

IC-MS 法测定奶粉中高氯酸盐的含量

LCMSMS-641

摘要： 本文使用岛津离子色谱串联三重四极杆质谱建立了奶粉中高氯酸盐的检测方法。实验结果表明，在 0.2~100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，校准曲线相关系数大于 0.997，各校准点准确度在 90.7~111.7% 之间。5 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别为 0.10、3.01，方法精密度良好。0.5 ng/mL、5 ng/mL 和 100 ng/mL 三个不同浓度加标回收率在 98.5~108.6% 之间，相对标准偏差 < 1.96%。该方法简单、方便、准确，适用于奶粉中高氯酸盐的检测。

关键词： IC-MS 奶粉 高氯酸盐

近来，媒体报道了某些国际知名品牌的婴幼儿奶粉中检测到微量高氯酸盐，引起了全社会的高度关注。研究表明，高氯酸盐会与碘竞争进入人体甲状腺，抑制甲状腺对碘的吸收，从而影响甲状腺功能，导致成人新陈代谢功能紊乱、影响胎儿和婴儿神经中枢的正常生长和发育，高氯酸盐的高暴露甚至会导致甲状腺癌。因此，有必要建立可靠的分析方法，开展奶粉中高氯酸盐的监测。

目前高氯酸盐的测定方法检测方法主要有比色法、离子色谱法、液相色谱柱后衍生法、液相色谱串联质

谱法和离子色谱串联质谱法等。但目前液相色谱法的检出限不理想；离子色谱法的局限在于对测定的目标物只能依靠保留时间定性，且高含量的其他共存离子干扰测定结果；离子色谱 - 串联质谱法是近年来一种较为理想的检测方法。

本文采用离子色谱仪 Essentia IC-16 串联 LCMS-8060 特色系统建立了奶粉中高氯酸盐含量测定的方法，本方法灵敏度高、重现性好，适用于奶粉中高氯酸盐的快速检测。

■ 实验部分

1.1 仪器硬件连接及仪器配置

本实验使用离子色谱仪 Essentia IC-16 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用系统

1.2 分析条件

离子色谱条件：

色谱柱：Dionex IonPac™ AS20 (250 mm×2.0 mm I.D.)

流动相：A: 去离子水 B:100 mmol/L 氢氧化钠 C: 乙腈 再生液：去离子水

再生液补偿泵流速：0.25 mL/min

有机相补偿泵流速（泵 C）：0.25 mL/min

抑制电流：63 mA

流速（泵 A+B）：0.25 mL/min

柱温：35°C

检测器温度：38°C

进样量：10 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
7.00	泵	B.Conc	40
10.01	泵	B.Conc	70
25.00	泵	B.Conc	70
25.01	泵	B.Conc	10
35.00	控制器	Stop	

质谱条件：

质谱仪：LCMS-8060

离子源：ESI，负离子模式

雾化气：氮气 3 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

加热气：空气 10 L/min

脱溶剂管温度：250°C

加热模块温度：400°C

接口温度：300°C

扫描模式：MRM

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

No.	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	ClO ₄ ⁻	7601-90-3	98.90	82.85*	10.0	37.0	10.0
				66.95	11.0	54.0	15.0
2	Cl ¹⁸ O ₄ ⁻	/	106.85	88.90*	11.0	39.0	28.0
				70.95	17.0	55.0	20.0

注：* 表示定量离子；15.5~19.5 min 进质谱，其余时间切废液

1.3 标准品溶液制备

精密量取 ClO₄⁻ 标准品适量，用纯化水逐级稀释，配制成 ClO₄⁻ 的浓度分别为 0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 的标准工作溶液，Cl¹⁸O₄⁻ 的浓度为 2 ng/mL。

1.4 样品前处理

称取 1 g 奶粉样品于 50 mL PTFE 离心管中，加入 4 mL 提取液（1% 甲酸），涡旋 1 min，超声 30 min，加入 6 mL 乙腈（色谱级），涡旋 1 min，超声 30 min，8000 rpm，20° C 离心 10 min，过 GCB 固相萃取柱，上机测定。

■ 结果与讨论

2.1 MRM 色谱图

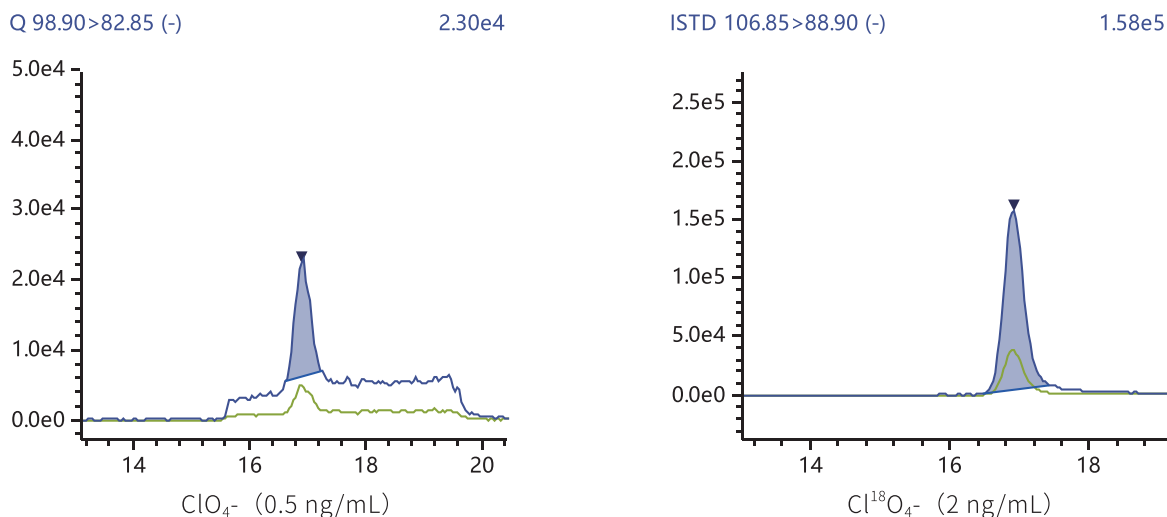


图 1 标准溶液 MRM 色谱图

2.2 校准曲线、检出限及定量限

按“1.2 分析条件”进行测定，使用内标法定量。以待测物定量离子与内标物定量离子峰面积比为纵坐标，对应的浓度比值为横坐标，绘制校准曲线，如图 2 所示。所得校准曲线相关系数大于 0.997，各校准点准确度在 90.7~111.7% 之间；Labsolutions 软件依据信噪比自动计算得到检出限 (S/N=3) 为 0.04 ng/mL，定量限 (S/N=10) 为 0.12 ng/mL。

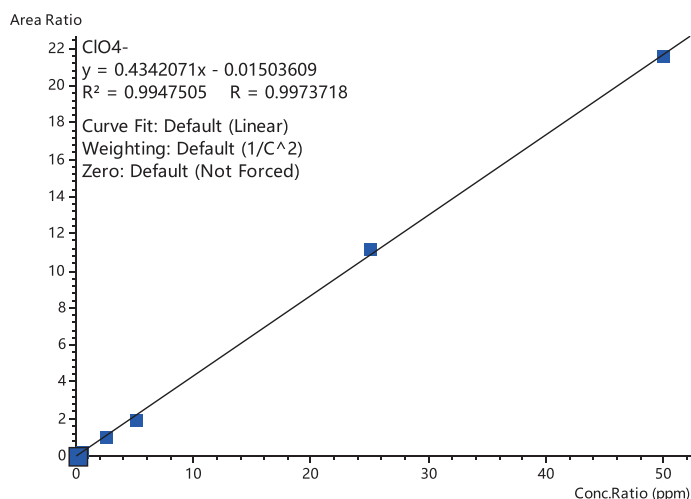


图2 ClO₄⁻ 校准曲线

2.3 重复性考察

5 ng/mL 的标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别为 0.10%、3.01%，显示仪器精密度良好。

2.4 实际样品测定及回收率考察

取市售某品牌奶粉样品 1 g，按照“1.4 样品前处理”方法处理及“1.2 分析条件”进行测定，浓度为 0.3 ng/mL，结果回算值为 3.0 μg/kg，样品的 MRM 色谱图见图 3。取以上奶粉样品，加入低、中、高浓度的 ClO₄⁻ 标准储备液，每个浓度平行三份。按照“1.4 样品前处理”方法处理上机分析，并计算回收率。奶粉中高氯酸根含量测定结果回算值，添加浓度及加标回收率具体结果如表 3 所示，结果显示：奶粉中高氯酸盐含量为 3.0 μg/kg，不同加标浓度下，ClO₄⁻ 的加标回收率在 98.5~108.6% 之间。

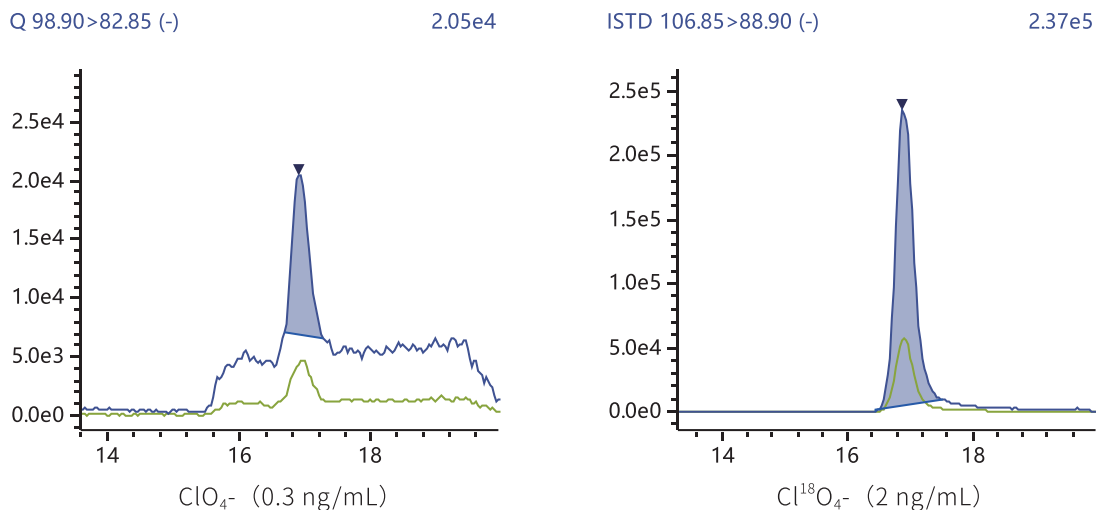


图3 样品的 MRM 色谱图

表 3 样品测定结果及加标回收率结果 (n=6)

目标物	含量测定结果 回算值 (μg/kg)	添加浓度 (μg/kg)	实测浓度 (μg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
ClO ₄ ⁻	3.0	5.0	8.1	102.0	1.96
		50.0	52.2	98.5	0.65
		1000.0	1089.1	108.6	1.10

■ 结论

本文采用离子色谱仪 Essentia IC-16 串联 LCMS-8060 系统建立了奶粉中高氯酸盐含量测定的方法，实验结果表明，在 0.2-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，校准曲线相关系数大于 0.997，各校准点准确度在 90.7-111.7% 之间。5 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别为 0.10、3.01，方法精密度良好。0.5 ng/mL、5 ng/mL 和 100 ng/mL 三个不同浓度加标回收率在 98.5~108.6% 之间，相对标准偏差 < 1.96%。该方法灵敏，准确，抗假阳性能力强，可为奶粉中高氯酸盐的测定提供参考。

岛津应用云

