

基于 LC-MS/MS 法对食品中的氯酸盐和高氯酸盐进行测定

LCMSMS-650

摘要：本文参照 GB 5009.291-2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》，建立了食品中氯酸盐和高氯酸盐含量测定的方法。在优化后的色谱及质谱条件下，采用负离子模式扫描，通过多反应监测模式对目标化合物进行测定。结果表明：氯酸盐和高氯酸盐分别在 2.5~500 ng/mL 和 0.25~50 ng/mL 的浓度范围内线性良好，所得校准曲线相关系数在 0.9997 以上，各校准点准确度在 94.99~107.64% 之间，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02% 和 2.77% 以内，加标回收率在 98.18~105.66% 之间。

关键词：LC-MS/MS 氯酸盐 高氯酸盐 婴幼儿奶粉 内标法

随着现代人们生活品质的提高，氯酸盐和高氯酸盐残留引起的食品安全问题引起广泛关注。鉴于此，为了更好地检测食品中氯酸盐和高氯酸盐的含量，国家卫生健康委员会和国家市场监督管理总局联合发布了 GB 5009.291-2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》。

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪，参照 GB 5009.291-2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》，对婴幼儿奶粉中的氯酸盐和高氯酸盐进行测定，本方法灵敏度高、重现性好，可为食品生产及检测领域相关检测人员提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统。配置信息如下：

系统控制器：	SCL-40	自动进样器：	SIL-40C X3
柱温箱：	CTO-40C	输液泵：	LC-40B X3
脱气机：	DGU-405	工作站：	Labsolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

1.2.1 液相条件

色谱柱：ACQUITY UPLC CSH™ Fluoro-Phenyl (100 mm×2.1 mm I.D., 1.7 μm)
流速：0.3 mL/min
进样量：2 μL
柱温：35°C
流动相：A 相 -0.1% 甲酸 - 水，B 相 - 乙腈
洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 25%，洗脱程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	B.Conc	25
4.00	Pumps	B.Conc	65
5.00	Pumps	B.Conc	95
7.00	Pumps	B.Conc	95
7.50	Pumps	B.Conc	25
10.0	Controller	Stop	

1.2.2 质谱条件

分析仪器：	LCMS-8050	接口温度：	200℃
离子源：	ESI (-)	D L 温度：	150℃
雾化气流速：	3.0 L/min	加热模块温度：	400℃
干燥气流速：	10.0 L/min	扫描模式：	多反应监测 (MRM)
加热气流速：	10.0 L/min	MRM 参数：	见表 2

表 2 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 PreBias (V)	CE (V)	Q3 PreBias (V)
氯酸盐	83.2	67.0*	16	22	14
	85.2	69.0	16	23	12
高氯酸盐	99.2	83.0*	10	25	10
	101.2	84.9	20	27	32
氯酸盐内标	89.2	70.9	10	23	14
高氯酸盐内标	107.2	88.9	12	27	10

注：* 表示定量离子对

1.3 混合标准工作溶液的制备

参照 GB 5009.291-2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》，使用纯水将氯酸盐和高氯酸盐储备液、氯酸盐同位素内标和高氯酸盐同位素内标储备液稀释、混合，得到氯酸盐浓度为 2.50 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL 和 500 ng/mL，高氯酸盐浓度为 0.25 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL 和 50.0 ng/mL 的标准工作溶液，标准工作溶液中氯酸盐同位素内标的浓度为 20.0 ng/mL，高氯酸盐同位素内标的浓度为 2.00 ng/mL。

■ 样品前处理

2.1 样品提取

参照 GB 5009.291-2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》。

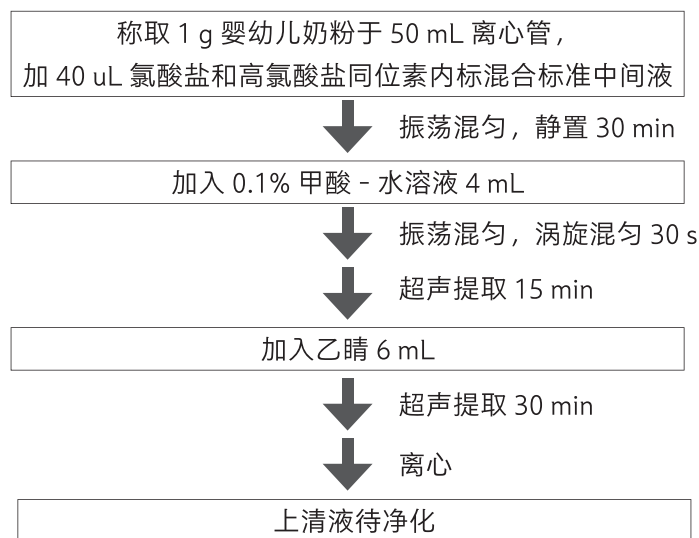


图 1 婴幼儿奶粉样品提取流程图

2.2 样品净化

吸取 2 mL 上清液过石墨化炭黑固相萃取柱, 弃去流出液, 随后再吸取 2 mL 上清液过石墨化炭黑固相萃取柱, 流出液过 0.22 μm 有机滤膜, 待测定。

■ 结果与讨论

3.1 MRM 色谱图

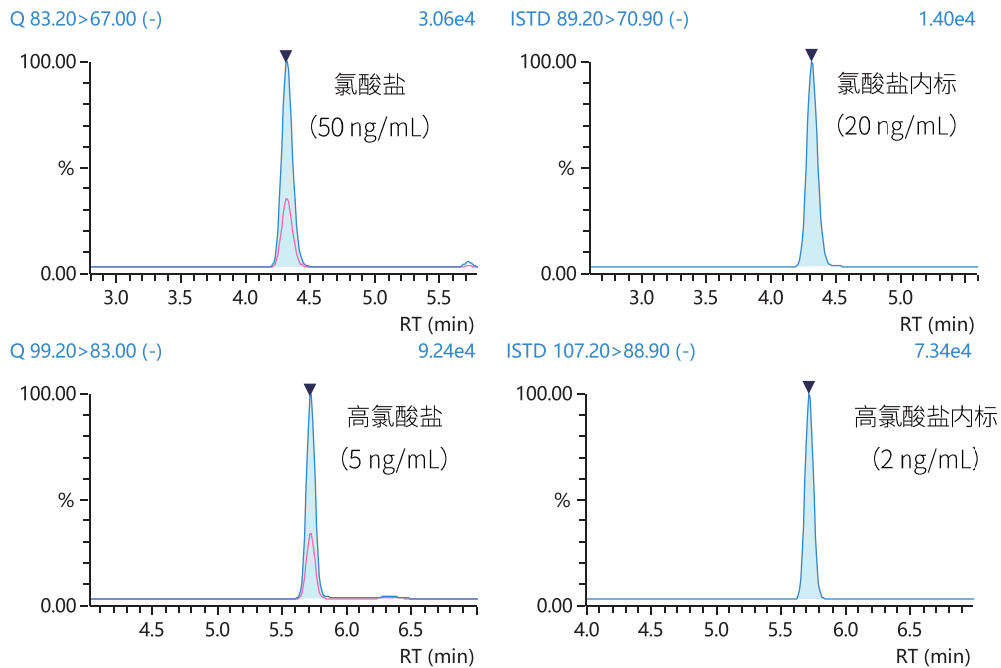


图 2 标准溶液 MRM 色谱图

3.2 校准曲线、检出限及定量限

将“1.3 标准工作溶液”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 3 所示。所得校准曲线相关系数大于 0.9997, 准确度在 94.99~107.64% 之间, Labsolutions 软件依据信噪比自动计算检出限 (S/N=3) 及定量限 (S/N=10)。线性方程、检出限及定量限结果见表 3。

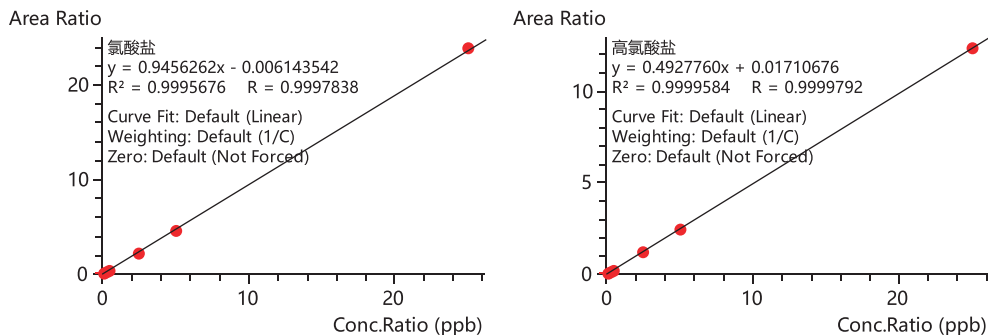


图 3 校准曲线

表 3 线性方程、检出限及定量限

目标物	校准曲线	相关系数 R	准确度 %	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
氯酸盐	$Y = 0.9456262X - 0.006143542$	0.9997	94.99~107.64	0.12	0.36
高氯酸盐	$Y = 0.4927760X + 0.01710676$	0.9999	95.90~102.39	0.03	0.08

3.3 精密度结果

采用标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度。结果如表 4 所示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02% 和 2.77% 以内，显示仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积精密度结果 (n=6)

目标物	理论浓度 (ng/mL)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
氯酸盐	10	0.02	2.77
高氯酸盐	1	0.02	1.87

3.4 加标回收率

准确称取某品牌婴儿配方奶粉样品，按照“2. 样品前处理”项下进行提取和净化，然后上机测试。根据测得结果，氯酸盐和高氯酸盐的残留量分别为 290.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 20.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。向奶粉样品中加入低和高两个浓度的氯酸盐和高氯酸盐的标准溶液，按照“2. 样品前处理”方法处理后上机分析，加标回收率结果见表 5。结果显示：不同加标浓度下，氯酸盐和高氯酸盐的加标回收率在 98.18~105.66% 之间。

表 5 加标回收率结果 (n=6)

目标物	样本浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实测浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
氯酸盐	290.6	50	343.4	105.66	6.87
	290.6	250	536.0	98.18	3.77
高氯酸盐	20.24	5	25.38	102.85	7.76
	20.24	25	46.56	105.29	1.72

3.5 样品测定结果

取市售某品牌婴幼儿奶粉样品 1 g，每批次 6 样品，按照“2. 样品前处理”方法处理及“1.2 分析条件”进行测定，回算后的婴幼儿奶粉中氯酸盐和高氯酸盐残留结果见表 6。

 表 6 样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

目标物	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)
氯酸盐	287.0	286.5	299.5	288.1	286.0	296.3	290.6	2.01
高氯酸盐	19.29	19.59	19.77	20.63	20.87	21.31	20.24	3.97

■ 结论

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪，参考 GB 5009.291-2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》，建立了婴幼儿奶粉中氯酸盐和高氯酸盐含量测定的方法，本方法灵敏度较高、重现性较好，可为食品生产及检测领域相关检测人员提供参考。

岛津应用云

