

高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐

周晓晴¹, 吕小丽¹, 万建春¹, 郭平^{1*}, 郭丹¹, 席慧婷²

(1. 江西省食品检验检测研究院, 江西 南昌 330001;

2. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要: 建立了一种测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐含量的高效液相色谱-串联质谱方法。样品经 0.1% (v/v) 甲酸水-乙腈提取, 10 000 r/min 下离心 10 min 后, 上清液经 PRiME HLB 固相萃取柱净化; 采用离子交换色谱分离, 色谱柱为 Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1 复合离子交换柱 (50 mm×2.1 mm, 3 μm), 以乙腈和 20 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相进行梯度洗脱, MS/MS 检测, 内标法定量。结果显示, 氯酸盐和高氯酸盐分别在 2.0~40.0 μg/L 和 1.0~20.0 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数 (r^2) 大于 0.999, 方法的定量限分别为 15.0 和 7.5 μg/kg。氯酸盐和高氯酸盐分别在 30.0、60.0、120.0 μg/kg 和 15.0、30.0、60.0 μg/kg 3 个水平下的加标回收率为 89.24%~107.85% 相对标准偏差为 3.15%~10.42% ($n=6$)。该方法简便快捷、准确可靠, 能适用于奶粉样品的测定。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 氯酸盐; 高氯酸盐; 奶粉

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2019)10-1064-07

Determination of chlorate and perchlorate in milk power by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHOU Xiaoping¹, LÜ Xiaoli¹, WAN Jianchun¹, GUO Ping^{1*}, GUO Dan¹, XI Huiting²

(1. Jiang Xi Institute for Food Control, Nanchang 330001, China;

2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: An analytical method based on high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was developed for detecting chlorate and perchlorate residues in milk power. Chlorate and perchlorate in milk power were extracted using a 0.1% (v/v) formic acid-acetonitrile solution. The extract was centrifuged at 10 000 r/min for 10 min, and the supernatant was cleaned up on a PRiME HLB column. Separation of chlorate and perchlorate was performed on an ion-exchange column (Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1, 50 mm×2.1 mm, 3 μm) by gradient elution using acetonitrile and 20 mmol/L ammonium acetate solution as the mobile phase. The analytes were identified by MS/MS. Quantification was achieved using internal standards. Chlorate and perchlorate demonstrated good linearity in the ranges of 2.0–40.0 and 1.0–20.0 μg/L, respectively, with correlation coefficients (r^2) greater than 0.999. The limits of quantification (LOQs) of chlorate and perchlorate were found to be 15.0 and 7.5 μg/kg, respectively. The recoveries of chlorate and perchlorate ranged from 89.24% to 107.85% at the three spike levels of 30.0, 60.0, and 120.0, and 15.0, 30.0, and 60.0 μg/kg, respectively, with relative standard deviations (RSDs) ranging from 3.15% to 10.42% ($n=6$). This method is convenient, rapid, accurate, and efficient, thus demonstrating its suitability for use in the determination of chlorate and perchlorate in milk power.

Key words: high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); chlorate; perchlorate; milk power

收稿日期: 2019-05-07

* 通讯联系人. Tel: (0791) 86258602, E-mail: 765570276@qq.com.

氯酸盐和高氯酸盐是一类生活中普遍存在的有害污染物。氯酸盐是二氧化氯消毒产生的无机副产物,也可由自然界中含氯化合物分解产生。氯酸盐具有强氧化性,会影响人体的血液系统,引起高铁性血红蛋白血症^[1]和贫血症,也可能导致神经和呼吸道中毒,降低精子活力和数量^[2-4]。高氯酸盐常用作化肥原料,大气中也能够产生高氯酸根^[5]。人工合成的高氯酸盐作为氧化剂被广泛用于烟花生产、橡胶制造、皮革加工、火箭固体推进剂等化工领域^[6],生产中不合理的处理易导致其迁移至地表水中,污染土壤、饮用水和食品。毒理学研究^[7,8]表明,高氯酸盐对人体健康的影响主要集中在甲状腺功能方面,它可抑制碘的吸收,引起甲状腺功能失调,影响人体正常生长发育。考虑健康风险,欧洲食品安全局(EFSA)设定氯酸盐和高氯酸盐的每日可耐受摄入量分别为 3 和 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg BW}/\text{day}$ ^[9]。在奶粉生产过程中,氯酸盐和高氯酸盐可能作为中间生产的污染物,残留在奶粉中,而我国目前暂未制定氯酸盐和高氯酸盐的限量标准,因此对奶粉中的残留量进行监控十分必要。

近年来,应用于检测氯酸盐和高氯酸盐的方法有分光光度法^[10]、离子色谱法^[11,12]、离子色谱-质谱联用技术^[13-15]、高效液相色谱-质谱/质谱法等^[16-18]。分光光度法的检测设备条件要求不高,早期用于高氯酸盐含量的粗筛,由于设备灵敏度的问题,只适用于较高含量的测定。离子色谱虽能对饮用水、水果和蔬菜等各种食品进行较为准确地定量,但电导检测器缺乏选择性,离子色谱法存在干扰严重、检测易假阳性和不能进行痕量定量的缺点。离子色谱-质谱虽较离子色谱有很大优势,但 IC-MS/MS 在实际应用中存在普及率低、离子色谱柱不耐受有机溶剂、大体积进样易造成柱子过载等问题。随着液相色谱-质谱联用技术的发展,这种技术灵敏度高、定性准确,正越来越广泛地应用在了高氯酸盐的检测分析中。但应用液相色谱-质谱联用技术同时测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的文献报道相对较少。

奶粉基质复杂,为提高氯酸盐和高氯酸盐检测的准确性,本实验在已有研究基础上,利用 LC-MS/MS 结合同位素内标法定量检测手段,建立了奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的测定方法。与现有的高效液相色谱-串联质谱法^[16-18]相比,通过优化样品提取剂和固相萃取净化过程,选择 0.1% (v/v) 甲酸-乙

腈对样品进行提取,提取液经 PRiME HLB 固相萃取柱净化后直接上机分析,无需浓缩,操作简单,准确度高,改善了谱峰宽的不足。本方法可适用于奶粉等乳制品中氯酸盐和高氯酸盐的快速检测和监控。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

ACQUITY UPLC TQS 高效液相色谱-质谱仪(配备电喷雾离子(ESI)源)(美国 Waters 公司); G-16 离心机(德国 Sartorius 公司); Vortex Wizard 涡旋仪(意大利 VELP 公司); VAC ELUT-20 固相萃取装置(美国 Agilent 公司); Synergy 纯水系统(德国 Merck Millipore 公司)。Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1 复合离子交换柱(50 mm \times 2.1 mm, 3 μm)(美国赛默飞公司)。MCE 混合纤维素酯膜(0.22 μm , 岛津技迹(上海)商贸有限公司); PES 聚醚砜膜(0.22 μm , 津腾); 尼龙膜(0.22 μm , 岛津技迹(上海)商贸有限公司)。PRiME HLB、C₁₈ 和 PSA(*N*-丙基乙二胺)固相萃取柱(美国 Waters 公司); 石墨化炭黑 Carb 和 OnGuard II RP 固相萃取柱(博纳艾杰尔科技有限公司)。氯酸盐标准品溶液(1000 mg/L, 农业部环境保护科研监测所), ¹⁸O₃氯酸盐同位素内标(200 mg/L, 美国 EURL-SRM 公司), 高氯酸钠标准品溶液、¹⁸O₄高氯酸盐同位素内标(均为 100 mg/L, 美国 CIL 公司); 甲醇、乙腈均为色谱纯(西班牙 Scharlau 公司), 甲酸、乙酸铵为色谱纯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 实验用奶粉样品均购自超市。

1.2 标准溶液的配制

氯酸盐标准中间溶液: 准确吸取 0.1 mL 氯酸盐标准品溶液(1000 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,制成质量浓度为 10 mg/L 的氯酸盐标准中间溶液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

混合标准中间液: 分别准确吸取 2 mL 氯酸盐标准中间溶液(10 mg/L)、0.1 mL 高氯酸钠标准品溶液(100 mg/L),置于同一 10 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,制成氯酸盐、高氯酸盐质量浓度分别为 2.0、1.0 mg/L 的混合标准中间液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

混合同位素内标液: 分别准确吸取 0.05 mL 氯酸盐同位素内标(200 mg/L)、0.1 mL 高氯酸盐同位素内标(100 mg/L),置于同一 10.0 mL 容量瓶

中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,制成氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 、高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ 质量浓度分别为 4.0、1.0 mg/L 的混合同位素内标液,置于 4 °C 冰箱保存。

混合标准曲线的配制:分别准确吸取混合标准中间液及混合同位素内标液适量,用 20 mmol/L 乙酸铵-甲醇溶液(1:2, v/v)稀释,制成系列质量浓度的氯酸盐溶液:2.0、4.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 和高氯酸盐溶液:1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。混合标准工作液中,氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 、高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ 的质量浓度分别为 20.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取

准确称取试样 2 g(精确至 0.001 g),置于 50 mL 具塞离心管中,加入 75 μL 混合同位素内标液,再加入 5 mL 0.1%(v/v) 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 乙腈,混匀,于 10 000 r/min 下常温离心 10 min,取上清液待净化。

1.3.2 样品净化

取 3 mL 上清液过 PRiME HLB 固相萃取柱,并接上 0.22 μm MCE 混合纤维素酯膜,收集续滤液,供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1 复合离子交换柱(50 mm \times 2.1 mm, 3 μm)(美国赛默飞公司);柱温: 35 °C;流动相: A 为乙腈, B 为 20 mmol/L 乙酸铵溶液;流速: 0.5 mL/min。梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 35% A; 0.5~4.0 min, 35% A~65% A; 4.0~5.0 min, 65% A~90% A; 5.0~7.0 min, 90% A; 7.0~8.0 min, 90% A~35% A; 8~10 min, 35% A。进样量: 3 μL 。

1.4.2 质谱条件

离子源: ESI 源,负离子模式;多反应监测(MRM)模式;毛细管电压: 3 kV;锥孔电压: 60 V;脱溶剂温度: 600 °C;脱溶剂气流量: 1 000 L/h;锥孔气流量: 150 L/h。4 种化合物的其他质谱参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的选择

以氯酸盐标准溶液为对象,在负离子模式下,用全扫方式进行扫描,确定目标物的分子离子,考虑子离子丰度很弱,为满足低分辨质谱四分法原则,选取

两对母离子 m/z 82.9 和 m/z 84.9,在一定碰撞气和碰撞能条件下通过二级质谱碎裂,分别获取了子离子 m/z 66.9 和 m/z 68.9,选取 m/z 66.9 为定量离子。按同样的方法得到高氯酸盐的母离子为 m/z 98.9 和 m/z 100.9,子离子 m/z 83.0 和 m/z 85.0,选取 m/z 83.0 为定量离子。根据氯酸盐和高氯酸盐的响应手动调节确定锥孔电压为 60 V,优化后的碰撞能量参数见表 1。

表 1 氯酸盐和高氯酸盐的母离子、子离子、碰撞能量及内标物
Table 1 Parent ions, daughter ions, collision energies and internal standards of chlorate and perchlorate

Compound	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Collision energy/eV	Internal standard
Chlorate	82.9	66.9*	15	chlorate- $^{18}\text{O}_3$
	84.9	68.9	14	
Perchlorate	98.9	83.0*	16	perchlorate- $^{18}\text{O}_4$
	100.9	85.0	17	
Chlorate- $^{18}\text{O}_3$	89.0	71.0*	16	
Perchlorate- $^{18}\text{O}_4$	106.9	88.9*	18	

* Quantitative ion.

2.2 色谱柱的选择

氯酸盐和高氯酸盐均为具有极性的离子化合物,在反相色谱柱 C_{18} 柱上难以保留,易出现峰形宽、拖尾或分叉的现象。SN/T 4089-2015^[19]中使用 IC-PakTM Anion HR 的一款阴离子交换型色谱柱,高氯酸盐峰形宽,时间跨度为 1 min。Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1 柱属于离子交换型色谱柱,其填料的键合相可提供阴阳离子交换和反相的功能。本方法选取 Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1 柱进行测定。考虑色谱柱洗脱需用盐类,故选择液相色谱-串联质谱法中较常用且较易挥发的乙酸铵。Thermo Scientific Acclaim TRINITY P1 柱兼具反相功能,洗脱需用有机溶剂,乙腈洗脱能力大于甲醇,综合考虑选择 20 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈为流动相,流速 0.5 mL/min。在此条件下,氯酸盐出峰时间为 1.58 min,高氯酸盐出峰时间为 3.84 min。氯酸盐和高氯酸盐标准品的 MRM 色谱图见图 1。

2.3 前处理方法的优化

2.3.1 滤膜的选择

在色谱分析中,为避免堵塞管路,通常选用滤膜对待测样液进行过滤。本文比较了 MCE 混合纤维素酯膜、PES 聚醚砜膜和尼龙膜对氯酸盐和高氯酸盐测定的影响。用 0.1%(v/v) 甲酸水-乙腈(1:2, v/v) 配制 10 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液,分别过 MCE

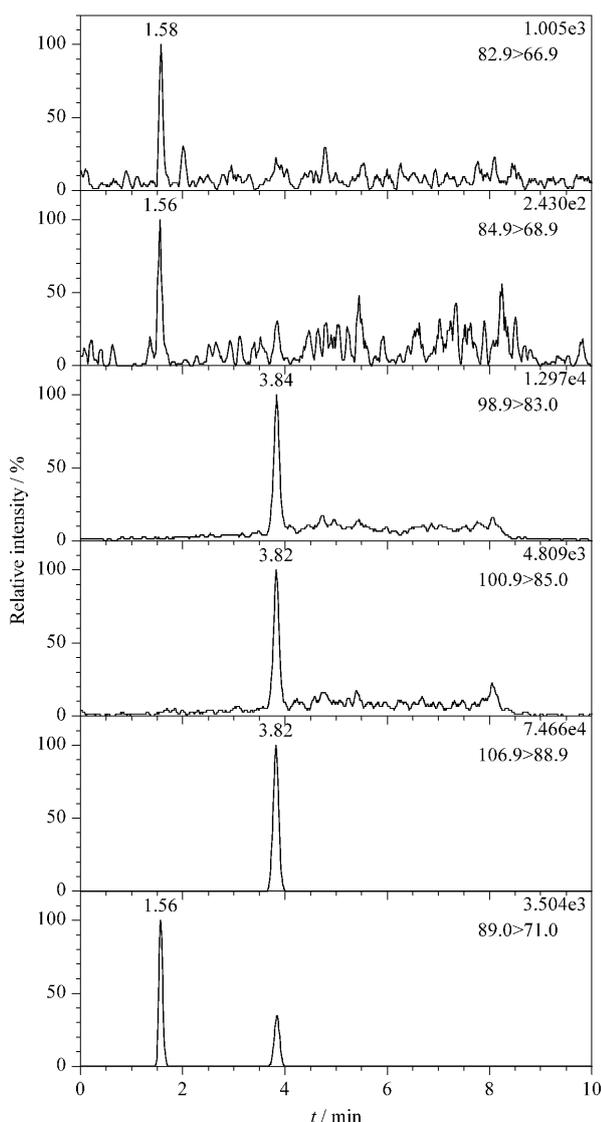


图 1 氯酸盐、高氯酸盐及其内标的 MRM 色谱图
Fig. 1 Multiple reaction monitoring (MRM) chromatograms of chlorate, perchlorate and their internal standards

混合纤维素酯膜、PES 聚醚砜膜和尼龙膜后,与未过膜的 10 μg/L 混合标准溶液一同上机检测,同时做滤膜空白试验。

3 种滤膜的不加标准溶液的空白试验均未检出目标组分。从表 2 实验结果可以看出,过膜对 4 种化合物的回收率有影响。其中尼龙膜的影响最大,使高氯酸盐和高氯酸盐内标的回收率下降近约 90%,说明滤膜会对目标物有吸附,所以导致回收率下降。结果表明,尼龙膜的吸附作用最强,PES 聚醚砜膜次之,尼龙膜和 PES 聚醚砜膜的吸附情况与吴璇等^[20]的研究结果一致。因此最终确定采用 MCE 混合纤维素酯膜,然后上机检测。

表 2 不同滤膜对氯酸盐和高氯酸盐的吸附情况
Table 2 Adsorption of chlorate and perchlorate by different membranes

Compound	Recoveries / %		
	MCE	PES	Nylon
Chlorate	99.58	99.14	82.17
Perchlorate	97.80	95.38	13.33
Chlorate- ¹⁸ O ₃	99.61	99.03	82.66
Perchlorate- ¹⁸ O ₄	98.04	95.36	13.70

2.3.2 净化柱的选择

固相萃取柱是净化的主要方式,本文比较了 PRiME HLB 固相萃取柱、C₁₈ 固相萃取柱、石墨化炭黑 Carb 固相萃取柱、PSA 固相萃取柱和 OnGuard II RP 固相萃取柱对氯酸盐和高氯酸盐及其内标的净化效果。

使用前,C₁₈ 固相萃取柱分别用 5 mL 色谱纯甲醇和 5 mL 超纯水进行活化,石墨化炭黑 Carb 固相萃取柱、PSA 固相萃取柱和 OnGuard II RP 固相萃取柱分别用 5 mL 色谱纯甲醇进行活化。分别在准备好的 5 种固相萃取柱上上样 5 mL 10 μg/L 的氯酸盐和高氯酸盐混合标准溶液,收集全部流出液与未过柱的 10 μg/L 混合标准溶液一同上机检测,实验结果如表 3 所示。

表 3 经 5 种固相萃取柱净化后 4 种化合物的回收率
Table 3 Recoveries of the four compounds purified by five solid phase extraction columns

SPE column	Recoveries / %			
	Chlorate	Perchlorate	Chlorate- ¹⁸ O ₃	Perchlorate- ¹⁸ O ₄
PRiME HLB	83.97	79.80	83.43	79.35
C ₁₈	81.56	81.33	82.07	81.44
Carb	29.69	34.53	31.84	34.92
PSA	0.00	0.00	0.00	0.00
OnGuard II RP	70.30	66.67	68.98	65.66

实验结果显示,PRiME HLB 固相萃取柱和 C₁₈ 固相萃取柱的回收率相近,优于 OnGuard II RP 固相萃取柱和石墨化炭黑 Carb 固相萃取柱,PSA 固相萃取柱的回收率最差。由于 PRiME HLB 固相萃取柱不用活化,具有操作时间短、节省试剂的优点,本方法最终选取 PRiME HLB 固相萃取柱为净化柱。

2.3.3 提取溶剂的选择

称取 2 g 奶粉样品。氯酸盐和高氯酸盐的添加量分别为 60 和 30 μg/kg。分别选用超纯水-甲醇(1:2, v/v)、超纯水-乙腈(1:2, v/v)、0.1% 甲酸水溶液-甲醇(1:2, v/v)、0.1% 甲酸水溶液-乙腈(1:2, v/v)、0.05% 氨水溶液-甲醇(1:2, v/v)、0.05% 氨水溶液-乙腈(1:2, v/v) 进行提取,采用 PRiME

HLB 固相萃取柱净化,计算氯酸盐和高氯酸盐的回收率(见图 2)。实验结果表明,使用 0.1%甲酸水溶液-乙腈的提取净化效果最优,对氯酸盐和高氯酸盐的回收率稳定(98.06%~100.69%和 103.69%~105.86%)。0.1%甲酸水溶液-甲醇、超纯水-乙腈、0.05%氨水溶液-乙腈、超纯水-甲醇进行提取时,存在一定杂质干扰,提取液会出现混浊现象,0.05%氨水溶液-甲醇的提取液无法过柱净化。

奶粉中含有蛋白质、脂肪、碳水化合物等有机成分。乙腈去除蛋白质的能力优于甲醇。相比其他试剂,乙腈-水体系提取出来的脂肪相对较少,而酸性条件有利于蛋白质的沉淀。因此,本方法选择用 5 mL 0.1%甲酸水溶液提取 20 min 后,加 10 mL 乙腈测定蛋白质。

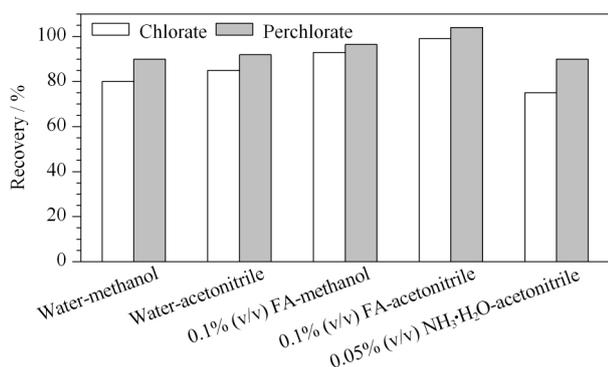


图 2 不同提取溶液对氯酸盐和高氯酸盐回收率的影响

Fig. 2 Effect of the different extraction solutions on the recoveries of chlorate and perchlorate
FA: formic acid.

2.4 基质效应

采用标准曲线比较法^[7],对奶粉前处理方法的基质效应进行评估。标准曲线 A: 用 20 mmol/L 乙酸铵-甲醇溶液(1:2, v/v) 稀释,制成含氯酸盐依次为 2.0、4.0、10.0、20.0、40.0 μg/L,高氯酸盐依次为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg/L 的混合标准工作液。标准曲线 B: 用不含氯酸盐和高氯酸盐的奶粉样品,按照 1.3 节样品前处理方法进行提取净化,用净化液配制同样质量浓度的系列标准曲线。由基质效应(ME, %) = 斜率_{B曲线} / 斜率_{A曲线} × 100% 计算,得到氯酸盐的 ME 为 63%,高氯酸盐的 ME 为 83%。结果显示,奶粉样品的基质效应为基质抑制,因此采用外标法定量存在误差。采用同位素内标法,同位素内标与待测目标物的色谱和质谱行为相近,可以补偿氯酸盐和高氯酸盐因基质效应影响引起的响应变化,以解决因基质效应造成定量不准的问题^[3,9,21]。

2.5 方法学验证

2.5.1 线性范围和定量限

将不同质量浓度的氯酸盐和高氯酸盐标准溶液按本方法确定的条件进行测定,以氯酸盐和高氯酸盐及其对应同位素内标的峰面积比值为纵坐标,以质量浓度比值为横坐标,绘制标准曲线。结果表明,氯酸盐和高氯酸盐在线性范围内呈良好的线性关系,线性相关系数(r^2)均大于 0.999(见表 4)。以 10 倍信噪比(S/N)确定氯酸盐的定量限,为 15.0 μg/kg,高氯酸盐的定量限为 7.5 μg/kg。

表 4 氯酸盐和高氯酸盐的回归方程、相关系数和定量限
Table 4 Regression equations, correlation coefficients (r^2), and limits of quantification (LOQs) of chlorate and perchlorate

Compound	Regression equation	r^2	LOQ/(μg/kg)
Chlorate	$Y = 4.61 \times 10^{-2} X + 9.29 \times 10^{-2}$	0.9995	15.0
Perchlorate	$Y = 7.82 \times 10^{-2} X + 3.80 \times 10^{-3}$	0.9996	7.5

ND: not detected.

2.5.2 回收率和精密度

选取氯酸盐和高氯酸盐污染水平较低的奶粉样品,参照 GB/T 27404-2008^[22]在 2 倍、4 倍、8 倍方法定量限水平,做加标回收试验和精密度试验。其中氯酸盐的添加水平为 30.0、60.0、120.0 μg/kg,高氯酸盐的添加水平为 15.0、30.0、60.0 μg/kg,每个水平重复测定 6 次,测得的回收率和精密度见表 5。结果显示,方法的回收率为 89.24%~107.85%,相对标准偏差为 3.15%~10.42%,符合 GB/T 27404-2008 标准的要求。实验空白、样品和加标样品的 MRM 色谱图见图 3。

表 5 氯酸盐和高氯酸盐的回收率及精密度(n=6)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of chlorate and perchlorate(n=6)

Compound	Spiked level/(μg/kg)	Recovery / %	RSD / %
Chlorate	30.0	107.85	10.42
	60.0	97.79	8.23
	120.0	89.24	5.47
Perchlorate	15.0	104.53	4.74
	30.0	90.10	7.66
	60.0	103.29	3.15

2.6 实际样品的测定

用本文建立的方法对实际奶粉样品进行检测。10 批奶粉样品的检测结果如表 6 所示。氯酸盐检出 5 批,含量范围在 19.62~85.25 μg/kg 之间。大多数样品中,高氯酸盐均有不同程度的检出,其中 6 批样品的高氯酸盐含量超出方法定量限 7.5 μg/kg,含量范围为 10.34~28.79 μg/kg。

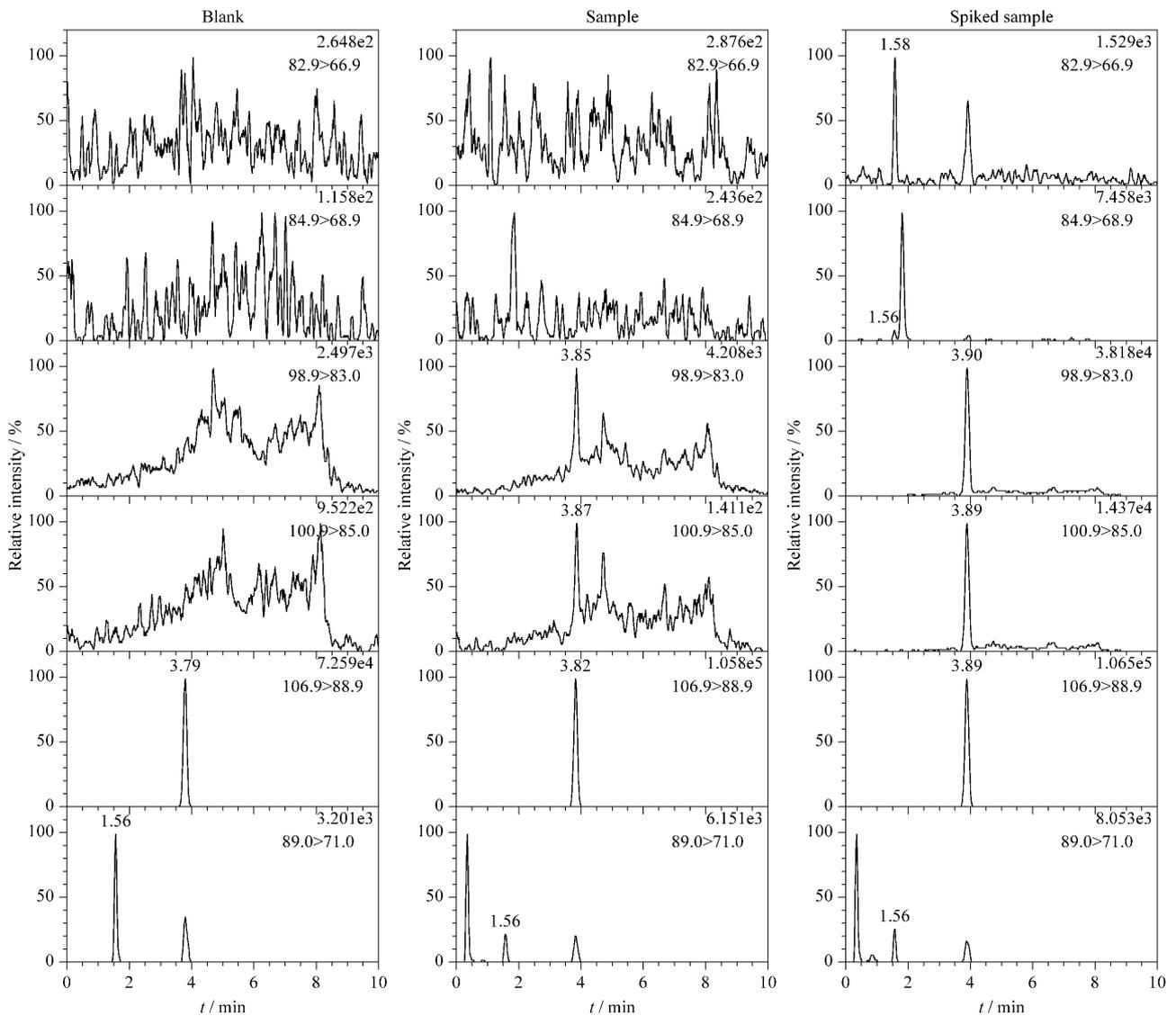


图 3 实验空白、样品和加标样品的 MRM 色谱图

Fig. 3 MRM chromatograms of the blank , a sample , and a spiked sample
Spiked levels: chlorate ,60.0 μg/kg; perchlorate ,30.0 μg/kg.

表 6 奶粉样品中氯酸盐和高氯酸盐的测定结果

Table 6 Results of the determination of chlorate and perchlorate in milk power

Sample No.	Contents/(μg/kg)	
	Chlorate	Perchlorate
1	ND	2.38
2	ND	12.86
3	ND	10.34
4	ND	23.55
5	ND	7.52
6	19.62	3.72
7	27.97	2.86
8	40.40	3.06
9	21.18	28.79
10	85.25	16.53

ND: not detected.

3 结论

本研究建立了奶粉样品经提取、固相萃取柱净化、液相色谱-质谱联用仪分析的检测方法。该方法操作简单、快速、重现性好、定量准确,能满足奶粉样品中氯酸盐和高氯酸盐同时检测的要求,能为我国奶粉中氯酸盐和高氯酸盐残留情况的监控提供技术支持。

参考文献:

[1] Lee E ,Phua D H ,Lim B L , et al. J Emerg Med ,2013 ,44 (2) : 381

[2] Bo P. [MS Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University of

- Technology, 2016
柏平. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2016
- [3] Song Z G, Zhang S F, Zhou Z Y, et al. Journal of Tea Science, 2017, 37(6): 597
宋正规, 张书芬, 周子焱, 等. 茶叶科学, 2017, 37(6): 597
- [4] Zhang T, Cui H, Hu D Q, et al. Food Science and Technology, 2017, 42(11): 326
张涛, 崔鹤, 胡东青, 等. 食品科技, 2017, 42(11): 326
- [5] Kang N, Jackson W A, Dasgupta P K, et al. Sci Total Environ, 2008, 405: 301
- [6] Cai Y Q, Shi Y L, Zhang P, et al. Progress in Chemistry, 2006, 18(11): 1554
蔡亚岐, 史亚利, 张萍, 等. 化学进展, 2006, 18(11): 1554
- [7] Yu J, Tang X Y, Liu J R. Journal of Environ Health, 2008, 25(7): 648
于佳, 唐玄月, 刘家仁. 环境与健康, 2008, 25(7): 648
- [8] Yang J J, Yang Y, Zhang J, et al. Journal of Hygiene Research, 2012, 41(2): 273
杨佳佳, 杨奕, 张晶, 等. 卫生研究, 2012, 41(2): 273
- [9] He W W, Yang J, Wang Y X, et al. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(4): 438
贺巍巍, 杨杰, 王雨昕, 等. 中国卫生检验杂志, 2017, 29(4): 438
- [10] Li X Q, Fang L, Zhang M N, et al. Environmental Science & Technology, 2014, 37(12): 96
李小倩, 方玲, 张梦南, 等. 环境科学与技术, 2014, 37(12): 96
- [11] Li Y, Yu H W, Wang F, Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(10): 989
李柚, 喻宏伟, 王飞. 色谱, 2016, 34(10): 989
- [12] Wang H X. Chinese Journal of Food Hygiene, 2015, 25(19): 3250
王会霞. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(19): 3250
- [13] Jiang S, Li Y S, Sun B. Chinese Chem Lett, 2013, 24(4): 311
- [14] Song X J, Zhu W, Du R Y, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(1): 19
宁啸骏, 朱伟, 杜茹芸, 等. 理化检验(化学分册), 2016, 52(1): 19
- [15] Gao L H, Li R Y, Liu H, et al. Environmental Chemistry, 2017, 36(9): 52
高立红, 李仁勇, 刘慧, 等. 环境化学, 2017, 36(9): 52
- [16] Chen D, Fan S, Sha B Y, et al. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 27(16): 2298
陈东, 范赛, 沙博郁, 等. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(16): 2298
- [17] Yu T T, Zhang L, Wan X G, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(2): 651
余婷婷, 张莉, 万旭刚, 等. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 651
- [18] Yao Q H, Ke Q X, Li J, et al. Journal of Analytical Science, 2018, 34(4): 565
姚清华, 柯秋璇, 李捷, 等. 分析科学学报, 2018, 34(4): 565
- [19] Standards of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. SN/T 4089-2015 Determination of Perchlorate in Foods for Export-LC/MS/MS Method. (2015-02-09) [2019-03-19]. <http://file4.foodmate.net/foodvip/biaozhun/2016/SNT4089-2015.pdf>
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局标准. SN/T 4089-2015 进出口食品中高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法. (2015-02-09) [2019-03-19]. <http://file4.foodmate.net/foodvip/biaozhun/2016/SNT4089-2015.pdf>
- [20] Wu Y X, Lin F, Yao Y X, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(3): 355
吴映璇, 林峰, 姚仰勋, 等. 分析测试学报, 2016, 35(3): 355
- [21] Wu Y X, Lin F, Xie M L, et al. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(2): 160
吴映璇, 林峰, 谢敏玲, 等. 中国卫生检验杂志, 2017, 29(2): 160
- [22] Standards of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Criterion on Quality Control of Laboratories-Chemical Testing of Food. (2008-05-04) [2019-03-19]. <http://c.gb688.cn/bzgk/gb/showGb?type=online&hcno=851094E8E900E98A0B3FD80476EB4791>
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局标准. GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测. (2008-05-04) [2019-03-19]. <http://c.gb688.cn/bzgk/gb/showGb?type=online&hcno=851094E8E900E98A0B3FD80476EB4791>