

ICS 01.040.65

CCS B 04

TB

# 团体标准

T/ NAIA XXX—XXXX

枸杞中氯酸盐和高氯酸盐的测定

液相色谱-质谱/质谱法

Determination of chlorate and perchlorate in wolfberry

Liquid chromatography-mass spectrometry

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

# 前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定编写。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏农产品质量标准与检测技术研究所、银川海关技术中心、宁夏食品检测研究院、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：杨春霞、刘霞、王芳焕、张雪玲、牛艳、张小飞。

本文件为首次发布。

# 枸杞中氯酸盐和高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法

## 1 范围

本文件规定了枸杞干果和枸杞鲜果中氯酸盐和高氯酸盐含量的超高效液相色谱-串联质谱检测测定方法。

本文件适用于枸杞干果和枸杞鲜果中氯酸盐和高氯酸盐含量的超高效液相色谱-串联质谱检测测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定

SN/T 4089 出口食品中高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 术语和定义

本文件没有界定的术语和定义。

## 4 原理

试样采用热水-甲醇分步提取，用C18和石墨化炭黑(GCB)分散净化，用液相色谱-质谱/质谱仪检测和确证，基质外标法定量。

## 5 试剂

除非另有规定外，所有试剂均为分析纯，水符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.1 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)：色谱纯。

5.2 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯。

5.3 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

5.4 甲酸铵 (HCOONH<sub>4</sub>)：液质联用级。

5.5 石墨化炭黑(GCB)：120-400 目。

5.6 C18: 40 μm,100gm。

5.7 标准品：氯酸钠 (CAS 登录号 CDAA-S-200074-SD，纯度>99%)、高氯酸钠 (CAS 登录号 CDAA-S-200052S，纯度>99%)。

### 5.8 试剂配制

20 mmol/L 甲酸铵溶液：称取 0.6306 g 甲酸铵（5.4），用超纯水溶解稀释至 500 mL，混匀。

## 5.9 标准溶液的配制

5.9.1 混合标准中间液：分别准确量取 1000 mg/L 的氯酸盐和高氯酸盐标准储备液 0.25 mL，于 25mL 容量瓶中，用超纯水稀释至刻度，摇匀，制成 10.0 mg/L 氯酸盐、高氯酸盐混合标准中间液，4℃保存。

5.9.2 混合标准工作溶液：分别准确量取混合标准中间液 2.50 mL，用超纯水稀释至刻度，摇匀，制成 1.0 mg/L 的氯酸盐、高氯酸盐混合标准工作液，4℃保存。

5.9.3 基质混合标准溶液：分别准确量取 1.0 mg/L 混合标准工作液 0μL、25 μL、50 μL、125 μL、200 μL、500μL、700μL、1000μL，样品溶液稀释并定容至 10.0mL。氯酸盐、高氯酸盐系列基质标准溶液浓度依次为：0.00 ng/mL、2.50 ng/mL、5.00 ng/mL、12.5 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、70.0 ng/mL、100 ng/mL。

## 6 仪器和设备

6.1 液相色谱质谱/质谱仪：配有电喷雾离子源(ESI)。

6.2 涡旋振荡器。

6.3 组织捣碎机。

6.4 高速万能粉碎机：10000 r/min。

6.5 离心机：4000 r/min。

6.6 电子天平：感量分别为 0.0001 g 和 0.01 g。

6.7 恒温水浴振荡器。

6.8 具塞离心管：50 mL。

6.9 滤膜：0.22μm，有机相。

## 7 试样制备与保存

干、鲜枸杞样品于 -18 °C 冷冻冰箱中保存。试验时将干、鲜枸杞样品取出，鲜样用高速组织捣碎机打浆，干样用高速万能粉碎机（可加少量的液氮）粉碎（30 g 样品粉碎时间为 30 s），分别置于样品瓶中，-18 °C 冷冻备用。

## 8 测定步骤

### 8.1 样品提取

枸杞干果：准确称取 2.5 g（精确至 0.01g）枸杞干果置于 50 mL 具塞离心管中，准确加入 7.0 mL 超纯水，在 60 °C 水浴锅中振荡 30 min，冷却后再准确加入 13.0 mL 甲醇，涡旋 5 min，4000 r/min 常温离心 3 min。

枸杞鲜果：准确称取 5.0 g（精确至 0.01g）枸杞鲜果置于 50 mL 具塞离心管中，准确加入 7.0 mL 超纯水，在 60 °C 水浴锅中振荡 30 min，冷却后再准确加入 13.0 mL 甲醇，涡旋 5 min，4000 r/min 常温离心 3 min。

### 8.2 净化

枸杞干果：取上清液 1 mL 于 15 mL 离心管中 (提前称好 150 mg C18 和 40 mg GCB) 涡旋净化，离心 2 min，过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜，用液相色谱-质谱/质谱测定。

枸杞鲜果：取上清液 1 mL 于 15 mL 离心管中 (提前称好 50 mg C18 和 20 mg GCB) 涡旋净化，离心 2 min，过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜，用液相色谱-质谱/质谱测定。

### 8.3 测定

#### 8.3.1 液相色谱参考条件

(a) 色谱柱：AcclaimTRINITYP1 复合离子交换柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 3  $\mu\text{m}$ )，或性能相当者。

(b) 流动相：A 为乙腈，B 为 20 mmol/L 甲酸铵溶液。梯度洗脱程序见附录 A.1。

(c) 流速：0.4 mL/min。

(e) 柱温：35  $^{\circ}\text{C}$ 。

(f) 进样量：2  $\mu\text{L}$ 。

#### 8.3.2 质谱参考条件

(a) 离子源：电喷雾离子源 (ESI 源)。

(b) 检测方式：采用多反应监测 (MRM) 模式采集数据。

(c) 扫描方式：ESI+。

(d) 毛细管电压：200 V。

(e) 锥孔电压：60 V。

(f) 脱溶剂温度：500  $^{\circ}\text{C}$ 。

(g) 脱溶剂气流量：1000 L/h。

(h) 锥孔气流量：150 L/h。

(i) 质谱参数见附录 A.2。

#### 8.3.3 标准工作曲线

将混合标准工作溶液 (5.9.3) 按仪器参考条件进行测定。以混合标准工作溶液的浓度为横坐标，以峰面积响应值为纵坐标绘制标准工作曲线。

#### 8.3.4 定性测定

在相同试验条件下测定试样和混合标准工作溶液，记录试样和混合标准工作液中氯酸盐、高氯酸盐的色谱保留时间，以相对于最强离子丰度的百分比作为定性离子的相对离子丰度。若试样中检出与混合标准工作液 (5.9.3) 中氯酸盐、高氯酸盐保留时间一致的色谱峰，且其定性离子与浓度相当的标准溶液中相应的定性离子的相对丰度相比，偏差不超过表 1 规定的范围，则可以确定试样中检出相应的氯酸盐、高氯酸盐。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (%)	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差 (%)	±20	±25	±30	±50

### 8.3.5 样品测定

若试样检出与混合标准工作液（5.9.3）一致的氯酸盐、高氯酸盐，根据标准工作曲线按外标法计算得到其含量。

### 8.4 空白试验

除不加试样外，均按试样同法操作。

## 9 结果计算

结果按式（1）计算：

$$X = \frac{C \times V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X—试样中各待测组分的含量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；

c—从标准工作曲线中读出的供试品溶液中各待测组分的浓度，单位为纳克每毫升（ $\text{ng}/\text{mL}$ ）；

V—试样溶液最终定容体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

m—称样量，单位为克（ $\text{g}$ ）。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留三位有效数字。

## 10 方法的检出限和定量限

当试样量为 2.5g，定容体积为 20.0mL 时，枸杞干果中氯酸盐的检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；高氯酸盐的检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

当试样量为 5.0g，定容体积为 20.0mL 时，枸杞鲜果中氯酸盐的检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；高氯酸盐的检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、定量限为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 11 准确度

本方法的添加浓度和回收率范围见附录 D。

## 12 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

## 附录 A

(资料性)

### 液相和质谱分析参考条件

表 A.1 梯度洗脱程序

100mm×2.1mm, 3μm 规格色谱柱		
时间(min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0	70	30
0.2	70	30
3.0	90	10
7.0	90	10
8.0	70	30
10.0	70	30

表 A.2 氯酸盐和高氯酸盐定性、定量离子对和质谱分析参数

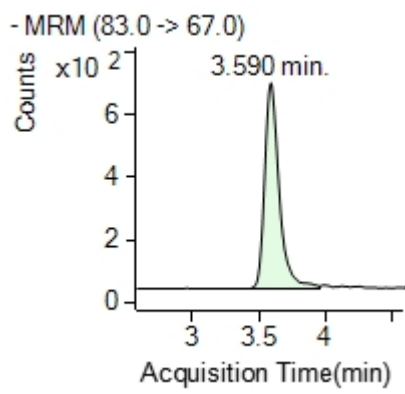
化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量
氯酸根	83.0	67.0*	60	15
	85.0	69.0	60	15
高氯酸根	99.0	83.0*	60	18
	101.0	85.0	60	18

\*定量离子对。

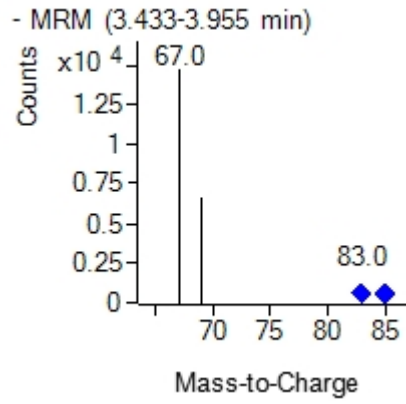
注：8.3.2 的质谱条件仅供参考，当采用不同质谱仪器时，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

附录 B

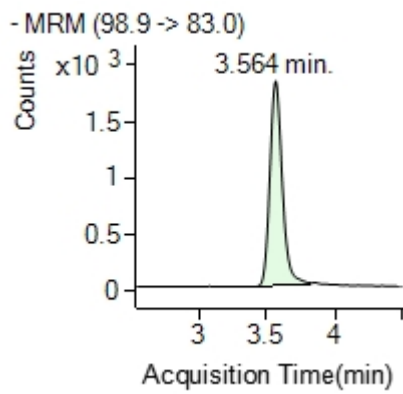
氯酸盐、高氯酸盐特征离子色谱图



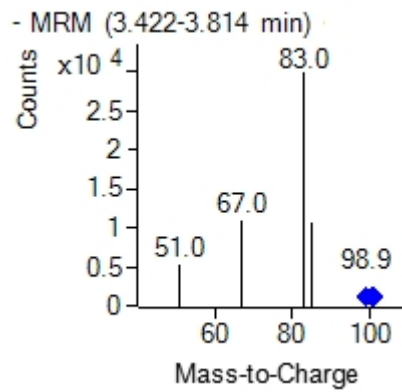
氯酸盐定量离子对  
83.0/67.0



氯酸盐定量离子对  
83.0/67.0



高氯酸盐定性离子对  
98.9/83.0



高氯酸盐定性离子对  
98.9/83.0

图B.1 氯酸盐、高氯酸盐特征离子色谱图（50mm×2.1mm，3μm规格色谱柱）



附录 C  
(规范性)  
实验室内重复性要求

表 C.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤0.001	36
>0.001≤0.01	32
>0.01≤0.1	22
>0.1≤1	18
>1	14

附录 D  
(资料性)

氯酸盐及高氯酸盐回收率范围

表 D.1 氯酸盐及高氯酸盐在枸杞干、鲜果中的添加浓度及回收率范围(%)

样品	氯酸盐			高氯酸盐		
	加标浓度 (μg/kg)	回收率 (%)	RSD/%	加标浓度 (μg/kg)	回收率 (%)	RSD/%
枸杞干果	20	89.6%~90.3%	10.3	20	64.9%~78.8%	9.1
	40	93.8%~113.6%	13.7	40	89.8%~94.0%	7.4
	50	89.3%~106.0%	1.9	50	87.7%~96.0%	6.3
	100	86.0%~93.7%	6.3	100	89.3%~91.6%	9.4
枸杞鲜果	10	72.6%~77.2%	8.9	10	51.1%~62.1%	10.4
	20	73.0%~87.6%	11.6	20	72.4%~89.0%	14.3
	40	83.4%~106.4%	10.3	40	72.9%~105.0%	16.4
	50	73.8%~86.8%	8.3	50	68.7%~97.1%	9.9