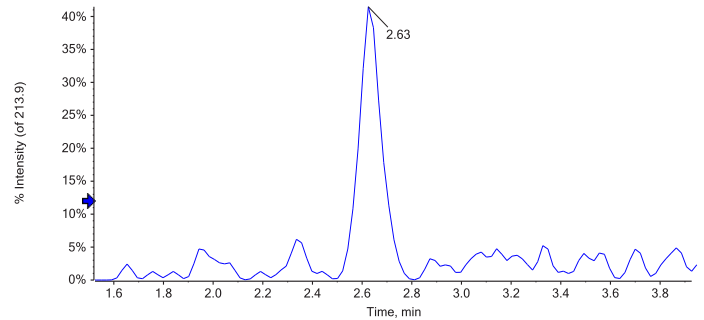


图1. 0.05 ng/L氯酸盐

XIC from 20210126 test.wiff (sample 68) - STD-0.005pre, -MRM (6 transitions): perchlorate (99.0 / 83.0)

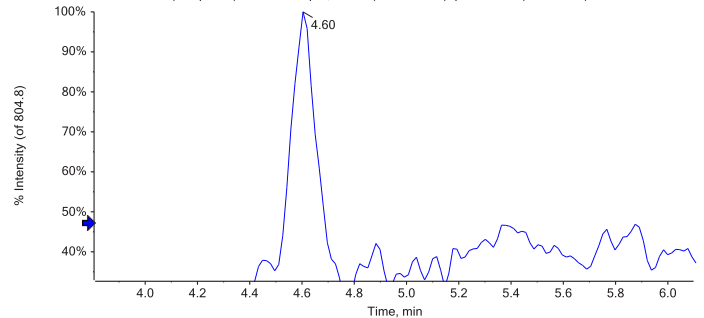


图2. 0.005 ng/mL高氯酸盐

2.2 回归曲线： 氯酸盐（0.05-10 ng/mL）和高氯酸盐（0.005-10 ng/mL）的回归曲线（图3），线性关系良好（ $r > 0.999$ ）。

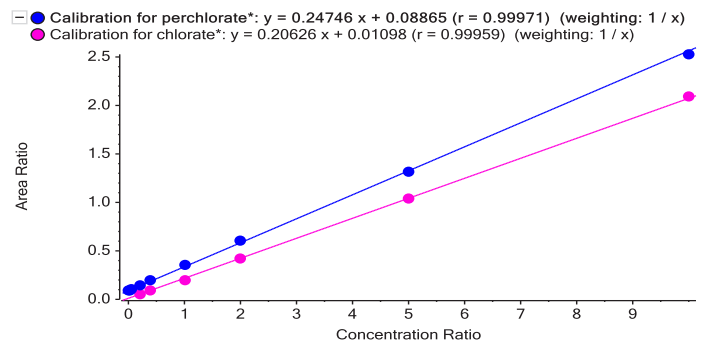


图3. 氯酸盐（0.05-10 ng/mL）和高氯酸盐（0.005-10 ng/mL）的回归曲线

2.3 方法重复性考察：乳粉样品氯酸盐和高氯酸盐按照0.375 µg/kg进行加标实验，连续进样6针，所有化合RSD<2.5%（表3）。

表3. 氯酸盐和高氯酸盐0.375 µg/kg加标重复性

化合物名称	浓度 (µg/kg)	重复进样次数	标准偏差%
氯酸盐	0.375	6	2.15
高氯酸盐	0.375	6	1.67

2.4 提取回收率的考察：本实验采用水、半固体调味料、乳粉氯酸盐和高氯酸盐分别按照0.15 µg/L、0.5 µg/kg、0.375 µg/kg进行3样品平行加标实验，按照上述基质的前处理方案进行处理，结果表明回收率在 80%~120%（表4）和平行回收率RSD<5%（表5）。

表4. 高氯酸盐回收结果

化合物名称	平均回收率%	平行加标样品	标准偏差%
水	96.9	3	2.12
乳粉	84.7	3	3.13
半固体调味料	93.2	3	4.57

表5. 氯酸盐回收结果

化合物名称	平均回收率%	平行加标样品	标准偏差%
水	89.9	3	3.11
乳粉	84.7	3	2.15
半固体调味料	93.2	3	3.58

3 小结

本文应用高效液相色谱串联质谱建立了快速检测水、半固体调味料、乳粉等样品中的氯酸盐和高氯酸盐的方法。在氯酸盐（0.05-10 ng/mL）和高氯酸盐（0.005-10 ng/mL）的浓度范围内线性关系良好，相关系数 $r > 0.999$ 在基质加标0.15 ng/mL浓度下连续进样6针，所有化合RSD<2.5%。加标回收率在80%~120%。

本方法在水、半固体调味料、乳粉高氯酸盐定量限0.005 µg/L、0.015 µg/kg、0.0125 µg/kg；氯酸盐的水、半固体调味料、乳粉高氯酸盐标准物质0.05 µg/L、0.15 µg/kg、0.125 µg/kg，远低于《2020年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》、BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》中的水、半固体调味料、乳粉限量的要求，实验选取定量限最低的水和基质最复杂的乳粉基质，充分考虑到实验的需求，保障不同型号仪器和不同复杂基质的需求，完全满足检验实验的需求，在疾控、质检等相关检测单位有重要的参考意义。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-12882-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：SCIEX-China