《韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定 离子色谱-质谱/质谱法》编制说明

编制单位： 北京市疾病预防控制中心
北京市延庆区基本预防控制中心
北京市大兴区疾病预防控制中心

二零二三年九月

《韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定 离子色谱-串联质谱法》

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据 2023 年北京预防医学会团体标准编制工作要求，北京市疾病预防控制中心、北京市延庆区疾病预防控制中心、北京市大兴区疾病预防控制中心三家单位承担了《韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定 离子色谱-质谱/质谱法》的的研制任务。

1.2 主要工作过程

1.2.1 标准立项

2023 年 1 月，北京预防医学会发布了《关于开展 2023 年团体标准编制工作的通知》。2023 年 2 月，北京市疾病预防控制中心、北京市延庆区疾病预防控制中心和北京市大兴区疾病预防控制中心三家单位对食品和生物样品中氯酸盐和高氯酸盐的测定技术进行汇总整理，编写团体标准立项申请书和标准研制方案，开展标准提案工作。2023 年 3 月，北京预防医学会召开团体标准专家评审会，专家组经讨论，建议将立项申请拆分成《韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定 离子色谱-质谱/质谱法》和《母乳、血液和尿液中氯酸盐和高氯酸盐的测定 离子色谱-质谱/质谱法》，两个方法分别立项。

1.2.2 成立标准编制小组

2023 年 2 月，北京市疾病预防控制中心、北京市延庆区疾病预防控制中心、北京市大兴区疾病预防控制中心三家起草单位成立了标准编制小组，确定了标准制定计划。标准编制组成员及其所做主要工作见表 1。

表 1 标准编制组成员及其所做主要工作

编号	姓名	工作单位	主要工作内容
1	姚凯	北京市疾病预防控制中心	建立韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的检测方法，并对方法进行优化，评估方法的准确性、精密度，完成方法标

			准文本和编制说明初稿。负责方法验证征求意见和汇总。
2	张晶	北京市疾病预防控制中心	协助撰写标准文本、编制说明、简要编制说明、验证方案、验证报告等；协助开展不同样本的实验及验证、评估工作；协助开展方法验证、征求意见等工作。
3	孟娟	北京市疾病预防控制中心	协助撰写标准文本、编制说明、简要编制说明、验证方案、验证报告等；协助开展不同样本的实验及验证、评估工作；协助开展方法验证、征求意见等工作。
4	郭巧珍	北京市疾病预防控制中心	协助撰写标准文本、编制说明、简要编制说明、验证方案、验证报告等；协助开展不同样本的实验及验证、评估工作；协助开展方法验证、征求意见等工作。
5	林强	北京市延庆区疾病预防控制中心	协助撰写标准文本和编制说明；开展实验室间验证工作。
6	李倩	北京市大兴区疾病预防控制中心	协助撰写标准文本和编制说明；开展实验室间验证工作。
7	巩俐彤	北京市大兴区疾病预防控制中心	协助开展不同样本的实验及验证工作。

1.2.3 查询国内外相关标准和资料调研

2023 年 3 月，本标准编制组成员查询和搜集国内外相关标准和文献资料，确立建立团体标准的指导思想，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，并详细制定了前处理条件的实验优化方案。

1.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证

2023 年 4 月到 2023 年 8 月标准编制组按照项目拟定的实验方案，对方法的前处理条件、仪器分析条件、样品保存条件进行了优化试验工作，确定实验室内方法线性范围、准确度、精密度及检出限。

2023 年 9 月组织了 2 家实验室对该方法进行了方法验证，确定检出限、实验室内和实验室间的精密度等方法特性指标。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2023 年 9 月，标准编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明。

二、编制的必要性和预期效果

2.1 必要性

我国《食品安全法》规定“国务院食品安全监督管理部门应当会同国务院有

关部门，根据食品安全风险评估结果、食品安全监督管理信息，对食品安全状况进行综合分析。对经综合分析表明可能具有较高程度安全风险的食品，国务院食品安全监督管理部门应当及时提出食品安全风险警示，并向社会公布。”，“制定食品安全标准，应当以保障公众身体健康为宗旨，做到科学合理、安全可靠”，“食品安全标准应当包括下列内容：食品、食品添加剂、食品相关产品中的致病性微生物，农药残留、兽药残留、生物毒素、重金属等污染物质以及其他危害人体健康物质的限量规定……与食品安全有关的食品检验方法与规程”。由于高氯酸盐和氯酸盐均为对可能对人体产生危害的离子型污染物，依据以上法律内容制定本标准。

高氯酸盐是指含有高氯酸根(ClO_4^-)的盐类，高氯酸整体呈正四面体结构，其键合牢固、结构稳定、不易反应。高氯酸盐的来源主要为人工合成，其可被广泛应用于爆炸物材料中，如火箭燃料、烟花爆竹以及军火工业等领域，此外由于其强氧化性和高稳定性，高氯酸盐也常作为添加剂、氧化剂或媒染剂被应用于军工制造以及工业生产中，如纺织、电镀、油漆工业等。高氯酸盐会污染水、土壤、生物及食品，由于其溶解度较高，可随地下水、地表水等环境介质扩散造成污染范围的扩大。而环境中的高氯酸盐一旦通过生态系统进入食物链，将会威胁相关农产品和食品的安全。作为一种持久性无机有毒污染物，高氯酸盐对人体的危害主要为影响机体甲状腺的正常功能，抑制其对碘离子的吸收，降低甲状腺激素和三碘甲状腺原氨酸的合成量, 从而干扰甲状腺的正常代谢和发育,甚至诱发骨髓及肌肉组织的病变，导致甲状腺癌的发生,危害人类健康。

氯酸盐既可作为二氧化氯生产的原料，又是消毒饮用水的副产物，此外也常应用于工业生产及医药工业中。氯酸盐可通过饮用水直接进入人体内，也可通过食入被氯酸盐污染的动植物经消化吸收进入体内。由于氯酸盐的氧化性较强，一旦进入人体内会对内环境产生影响。此外氯酸盐也会损害血红细胞, 从而引起高铁血红蛋白症, 并会干扰碘的吸收代谢, 对幼儿及儿童健康发育产生不良影响。氯酸盐和高氯酸盐是一类环境中普遍存在的阴离子型污染物。氯酸盐是二氧化氯消毒产生的无机副产物，也可由自然界中含氯化合物分解产生。氯酸盐具有强氧化性，会影响人体的血液系统，引起高铁性血红蛋白血症和贫血症，也可能导致神经和呼吸道中毒，降低精子活力和数量。高氯酸盐从来源上来看，有天然存在

的和人工合成的，后者常作为氧化剂被广泛用于烟花生产、橡胶制造、皮革加工、火箭固体推进剂等化工领域[6]。这两种污染物在生产和使用中不合理的处理易导致其迁移至地表水中，污染土壤、饮用水和食品。高氯酸盐又称为“强力甲状腺毒素”，对人类健康的有较大危害，因具有极易溶于水和稳定性强等特点，1997年被美国国家环境保护局列为环境污染物。研究发现果蔬、谷物、肉制品、饮料、饮用水等食品中存在高氯酸盐和氯酸盐的污染。

鉴于氯酸盐和高氯酸盐的危害效应，国内外均开展了大量的监测研究。起草小组前期研究结果显示我国第四次全国总膳食研究的膳食混样中高氯酸盐的检出率为91.7%，浓度为0.14 μg/kg~70.91μg/kg；蔬菜、水果和谷物中高氯酸盐的污染水平较高。2016-2017年间我国食品安全风险监测计划中将茶叶中的氯酸盐和高氯酸盐纳入其中，监测结果显示高氯酸盐的检出率高于90 %。Shi等对北京、福建、甘肃、广西、贵州、海南、河北、黑龙江、云南的65 种大米样品中高氯酸盐暴露量进行检测，发现高氯酸盐在中国的大米中普遍存在，暴露水平在0.16 μg/kg～4.88 μg/kg之间，平均暴露水平为0.83 μg/kg，河北省大米样品中高氯酸盐暴露水平最高，为4.88 μg/kg；对北京市售的17 种牛奶样品中高氯酸盐暴露量进行检测，发现纯牛奶中的最高和最低暴露水平分别为7.62 μg/L和0.69 μg/L，酸奶中的最高和最低暴露水平分别为9.1 μg/L和0.3 μg/L，纯牛奶和酸奶的平均暴露水平分别为3.98 μg/L和4.24 μg/L。盛华栋等学者对杭州地区市场上抽检的100 批次果蔬进行测定，氯酸盐检出6 批次，主要包括生姜和青菜等，检出范围15 μg/kg ~75 μg/kg；高氯酸盐检出21 批次，主要包括韭菜、苹果和橘子等，检出范围30 μg/kg ~800 μg/kg。

在相关标准方面，SN/T 4049-2014《出口食品中氯酸盐的测定 离子色谱法》、SN/T 4089-2015《进出口食品中高氯酸盐的测定 高效液相色谱-串联质谱法》、BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》，主要为离子色谱法和液相色谱-串联质谱法。SN/T 4049-2014应用离子色谱仪检测食品中氯酸盐，存在抗基质干扰能力差的缺点。SN/T 4089-2015建立了采用阴离子色谱柱进行高氯酸盐测定的液相色谱-串联质谱法，只检测食品中高氯酸盐，不能同时检测食品中氯酸盐。原国家食品药品监督管理总局（现国家市场监督管理总局）于2017年发布了食品补充检验方法BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》，规定了液体乳、

大米、胡萝卜、哈密瓜、猪肉、鱼肉、茶叶、婴幼儿配方乳粉等食品中的检测方法，该方法不包含污染较重的叶菜类和调味品。《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》规定了蔬菜及其制品、水果及其制品、谷物及其制品、肉及肉制品、水产品、蛋及蛋制品、乳及乳制品、调味品、饮料类、婴幼儿配方食品和婴幼儿辅助食品、茶叶中氯酸盐和高氯酸盐的测定，但该方法用于韭菜类样品的测定时会出现氯酸盐色谱峰展宽等问题，由于韭菜是我国居民消费量前列的特色蔬菜之一，其种植环境和蔬菜基质特点导致其含有较高浓度的高氯酸盐污染，因此，有必要制定韭菜中氯酸盐和高氯酸盐测定的标准方法，以弥补现有国家标准的不足。

2.2 预期效果

拟建立可同时测定韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的标准检测方法，是已有氯酸盐和高氯酸盐检测方法标准的重要补充，该方法可用于韭菜类食品的相关污染物检测，为食品安全保障提供技术支持。

三、标准编制的原则和依据

方法涉及的主要参数、公式、性能要求等主要依据《食品安全国家标准工作程序手册》进行编写。并且按照GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范、食品理化检测》、GB/T 27417-2017 《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》对方法学进行了考察。标准修订符合我国国情，方法满足产品标准中各类食物中对于氯酸盐和高氯酸盐的检验要求，具有普遍适用性，易于推广。

在充分调研国内外检测标准、检测方法和科技文献的基础上，选择液相色谱串联质谱法为检测手段，对前处理过程和仪器测定参数进行优化。

本标准制订的基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足食品安全及相关专业领域的要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

（3）方法具有较好适用性，易于推广使用。

四、主要技术内容的论据

本标准适用于韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的离子色谱-串联质谱方法测定。

本标准是新制订标准，根据氯酸盐、高氯酸盐的化学结构，结合韭菜类食品的基质特点，考虑食品安全检测机构仪器设备现状和标准要求，研究采用乙腈水溶液提取、固相萃取对韭菜中的氯酸盐和高氯酸盐进行前处理，采用离子色谱-三重四极杆串联质谱法进行检测，同位素稀释内标法定量。

本标准的主要技术内容包括样品的前处理条件优化和离子色谱-串联质谱测定的仪器条件优化，以及对方法的检出限、精密度和准确度的验证。优化后的参数如下：（1）样品前处理：韭菜样品称取2.0 g，置于50 mL离心管中，加入适量氯酸盐和高氯酸盐同位素内标混合标准中间液，振荡混合后静置30 min。加入0.1%甲酸水溶液4.0 mL，具塞后震摇混匀，涡旋混匀30 s，超声提取15 min，加入乙腈6.0 mL，超声提取30 min，10 000 r/min离心5 min，吸取2.0 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2.0 mL上清液过石墨化炭黑固相萃取柱，流出液过再生纤维素滤膜，离子色谱-串联质谱仪测定。（2）测定条件：强阴离子交换色谱柱；KOH作为淋洗液梯度淋洗，进样量5 μL；（3）质谱条件：ESI源负离子模式，热块温度：450℃；离子源温度：350℃；干燥气流速：10.0 L/min，接口电压：3.0 KV；扫描模式：多反应监测（MRM）。

五、主要试验（或验证）的分析、综述报告

5.1 方法研究目标

建立适用于韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的离子色谱-三重四极杆串联质谱测定方法，实现韭菜中痕量阴离子污染物的定量分析。

5.2 方法原理

韭菜中的氯酸盐和高氯酸盐用酸化的乙腈水混合溶液提取，石墨化炭黑固相萃取小柱净化，采用离子色谱分离，串联质谱检测，同位素内标法定量。

5.3 实验条件的优化

5.3.1 前处理方法的优化

5.3.1.1 提取液的选择

已有方法通常采用甲醇水溶液或乙腈水溶液对食品样品进行提取，有的报道中还加入少量甲酸以提高提取效率。我们针对韭菜样品进行了提取液的考察，发现乙腈溶液的提取效果优于水和同等比例的甲醇水溶液。从图 1 可以看出仅使用水作为提取液时，尽管经过了高速离心，蔬菜的残渣依然呈现松散状，溶液较浑浊，杂质明显偏多，给后续净化带来不便。当在水中加入 0.1%甲酸时，上述情况有了明显的改善。蔬菜沉渣变得较为紧实，但是依然有少量的絮状浑浊。当采用 70%的甲醇水和乙腈水时，提取液变得澄清透亮，尤其是乙腈体系，沉淀团聚性明显优于甲醇体系。说明乙腈溶液更适合这些基质中目标化合物的提取。

接下来，我们对乙腈的比例做了进一步优化，将提取液总体积固定为 10 ml，选取动物性食品肉、蛋和奶粉，加入乙腈/水比例为 5:5、6:4、7:3 和 8:2 的提取液。结果表明提取液中乙腈/水比例为 6:4 时，回收率效果最好。因此提取液选取的乙腈/水比例为 2:8、5:5、6:4 和 7:3。发现在加入乙腈/水比例为 6:4 的提取液时，氯酸盐和高氯酸盐的绝对回收率相对较高。因此，确定提取液中乙腈和水的比例约为 6:4。为了避免乙腈加入时目标化合物产生共沉淀现象，我们选择先加入水溶液，再加入乙腈溶液，即先加入 4 mL 水溶液超声提取 15 min，再加入 6 mL 乙腈溶液超声提取 30 min。

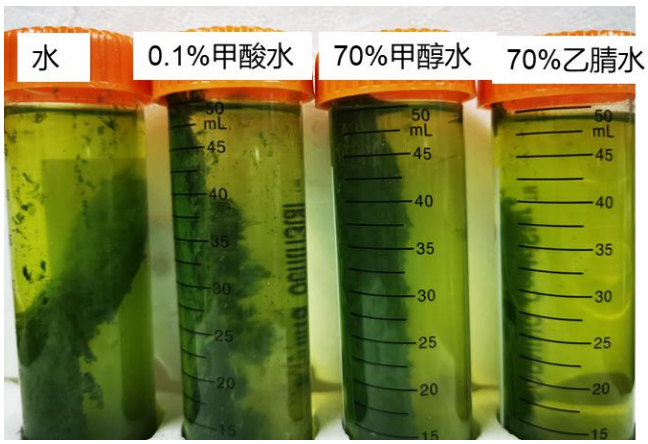


图 1 韭菜的提取效果

5.3.1.2 净化条件优化

固相萃取净化是高氯酸盐和氯酸盐测定时普遍采用的净化方式，QuEChERS 分散固相萃取填料和商品化的固相萃取小柱均有很多应用，考虑到固相萃取小柱

的商品化程度更高，商品的一致性更好，且操作更为方便，本研究选取了固相萃取小柱净化法。

采用韭菜的提取液，分别对比了 Waters C18（6 cc/200 mg）固相萃取柱、Thermo RP18（6 cc/200 mg）固相萃取柱、和 EnviCarb 石墨化炭黑（GCB）固相萃取柱的净化效果。从表观上来看，GCB 小柱的净化效果最好，其色度去除能力优于其他两种小柱。进一步考察回收率和基质效应两项指标（图 2），发现三种小柱的平均绝对回收率对高氯酸盐差别不大，基本上在 90%左右，但 GCB 氯酸盐的结果优于 C18 和 RP 小柱。从不同样本的基质效应来看，GCB 的基质抑制效果最佳，可降至 25%以内，GCB 较好的净化效果可能是由于该填料具有六边形的微观结构，对化合物表现出广谱吸附性，既可以吸附非极性和弱极性化合物，又可以吸附极性化合物的缘故。

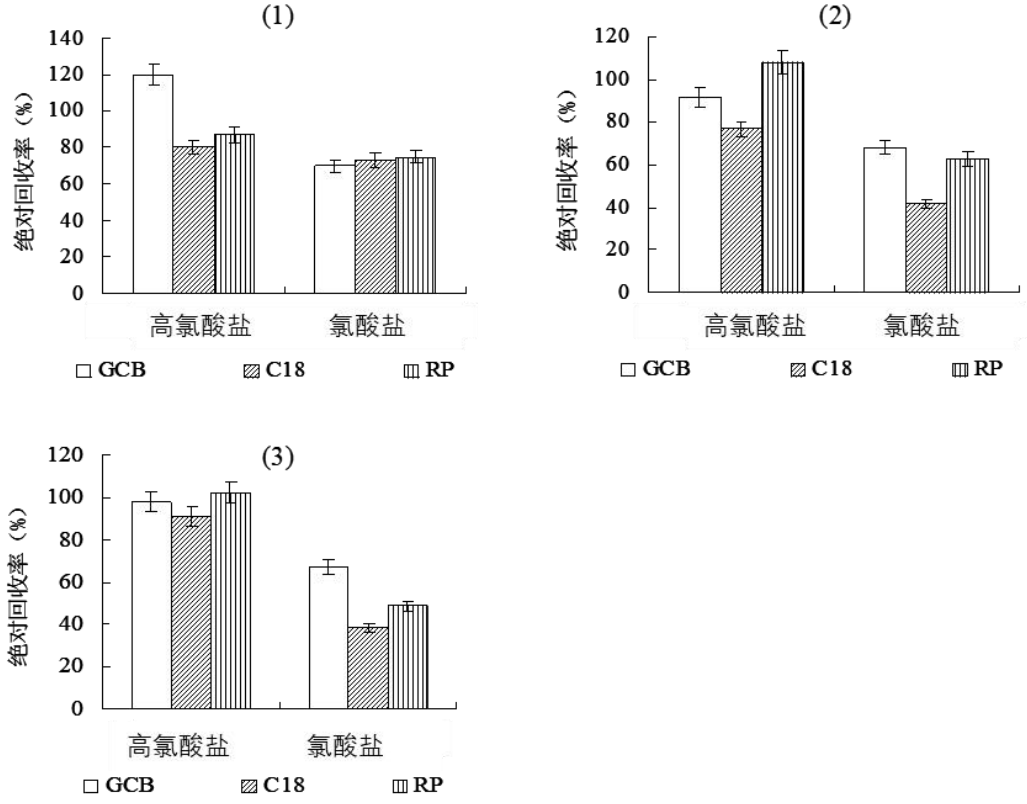


图 2 三个韭菜样品实验所得氯酸盐和高氯酸盐的绝对回收率

5.3.2 仪器检测条件的优化

参考已有的食品中氯酸盐和高氯酸盐测定的文献和标准，目前检测氯酸盐和高氯酸盐的方法主要包括离子色谱法、离子色谱质谱法和液相色谱质谱法，美国

加州卫生部门早在 1997 年就开发的高氯酸盐的离子色谱检测方法，也是 EPA 推荐的饮用水测定标准方法。离子色谱法的原理主要利用目标离子与色谱柱上离子的相互交换，再经洗脱后，利用电导检测器进行检测。离子色谱法对各类食品中氯酸盐和高氯酸盐可以进行较为准确的定性定量，但其易受阴离子干扰，且检出无法达到痕量检测的要求。参照欧盟规定的残留限量（表 2），氯酸盐和高氯酸盐的 MRL 低至 0.01 mg/kg 和 0.05 mg/kg，离子色谱法不能够满足婴幼儿食品等重要基质的检测要求。离子色谱质谱法可采用 IonPac AS 系列阴离子交换柱为分析柱，氢氧化钾为淋洗液检测了食品中氯酸盐和高氯酸盐的含量，具有灵敏度高、检出限低、抗干扰能力强的特点。因此，本标准选择离子色谱串联质谱技术进行方法的开发。

5.3.2.1 质谱条件的优化

采用三重四极杆质谱对两种目标化合物进行测定，质谱条件如下：离子源: ESI 源, 负离子模式; 扫描方式: 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 3.0 kV; 热块温度：450℃；离子源温度：350℃；干燥气流速：10.0 L/min，接口电压：3.0 KV；扫描模式：多反应监测（MRM） 其他参数见下表 1。对于高氯酸根而言，$^{35}Cl^{16}O_4^-$ 和 $^{37}Cl^{16}O_4^-$在一定的碰撞能量下分别丢掉 1 个氧原子形成两个不同的子离子，质量数分别为 *m/z* 99>83，*m/z* 101>85，其中 *m/z* 99 >83 响应值较高，因此选择其作为定量离子。*m/z* 101>85 为定性离子。

表 1 目标化合物及内标的质谱条件

化合物	母离子 *m/z*	子离子 *m/z*	透镜电压（V）	碰撞电压（V）
氯酸盐	83.1	67.1*	63	22
	85.1	69.1	63	22
高氯酸盐	99.1	83.1*	74	26
	101.1	85.1	75	26
氯酸盐内标	89.1	71.1	64	22
高氯酸盐内标	107.1	89.1	75	27

5.3.2.2 色谱条件的优化

比较了 Ion Pac AS16 和 Ion Pac AS20 的两种离子色谱柱，分别检测了 10 μg/L

的氯酸盐和高氯酸盐混合标准样品和基质匹配样品。对纯标准样品而言，AS16 和 AS20 柱均能满足两种离子的检测，只是在同样的洗脱条件下 AS16 柱的保留时间显著提前。但在分析基质匹配样品时，溴酸盐在 Ion Pac AS16 上表现出明显的基质抑制。这可能与柱子填料类型有关，AS16 柱子是芳香族骨架（55%二乙烯苯交联）的乳胶型填料，适于短时间内痕量高氯酸盐的检测。AS20 是高容量树脂强亲水性接枝型分析柱，尤其适用于氯酸盐的分析检测，可降低氯离子、氯苯磺酸离子等的干扰。为了保证实际样品检测的灵敏度，最终选用 Ion Pac AS20 分析柱。流速：0.2 mL/min，柱温：35 ℃，进样量：5 μL。具体淋洗条件如下：

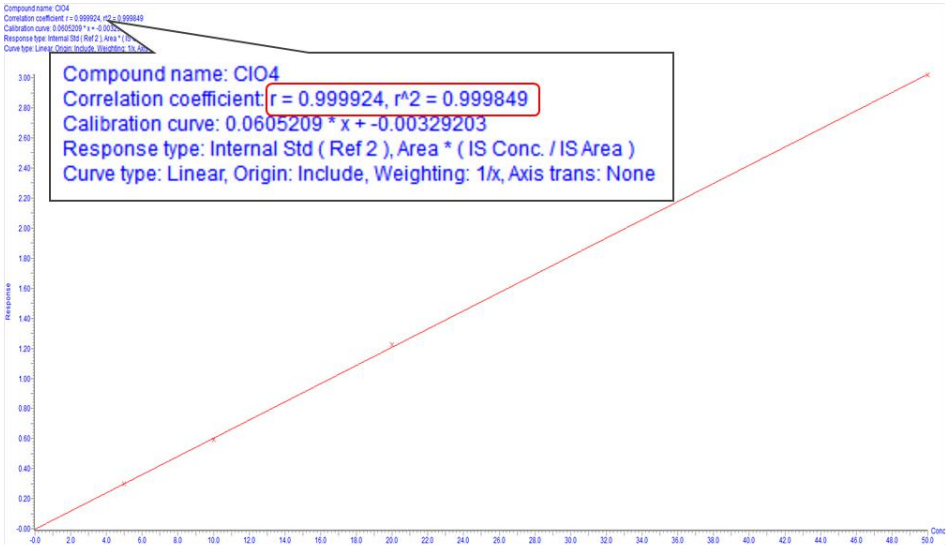
表 2 目标化合物离子色谱淋洗条件

时间（min）	100 mM KOH 比例（%）
0-7	10
7.5	58
12	58
12.5	10
20	10

5.3.3 方法性能评估

5.3.3.1 标准曲线及检出限

配制标准溶液使高氯酸盐浓度依次为0.25 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、2.50 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、25.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL，氯酸盐浓度依次为2.50 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、25.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、250.0 ng/mL、500 ng/mL、1000 ng/mL，标准工作液中氯酸盐同位素内标溶液浓度为20.0 ng/mL、高氯酸盐同位素内标溶液浓度为2.0 ng/mL。的标准系列溶液按选定的色谱条件进行测定，以目标物峰面积和内标峰面积的比值Y与对应的质量浓度X (μg/L)绘制标准曲线, 考察本方法的线性范围。结果表明,高氯酸盐质量浓度在0.25~100.0 μg/L范围内与峰面积呈良好的线性关系, 线性方程为Y=0.0605209X -0.00329203 ,相关系数(r)大于0.999；氯酸盐质量浓度在0.002~1.0 mg/L范围内与峰面积呈良好的线性关系, 线性方程为Y=0.191651X+0.00251333 ,相关系数(r)大于0.999（见图3）。



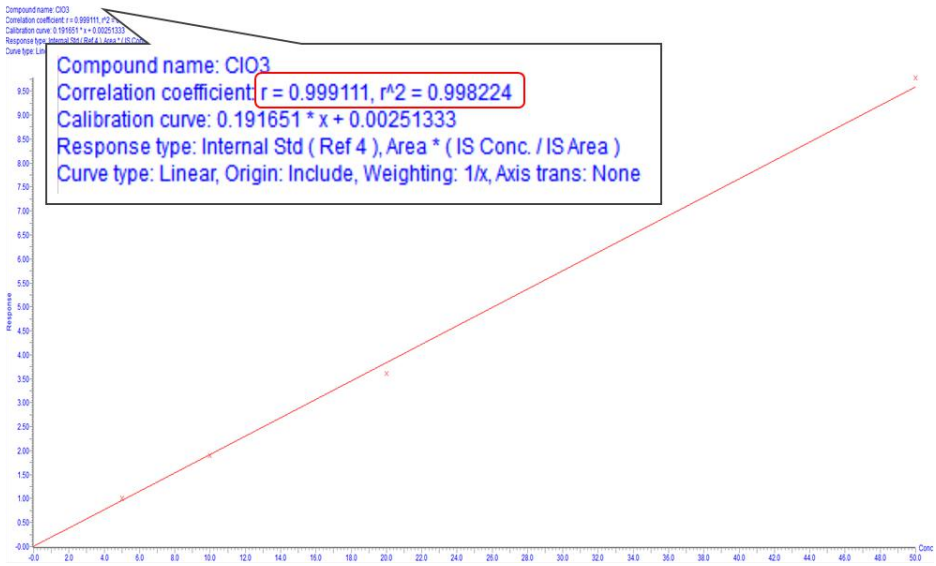


图 3 氯酸盐和高氯酸盐的标准曲线

分别以3倍信噪比和10倍信噪比计算目标物的检出限和定量限。与色谱方法不同，质谱方法的检出限和定量限会受到仪器型号、淋洗液、色谱柱、样本基质等多方面的影响。因此质谱方法的指标需要考虑多方面的影响。本方法称样量为2 g时，韭菜中氯酸盐的检出限为10.0 μg/kg，定量限为50.0 μg/kg；高氯酸盐的检出限为2.00 μg/kg，定量限为5.0 μg/kg。

5.3.3.2 方法精密度和准确度

向韭菜中加入浓度为 5 μg/kg（低）、20 μg/kg（中）和 100 μg/kg（高）的高氯酸盐和 10 倍浓度的氯酸盐，计算加标回收率和相对标准偏差，结果见表4。可以看出，相对标准偏差在 1.57~7.68%，回收率为 86.7~107%，多次测定结果显示其具有较好的重现性，满足测定要求。

表 4 方法精密度和准确度

氯酸盐（μg/kg）						高氯酸盐（μg/kg）					
本底值	添加水平	实测值	回收率%	平均回收率%	RSD%	本底值	添加水平	实测值	回收率%	平均回收率%	RSD%
21.1	50	74.1	106	106	6.67	4.24	5	9.09	97.0	98.8	4.07
		69.4	96.6					8.87	92.6		
		71.1	100					9.25	100		
		75.7	109					9.23	99.8		
		79.5	117					9.48	105		
		74.2	106					9.16	98.4		
	200	201	90.2	96.9	7.68		20	20.8	82.8	86.7	3.23
		205	92.1					22.5	91.4		
		219	98.9					21.3	85.5		
		216	97.2					21.6	86.8		
		206	92.7					21.5	86.2		
		242	111					21.7	87.5		
	1000	1079	106	107	2.61		100	103	99.2	102	1.57
		1129	111					107	103		
		1066	104					107	102		
		1090	107					106	102		
		1070	105					107	103		
		1127	111					108	104		

5.4 方法验证

北京市延庆区疾病预防控制中心、北京市大兴区疾病预防控制中心对方法进行协同验证。验证内容包括：加标实验精密度、重现性、线性范围等。

5.4.1 主要验证结果

氯酸盐和高氯酸盐在 2.5-500 ng/mL 和 0.25-500 ng/mL 范围内线性相关系数良好，在 1 倍、4 倍和 20 倍定量限时回收率符合食品中痕量污染物检测的要求，

结果见表 5 和表 6。

表 5 延庆区 CDC 验证结果

<table>
<tr><th colspan="6">氯酸盐（μg/kg）</th><th colspan="6">高氯酸盐（μg/kg）</th></tr>
<tr><th>本底值</th><th>添加水平</th><th>实测值</th><th>回收率（%）</th><th>平均回收率（%）</th><th>相对标准偏差RSD%</th><th>本底值</th><th>添加水平</th><th>实测值</th><th>回收率（%）</th><th>平均回收率（%）</th><th>相对标准偏差RSD%</th></tr>
<tr><td rowspan="18">15.9</td><td rowspan="6">50</td><td>72.8</td><td>114</td><td rowspan="6">93.4</td><td rowspan="6">11.4</td><td rowspan="18">5.94</td><td rowspan="6">5</td><td>11.1</td><td>103</td><td rowspan="6">102</td><td rowspan="6">4.82</td></tr>
<tr><td>60.0</td><td>88.2</td><td>11.5</td><td>112</td></tr>
<tr><td>61.2</td><td>90.8</td><td>11.0</td><td>101</td></tr>
<tr><td>57.7</td><td>83.7</td><td>10.9</td><td>100</td></tr>
<tr><td>60.3</td><td>88.8</td><td>10.8</td><td>97.6</td></tr>
<tr><td>63.4</td><td>95.0</td><td>11.0</td><td>102</td></tr>
<tr><td rowspan="6">200</td><td>178</td><td>81.2</td><td rowspan="6">84.3</td><td rowspan="6">3.28</td><td rowspan="6">20</td><td>26.0</td><td>100</td><td rowspan="6">101</td><td rowspan="6">2.76</td></tr>
<tr><td>187</td><td>85.5</td><td>27.1</td><td>106</td></tr>
<tr><td>182</td><td>83.2</td><td>26.0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>189</td><td>86.6</td><td>25.7</td><td>98.9</td></tr>
<tr><td>179</td><td>81.3</td><td>26.4</td><td>102</td></tr>
<tr><td>191</td><td>87.7</td><td>25.6</td><td>98.1</td></tr>
<tr><td rowspan="6">1000</td><td>1075</td><td>106</td><td rowspan="6">105</td><td rowspan="6">1.34</td><td rowspan="6">100</td><td>110</td><td>104</td><td rowspan="6">108</td><td rowspan="6">2.88</td></tr>
<tr><td>1057</td><td>104</td><td>118</td><td>112</td></tr>
<tr><td>1055</td><td>104</td><td>115</td><td>109</td></tr>
<tr><td>1093</td><td>108</td><td>117</td><td>111</td></tr>
<tr><td>1075</td><td>106</td><td>114</td><td>108</td></tr>
<tr><td>1069</td><td>105</td><td>111</td><td>105</td></tr>
</table>

表 6 延庆区 CDC 验证结果

氯酸盐（μg/kg）						高氯酸盐（μg/kg）					
本底值	添加水平	实测值	回收率（%）	平均回收率（%）	相对标准偏差RSD%	本底值	添加水平	实测值	回收率（%）	平均回收率（%）	相对标准偏差RSD%
19.2	50	70.7	103	102	0.970	1.60	5	6.22	92.4	107	9.67
		69.9	101					7.36	115		
		70.3	102					6.83	105		
		71.2	104					6.49	97.8		
		70.4	102					7.57	119		
		69.8	101					7.09	110		
	200	231	106	107	2.79		20	22.2	103	107	5.27
		236	108					24.9	117		
		243	112					23.7	111		
		228	105					21.7	101		
		228	104					23.1	107		
		229	105					22.8	106		
	1000	1024	100	102	1.86		100	109	108	108	4.20
		1015	100					101	99.5		
		1055	104					113	111		
		1022	100					111	110		
		1030	101					113	112		
		1061	104					108	106		

5.4.2 方法验证主要反馈意见

验证中主要的问题及相应解决方法总结如下：

（1）韭菜提取液经离心后形成的沉淀比较松散，应尽快转移或进行固相萃取净化，避免长时间将样品中的沉淀再次悬浮至提取液中，造成小柱堵塞，给净化操作带来不便，影响测定结果的准确性。

（2）氯酸盐和高氯酸盐在环境中普遍存在，因此实验过程中要注意过程空白的控制。

5.4.5 验证结果小结

总体来看，应用该方法检测韭菜中的氯酸盐和高氯酸盐，具有较好的灵敏度、准确性和精度度，且方法操作简单、适于大规模样本的检测。

六、采用国际标准的程度与水平的简要说明

国外关于氯酸盐和高氯酸盐的检测标准方法或推荐标准方法主要是针对饮用水（表7），如欧盟发布的高氯酸盐检测标准：prEN ISO 19340 (WI=00230351) Water quality - Determination of dissolved perchlorate - Method using ion chromatograpHy (IC)（水中高氯酸盐的测定 离子色谱法），氯酸盐检测标准EN ISO 10304-4:1999 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatograpHy of ions - Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination（水中氯酸盐的测定 离子液相色谱法）。此外，还有美国环保局发布的高氯酸盐检测标准： 2013/07/29 EPA Method 314.2 Determination Of Perchlorate In Drinking Water Using Two-Dimensional Ion Chromatography With Suppressed Conductivity Detection(Version 1.0, May 2008)（饮用水中高氯酸盐的检测 二维离子色谱法）。对于食品样品，欧盟委员会推荐方法 Version 11.1 Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement（植物源性食品中强极性药物的测定 高效液相色谱-串联质谱法）规定了水果、蔬菜、谷物、干果及蜂蜜等植物性食品中氯酸盐、高氯酸盐等22 种高极性药物的QuEnChers提取净化-LC-MS测定方法。美国FDA推荐的膳食样品检测方法采用离子色谱质谱法只针对了高氯酸盐，我们在其基础上进行了前处理条件和仪器测定条件的优化，增加了氯酸盐，建立了韭菜中氯酸盐和高氯酸盐同时测定的离子色谱-串联质谱分析方法。

表 7 国际相关标准情况汇总

序号	来源国家或组织	标准号	标准名称	方法名称	检测范围/适用基质	与制修订标准的关系
1	欧盟	prEN ISO 19340 (WI=00230351)	Water quality - Determination of dissolved perchlorate - Method using ion chromatograpHy (IC)	离子色谱法	水	非等效
2	欧盟	EN ISO 10304-4:1999	Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatograpHy of ions - Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination	离子色谱法	水	非等效
3	欧盟	(EURL-SRM) Version 11.1	Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement	液相色谱质谱法	水果、蔬菜、谷物、干果及蜂蜜等食品	非等效
4	美国	EPA Method 314.2	Determination Of Perchlorate In Drinking Water Using Two-Dimensional Ion Chromatography With Suppressed Conductivity	二维离子色谱法	水	非等效
5	美国	Revision 2	Rapid Determination of Perchlorate Anion in Foods by Ion Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	离子色谱质谱法	食品	非等效

七、标准涉及的专利及相关知识产权说明

无涉及专利、商标等知识产权等情况。

八、重大意见分歧的处理经过和依据

本标准的编写过程中无重大意见分歧。

九、其他应予说明的事项

无。