

离子色谱串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中 氯酸盐和高氯酸盐

朱伟*, 宁啸骏, 秦宇

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: 目的 建立离子色谱串联质谱法(ion chromatography tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)检测婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的分析方法。**方法** 样品经提取、净化除去蛋白质及脂类物质后, 采用离子色谱法分离, 电喷雾串联质谱法测定, 并采用氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 和高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ 作为同位素内标物质进行定量。**结果** 在 10 min 内完成了氯酸盐和高氯酸盐的分离分析。氯酸盐和高氯酸盐在低中高 3 个添加水平的回收率为 79.7%~96.4%, 相对标准偏差小于 5% ($n=6$), 氯酸盐检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高氯酸盐检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。**结论** 该方法准确、可靠, 可同时检测婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的含量。

关键词: 氯酸盐; 高氯酸盐; 离子色谱法; 串联质谱法; 婴幼儿配方奶粉

Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by ion chromatography tandem mass spectrometry

ZHU Wei*, NING Xiao-Jun, QIN Yu

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by ion chromatography tandem mass spectrometry (IC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted, purified to remove the protein and fat material, then separated by IC, and determined by electrospray ionization tandem mass spectrometry, with $^{18}\text{O}_3$ chlorate and $^{18}\text{O}_4$ perchlorate used as isotopic internal standard for quantitative analysis. **Results** The separation and analysis of chlorate and perchlorate were completed within 10 min. The recoveries were ranged from 79.7% to 96.4% for chlorate and perchlorate at 3 spiked levels. The relative standard deviations (RSDs) were less than 5% ($n=6$), and the limits of detection (LODs) for chlorate and perchlorate were 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. **Conclusion** This method is accurate and reliable, which is suitable for the determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder.

KEY WORDS: chlorate; perchlorate; ion chromatography; tandem mass spectrometry; infant formula milk powder

基金项目: 上海市质量技术监督局科研项目(2017-21)

Fund: Supported by Shanghai Municipal Bureau of Quality and Technical Supervision (2017-21)

*通讯作者: 朱伟, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: zhuwei@sqi.org.cn

*Corresponding author: ZHU Wei, Ph.D, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Shanghai 200233, China. E-mail: zhuwei@sqi.org.cn

1 引言

近年来, 氯酸盐和高氯酸盐作为一类新型污染物, 受到越来越多的关注。氯酸盐作为消毒剂杀菌过程中的副产物^[1], 常出现在饮用水中。高氯酸盐是一种公认的环境污染物^[2,3], 主要来源于火箭、军火、爆竹中燃料的生产和释放及汽车、皮革、冶炼等领域^[4,5]。由于氯酸盐和高氯酸盐具有高稳定、高溶解和快速迁移等特性, 可通过自然水系的迁移, 给地表水^[6,7]、土壤^[8]、水被植物等带来污染, 再通过食物链逐级富集于农产品^[9-11]和食品^[12-15]中, 从而对人体健康构成威胁。研究显示, 氯酸盐和高氯酸盐会阻碍甲状腺对碘的吸收, 特别需要注意的是甲状腺功能障碍人群、缺碘患者、孕妇和婴幼儿, 尤其是婴幼儿, 足够的甲状腺激素对于其生长发育有着至关重要的作用^[16,17]。因此, 开发婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的定量分析方法非常有意义。

目前, 关于氯酸盐和高氯酸盐的分析方法研究主要集中在环境样品方面, 包括饮用水、地表水等, 检测方法主要有离子色谱电导法^[18,19]、液相色谱串联质谱法^[20-22]、离子色谱串联质谱法(ion chromatography tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)^[23,24]等。离子色谱电导法是测定水样中氯酸盐和高氯酸盐的常规方法, 但该方法的局限性在于目标物的定性只能依靠保留时间, 且易受其他共存离子干扰, 同时, 复杂的样品基质往往会造成灵敏度的下降。与液相色谱串联质谱法相比, 离子色谱串联质谱法的流动相在经过色谱柱后, 通过抑制器去除其中的碱后, 再进入质谱检测器。抑制器的存在极大减少了流动相产生的背景噪音, 提高检测灵敏度, 同时也避免了非挥发性碱对质谱检测器造成的伤害。因此, 本研究将离子色谱分离技术和串联质谱检测技术相联用, 实现氯酸盐和高氯酸盐同时分析, 该方法能快速、准确、可靠地检测婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的残留量, 同时也为政府部门的监管和奶粉生产企业的质量控制提供一种新的检测方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Dionex ICS-3000 离子色谱仪、Thermo Access MAX 串联质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Millipore Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); Eppendorf Centrifuge 5804 离心机(德国艾本德公司); Heidolph Reax 涡旋震荡器(德国 Heidolph 公司); METTLER TOLEDO 电子天平(美国 METTLER TOLEDO 公司)。

氯酸盐标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)、高氯酸盐标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$) (美国 Inorganic Ventures 公司); 氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$

同位素内标溶液(200 $\mu\text{g/mL}$, 德国 EU Reference Laboratories 公司); 高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ 同位素内标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc 公司)。

乙腈、正己烷(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。婴幼儿配方奶粉(I 阶段、II 阶段、III 阶段)均采购于超市。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

混合标准中间液: 分别准确吸取 0.3 mL 氯酸盐标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)和 0.1 mL 高氯酸盐标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$), 置于同一个 100 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 摇匀, 制成氯酸盐、高氯酸盐浓度分别为 3.0、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液。

混合同位素内标液: 分别准确吸取 1.0 mL 氯酸盐同位素内标溶液(200 $\mu\text{g/mL}$)和 1.0 mL 高氯酸盐同位素内标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$), 置于同一个 100 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- $^{18}\text{O}_4$ 浓度分别为 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合同位素内标液。

含内标溶液的标准使用液: 准确吸取 0.1、0.5、1、2、5、10 mL 混合标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 在每个容量瓶中准确移入 1.0 mL 混合同位素内标液, 加水定容至 100 mL。氯酸盐的浓度依次为 3、15、30、60、150、300 $\mu\text{g/L}$, 高氯酸盐的浓度依次为 1、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$, 每种标准使用液中均含有 20 $\mu\text{g/L}$ 氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$, 或依需要配制适当浓度的混合标准使用液。

乙腈饱和的正己烷溶液: 取 500 mL 正己烷加入 50 mL 乙腈混合均匀后, 静置过夜后, 取正己烷层。

2.2.2 样品前处理

准确称取 2.00 g 样品(精确至 0.01 g), 置于 50 mL 刻度离心试管中, 加入 200 μL 混合同位素内标液, 再加入 10 mL 水, 涡旋震荡 5 min, 样品完全溶解后用乙腈定容 20 mL, 振荡混合均匀后, 以 8000 r/min 的速度离心 15 min, 将上清液全部转移至离心试管中, 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷溶液, 振荡混合均匀后, 以 8000 r/min 的速度离心 15 min, 弃去上层正己烷, 取下层清液经 0.22 μm 滤膜过滤后待用。

2.2.3 精密度和回收率测定

(1) 精密度测定

取空白样品 6 份, 分别添加 40 μL 含有 3.0 $\mu\text{g/mL}$ 氯酸盐和 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 高氯酸盐的混合标准中间液, 即氯酸盐添加量为 60.0 $\mu\text{g/kg}$, 高氯酸盐添加量为 20.0 $\mu\text{g/kg}$, 在所有样品中均加入 200 μL 混合同位素内标液(2.0 $\mu\text{g/mL}$ 氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 和 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$), 然后按 2.2.2 进行样品前处理, 并按 2.2.4 实验条件进行重复测定。

(2) 回收率测定

取空白样品 18 份, 分成 3 组, 第 1 组样品中分别添加 4 μL 混合标准中间液(3.0 $\mu\text{g/mL}$ 氯酸盐和 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 高氯

酸盐), 即氯酸盐添加量为 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高氯酸盐添加量为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 第 2 组样品中分别添加 8 μL 混合标准中间液 (3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯酸盐和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 高氯酸盐), 即氯酸盐添加量为 12.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高氯酸盐添加量为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 第 3 组样品中分别添加 40 μL 混合标准中间液 (3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯酸盐和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 高氯酸盐), 即氯酸盐添加量为 60.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 高氯酸盐添加量为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。同时, 在所有样品中均加入 200 μL 混合同位素内标液 (2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$), 然后按 2.2.2 进行样品前处理, 并按 2.2.4 实验方法进行测试分析, 计算方法的回收率和相对标准偏差。

2.2.4 离子色谱-串联质谱条件

(1) 离子色谱条件

Dionex IonPac AS20 阴离子色谱柱 (2 mm \times 250 mm), Dionex IonPac AG20 保护柱 (2 mm \times 50 mm), 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 淋洗液自动发生器在线产生氢氧化钾淋洗液, 梯度洗脱条件如表 1 所示, 进样量 10 μL 。抑制器采用外接水循环模式, Dionex ASRS 300_2 mm, 抑制电流 19 mA。

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of mobile phase

时间/min	流速/(mL/min)	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	0.3	25
6.0	0.3	25
6.1	0.3	70
8.0	0.3	70
8.1	0.3	25
10.0	0.3	25

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾电离 ESI(-), 喷雾电压: 3000 V, 鞘气压力: 45 arb, 辅助气压力: 20 arb, 离子传输管温度: 350 $^{\circ}\text{C}$, 扫描模式: 多反应监测模式。

2.3 含量计算

为了校准和消除由于试验操作条件的波动而引起的结果误差, 本研究采用氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 和高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ 作为氯酸盐和高氯酸盐的内标物进行内标法定量。在上述试验条件下, 分别测定样品及标准使用液中待测物及其内标物质的峰面积, 以标准使用液中待测物与内标物的浓度比值作为横坐标, 待测物与内标物的峰面积比值作为纵坐标, 建立标准曲线。通过测得样品中待测物与内标物的峰面积比值, 在标准曲线上得到样品溶液中待测物与内标物的浓度比值, 再通过下列公式计算得到样品中待测物的含量。

$$X = \frac{R \times c \times V}{m} \times \frac{1000}{1000}$$

式中: X 为样品中待测物的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; R 为由标准曲线计算得到的样液中待测物与内标物的浓度比值; c 为样液中内标物的添加浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; V 为样品的定容体积, mL; m 为样品的取样量, g。

3 结果与分析

3.1 离子色谱条件优化

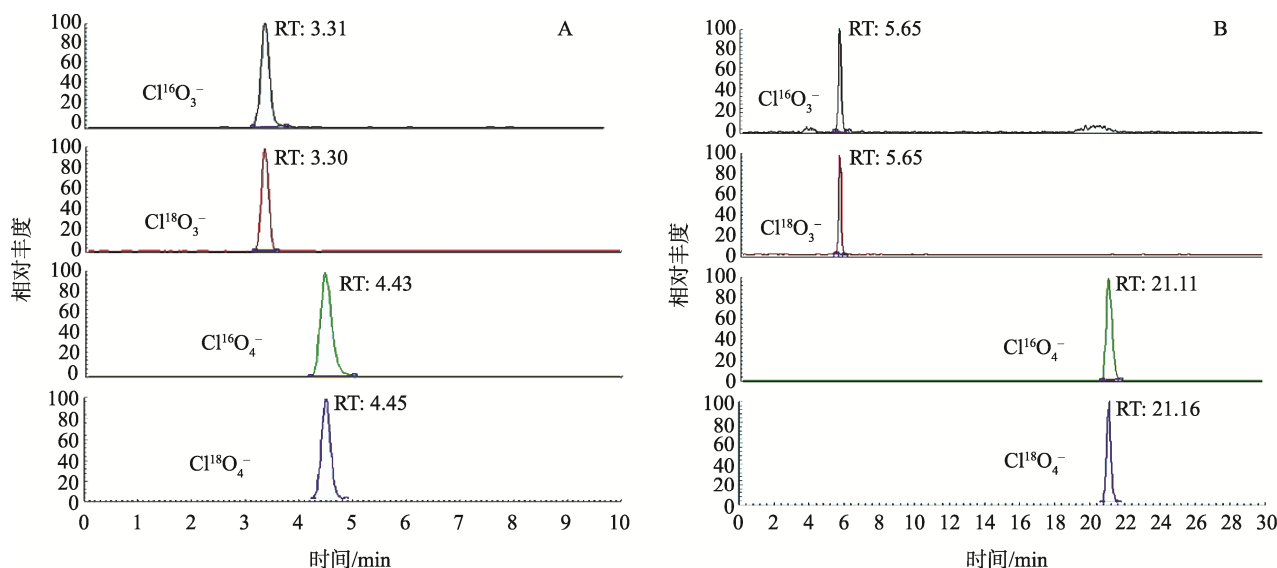
色谱柱和淋洗液的选择是影响离子色谱分离效果的 2 个重要因素。本实验分别对 Dionex IonPac AS 19 色谱柱与 Dionex IonPac AS 20 色谱柱进行了比较研究, 由于 AS 19 疏水性较强, 氯酸盐和高氯酸盐在 AS 19 色谱柱上具有较强的保留性, 当淋洗液氢氧化钾的浓度为 25 mmol/L 时, 氯酸盐在 5 min 左右出峰, 而高氯酸盐的保留时间已超过 20 min (图 1B)。与 AS 19 色谱柱相比, AS 20 色谱柱具有更强的亲水性, 当淋洗液发生器产生 25 mmol/L 氢氧化钾进行洗脱时, 氯酸盐和高氯酸盐分别在 3 min、4 min 左右出峰 (图 1A)。同时, 为了满足与质谱联用的要求, 选择了内径为 2 mm 的色谱柱, 使其最佳流速控制在 0.3 mL/min 左右。

淋洗液氢氧化钾的浓度也是影响氯酸盐和高氯酸盐保留时间的一个因素, 氢氧化钾的浓度越高, 洗脱能力越强, 保留时间越短。选用 Dionex IonPac AS 20 (2 mm \times 250 mm) 色谱柱, 以 0.3 mL/min 的流速分别比较了 5、15、25、35、45、55、65、85 mmol/L 氢氧化钾淋洗液的洗脱效果, 氯酸盐和高氯酸盐的保留时间如表 2 所示。淋洗液浓度的提高缩短了氯酸盐和高氯酸盐的出峰时间, 尤其是高氯酸盐的保留时间显著下降, 但考虑到低浓度的淋洗液有利于背景噪音的降低, 同时保证整个实验在 10 min 内完成, 经比较后本研究采用 25 mmol/L 氢氧化钾作为淋洗液的洗脱浓度, 再用 70 mmol/L 氢氧化钾冲洗柱子, 梯度洗脱程序见表 1。

此外, 分析了色谱柱温度对保留时间的影响, 实验表明, 柱温在 20~30 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内并不影响分析物的分离效果, 但保留时间随着柱温的升高而略有降低, 本实验选择在 30 $^{\circ}\text{C}$ 柱温下进行氯酸盐和高氯酸盐的色谱分离。

3.2 质谱条件优化

在电喷雾的负离子扫描模式下, 氯酸盐和高氯酸盐标准溶液经质谱扫描后分别产生 m/z 83.0, m/z 85.0, 以及 m/z 98.9, m/z 101.0 4 种母离子。由于自然界中 ^{35}Cl 含量为 ^{37}Cl 的 3 倍, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3^-$ 和 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$ 的含量较高, 本实验选择 m/z 83.0 和 m/z 98.9 分别作为氯酸盐和高氯酸盐的定性及定量的母离子。氯酸盐的母离子 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3^-$ 经质谱碰撞后分别丢失一个氧原子和两个氧原子, 产生 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2$ 和 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 碎片离子, 其对应的子离子质荷比分别为 m/z 67.3, m/z 51.5, 选择响应强度较大的碎片 m/z 83.0 \rightarrow 67.3 为定量离子对 (表 3)。类似地, 高氯酸盐的母离子 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^-$ 碰撞后产生



注: A: Dionex IonPac AS 20 色谱柱; B: Dionex IonPac AS 19 色谱柱。

图 1 氯酸盐和高氯酸盐在不同型号色谱柱上的分离效果

Fig.1 Separation effect of chlorate and perchlorate on different chromatographic columns

表 2 不同浓度的淋洗液对氯酸盐和高氯酸盐的洗脱效果
Table 2 Effect of different concentrations of eluent on chlorate and perchlorate

氢氧化钾浓度 (mmol/L)	氯酸盐保留时间 (min)	高氯酸盐保留时间 (min)
5	4.1	8.4
15	3.5	5.2
25	3.3	4.4
35	3.3	4.2
45	3.3	4.0
55	3.2	4.0
65	3.2	3.9
85	3.2	3.8

表 3 氯酸盐和高氯酸盐及其内标物质谱参数
Table 3 MS parameter of chlorate, perchlorate and isotopic internal standard

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
氯酸盐	83.0	67.3*	53	24
	83.0	51.5	53	30
高氯酸盐	98.9	83.2*	50	25
	98.9	67.6	50	40
氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$	89.1	71.3	51	21
高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$	107.1	89.1	51	30

注: *为定量离子。

$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ 和 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2$ 2 种碎片离子, 其对应的子离子质荷比分别为 m/z 83.2, m/z 67.6, 选择响应强度较大的碎片 m/z 98.9 \rightarrow 83.2 为定量离子对(表 3)。分别对质谱参数锥孔电压(tube lens)、离子碰撞能量(collision energy, CE)、喷雾电压、离子源温度、鞘气压力、辅助气压力等进行自动优化, 经调节碰撞能量等多个参数条件后选定最佳的质谱条件。

同样地, 氯酸盐和高氯酸盐内标物溶液经过电喷雾负离子扫描后, 分别以 m/z 89.1 和 m/z 107.1 为母离子进行二级质谱扫描, 选择响应强度较大的 m/z 89.1 \rightarrow 71.3 和 m/z 107.1 \rightarrow 89.1 作为内标物碎片离子(表 3)。

3.3 前处理条件优化

由于氯酸盐和高氯酸盐在水中的溶解度较高, 因此可以用水溶解样品进行提取, 同时为了沉淀奶粉中的蛋白质, 需在水中加入一定比例的乙腈。本研究考察了水-乙腈体积比为 1:0、1:1、1:3、0:1 时氯酸盐和高氯酸盐的提取效果。结果表明, 当在 2 g 样品中只加入 20 mL 水时, 虽然样品能够溶解, 但由于奶粉中的蛋白质没有完全沉淀, 使得提取液非常浑浊; 当在 2 g 样品中直接加入 20 mL 乙腈时, 奶粉中的蛋白质与乙腈接触后发生变质, 在奶粉的外层形成包裹, 阻止样品的分散, 导致样品内部的氯酸盐和高氯酸盐无法提取完全。当水-乙腈体积比为 1:3 时, 由于水的比例比较低, 样品无法完全溶解; 当水-乙腈体积比为 1:1 时, 样品完全溶解, 且提取液比较干净, 提取效果满意。因此本研究采用 10 mL 水溶解样品, 然后用乙腈定容至 20 mL, 再用正己烷溶液去除样品中的脂类物质, 使提取液得到进一步地净化。

3.4 方法的线性范围及检出限

在优化的最佳实验条件下,将配制好的系列标准使用液依次进入质谱检测,以被测物与内标物的浓度比值作为横坐标,两者峰面积的比值作为纵坐标,进行线性回归,所得线性方程、线性范围及检出限($S/N=3$)和定量限($S/N=10$)结果见表4。

与液相色谱质谱联用法^[22,25]相比,本研究建立的离子色谱质谱法的检出限更低,氯酸盐检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,高氯酸盐检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。这是因为离子色谱质谱法通过抑制器使得淋洗液中的碱电解变成水,从而减少了流动相产生的背景噪音,提高了分析方法的检测灵敏度^[23]。

3.5 精密度实验

由表5可知,氯酸盐和高氯酸盐的相对标准偏差分别为 2.88% 和 3.78%。

3.6 回收率实验

由表6可知,在本实验条件下,氯酸盐和高氯酸盐的

回收率分别为 79.7%~91.9%, 80.5%~96.4%, 相对标准偏差为 2.27%~3.84%, 表明此方法能准确、可靠地同时测定婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的含量。

3.7 实际样品测定

采用本研究建立的 IC-MS/MS 方法,对市场上销售的不同品牌的婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐含量进行检测分析。由表7可以看出,在检测的15批次婴幼儿配方奶粉中,其中2批次样品中氯酸盐的含量 $<3.0 \mu\text{g}/\text{kg}$,9批次样品中氯酸盐的含量在 20~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,4批次样品中氯酸盐的含量 $>100 \mu\text{g}/\text{kg}$,检出率为 73.3%。同时,6批次样品中高氯酸盐的含量 $<1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$,4批次样品中高氯酸盐的含量在 3~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,5批次样品中高氯酸盐的含量 $>10 \mu\text{g}/\text{kg}$,检出率为 60.0%。结果表明,婴幼儿配方奶粉中确实存在氯酸盐和高氯酸盐残留^[25,26],其对人体健康构成的风险应引起重视。图2为某品牌婴幼儿配方奶粉 III 阶段样品的 IC-MS/MS 色谱图。

表4 标准曲线、线性范围和检出限
Table 4 Linear regression equations, linear ranges and detection limits of chlorate and perchlorate

化合物	线性方程	相关系数 r^2	线性范围/ $(\mu\text{g}/\text{L})$	检出限($S/N=3$)/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	定量限($S/N=10$)/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
氯酸盐	$Y=1.251X-0.023$	0.9992	0.3~300.0	1.0	3.0
高氯酸盐	$Y=2.894X+0.138$	0.9998	0.1~100.0	0.3	1.0

表5 氯酸盐和高氯酸盐重复测定结果($n=6$)
Table 5 Repeatability results of the method ($n=6$)

化合物	序号	1	2	3	4	5	6	平均值	相对标准偏差/%
	氯酸盐含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	55.0	54.6	53.6	51.1	52.8	55.1		
高氯酸盐含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	17.5	19.3	19.1	18.6	18.9	17.9	18.6	3.78	

表6 方法的回收率和精密度($n=6$)
Table 6 Recoveries and precision RSDs of the analytical method($n=6$)

化合物	添加量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	实验结果/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
氯酸盐	6.0	4.78~5.07	79.7~84.5	81.9	2.40
	12.0	9.85~11.0	82.1~91.8	85.9	3.84
	60.0	51.1~55.1	85.2~91.9	89.5	2.88
高氯酸盐	2.0	1.61~1.75	80.5~87.5	83.8	2.81
	4.0	3.22~3.42	80.5~85.5	82.7	2.27
	20.0	17.5~19.3	87.5~96.4	92.8	3.78

表 7 婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的检测结果
Table 7 Results of the chlorate and perchlorate content in infant formula milk powder

样品编号	样品类型	氯酸盐含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	高氯酸盐含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	婴幼儿配方奶粉 I 阶段	111	4.30
2		99.8	7.80
3		137	<1.0
4		<3.0	<1.0
5		88.8	3.25
1	婴幼儿配方奶粉 II 阶段	54.3	9.02
2		27.9	18.6
3		187	<1.0
4		<3.0	<1.0
5		48.8	13.2
1	婴幼儿配方奶粉 III 阶段	54.6	16.4
2		24.7	15.5
3		173	<1.0
4		40.2	<1.0
5		70.8	14.3

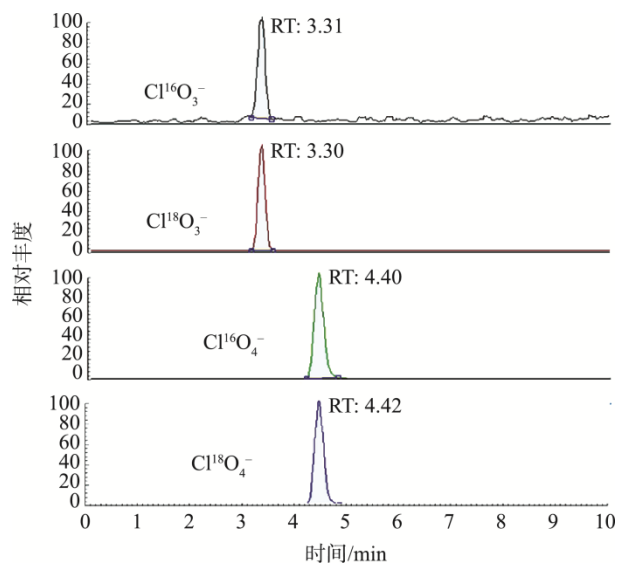


图 2 婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的 IC-MS/MS 色谱图
Fig.2 IC-MS/MS chromatogram of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder

4 结 论

本研究采用氯酸盐- $^{18}\text{O}_3$ 和高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ 作为同位素内标物, 利用离子色谱串联质谱(IC-MS/MS)法实现婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的同时测定, 方法的回收率为 79.7%~96.4%, 相对标准偏差小于 5%($n=6$), 氯酸盐和高氯酸盐的检出限分别为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。本研究对样品前处理条件和离子色谱串联质谱参数进行优化, 操作简便快速, 测定结果准确可靠, 可满足婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐含量的同时检测。

参考文献

- [1] Deshwal BR, Lee HK. Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorate: State of the art [J]. J Ind Eng Chem, 2005, 11(3): 330-346.
- [2] Murray CW. Environmental contaminants: Perchlorate [J]. Encyclopedia Food Saf, 2014, (2): 337-341.
- [3] 蔡亚岐, 史亚利, 张萍, 等. 高氯酸盐的环境污染问题[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1554-1564.
Cai YQ, Shi YL, Zhang P, et al. Perchlorate related environmental problems [J]. Prog Chem, 2006, 18(11): 1554-1564.
- [4] Yao L, Yang LX, Chen JM, et al. Levels, indoor-outdoor relationships and exposure risks of airborne particle-associated perchlorate and chlorate in two urban areas in Eastern Asia [J]. Chemosphere, 2015, (135): 31-37.
- [5] Shi YL, Zhang N, Gao JM, et al. Effect of fireworks display on perchlorate in air aerosols during the Spring Festival [J]. Atmos Environ, 2011, 45(6): 1323-1327.
- [6] Kannan K, Praamsma ML, Oldi JF, et al. Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India [J]. Chemosphere, 2009, 76(1): 22-26.
- [7] 闻自强, 郑雯静, 沈昊宇, 等. 高氯酸盐的危害、水污染现状与去除技术研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 209-216.
Wen ZQ, Zheng WJ, Shen HY, et al. Research progress on the hazards, water pollution status and removal technique of perchlorate [J]. Environ Chem, 2019, 38(1): 209-216.
- [8] Gan ZW, Sun HW, Wang RN, et al. Occurrence and exposure evaluation of perchlorate in outdoor dust and soil in mainland China [J]. Sci Total Environ, 2014, (470): 99-106.
- [9] Krynskiy AJ, Niemann RA, Nortrup DA. Determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2004, 76(18): 5518-5522.
- [10] Calderón R, Godoy F, Escudéy M, et al. A review of perchlorate (ClO_4^-) occurrence in fruits and vegetables [J]. Environ Monit Assess, 2017, 189(2): 82.
- [11] Hao D, Xiao KJ, Xian YP, et al. A novel approach for simultaneous analysis of perchlorate (ClO_4^-) and bromate (BrO_3^-) in fruits and vegetables using modified QuEChERS combined with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, (270): 196-203.
- [12] 吴映璇, 林峰, 姚仰勋, 等. 固相萃取(^{18}O 标记高氯酸根稀释高效液相色谱-串联质谱法测定水果中的高氯酸盐[J]. 分析测试学报, 2016, 35(3): 355-358.
Wu YX, Lin F, Yao YX, et al. Determination of perchlorate in fruits by

- solid phase extraction/ ^{18}O labeled perchlorate dilution high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(3): 355–358.
- [13] 宇盛好, 李亦奇, 张旭晟, 等. 上海市市售食品中高氯酸盐污染的暴露评估[J]. *上海预防医学*, 2017, 29(6): 426–430.
- Yu SH, Li YQ, Zhang XS, *et al.* Perchlorate contamination exposure assessment on commercial foods in Shanghai [J]. *Shanghai J Prev Med*, 2017, 29(6): 426–430.
- [14] Kirk AB, Smith EE, Tian K, *et al.* Perchlorate in milk [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(21): 4979–4981.
- [15] 毕瑞锋. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的高氯酸盐和氯酸盐[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(2): 49–51.
- Bi RF. Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in milk by porous graphitic carbon column-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Dairy Ind*, 2018, 46(2): 49–51.
- [16] Carr JA, Muralis, Hu F, *et al.* Changes in gastric sodium-iodide symporter (NIS) activity are associated with differences in thyroid gland sensitivity to perchlorate during metamorphosis [J]. *Gen Comp Endocr*, 2015, (219): 16–23.
- [17] 吴春笃, 李顺, 许小红, 等. 高氯酸盐的环境毒理学效应及其机制的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(1): 85–89.
- Wu CD, Li S, Xu XH, *et al.* Environmental toxicological effect and mechanism of perchlorate [J]. *J Environ Health*, 2013, 30(1): 85–89.
- [18] Wagner HP, Pepich BV, Pohl C, *et al.* Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1155(1): 15–21.
- [19] 张文龙. 离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐和氯酸盐[J]. *化学工程师*, 2018, (5): 33–35.
- Zhang WL. Determination of bromate and chlorate in drinking water by ion chromatography [J]. *Chem Eng*, 2018, (5): 33–35.
- [20] Pisarenko AN, Stanford BD, Quiñones O, *et al.* Rapid analysis of perchlorate, chlorate and bromate ions in concentrated sodium hypochlorite solutions [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 659(1): 216–223.
- [21] 张景超. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中高氯酸盐[J]. *现代食品*, 2018, (9): 144–146.
- Zhang JC. Determination of perchlorate in tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Grain Distrib Technol*, 2018, (9): 144–146.
- [22] 宋正规, 张书芬, 周子焱, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同时测定茶叶中高氯酸盐和氯酸盐[J]. *茶叶科学*, 2017, 37(6): 597–604.
- Song ZG, Zhang SF, Zhou ZY, *et al.* Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in tea by ultra-peryethylene liquid [J]. *J Tea Sci*, 2017, 37(6): 597–604.
- [23] Aribi HE, Blanc YJCL, Antonsen S, *et al.* Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS) [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 567(1): 39–47.
- [24] Valentin-Blasini L, Mauldin JP, Maple D, *et al.* Analysis of perchlorate in human urine using ion chromatography and electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(8): 2475–2481.
- [25] 王浩, 贾婧怡, 张杉, 等. 液质联用法同时测定婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐残留[J]. *中国乳品工业*, 2019, 47(2): 48–50.
- Wang H, Jia JY, Zhang S, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in infant milk powder by HPLC-MS/MS [J]. *Dairy Ind China*, 2019, 47(2): 48–50.
- [26] Chen LY, Chen HS, Shen M, *et al.* Analysis of perchlorate in milk powder and milk by hydrophilic interaction chromatography combined with tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(6): 3736–3740.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



朱伟, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: zhuwei@sqi.org.cn