

使用 Agilent Poroshell PFP 液相柱 结合 LC-MS/MS 测定食品中的氯酸盐 和高氯酸盐

作者

安娟, 王莎
安捷伦科技 (中国) 有限公司

摘要

本研究采用安捷伦三重四极杆液质联用系统, 建立了一种测定婴幼儿配方奶粉、茶叶、酱油中氯酸盐和高氯酸盐的分析方法。该方法采用五氟苯基 (PFP) 色谱柱保留并分离目标化合物, 灵敏度高、操作简单; 无需使用离子色谱, 方法通用性好, 且完全满足国标检测要求。该方法对氯酸盐的定量限为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 线性浓度范围为 50–5000 ng/mL ; 对高氯酸盐的定量限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 线性浓度范围为 5–500 ng/mL ; 婴幼儿配方奶粉、市售茶叶和酱油基质中氯酸盐加标浓度为 50、100、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 回收率范围为 80%–120%, 且 RSD 低于 5% ($n = 6$); 高氯酸盐加标浓度为 50、100、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 回收率范围为 80%–120%, 且 RSD 低于 5% ($n = 6$)。

前言

国家卫生健康委员会和国家市场监督管理总局联合发布的《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》(GB 5009.291-2023)^[1]于 2023 年 9 月 6 日发布, 2024 年 3 月 6 日起正式实施。

本研究参考 GB 5009.291-2023^[1], 建立了一种利用 LC-MS/MS 测定食品中氯酸盐和高氯酸盐的方法。该方法利用酸化的乙腈水进行样品提取, 然后用 Agilent Bond Elut Carbon 进行净化, 用 Agilent Poroshell 120 PFP 色谱柱进行分离并利用 LC-MS/MS 检测。方法检出限和定量限满足 GB 5009.291-2023 的要求, 具有回收率高、稳定性好等优点。



实验部分

试剂和样品

乙腈、甲酸均为色谱纯, 购于迪马科技公司; 氯酸盐、高氯酸盐标准品和内标均购于天津阿尔塔科技有限公司; 婴幼儿配方奶粉、红茶和寿司酱油样品均为市售产品。

仪器和设备

采用 Agilent 1290 Infinity II UHPLC 高效液相色谱/6470 三重四极杆液质联用 (LC-MS/MS) 系统。

色谱柱采用 Agilent Poroshell 120 PFP, 2.1 × 100 mm, 2.7 μm (部件号 695775-408)。

样品前处理

称取奶粉、茶叶和酱油样品各 1 g, 参照《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》(GB 5009.291-2023)^[1]中规定的样品前处理流程, 利用乙腈甲酸水进行提取; 然后使用安捷伦石墨化碳黑小柱 (部件号 12252201) 进行净化; 净化后清液过 Agilent ValueLab PTFE-Q 微孔滤膜 (部件号 5191-4294), 然后进样至 LC-MS/MS 进行分析。具体的样品前处理步骤见图 1。

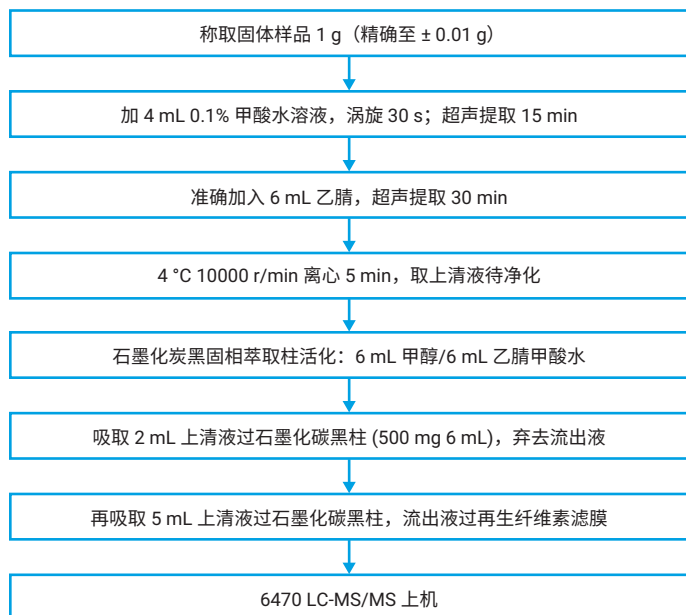


图 1. 样品前处理流程图

1290 UHPLC II 液相色谱条件

色谱柱:	Agilent Poroshell 120 PFP, 2.1 × 100 mm, 2.7 μm
流动相:	A: 0.1% 甲酸水 B: 乙腈
流速:	0.4 mL/min
柱温:	30 °C
进样量:	1 μL
梯度程序:	时间 (min) B%
	0.0 10
	5.0 60
	5.5 98
	8.0 98
	9.1 10
	后运行时间: 3 min

6470 质谱条件

离子模式:	负
干燥气温度:	250 °C
干燥气流速:	7 L/min
雾化器流速:	35 psi
鞘气温度:	350 °C
鞘气流速:	12 L/min
毛细管电压:	3500 V(-)
喷嘴电压:	0 V

表 1. 氯酸盐和高氯酸盐质谱参数表

化合物中文名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (eV)
氯酸盐	85	69	60	25
	83	67		25
氯酸盐内标	89	71	60	25
高氯酸盐	99	83	120	32
	101	85		32
高氯酸盐内标	107	89	120	32

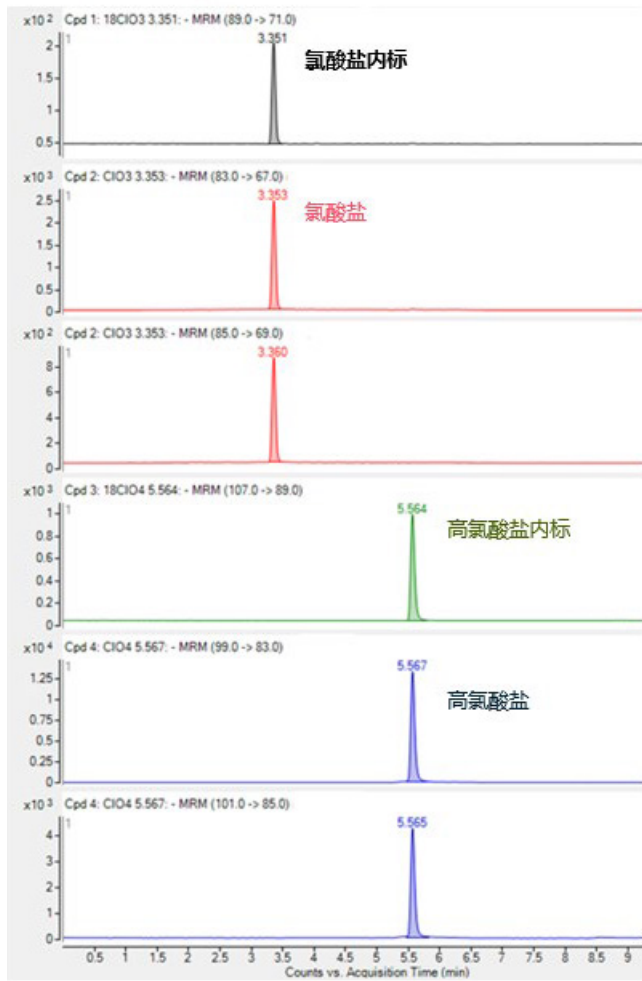


图 2. 氯酸盐和高氯酸盐溶剂标准品的色谱图

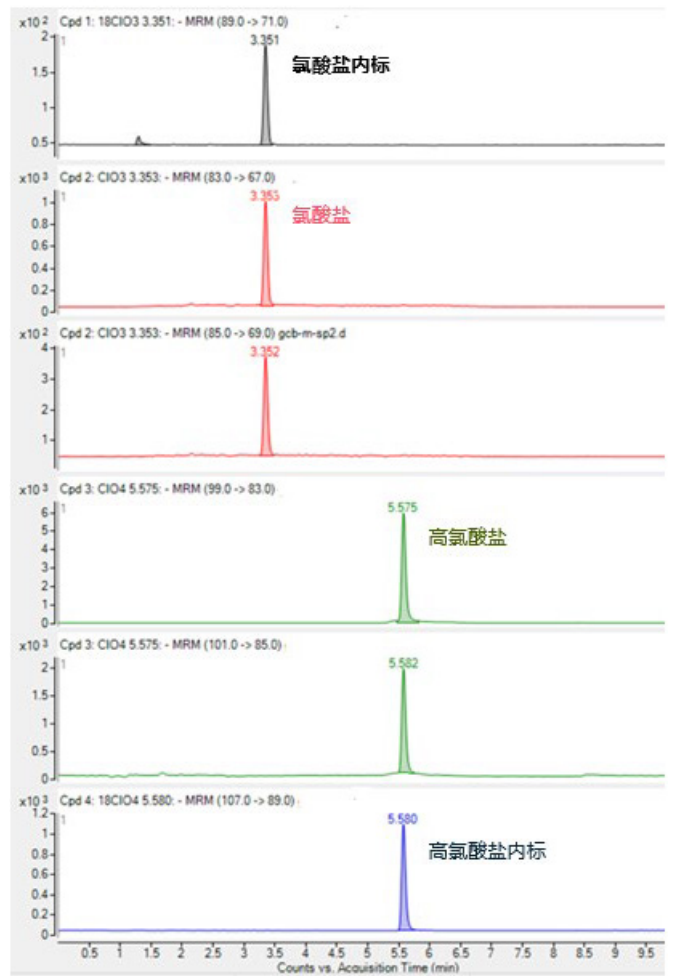


图 3. 婴幼儿配方奶粉样品中氯酸盐和高氯酸盐的色谱图

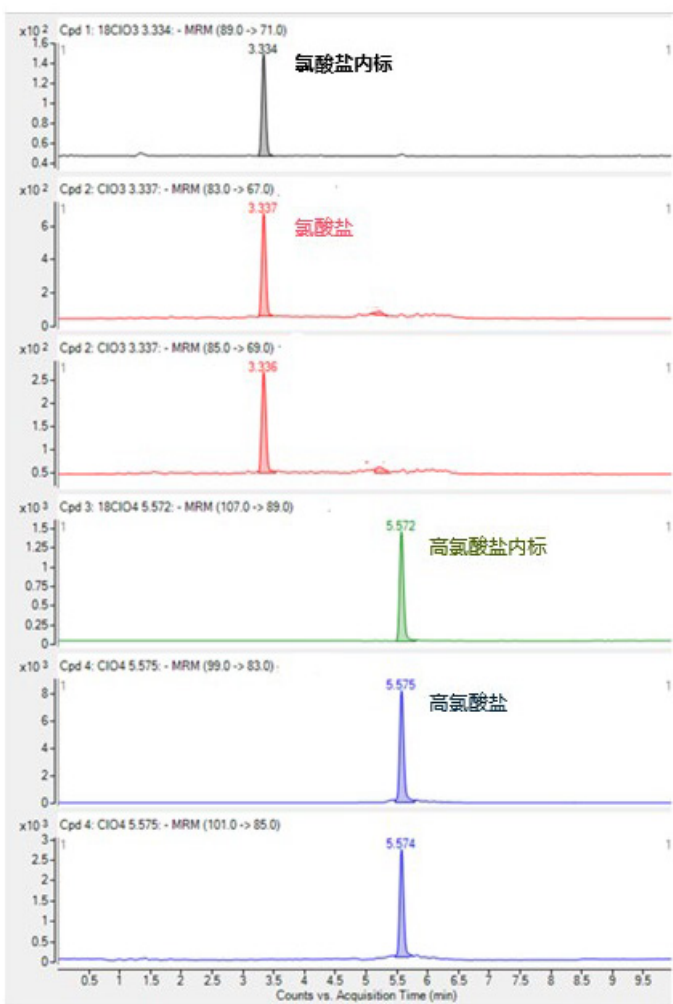


图 4. 茶叶样品中氯酸盐和高氯酸的色谱图

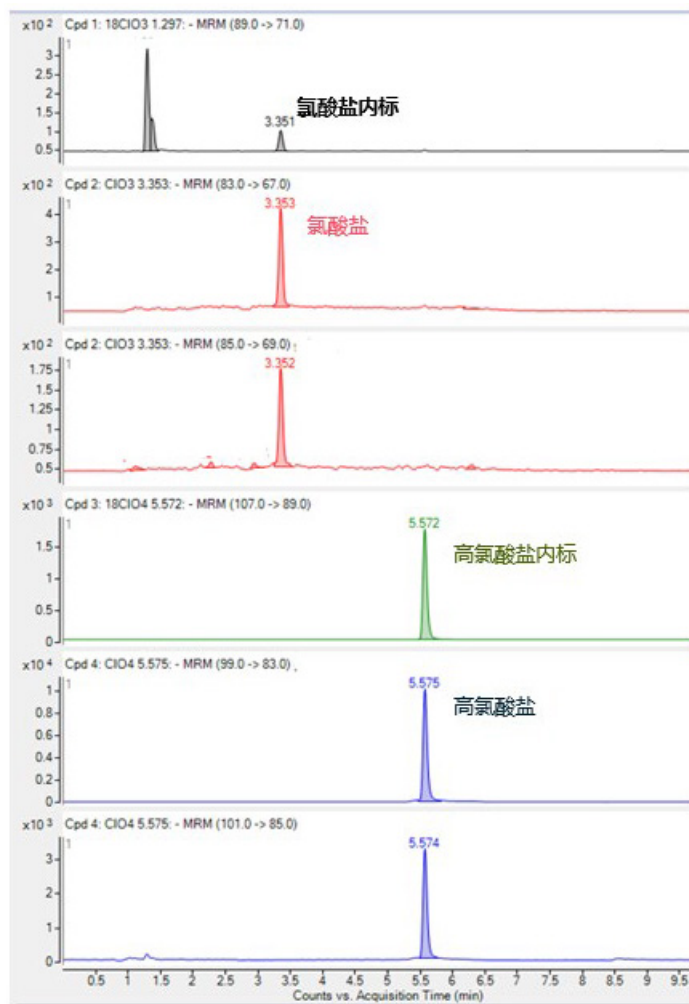


图 5. 酱油样品中氯酸盐和高氯酸的色谱图

结果与讨论

SPE 净化柱的选择

本研究考察了采用 Bond Elut Carbon 和 Bond Elut Carbon S 两种前处理净化柱从图三四五可以看到, 经过 Bond Elut Carbon 净化过的婴幼儿配方奶粉, 茶叶和酱油中氯酸盐和高氯酸盐均未有干扰, 保留较强, 峰形良好。

Bond Elut Carbon 前处理净化柱是 GB 5009.219-2023^[1]中指定的石墨化炭黑柱, 对于各种极性分析物具有更广泛的保留范围且更容易洗脱, 可以改善多种残留分析结果; Bond Elut Carbon S 吸附剂是一种先进的混合碳材料, 对碳含量和孔结构进行了优化, 与石墨化炭黑相比, 对具有平面结构的农药具有更出色的回收率。结果发现, 两种前处理净化柱在婴幼儿奶粉、茶叶和酱油样品中的表现基本一致, 都可以满足国标定量限要求。

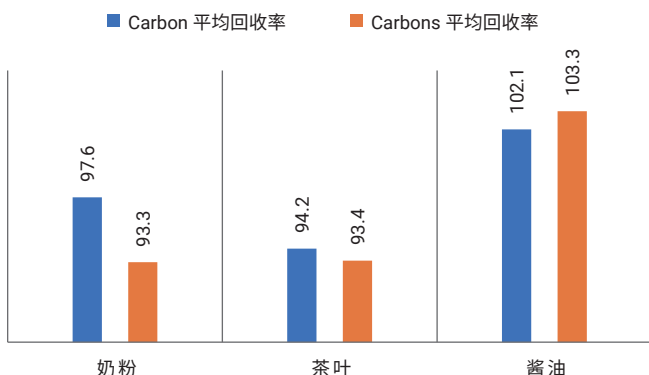


图 6. Agilent Bound Elut Carbon 和 Carbon S 净化柱回收率比较

线性范围和定量限

本方法采取内标法进行定量。结果发现, 氯酸盐在 50–5000 ng/mL 的浓度范围内具有良好的线性相关性, 相关系数 0.9997; 高氯酸盐在 5–500 ng/mL 的浓度范围内具有良好的线性相关性, 相关系数 0.9995, 完全满足《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》(GB 5009.291-2023)^[1]的要求。线性方程和相关系数详见表 2。

表 2. 氯酸盐和高氯酸盐的线性回归方程和相关系数

编号	化合物中文名称	线性方程	相关系数 R ²
1	氯酸盐	$y = 0.563456 * x - 0.368669$	0.9997
2	高氯酸盐	$y = 0.307328 * x + 0.315707$	0.9995

加标回收率与精密度

取婴幼儿配方奶粉、茶叶和酱油样品, 将氯酸盐标准品以 50 µg/kg、100 µg/kg、200 µg/kg 三个浓度水平加标, 高氯酸盐标准品以 5 µg/kg、10 µg/kg、20 µg/kg 三个浓度水平加标, 并在每个加标浓度下制备 6 个平行样品, 进样分析后通过基质外标法进行单点定量。从表中可以看到三种基质氯酸盐的回收率在 91.3%–105.8 之间, 相对标准偏差小于 3.0%; 高氯酸盐的回收率在 91.5%–103.2%, 相对标准偏差小于 2.1%。结果详见表 3。

表 3. 配方奶粉、茶叶和酱油样品中的目标化合物加标回收率

化合物中文名称	加标浓度 (µg/kg)	奶粉样品中的加标回收率 (%)							
		1	2	3	4	5	6	平均	RSD
氯酸盐	50	91.3	93.8	93.2	95.6	92.2	96.6	93.8	2.0
	100	95.0	96.1	96.5	94.1	95.3	97.1	95.7	1.1
	200	99.0	97.9	105.8	99.3	101.2	102.2	100.9	2.9
高氯酸盐	5	94.4	95.2	91.5	91.6	94.5	93.5	93.5	1.6
	10	98.9	99.8	96.7	95.7	94.9	95.0	96.8	2.1
	20	100.3	100.1	99.9	100.3	100.1	98.6	99.9	0.6

化合物中文名称	加标浓度 (µg/kg)	茶叶样品中的加标回收率 (%)							
		1	2	3	4	5	6	平均	RSD
氯酸盐	50	92.0	93.7	92.5	94.6	93.4	91.1	92.9	1.3
	100	95.0	97.5	95.5	96.7	96.1	98.0	96.5	1.2
	200	102.3	98.9	100.4	100.7	101.3	100.5	100.7	1.1
高氯酸盐	5	94.7	95.3	96.3	95.9	95.6	96.0	95.6	0.6
	10	98.5	98.2	97.8	99.4	96.2	95.6	97.6	1.4
	20	103.0	101.7	101.2	102.3	103.1	101.5	102.1	0.8

化合物中文名称	加标浓度 (µg/kg)	酱油样品中的加标回收率 (%)							
		1	2	3	4	5	6	平均	RSD
氯酸盐	50	94.4	95.5	91.3	94.9	91.7	93.9	93.6	1.7
	100	99.1	99.7	99.2	98.9	99.6	98.8	99.2	0.4
	200	102.0	103.2	101.6	100.5	100.9	100.3	101.4	1.1
高氯酸盐	5	91.4	92.2	91.9	93.6	90.5	91.5	91.9	1.0
	10	93.9	96.8	95.7	95.5	94.9	95.2	95.3	1.0
	20	97.3	96.2	98.9	96.3	97.0	96.6	97.1	1.0

结论

本方法采用配备 Poroshell 120 PFP 色谱柱的高灵敏度 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统 (LC-MS/MS)，使氯酸盐和高氯酸盐获得了良好的峰形并与其他基质组分得到了有效分离。该方法针对婴幼儿配方奶粉、茶叶和酱油等食品基质，使用甲酸乙腈水进行直接提取，然后过 Bond Elute Carbon 净化柱，并在过膜后上机检测。通过实验比对，增加了前处理小柱的选择，其实验结果及其方法性能完全符合国标要求。

参考文献

1. 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
2. BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定

产品订购信息

消耗品	部件号
Agilent Poroshell 120 PFP, 2.1 × 100 mm, 2.7 μm	695775-408
Agilent Bond Elut Carbon, 500 mg/6 mL	12252201
Agilent Bond Elut Carbon S, 500 mg/6 mL	5610-2083
Agilent ValueLab PTFE-Q 微孔滤膜, 13 mm, 0.2 μm	5191-4294

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE91827885

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2024
2024年4月29日, 中国出版
5994-7230ZHCN

