

# 分散固相萃取净化离子色谱-串联质谱测定 茶叶中高氯酸盐

孙文闪\*, 诸俊杰, 余鹏飞, 沈雄雅, 刘强欣, 陈可, 闻佳钰

(绿城农科检测技术有限公司, 杭州 310051)

**摘要: 目的** 建立分散固相萃取净化离子色谱-串联质谱法测定茶叶中高氯酸盐的含量。**方法** 样品经 80 °C 超纯水浸泡提取 30 min, 定性滤纸过滤, 滤液采用分散固相萃取技术, 以多壁碳纳米管和 N-丙基乙二胺键合固相吸附剂吸附提取液中的杂质, 待测样品由离子色谱-串联质谱法测定, 内标法定量。**结果** 高氯酸盐浓度 0.02~10.00 µg/L 有良好的线性关系, 相关系数  $r^2$  为 0.9998, 检出限为 0.6 µg/kg, 定量限为 2.0 µg/kg, 加标回收率为 80.1%~99.2%, 相对标准偏差为 3.89%~7.68% ( $n=6$ )。对市场上随机购买的茶叶样品进行测定, 样品的含量为 0.15~0.72 mg/kg。**结论** 该方法简便、可靠、稳定、灵敏度高, 可用于茶叶中高氯酸盐快速检测。

**关键词:** 离子色谱-串联质谱法; 高氯酸盐; 茶叶

## Determination of perchlorate in tea by dispersive solid phase extraction purification and ion chromatography-tandem mass spectrometry

SUN Wen-Shan\*, ZHU Jun-Jie, YU Peng-Fei, SHEN Xiong-Ya, LIU Qiang-Xin,  
CHEN Ke, WEN Jia-Yu

(Greentown Agricultural Testing Technology Co.Ltd, Hangzhou 310051, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of perchlorate in tea by dispersive solid phase extraction purification and ion chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted 30 min by ultra-pure water at 80 °C, filtered by qualitative filter paper, and purified by multi-walled carbon nanotubes and primary-secondary amine as dispersive solid-phase extraction sorbent. The samples were determined by ion chromatography-tandem mass spectrometry and were quantified by internal standard method. **Results** Perchlorate had good linear relationships in the range of 0.02–10.00 µg/L, and the correlation coefficients were 0.9998. The limit of detection was 0.6 µg/kg and the limit of quantitation was 2.0 µg/kg. The recoveries were 80.1%–99.2%, with the relative standard deviations of 3.89%–7.68% ( $n=6$ ). The tea samples randomly purchased in the market were determined with the content of 0.15–0.72 mg/kg. **Conclusion** The method is simple, reliable, stable and sensitive, and can be used for rapid detection of perchlorate in tea.

**KEY WORDS:** Ion chromatography-tandem mass spectrometry; perchlorate; tea

基金项目: 国家重点研发计划资助(2018YFC1602800)

Fund: Supported by National Key Research and Development Program Funding (2018YFC1602800)

\*通讯作者: 孙文闪, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 627268600@qq.com

\*Corresponding author: SUN Wen-Shan, Engineer, Greentown Agricultural Testing Technology Co.Ltd, No.688, Bin an Road, Binjiang District, Hangzhou 310051, China. E-mail: 627268600@qq.com

## 1 引言

茶叶作为一种传统的健康饮品一直深受国内外消费者的喜爱,近年来茶叶中检出了高氯酸盐,引起了人们对茶叶安全的高度关注,高氯酸盐作为一种公认的环境污染物,在火箭推进剂、高速公路照明灯、汽车气袋、烟火制造业和导弹及军火工业中应用广泛<sup>[1-3]</sup>。高氯酸盐常因燃烧不充分以及相关废弃物排放而进入环境中,对水体、大气、土壤等环境造成污染<sup>[4]</sup>。茶树生长的环境以及生长过程中使用的化学肥料、灌溉用水和加工过程中使用的包装材料、含氯消毒剂均可能成为高氯酸盐污染的来源<sup>[4]</sup>。高氯酸盐与碘离子有相似的离子半径和电荷,对碘离子的运输蛋白具有比碘更高的亲和度,因此可以抑制碘的吸收,减弱甲状腺功能,引发人体新陈代谢功能紊乱,进而影响婴儿和胎儿神经中枢的正常发育,因此建立一种简便、快速、准确测定茶叶中高氯酸盐的方法具有十分重要的意义。

当前高氯酸盐的测定方法主要有表面增强拉曼散射法<sup>[4]</sup>、分光光度法<sup>[5,6]</sup>、离子色谱法<sup>[7,8]</sup>、离子色谱-质谱/质谱法<sup>[9-15]</sup>和液相色谱-质谱/质谱<sup>[16-20]</sup>法等。离子色谱法作为高氯酸盐的主要分析方法,需要大体积进样(通常为 0.5 mL)才能达到  $\mu\text{g/L}$  级分析水平,然而进样溶液中的氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子等阴离子的浓度较高,导致分析柱过饱和和拖尾现象产生,影响定量分析的准确性;表面增强拉曼散射法通常用做定性分析;液相色谱-串联质谱法在分析时一般使用的  $\text{C}_{18}$  色谱柱对高氯酸盐无保留,基质效应较强,灵敏度不理想;离子色谱-质谱/质谱法测定高氯酸盐时,高氯酸盐在离子色谱柱上具有较好的保留,样品先经抑制器后进入质谱,能够去除大量阳离子从而减少对离子源的污染。目前对茶叶中高氯酸盐前处理的净化主要通过固相萃取小柱<sup>[14,15,18,19]</sup>实现,但操作麻烦,成本高。

本研究建立了一种分散固相萃取净化离子色谱-串联质谱法分析茶叶中高氯酸盐的方法,前处理采用分散固相萃取技术,以多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTS)和 N-丙基乙二胺键合固相吸附剂(primary-secondary amine, PSA)吸附提取液中的杂质,离子色谱-串联质谱进样分析。该方法简便、快速、灵敏度高、

准确稳定、专属性强,可以满足茶叶中高氯酸盐分析检测的要求,为相关监管单位的日常监测工作提供参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

AQUION Thermo 离子色谱仪配淋洗液自动发生器和自动进样器(美国赛默飞世尔科技有限公司); ABSCIEX QTRAP5500 质谱系统(美国 AB 公司); IonPacAS20 型分析柱(250 mm $\times$ 2 mm)和保护柱(50 mm $\times$ 2 mm)(美国赛默飞世尔科技有限公司); AERS500 阴离子抑制器(2 mm, 外接水模式, 美国赛默飞世尔科技有限公司); EUFO-945616 (TALBOYS)涡旋振荡器(桂宁实验器材有限公司); ST16R 高速离心机(美国赛默飞世尔公司); Milli-Q 型超纯水仪(美国密理博公司); BSA224S 电子天平(德国赛多利斯公司)。

高氯酸盐同位素内标(高氯酸盐- $^{18}\text{O}_4$ )(纯度 > 98%, 美国 Sigma 公司); 高氯酸盐标准溶液(1000 mg/L, 中国标准物质研究中心); 多壁碳纳米管吸附剂(MWCNTS), 外径 10~20 nm, 内径为 5 nm(天津博纳艾杰尔有限公司); N-丙基乙二胺键合固相吸附剂(PSA) (天津博纳艾杰尔有限公司); 0.22  $\mu\text{m}$  水溶性滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司); 1 mL 医用注射器(岛津技迩(上海)商贸有限公司); 实验用水为一级水。

### 2.2 色谱条件

60 mmol/L KOH 淋洗液由淋洗液自动发生器自动在线产生, 等度洗脱。流速为 0.6 mL/min; 离子色谱柱 IonPac AS20(2.0 mm $\times$ 250 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ )柱温为 40  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样体积为 10  $\mu\text{L}$ 。

### 2.3 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI), 负离子模式; 离子源温度: 550  $^{\circ}\text{C}$ ; 喷雾电压: -4500 V; 气帘气流量(curtain gas): 60.0 psi; 喷雾气流量(ion source gas 1) 60.0 psi, 辅助加热气流量(ion source gas 2): 60.0 psi; 扫描方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 监测离子对见表 1:

表 1 监测离子对的条件  
Table 1 Conditions of monitoring ion pair

化合物	前体离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	去簇电压/V	碰撞电压/eV	入口电压/V	碰撞室出口电压/V
高氯酸盐	98.9	82.9*	-143	-36	-10	-14
	100.9	84.9	-108	-33	-8	-15
高氯酸盐内标	106.9	88.9	-137	-30	-12	-16

注: \*为定量离子

## 2.4 标准溶液的制备

准确称量高氯酸盐同位素内标, 配制成浓度为 1000 mg/L 的内标标准储备液。取高氯酸盐标准溶液配制高氯酸盐浓度分别为 0.02、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液。在标准工作溶液中加入一定体积的同位素内标使高氯酸盐内标的浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.5 样品的提取

称取制备混匀的样品(将茶叶样品粉碎, 过 60 目筛)1.000 g 左右(精确到 0.001 g), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 1.00 mL 高氯酸盐内标中间液(100  $\mu\text{g/L}$ ), 加入 99.0 mL 80  $^{\circ}\text{C}$  超纯水, 手动摇匀, 静止浸泡 30 min, 取 10 mL 提取液过定性滤纸到 15 mL 离心管。

## 2.6 样品的净化

取 2.5 节方法制备的提取液 1.5 mL 至 2 mL(预先称取 MWCNTS 20 mg 和 PSA 20 mg)离心管, 涡旋 1 min, 10000 r/min 离心 3 min, 取上清液过水溶性滤膜待上机测定。

## 3 结果与分析

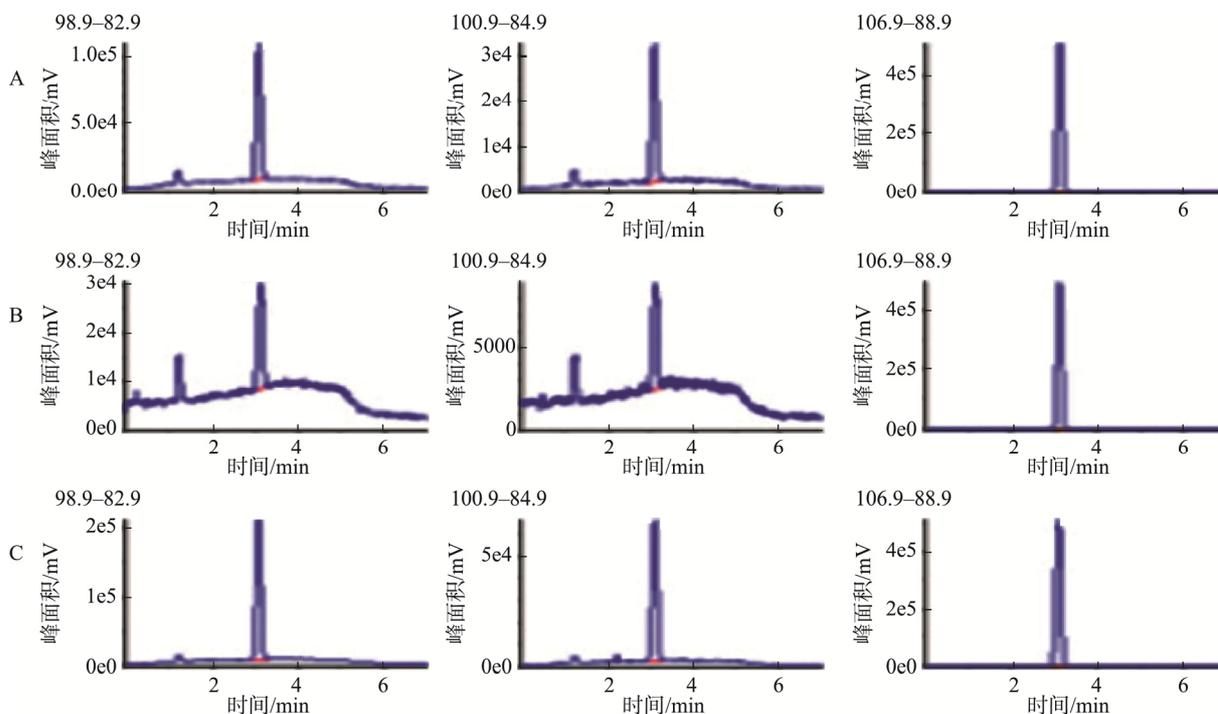
### 3.1 质谱条件的优化

高氯酸盐是一种强阴离子盐类, 在水溶液主要以高氯酸根的形式存在, 因此采用负离子源方式进行离子化, 选择 ESI 源负离子模式下对高氯酸盐及其内标进行优化, 一级扫

描得到高氯酸盐的母离子 98.9, 内标母离子 106.9, 然后再进行二级扫描, 发现高氯酸盐的子离子只有 82.9, 内标的子离子为 88.9。为了满足 2 对离子对同时定性定量的要求, 选取高氯酸盐同位素峰 100.9–84.9 作为定性离子对, 再对这些离子对进行碰撞电压、去簇电压、入口电压和碰撞室出口电压进行优化, 得到最佳的响应条件见表 1, 最后对离子源温度、喷雾电压、气帘气流量、喷雾气流量、辅助加热气流量进行优化, 得到最佳的离子源参数见 2.3 质谱条件。

### 3.2 色谱柱和淋洗液的选择

高氯酸盐为容易极化和疏水性高价阴离子酸根的盐类, 对固定相有较强的亲和力, 在普通的阴离子色谱柱上保留时间太长, 色谱峰较宽且容易产生现象拖尾, 甚至洗脱不下来, 所以需要选择亲水性的色谱柱, 热电公司的 IonPac AS20 阴离子色谱柱为超强亲水性色谱柱, 可以达到对容易极化阴离子的快速分离, 并且峰型尖锐对称, 因此选择 IonPac AS20 作为分析柱。阴离子交换柱常用淋洗液为 KOH 溶液、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  溶液,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  溶液需要手动配制, 每次配制的浓度会有一些的差异, 影响保留时间的重复性, 而 KOH 溶液可以在线产生, 浓度稳定, 操作简单, 因此选择 KOH 溶液作为淋洗液。当 KOH 的浓度为 60 mmol/L, 流速为 0.6 mL/min 时, 进样分析得到结果如图 1, 从图 1 中可以看出高氯酸盐及其内标峰型尖锐对称, 出峰时间附近无干扰, 可以进行准确的定量计算, 说明流动相和色谱柱选择合理。



注: A 为茶叶样品色谱图, B 为标准样品色谱图, C 为茶叶样品添加回收的色谱图。

图 1 高氯酸盐相关的色谱图

Fig.1 Chromatograms of perchlorate

### 3.3 提取条件的选择

高氯酸盐大多数溶于水,故采用水对茶叶中的高氯酸盐进行提取,结合日常人们的饮茶方式,于是采用热水浸泡的方法对茶叶中高氯酸盐进行提取,图 2 中 A 为茶叶中高氯酸盐的峰面积随浸泡时间的变化图,图 2 中 B 为茶叶中高氯酸盐的峰面积随浸泡温度的变化图,从图 2 可以看出,水的温度为 80 °C,浸泡时间为 30 min,是高氯酸盐最佳的提取条件。

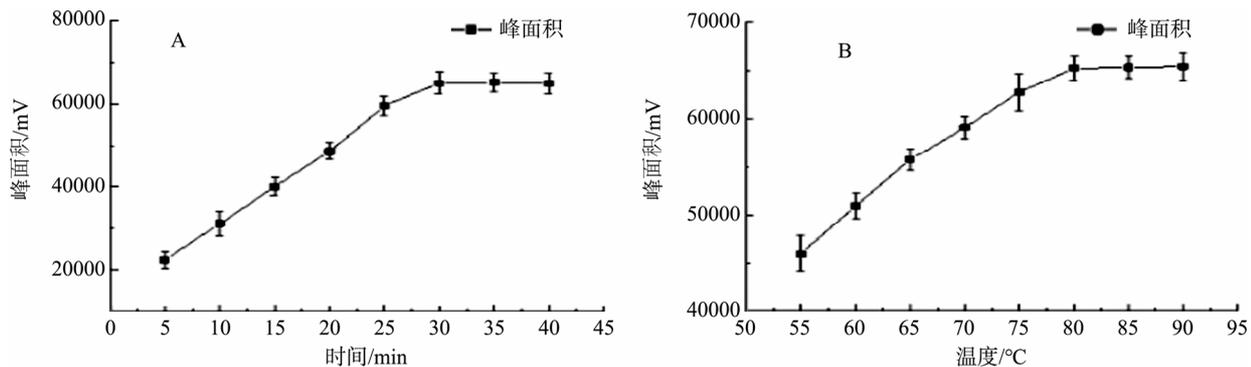
### 3.4 净化方法的选择

目前高氯酸盐的前处理方法是采用固相萃取柱净化<sup>[8-20]</sup>,过程比较麻烦,MWCNTS 作为一种新型吸附净化材料,能够快速吸附叶绿素等色素,N-丙基乙二胺(primary-secondary amine, PSA)能够吸附萃取液中的脂肪酸、色素、糖类以及金属离子等组分,目前已有许多研究将其应用在农药残留的快速检测上<sup>[21-27]</sup>。本实验采用 MWCNTS 和 PSA 2 种吸附剂对茶叶提取液进行净化,分别将 1.0 μg/L 和 5.0 μg/L 高氯酸盐及其内标通过 MWCNTS 和 PSA 净化,

测定回收率在 96.2%~103.4%,证明 MWCNTS 和 PSA 对高氯酸盐及其内标没有吸附,因此可以采取分散固相萃取净化方式,操作简单。

### 3.5 方法的线性范围、检出限、定量限、回收率与精密度

在 2.2 和 2.3 的条件下进样分析,高氯酸盐 0.02~10.0 μg/L 范围内的有较好的线性关系,线性方程为  $Y=25325X+4456$ ,  $Y$  为峰面积,  $X$  为浓度,相关系数为 0.9998。定量限和检出限通过样品中高氯酸盐的色谱峰的信噪比计算得到,信噪比的 3 倍左右作为检出限,信噪比的 10 倍左右作为定量限,通过计算分析得到高氯酸盐检出限为 0.6 μg/kg,定量限为 2.0 μg/kg。3 种茶叶样品的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)的结果见表 2。高氯酸盐的回收率为 80.1%~99.2%,回收率的结果比较满意,方法的准确性好,方法精密度 RSD 值为 3.89%~7.68%,表明方法的稳定性好。



注: A 为当水温度为 80 °C 高氯酸盐峰面积随浸泡时间的变化, B 为图 2 当浸泡时间为 30 min 高氯酸盐峰面积随水的温度的变化。

图 2 高氯酸盐峰面积随浸泡温度和时间的变化( $n=3$ )

Fig.2 changes of the peak area of perchlorate along with the soaking time and the temperature of water ( $n=3$ )

表 2 回收率和精密度实验结果  
Table 2 Results of recoveries and precision

样品	加标浓度/(μg/kg)	本底值/(μg/kg)	回收率/%						平均回收率/%	精密度/%
绿茶	75		83.2	81.3	88.4	92.1	84.3	86.2	85.9	6.73
	150	150	83.4	87.1	91.3	90.7	86.1	89.0	87.9	5.65
	300		90.3	85.4	92.4	90.2	95.3	99.2	92.1	3.89
红茶	120		80.1	83.4	85.6	87.1	93.5	89.4	86.5	7.41
	240	240	82.5	84.6	86.7	88.3	91.6	87.6	86.9	5.84
	480		83.1	85.8	87.1	88.3	89.5	92.1	87.6	4.27
乌龙茶	90		80.2	82.4	86.7	87.6	88.0	93.1	86.3	7.68
	180	180	82.3	85.1	87.4	89.3	86.5	94.7	87.6	5.29
	360		89.4	88.5	91.7	92.6	93.4	97.1	92.1	3.95

### 3.6 实际样品的测定

采用该方法, 对从市场上随机采购的 10 个茶叶样品(6 个绿茶, 2 个红茶, 2 个乌龙茶)进行了检测, 结果如表 3 所示, 实验发现所采购茶叶样品中均有高氯酸盐检出, 其含量范围为 0.15~0.72 mg/kg, 其中有 3 个样品接近欧盟拟定茶叶中高氯酸盐限量值 0.75 mg/kg, 占比 30%, 有 5 个样品高氯酸盐含量超过欧盟拟定限量的 50%, 占比 50%, 可见茶叶出口欧盟存在超标的可能性<sup>[26]</sup>, 因此该方法对政府的市场监管和进出口检验有一定的指导意义。

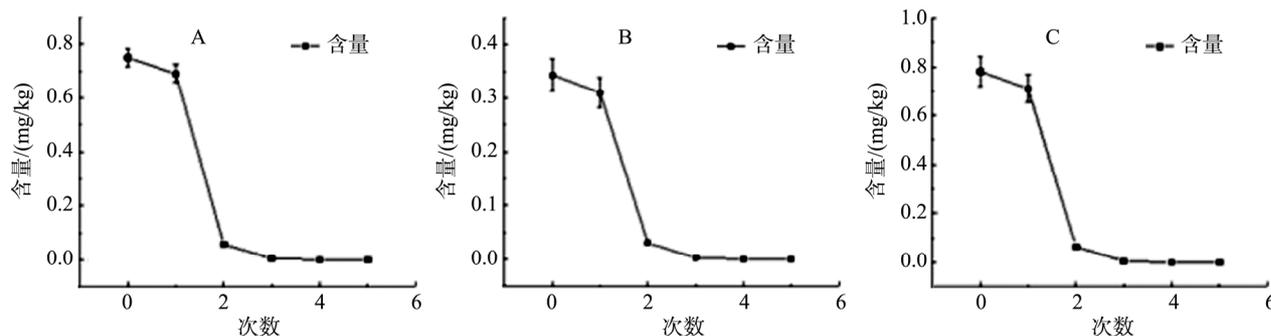
### 3.7 绿茶、红茶和乌龙茶中高氯酸盐含量随浸泡次数的变化

图 3 为绿茶、红茶和乌龙茶中高氯酸盐含量随热水(80 °C)浸泡次数的变化曲线, 曲线上假设第 0 次的含量为第 1 次到第 5 次含量之和(因为第 4 次和第 5 次浸泡的含量均

在检出限附近, 可以说经过 4~5 次浸泡, 高氯酸盐完全提取出来), 作为茶叶中高氯酸盐的实际含量, 从图中含量变化曲线可以看出, 第一次浸泡可以使茶叶中 90%左右的高氯酸盐提取到热水中, 假设正常成年人每天饮茶 0.5 g, 茶叶中高氯酸盐含量为 1.0 mg/kg, 将第 1 遍泡的茶水弃去, 从第 2 遍泡的茶开始饮用, 那么通过喝茶进入体内的高氯酸盐大概  $5 \times 10^{-8}$  g 左右, 欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)设定高氯酸的每日允许摄入量为 0.3  $\mu$ g/kg 体重<sup>[28]</sup>, 假设正常成年人体重为 60 kg, 则每日摄入体内高氯酸盐最大量为 0.018 g, 这样通过饮茶进入身体的高氯酸盐对每日允许摄入量几乎没有贡献。该实验对我们日常饮茶的启示, 第 1 遍泡的茶水弃去, 从第 2 遍开始喝, 可以有效避免茶叶中的高氯酸盐进入人体, 从而不会对高氯酸的每日允许摄入量产生贡献。

表 3 市售茶叶样品高氯酸盐测定结果  
Table 3 The experimental results of tea sold in the market

品种	绿茶						红茶		乌龙茶	
	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	样 9	样 10
检出值/(mg/kg)	0.25	0.38	0.69	0.62	0.15	0.72	0.31	0.24	0.71	0.18



注: A 绿茶, B 红茶, C 乌龙茶。

图 3 茶叶中高氯酸盐含量的变化

Fig.3 Changes of perchlorate in tea

## 5 结 论

本文通过分散固相萃取净化, 以强亲水性 IonPacAS20 做为分析柱, 以 KOH 溶液为流动相, 建立了离子色谱-串联质谱法测定茶叶中高氯酸盐。该方法具有操作简便, 专属性强, 灵敏度高, 准确度高, 适用于茶叶样品的检测, 对市场上随机采购的 10 个茶叶样品进行测定, 均有检出, 同时运用该方法对绿茶红茶乌龙茶中高氯酸盐的含量随着热水浸泡次数的变化趋势进行了研究, 对我们日常的喝茶具有一定的指导意义。

### 参考文献

[1] Furdul VI, Tomassini F. Trends and sources of perchlorate in arctic snow

[J]. Environ Sci Technol, 2010, (44): 88-592.

[2] Kang N, Jackson WA, Dasgupta PK, *et al.* Perchlorate production by ozone oxidation of chloride in aqueous and dry system [J]. Sci Total Environ, 2008, (405): 301-309.

[3] Kang N, Anderson TA, Jackson WA. Photochemical formation of perchlorate from aqueous oxychlorine an ions [J]. Anal Chem Acta, 2006, (567): 48-56.

[4] 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.* Environmental pollution of perchlorate [J]. Prog Chem, 2006, 18(11): 1554-1564.

[5] Motzer WE. Perchlorate: Problem, detection, and solutions [J]. Environ Forensic, 2001, 2: 301-311.

[6] Sorial GA. The perchlorate dilemma in drinking water [J]. J Environ Eng-Asce, 2004, (1): 1-2.

- [7] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 大体积进样离子色谱法测定环境水样中高氯酸盐[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1575-1578.  
Zhang P, Shi YL, Cai YQ, *et al.* Determination of perchlorate in nature water by ion chromatography with large volume injection [J]. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34(11): 1575-1578.
- [8] 丛鑫, 苏葳艺, 赵晓云, 等. 离子色谱法同时测定牛乳及牛乳制品中硫氰酸盐和高氯酸盐[J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(8): 601-604.  
Cong X, Su WY, Zhao XY, *et al.* Simultaneous determination of thiocyanide and perchlorate in the milk by ion chromatography [J]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2013, 30(8): 601-604.
- [9] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 离子色谱-质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 690-693.  
Zhang P, Shi YL, Cai YQ, *et al.* Determination of perchlorate, chlorate and iodide ions in milk by IC-MS [J]. *J Instr Anal*, 2007, 26(5): 690-693.
- [10] Alexander J, Krynitsky RA, Niemann DA, *et al.* Determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2004, (76): 5518-5522.
- [11] Alexander J, Krynitsky RA, Niemann AD, *et al.* Streamlined sample preparation procedure for determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem Acta*, 2006, (567): 94-99.
- [12] 史亚利. 离子色谱与 API2000(IC/MS/MS)联用分析食品和饮料中的高氯酸盐[J]. 环境化学, 2006, 25(1): 117-120.  
Shi YL. Determination of perchlorate in food and drink by API2000(IC/MS/MS) [J]. *Environ Chem*, 2006, 25(1): 117-120.
- [13] 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 Chimica Acta*, 2006, 567(1): 39-47.
- [14] 刘小芳, 方从容, 刘慧, 等. 离子色谱-串联质谱法检测茶叶中的高氯酸盐[J]. 色谱, 2016, 34(11): 986-988.  
Liu XF, Fang CR, Liu H, *et al.* Determination of perchlorate in tea by IC-MS/MS [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(11): 986-988.
- [15] 孙文闪, 周敏, 刘志成, 等. 同位素稀释离子色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3680-3685.  
Sun WS, Zhou M, Liu XC, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in food by isotope dilution ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Quall*, 2018, 9(14): 3680-3685.
- [16] 黄晓兰, 罗辉泰, 吴惠勤, 等. 奶粉中高氯酸盐的液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 896-899.  
Huang XL, Luo HT, Wu HQ, *et al.* Determination of perchlorate in milk powder by LC-MS/MS [J]. *J Instr Anal*, 2009, 28(8): 896-899.
- [17] 刘艳英, 吴敏, 林立毅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的高氯酸盐[J]. 分析测试学报, 2011, 30(7): 821-824.  
Liu YY, Wu M, Lin LY, *et al.* Determination of perchlorate in milk by LC-MS/MS [J]. *J Instr Anal*, 2011, 30(7): 821-824.
- [18] 冯德建, 邹燕, 史谢飞, 等. 茶叶中高氯酸盐的液相色谱-串联质谱测定方法研究[J]. 中国测试, 2016, 42(11): 1-4.  
Feng DJ, Zou Y, Shi XF, *et al.* Study on perchlorate in tea by LC-MS/MS [J]. *Chin Measur Test Technol*, 2016, 42(11): 1-4.
- [19] 宋正规, 张书芬, 周子焱, 等. 超高压液相色谱-串联质谱测定同时测定茶叶中的高氯酸盐和氯酸盐[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 UPLC-MS-MS [J]. *J Tea Sci*, 2017, 37(6): 597-604.
- [20] 王骏, 胡梅, 张卉, 等. 液相色谱-质谱测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科学, 2010, (10): 244-246.  
Wang J, Hu M, Zhang H, *et al.* Determination of chlorate and perchlorate in drinking water by LC-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2010, (10): 244-246.
- [21] 赵海香, 史文礼, 孙大江, 等. 多壁碳纳米管-固相萃取分析有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2009, 37(10): 1479-1483.  
Zhao HX, Shi WL, Sun DJ, *et al.* Analysis of organophosphorus pesticides by solid phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent [J]. *Chin J Anal Chem*, 2009, 37(10): 1479-1483.
- [22] 赵海香, 贾艳霞, 丁明玉, 等. 多壁碳纳米管固相萃取净化气相色谱法分析蔬菜中有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. 色谱, 2011, 29(5): 443-449.  
Zhao HX, Jia YX, Ding MY, *et al.* Analysis of organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides in vegetables by gas chromatography-electron capture detection coupled with solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(5): 443-449.
- [23] Zhao PY, Fan SF, Yu CS, *et al.* Multiplug filtration clean-up with multiwalled carbon nanotubes in the analysis of pesticide residues using LC-ESI-MS/MS [J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(20): 3379-3386.
- [24] Zhao PY, Wang L, Luo JH, *et al.* Determination of pesticide residues in complex matrices using multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction sorbent [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(1): 153-158.
- [25] Zhao PY, Wang L, Jiang YP, *et al.* Dispersive cleanup of acetonitrile extracts of tea samples by mixed multiwalled carbon nanotubes, primary secondary amine, and graphitized carbon black sorbents [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(16): 4026-4033.
- [26] 章晴, 陈士恒, 杨永坛. 分散固相萃取-气相色谱法测定茶叶中 25 种有机氯与拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析仪器, 2013, 4: 16-22.  
Zhang Q, Chen SH, Yang YT. Determination of 25 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in tea by dispersive solid Phase extraction-gas chromatography [J]. *Anal Instrum*, 2013, 4: 16-22.
- [27] 叶江雷, 金贵娥, 庄婉娥, 等. 分散固相萃取净化茶叶中 20 种农药残留量的 GC- $\mu$ ECD 测定[J]. 分析实验室, 2011, 30(10): 115-119.  
Ye JL, Jin GE, Zhuang WE, *et al.* Determination of 20 pesticide residues in tea by DSPE and GC-Meecd [J]. *Chin J Anal Lab*, 2011, 30(10): 115-119.
- [28] Parma. Scientific opinion on risks for public health related to the presence of chlorate in food [J]. *EFSA J*, 2015, 13(6): 4135. DOI: 10.2903/j.efsa.2015.4135.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



孙文闪, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 627268600@qq.com