

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中的 氯酸盐和高氯酸盐残留量

林玉萍, 吴敏*, 张纯, 刘珊珊, 严丽娟, 张志刚, 林立毅, 徐敦明, 林建忠
(厦门海关技术中心, 厦门 361013)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中氯酸盐和高氯酸盐残留量的方法。**方法** 食品样品经纯水溶解, 乙腈提取, 固相萃取柱净化, 排除复杂基体干扰, 超高效液相色谱-串联质谱仪测定。采用多反应监测模式, 电喷雾电离源负离子模式, 内标法定量。**结果** 氯酸盐在 0.5~200 ng/mL、高氯酸盐在 0.1~100 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.99, 检出限($S/N=3$)为氯酸盐 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和高氯酸盐 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限($S/N\geq 10$)为氯酸盐 18.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和高氯酸盐 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以不含氯酸盐和高氯酸盐的样品作为空白样品进行添加回收实验, 氯酸盐的回收率为 83.7%~108.7%, 相对标准偏差为 1.7%~6.2%, 高氯酸盐的回收率为 87.8%~112.8%, 相对标准偏差为 1.9%~7.5%。**结论** 该方法不但可以有效排除复杂基体的干扰, 而且简单、灵敏、稳定, 适用于多种食品复杂基体中的氯酸盐和高氯酸盐残留量的测定。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 氯酸盐; 高氯酸盐; 食品

Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIN Yu-Ping, WU Min*, ZHANG Chun, LIU Shan-Shan, YAN Li-Juan, ZHANG Zhi-Gang,
LIN Li-Yi, XU Dun-Ming, LIN Jian-Zhong

(Xiamen Customs Technical Center, Xiamen 361013, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of chlorate and perchlorate residues in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The food samples were dissolved in pure water, extracted with acetonitrile, purified by solid phase extraction column to eliminate the interference of complex matrix, then determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer with multi-reaction monitoring mode and negative ion mode of electrospray ionization source, and quantified by internal standard method. **Results** The calibration curves showed a good linearity in the range of 0.5-200 ng/mL for chlorate and 0.1-100 ng/mL for perchlorate with $r^2\geq 0.99$. The limits of detection of chlorate and perchlorate ($S/N=3$) were 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limits of quantitation of chlorate and perchlorate ($S/N\geq 10$) were 18.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The samples without chlorate and perchlorate were used as blank samples for addition and recovery test, the recoveries of chlorate were 83.7%~108.7%, and the relative standard deviations were

基金项目: 福建省社会发展引导性(重点)项目(2018Y0075)、国家重点研发计划项目(2017YFC1601606)

Fund: Supported by Guiding (Key) Projects of Social Development in Fujian Province (2018Y0075), and State Key R & D Program (2017YFC1601606)

*通信作者: 吴敏, 研究员, 主要研究方向食品安全检测。E-mail: 373645572@qq.com

*Corresponding author: WU Min, Professor, Xiamen Customs Technical Center, Xiamen 361013, China. E-mail: 373645572@qq.com

1.7%–6.2%, the recoveries of perchlorate were 87.8%–112.8%, and the relative standard deviations were 1.9%–7.5%.

Conclusion This method not only can effectively eliminate the interference of complex matrix, but also is simple, sensitive and stable, which is suitable for the determination of chlorate and perchlorate residues in a variety of food complex matrices.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; chlorate; perchlorate; foods

0 引言

近年来,食品中氯酸盐和高氯酸盐作为一类新型污染物,引起越来越多的关注。氯酸盐是消毒过程中产生的副产品,而高氯酸盐则是环境污染物,饮用水、奶类、蔬菜、水果和肉类都有可能受到该物质污染。氯酸盐和高氯酸盐是一类无机含氯化合物,能破坏红血球,影响血液运输氧气功能,造成矿物质流失^[1]。高氯酸盐会阻碍甲状腺对碘的吸收,削弱甲状腺功能,导致人类新陈代谢功能紊乱^[2]。2020年5月25日,欧盟委员会发布(EU) 2020/685号条例^[3],修订高氯酸盐在部分食品中的最大残留限量,水果和蔬菜(除葫芦科、甘蓝、叶菜类蔬菜和香草外)最大残留限量 0.05 mg/kg,葫芦科和甘蓝最大残留限量 0.1 mg/kg,叶菜类蔬菜和香草最大残留限量 0.50 mg/kg,茶叶最大残留限量 0.75 mg/kg,婴儿配方奶粉、后续配方奶粉、婴幼儿专用医疗食品和幼儿配方奶粉最大残留限量 0.01 mg/kg,婴儿食品最大残留限量 0.02 mg/kg,加工谷类食品最大残留限量 0.01 mg/kg,大量出口食品受阻,因此急需建立快速、稳定、灵敏度高的检测方法。

目前有文献报道对氯酸盐和高氯酸盐的检测,检测方法主要有离子色谱法^[4]、离子色谱串联质谱法^[5-6],离子色谱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靠保留时间,且易受其他共存离子干扰,离子色谱法检测高氯酸盐,即便采用大体积(200 μ L)进样法,检测下限也只能达到 50 μ g/L,无法达到欧盟法规的限量浓度 0.01 mg/kg,而且当基质比较复杂(如牛奶)时,基质往往会造成灵敏度明显降低。另外由于基质和非特异性电导检测共流出物的影响,可能出现假阳性或假阴性的结果,同时水中其他常见的阴离子如硫酸盐、硫化物以及碘化物也在高氯酸盐类的同一区域洗脱出来,对高氯酸盐的检测造成干扰。已有文献采用液相色谱串联质谱法检测氯酸盐和高氯酸盐残留量^[7-14],但检测对象比较单一,仅为牛奶、茶叶、蔬菜等基体,对中药、肉类、水果等复杂且干扰较大的基体的检测尚缺少理想的方法。本研究建立了乙腈提取,固相萃取柱净化,超高效液相色谱-串联质谱法测定多类食品中氯酸盐和高氯酸盐残留量的方法,通过对提取净化、色谱、质谱条件进行优化,用于多种食品复杂基体中氯酸盐和高氯酸盐残留量的测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Qtrap5500 超高效液相色谱-质谱(配电喷雾负离子源 ESI, 美国 AB Sciex 公司); 2-16PK 高速离心机(美国 Sigma 公司); CLXXXUVM2 二次水净化机(法国 ELGA 公司); JY5002 电子天平(宁波舜宇仪器公司); MS3 basic 涡旋器(德国 IKA 公司); Retsch 研磨机(德国 Retsch 公司); Braun 食品料理机(德国 Braun 公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 Acros Organics 公司); 甲酸铵(色谱纯, 美国 CNW 公司); 氯酸盐标准品、高氯酸盐标准品(1000 μ g/mL, 上海安谱有限公司); 氯酸盐同位素内标: 氯酸盐-¹⁸O₃ (100 μ g/mL, 以氯酸盐-¹⁸O₃ 离子计)、高氯酸盐同位素内标: 高氯酸盐-¹⁸O₄ (100 μ g/mL, 以高氯酸盐-¹⁸O₄ 离子计)(英国 CAMBRIDGE ISOTOP 公司); 再生纤维素滤膜(RC-20/25 0.20 μ m, 德国 MACHEREY-NAGEL 公司); ProElutTM PLS-A 固相萃取柱(150 mg/3 mL, 北京迪科马科技有限公司): 使用前 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化。

大米、党参、水果、肉类、鸡蛋等实际样品均为日常抽检样品。

1.2 样品前处理

液体、半固体样品混匀; 大米、党参等固体干样研磨机磨碎, 混匀; 水果、肉类等搅碎混匀。

准确称取 2 g 制备后试样置于 50 mL 离心管中, 加入 200 μ L 同位素内标使用液(高氯酸盐-¹⁸O₄ 浓度为 200 ng/mL、氯酸盐-¹⁸O₃ 浓度为 1000 ng/mL), 准确加入 7.0 mL 超纯水, 涡旋振荡 5 min, 再准确加入 13.0 mL 乙腈, 混匀, 振荡超声提取 30 min, 10000 r/min, 常温离心 10 min, 取上清液待净化。吸取上清液过固相萃取小柱, 并弃去前 3 mL 流出液, 用试管收集流出液, 取 1 mL 流出液过 0.20 μ m 再生纤维素滤膜, 用进样瓶收集滤液, 供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。

1.3 仪器条件

(1) 色谱条件

色谱柱: AcclaimTMTrinityTMP1 复合离子交换柱(50 mm \times 2.1 mm, 3 μ m); 柱温: 35 $^{\circ}$ C; 进样量: 1 μ L; 流速:

0.3 mL/min; 流动相: 乙腈(A)和 20 mmol/L 甲酸铵溶液(B), 洗脱梯度程序见表 1。

表 1 液相梯度洗脱程序
Table 1 Liquid gradient elution procedure

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	35	65
0.50	35	65
4.00	65	35
5.00	90	10
7.00	90	10
8.00	35	65
12.00	35	65

(2)质谱条件

电喷雾负离子源(electrospray ionization source, ESI); 多反应监测(multi-reaction monitoring mode, MRM)模式; 喷雾电压-4500 V; 气帘气 30 psi; 离子传输毛细管温度 500 °C; 喷雾气 50 psi; 辅助加热气(GS2) 55 psi; 多反应监测离子对、质谱分析参数见表 2。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的优化

氯酸盐和高氯酸盐具有高溶解低吸附性, 在水中的溶解度较高, 因此采用水作为氯酸盐和高氯酸盐的溶解溶剂。食品样品基体复杂, 干扰大, 如水果样品色素和糖类高; 牛奶、奶粉、谷物、水产品、动物组织等复杂样品中含有多种有机成分(如蛋白质、脂肪、糖类等), 文献^[15]提出采用水-甲醇溶液和 0.1%甲酸-甲醇溶液作为氯酸盐和高氯酸盐的提取溶剂, 并报告添加回收实验良好。本研究采

用同一比例(1:2, V:V)对比水-甲醇溶液、0.1%甲酸水溶液-甲醇溶液、水-乙腈溶液和 0.1%甲酸水溶液-乙腈溶液作为提取溶剂对鸡蛋样品进行提取, 发现采用水和 0.1%甲酸水溶液作为溶剂的添加实验并无明显区别, 在进行固相萃取柱的净化处理时, 由于乙腈对于沉淀蛋白质效果更佳, 杂质干扰较小, 提取液澄清透明, 便于固相萃取柱的净化处理, 因此本方法采用水-乙腈(1:2, V:V, 以下同)溶液作为提取溶剂。

2.2 净化方法的优化

实验采用 ClO_3^- 、 ClO_4^- 均为 50 ng/mL 混合标准溶液, 通过进行标准溶液过柱回收实验, 考察了 PRIMEHLB^[15]和 ProElutTM PLS-A 固相萃取小柱对目标物氯酸盐和高氯酸的吸附性。弃去前 3 mL 流出液, 收集滤液与 50 ng/mL 混合标准溶液一同上机定量分析, PRIMEHLB 固相萃取小柱氯酸盐和高氯酸盐的回收率分别为 94%、97%, ProElutTM PLS-A 固相萃取小柱, 氯酸盐和高氯酸盐的回收率分别为 93%、96%, 2 种固相萃取小柱对氯酸盐和高氯酸都没有吸附。

另外, 由于实验采用水和乙腈提取的目标物, 所提取出的杂质较多, 为了尽可能消除杂质对基体物干扰, 考察了 PRIMEHLB^[15]和 ProElutTM PLS-A 固相萃取小柱的净化效果, 对于干扰最大的中药材和动物源性食品、水果等, 两者对有机杂质(脂肪、糖类、色素等)吸附除杂质的效果都表现良好。

操作上 PRIMEHLB 固相萃取小柱不需要活化, 操作更简单, 但是考虑到这 2 种固相萃取柱的价格, ProElutTM PLS-A 固相萃取小柱价格不到 PRIMEHLB 的一半, 成本低, 因此本方法采用价格较低的 ProElutTM PLS-A 固相萃取小柱作为净化柱。阳性猪肉样品经过 ProElutTM PLS-A 固相萃取小柱净化前和净化后的总离子流图见图 1 和图 2, 杂峰被有效去除, 基线更平缓。

表 2 氯酸盐、高氯酸盐及其内标定性、定量离子对和质谱分析参数

Table 2 Monitoring ion pair, collision energy and declustering potential for chlorate, perchlorate and internal standards

目标化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/V	碰撞室入口电压/V	碰撞室出口电压/V
氯酸根	83.0	67.0*	-81	-26	-10.7	-23
	85.1	69.0	-81	-27	-9.80	-26
高氯酸根	99.0	83.0*	-71	-31	-10.0	-14
	101.0	85.0	-71	-35	-10.0	-14
氯酸根内标	89.0	70.8*	-155	-28	-10.0	-14
高氯酸根内标	107.0	89.0*	-148	-36	-10.0	-14

注: *为定量离子。

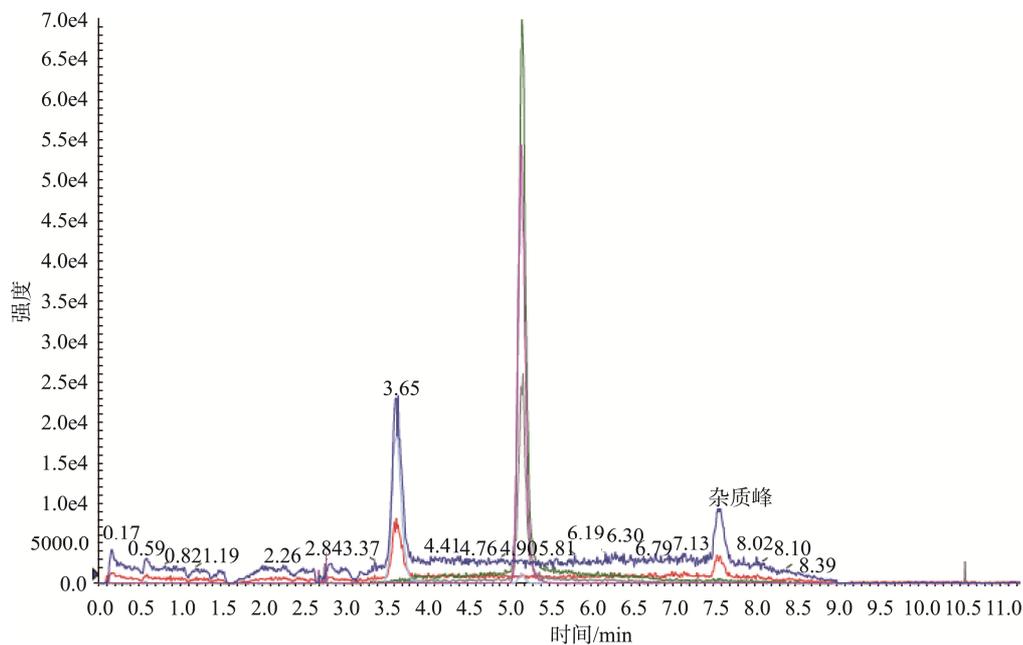


图 1 净化前的总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram before purification

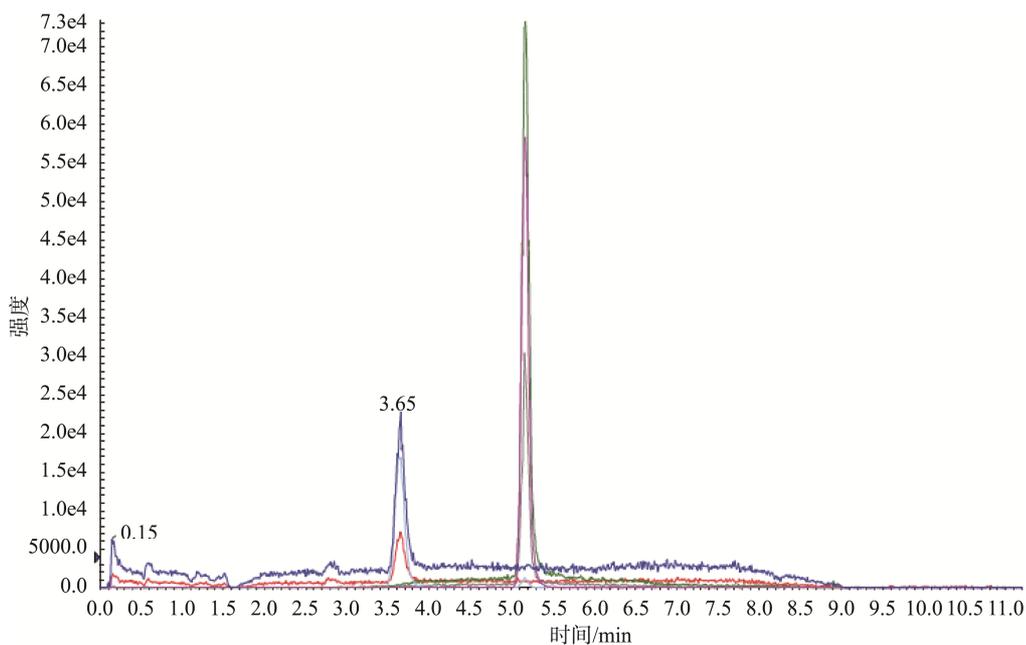


图 2 净化后的总离子流图

Fig.2 Total ion flow diagram after purification

2.3 色谱条件的优化

在液相色谱柱选择上, 实验采用相同流速, 甲醇-0.1%甲酸水为流动相, 比较了 ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ 柱、Synergi 4u MAX-RP 80A C₁₂ 柱和 Acclaim TMTrinityTMP1 复合离子交换柱这 3 种比较典型的液相色谱柱。氯酸盐和高氯酸盐是一种含有强阴离子的盐类, 在 ZORBAX Eclipse RRHD C₁₈ 柱上无保留, 一般 C₁₈ 色谱柱

对氯酸盐和高氯酸盐没有分离效果。Synergi 4u MAX-RP 80A C₁₂ 柱是一种最大反相性能的 C₁₂ 色谱柱, 在非特性反应中产生更多的游离硅酮, 对非极性和极性一般的化合物可以在很宽的 pH(1.5 到 10)值范围内使用^[7], 分离效果好, 但峰形态较宽, 拖尾。AcclaimTMTrinityTMP1 复合离子交换柱固定相采用独特的表面化学键合相包括经有机层改性的内部微孔区域, 能同时提供反相、阳离子交换和阴离子

交换功能,可通过调节色谱参数(流动相 pH、离子强度和有机强度)来优化分离,分离效果好,峰形尖锐对称,杂质干扰小。实验选择 AcclaimTMTrinityTMP1 复合离子交换柱作为分析色谱柱。

阴离子交换色谱柱常用的流动相为 NaOH 或 KOH 溶液,不能直接进入仪器,需用化学抑制的方法将其转化成 H₂O 才能进入 MS 检测,这需要离子色谱仪所附带的柱后抑制器来实现。因此本研究采用可挥发的盐类甲酸铵作为流动相。实验比较了甲酸铵-乙腈、甲酸铵-甲醇 2 种流动体系。结果表明甲酸铵-乙腈作流动相时氯酸盐和高氯酸盐响应高,峰形尖锐对称,基线噪音低,分离度好。氯酸盐和高氯酸盐标准溶液的总离子流图如图 3 所示。

2.4 质谱条件的优化

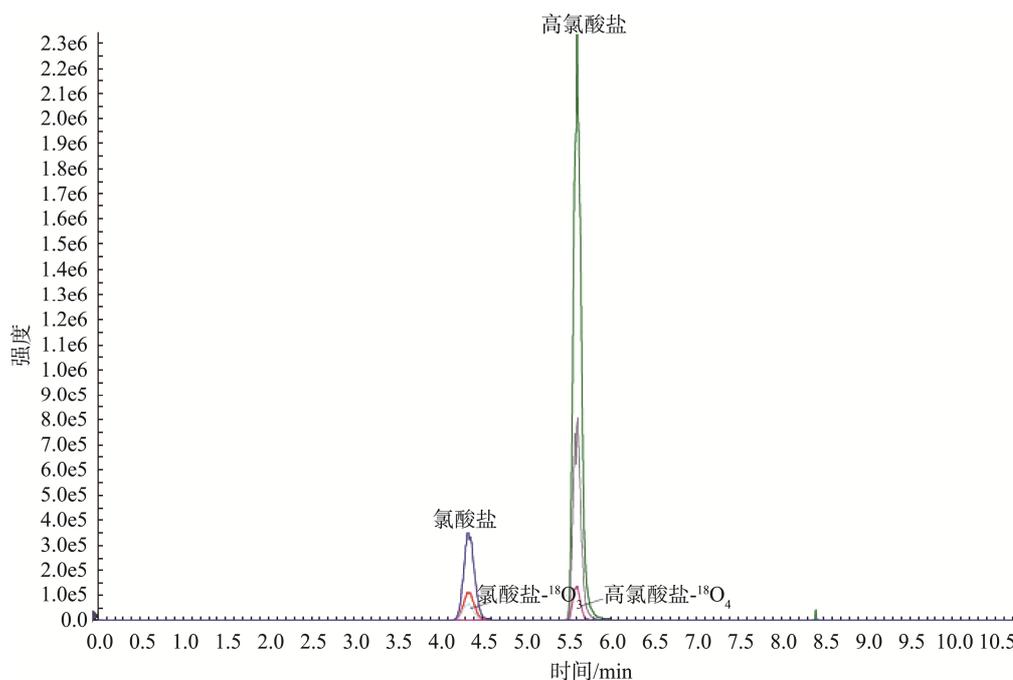
将浓度为 0.1 μg/mL 氯酸盐和氯酸盐内标的标准溶液、高氯酸盐和高氯酸盐内标的标准溶液以蠕动泵进样方式注入质谱仪中,在负离子模式下进行一级质谱分析(Q1 扫描),得到氯酸盐的准分子离子峰(m/z 83.0, m/z 85.1)、氧同位素标记氯酸盐的准分子离子峰(m/z 89.0)和高氯酸盐的准分子离子峰(m/z 99.0, m/z 101.0)、氧同位素标记高氯酸盐的准分子离子峰(m/z 107.0)。对准分子离子峰进行二级质谱分析(子离子扫描),得到碎片离子信息,选择响应值高、基线噪音低的离子对作为定性离子对,选择信号最强的作为定量离子对。采用 MRM 模式采集数据,优化各离

子对的去簇电压(declustering potential, DP)、碰撞能量(collision energy, CE)、入口电压(entrance potential, EP)、出口电压(cell exit potential, CXP)。氯酸盐、高氯酸盐及其内标物的提取离子图(MRM)见图 4。

2.5 方法的线性范围及检出限

将氯酸盐、高氯酸盐混合标准溶液和氯酸盐同位素内标、高氯酸盐同位素内标分别用 20 mol/L 甲酸铵+甲醇(100:200, V:V)稀释成一系列标准使用液,氯酸盐的浓度依次为 0.5、2、5、10、20、50、100、150、200 ng/mL,高氯酸盐的浓度依次为 0.1、0.5、1、2.5、5、10、25、50、75、100 ng/mL,每种标准使用液中均含有 10 ng/mL 氯酸盐-¹⁸O₃和 2 ng/mL 高氯酸盐-¹⁸O₄,在优化的最佳实验条件下,经 UPLC-MS/MS 进样检测,以内标校正后的响应值(Y)与其相应的标准溶液浓度(X)作线性回归分析,分别得到如下线性方程氯酸盐 $Y=0.109X+0.0104$,相关系数 $r^2=0.9998$,高氯酸盐 $Y=0.549X-0.0531$,相关系数 $r^2=0.9999$ 。

采用标准内标法进行定量测定,分别向大米、党参、鸡蛋、鸭肉空白食品中添加氯酸盐、高氯酸盐混合标准溶液和氯酸盐同位素内标、高氯酸盐同位素内标,以定量离子信噪比(S/N)大于 3 的浓度为检出限,氯酸盐检出限为 6.0 μg/kg,高氯酸盐的检出限为 1.0 μg/kg,以定量离子信噪比(S/N)大于 10 的浓度为定量限,氯酸盐定量限为 18.0 μg/kg,高氯酸盐的定量限为 3.0 μg/kg。



注: 氯酸盐: 100 ng/mL; 高氯酸盐: 50 ng/mL; 氯酸盐-¹⁸O₃: 10 ng/mL; 高氯酸盐-¹⁸O₄: 2 ng/mL。

图 3 氯酸盐和高氯酸盐及内标的总离子流图

Fig.3 Total ion flow diagram of chlorate, perchlorate and internal standards

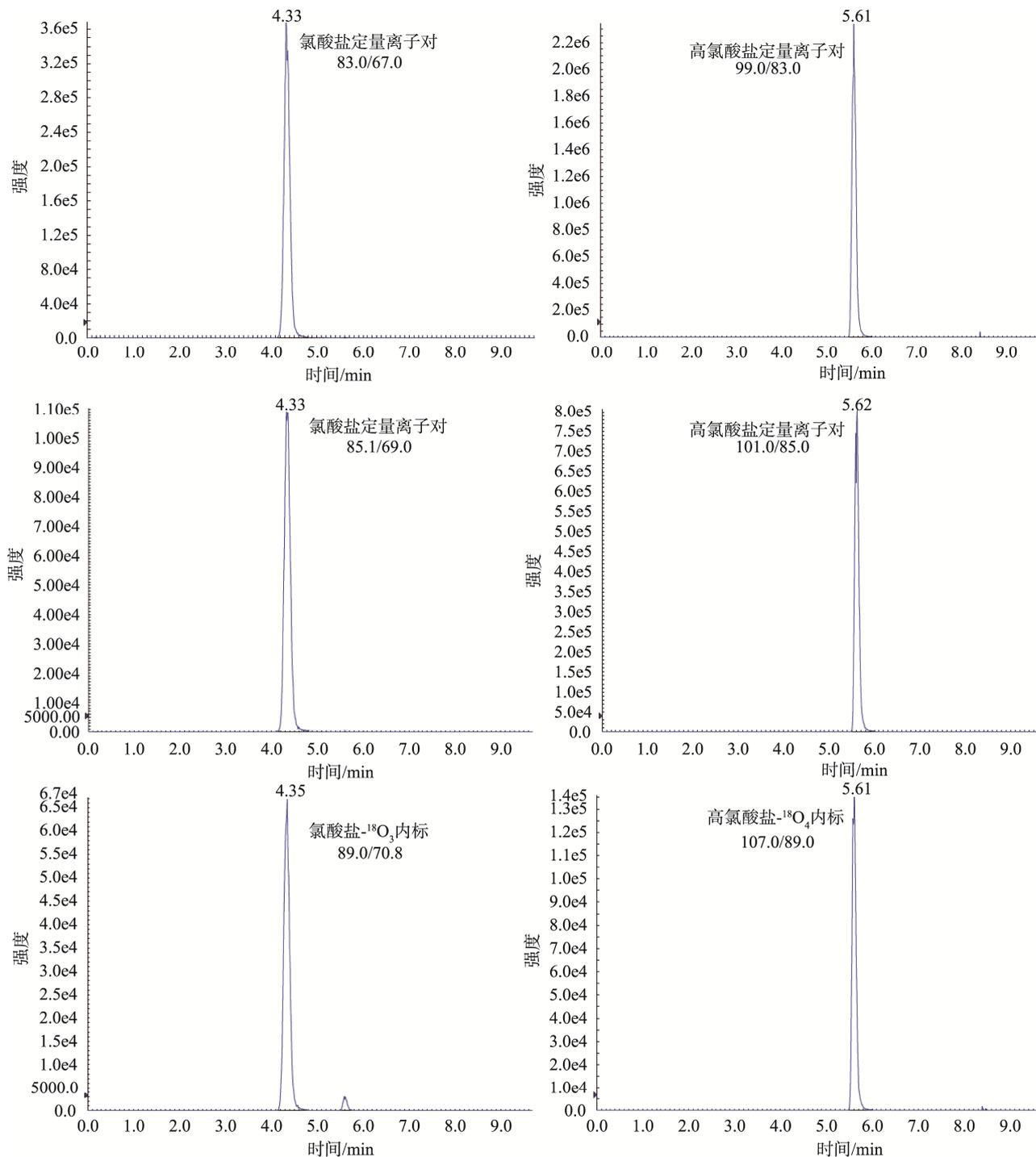


图 4 氯酸盐、高氯酸盐及内标的提取离子(MRM)图

Fig.4 Extraction ion (MRM) diagram of chlorate, perchlorate and internal standards

2.6 回收率、精密度和重现性

分别向大米、党参、鸡蛋和鸭肉基体中添加目标物, 做添加回收试验, 各添加水平分别做 6 次平行实验。由表 3 可知, 在本研究条件下, 氯酸盐和高氯酸盐

的回收率分别为 83.7%~108.7%和 87.8%~112.8%, 相对标准偏差分别为 1.7%~6.2%和 1.9%~7.5%, 表明此方法能准确、可靠地同时测定氯酸盐和高氯酸盐的含量。结果见表 3。

2.7 实际样品的测定

2019 年 11 月以来, 选用本研究的检测方法, 对自购 200 份水果及其制品、190 份蛋及蛋制品、60 份婴幼儿配方食品、

150 份谷物及其制品、140 份肉及肉制品、100 份调味品和 50 份药食同源样品食品等几十个种类样品的氯酸盐和高氯酸盐含量进行检测, 效果良好。部分检测结果列于表 4 和表 5。

表 3 方法的回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations ($n=6$)

基体	化合物	添加水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	相对标准偏差/%
大米	氯酸盐	18	89.4 ~ 102.8	5.3
		36	89.6 ~ 104.0	5.4
	高氯酸盐	180	98.4 ~ 106.9	3.4
		3	87.8 ~ 106.9	7.5
		6	96.3 ~ 107.1	3.5
		30	98.1 ~ 106.0	2.9
党参	氯酸盐	18	83.7 ~ 98.3	6.2
		36	91.0 ~ 98.6	2.9
	高氯酸盐	180	88.7 ~ 99.8	4.2
		3	97.8 ~ 112.8	5.5
		6	94.6 ~ 107.6	4.8
		30	92.7 ~ 109.4	5.9
鸡蛋	氯酸盐	18	90.4 ~ 101.6	4.3
		36	93.5 ~ 106.0	3.6
	高氯酸盐	180	98.4 ~ 105.3	2.0
		3	88.9 ~ 108.9	6.5
		6	95.2 ~ 104.6	3.8
		30	98.6 ~ 103.8	1.9
鸭肉	氯酸盐	18	99.4 ~ 105.0	2.1
		36	103.6 ~ 108.7	1.7
	高氯酸盐	180	97.4 ~ 101.0	1.8
		3	93.7 ~ 102.8	4.6
		6	97.8 ~ 107.6	3.4
		30	103.6 ~ 108.3	1.9

表 4 实际样品中氯酸盐的分析结果

Table 4 Analytical results of chlorate in real samples

样品类型	检测份数	阴性样份数	阳性样范围/ (mg/kg)	检出率/%
水果	200	85	0.0120~0.141	57.5
蛋类	190	132	0.0101~0.0613	30.5
谷物	150	81	0.00604~0.0990	46.0
肉类	140	86	0.0100~0.202	38.6
药食同源	50	43	0.0167~68.8	86.0
调味品(香辛料)	100	72	0.00757~0.395	28.0
婴幼儿配方食品	60	0	0.0173~1.31	100

表5 实际样品中高氯酸盐的分析结果
Table 5 Analytical results of perchlorate in real samples

样品类型	检测份数	阴性样份数	阳性样范围/(mg/kg)	检出率/%	最大残留限量/(mg/kg)
水果	200	125	0.00120~0.0720	37.5	0.05
蛋类	190	9	0.00102~0.120	95.3	/
谷物	150	46	0.00100~0.0924	69.3	0.01
肉类	140	123	0.00101~0.00990	12.0	/
药食同源	50	1	0.00233~0.677	98.0	/
调味品(香辛料)	100	1	0.00286~1.36e+4	99.0	/
婴幼儿配方食品	60	0	0.00131~0.238	100	0.01

3 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,利用超高效液相色谱-串联质谱法同时检测食品中氯酸盐和高氯酸盐。试样经提取、离心后,上清液经固相萃取柱净化,上机检测,内标法定量。该方法前处理简单方便,相对于离子色谱法^[4]灵敏度高,对比离子色谱串联质谱技术检测效率高^[5-6],精确度好,与其他液相色谱串联质谱法的文献对比^[7-14],能有效排除基体干扰,适用于多种食品中氯酸盐和高氯酸盐的检测。

参考文献

- [1] PARMA. Scientific opinion on risks for public health related to the presence of chlorate in food [J]. EFSA J, 2015, 13(6): 4135.
- [2] 王昌钊,方悦,付骋宇. 环境和食品样品中高氯酸盐检测方法进展[J]. 化学分析计量, 2018, 27(1): 115-119.
WANG CZ, FANG Y, FU CY. Advances in dertermination of perchlorate in environmental and food samples [J]. Chem Anal Meter, 2018, 27(1): 115-119.
- [3] European Commission, Regulation (EU) No. 2020/685.(EC)1881/2006 [Z].
- [4] 李婷婷,任兴权,周丽,等. 离子色谱法同时测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. 食品工业, 2020, (9): 325-328.
LI TT, REN XQ, ZHOU L, *et al.* Determination of bromate and perchlorate in drinking water by ion chromatography method [J]. Food Ind, 2020, (9): 325-328.
- [5] 刘小芳,方从容,刘慧,等. 离子色谱-质谱法检测茶叶中的高氯酸盐[J]. 色谱, 2016, 34(10): 986-988.
LIU XF, FANG CR, LIU H, *et al.* Determination of perchlorates in tea by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(10): 986-988.
- [6] 朱伟,宁啸骏,秦宇. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3474-3480.
ZHU W, NING XJ, QIN Y. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by ion chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(11): 3474-3480.
- [7] 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 using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(7): 821-824.
- [8] 吴映旋,林峰,谢敏玲,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定乳制品中的高氯酸盐[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(2): 160-164.
WU YX, LIN F, XIE ML, *et al.* Determination of perchlorate in dairy products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(2): 160-164.
- [9] 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, (6): 597-604.
SONG ZG, ZHANG SF, ZHOU ZY, *et al.* Determination of perchlorate and chlorate in tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Tea Sci, 2017, (6): 597-604.
- [10] 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, 58.
BI RF. Determination of perchlorate and chlorate in milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Dairy Ind, 2018, 46(2): 49-51, 58.
- [11] 邓其馨,刘泽春,黄朝章,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用香精中高氯酸盐的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, (4): 475-479.
DENG QX, LIU ZC, HUANG CZ, *et al.* Determination of perchlorate in food flavor by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2018, (4): 475-479.
- [12] 彭西甜,夏珍珍,胡西洲,等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的高氯酸盐[J]. 分析科学学报, 2020, (2): 275-279.
PENG XT, XIA ZZ, HU XZ, *et al.* Determination of perchlorate in tea by

(责任编辑: 韩晓红)

ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with dispersive solid phase extraction [J]. *J Anal Sci*, 2020, (2): 275–279.

- [13] 邓锁成, 毕瑞锋, 张伟伟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测新鲜蔬菜中的氯酸盐残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(6): 1841–1845.

DENG SC, BI RF, ZHANG WW, *et al.* Determination of chlorate residue in fresh vegetables by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1841–1845.

- [14] 王圣仪, 温昊松, 王飞, 等. SPE-UPLC-MS/MS测定葡萄酒中的高氯酸盐[J]. *核农学报*, 2020, (11):2526–2532.

WANG SY, WEN HS, WANG F, *et al.* Determination of perchlorate in wine by SPE-UPLC-MS/MS [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2020, (11): 2526–2532.

- [15] BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定[S].

BJS 201706 Determination of chlorate and perchlorate in food [S].

作者简介



林玉萍, 助理工程师, 主要研究方向食品安全检测。

E-mail: 1096475729@qq.com



吴敏, 研究员, 主要研究方向食品安全检测。

E-mail: 373645572@qq.com