《母乳、血液和尿液中氯酸盐和高氯酸盐的测定》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

《母乳、血液和尿液中氯酸盐和高氯酸盐的测定》

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《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》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	张晶	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	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。
3	陈东	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	姚凯	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。
8	王泽林	北京市疾病预防控制中心	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

人群生物监测（human biomonitoring，HBM）是环境与健康风险评估体系的重要组成部分，可以直接反映通过饮食摄入等途径进入人体的化学污染物剂量，在化学污染物的早期预警、暴露削减策略制定及重点人群保护等方面具有重要意义。近年来，欧美发达国家均启动了人群生物监测调查计划，已经获得了大量的生物监测数据，并提供了多达 400 种化学物的人群暴露信息，为确定普通人群污染物内暴露基线水平、制定国家和地区的重点污染物管控清单提供了数据基础。目前，我国和北京市虽然开展了一些人群生物监测工作，但是尚未形成系统化、标准化、持续性的生物监测工作体系。人群生物监测的样本主要包括血液、尿液和母乳等，目前，很多生物样本的污染物检测技术标准尚不完善。

氯酸盐和高氯酸盐是一类含氯阴离子型无机化合物。这类物质会通过污染水源、土壤等途径影响农产品和相关食品的安全。高氯酸盐对人体的主要危害是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,导致甲状腺癌的发生[1]。氯酸盐会损害血红细胞, 从而引起高铁血红蛋白症, 并会干扰碘的吸收代谢, 危害人体健康。

考虑健康风险，美国科学院（NAS）建议包括婴幼儿及孕妇等敏感人群在内的高氯酸盐摄入的参考量为 0.7 μg/kg bw/day。欧洲食品安全局（European Food Safety Authority，EFSA）对食品中高氯酸盐、氯酸盐的健康危害进行了再评估，根据收集的水果、蔬菜及其制品中高氯酸盐的污染资料及文献中果汁、酒精饮料、牛奶、婴儿配方食品及母乳中的量评估了高氯酸盐的毒性和暴露量，并根据对健康成年人甲状腺碘的抑制作用，设定高氯酸盐和氯酸盐每日耐受摄入量为 0.3 μg/kg bw/day 和 3 μg/kg bw/day。Commission Regulation (EU) 2020/685 规定了食品中高氯酸盐的残留限量：婴幼儿食品为 0.02 mg/kg；蔬菜和水果为 0.1 mg/kg；腌制水果和蔬菜干、茶为 0.75 mg/kg。Commission Regulation (EU) 2020/749 规定了果蔬等多类食品中的氯酸盐限量为 0.05-0.70 mg/kg。Commission Regulation (EU) 2020/749 规定了果蔬等多类食品中的氯酸盐的限量为 0.05-0.70 mg/kg。

婴幼儿是高氯酸盐暴露的敏感人群，母乳作为婴儿的主要食物来源，高氯酸

盐污染对婴儿的生长发育可能会带来潜在影响。研究表明，母乳中普遍存在高氯酸盐。Kirk 等对美国 18 个州的 36 份母乳样品检测后发现所有样品均有检出，浓度范围为 1.4~92.2 μg/L，平均浓度为 10.5 μg/L。NRC 对 10 名妇女的进行每日三次采样，共采集 147 份母乳样品，检出高氯酸盐的含量在 0.5~39.5 μg/L，平均浓度为 5.8 μg/L。母乳中高氯酸盐和氯酸盐的污染水平对评估污染物易感性更高的婴儿的机体负荷水平十分重要。因此，为了解我国的更好地开展人体生物监测母乳中的含量水平，有必要开发简单可靠、灵敏度高的氯酸盐和高氯酸盐分析方法。

2.2 预期效果

拟建立可同时测定母乳、尿液和血液汇中氯酸盐和高氯酸盐的标准检测方法，填补目前人体生物样本中氯酸盐和高氯酸盐检测方法标准的空白，该方法可用于人体样本的相关污染物检测，为化学品内暴露监测和评估提供技术支持。

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生物样品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

本标准适用于母乳、血液和尿液中氯酸盐和高氯酸盐的离子色谱-串联质谱

方法和液相色谱-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，结合母乳、血液和尿液样品的基质特点，考虑目前检测机构仪器设备现状和标准要求，研究采用乙腈溶液提取、复合固相萃取小柱对提取液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或离子色谱-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/液相色谱-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：母乳、血清、尿液称取0.5 g（精确至0.01 g），置于2 mL离心管中，加入20.0 μL氯酸盐和高氯酸盐同位素内标混合标准中间液，涡旋混合后静置30 min。加入1 mL乙腈，具塞后震摇混匀，涡旋混匀30 s，超声提取15 min， 10 000 r/min离心5 min，吸取1.0 mL上清液过复合固相萃取净化小柱，收集流出液，10 000 r/min离心5 min，取上清液，离子色谱-串联质谱仪或液相色谱--串联质谱仪测定。（2）色谱条件：强阴离子交换色谱柱，KOH作为淋洗液梯度淋洗，进样量5 μL；或者表面带正电荷的五氟苯基柱，乙腈和甲酸水梯度洗脱，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

建立适用于母乳、血液和尿液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，实现人体生物样本中痕量阴离子污染物的定量分析。

5.2 方法原理

母乳、血液和尿液中的氯酸盐和高氯酸盐用酸化的乙腈水混合溶液提取，复合固相萃取小柱净化，采用离子色谱或液相色谱分离，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。我们针对母乳、血液和尿液样品分别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。为达到沉淀蛋白的目的，样品和乙腈的体积比为 1:2，即是 0.5 g 样品加入 1 mL 乙腈，尿液样品同样使用该比例。

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（表 1），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。

采用尿液的提取液，分别对比了分别对比了 C18（6 mL/200 mg）固相萃取柱、PRiME HLB（6 mL /200 mg）固相萃取柱、Oasis HLB（6 mL /200 mg）固相萃取柱、WCX 固相萃取柱（6 mL /200 mg）、MCX（6 mL /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小柱。但是该样品用于液相色谱串联质谱检测时呈现出明显的基质抑制，其中高氯酸盐内标的基质抑制在 80%以上，氯酸盐内标基质抑制>90%，且峰形明显展宽和前移。推测是氯离子干扰的结果。根据文献报道，离子色谱测定氯酸盐时其色谱峰信号易受样品中共存的 Cl-干扰。由于尿液、血液等生物样本中含有大量的阴离子，包括 Cl^-，尽管提取液可对其进行 3 倍稀释，但依然有高浓度的氯离子，上述固相萃取小柱对这类强阴离子的去除效果不明显，使得上样液中大量共存的氯离子影响了目标化合物的质谱信号。

表 1 不同样品中中氯酸盐和高氯酸盐测定主要检测方法总结

序号	文献或标准信息	基质	检测技术	仪器型号	前处理条件	色谱柱	检出限/定量限
1	Determination of chlorate and perchlorate using a novel hilic column chemistry by LC-MS/MS	食品	液相色谱-串联质谱法	Waters Xevo TQ-XS	1%甲酸-甲醇； 涡旋； QuPPe 提取（0.25μm PVDF 针式过滤器）	Torus DEA（2.1 × 50 mm）	定量限均为 0.001 mg/kg
2	A highly-efficient and cost-effective pretreatment method for selective extraction and detection of perchlorate in tea and dairy products.Food Chem. 2020 Oct 30;328:127113.	茶和乳制品	液相色谱-串联质谱法	Dionex Ultimate 3000 RSLC 和 Thermo Q Orbitrap 高分辨率质谱仪	37.5%乙腈； 超声； 离心	Poroshell 120 分析柱（50×2.1 mm），填充五氟苯基（PFP）（1.9 μm)	检出限和定量限：茶中分别为 0.019 和 0.056μg/ kg， 牛奶中分别为 0.003 和 0.007μg/L， 奶粉中分别为 0.025 和 0.075μg/kg。
3	A modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe cleanup method followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the rapid analysis of perchlorate, bromate and hypophosphite in flour.J Chromatogr A. 2017 Dec 1;1526:31-38.	面粉	液相色谱-串联质谱法	Waters Xevo TQ	50%乙腈； 涡旋+超声； QuEChERS 净化（100 mg C18+50 mg GCB）	Phenomenex Luna Silica (2)色谱柱 (150mm×2.0mm,5 μm)	仪器定量限：0.1μg/L 方法定量限：2.0μg/kg

4	A novel approach for simultaneous analysis of perchlorate (ClO4−) and bromate (BrO3−) in fruits and vegetables using modified QuEChERS combined with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry.Food Chem. 2019 Jan 1;270:196-203.	水果、蔬菜： 樱桃番茄，草莓，番茄，马铃薯，生菜和小白菜	液相色谱-串联质谱法	Waters Xevo TQ	1%甲酸-乙腈； 超声； QuEChERS 净化（100 mg C18+40 mg GCB）	Diamonsil C18(2) 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)	检出限：0.1 μg/L 方法定量限：3.0 μg/kg
5	Accurate, sensitive and rapid determination of perchlorate in tea by hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry.Anal Methods. 2020 Jul 28;12(28):3592-3599.	茶叶	液相色谱-串联质谱法	MDS Sciex API 3200	50%乙腈水； 涡旋； QuEChERS 净化（200 mg 石墨化炭黑 GCB）	zwitterion HILIC 柱	定量限为 0.005mg/kg 检出限：绿茶 0.0011mg/kg、红茶 0.0013mg/kg
6	Analysis of Perchlorate in Milk Powder and Milk by Hydrophilic Interaction Chromatography Combined with Tandem Mass Spectrometry.J Agric Food Chem. 2010 Mar 24;58(6):3736-40.	奶粉和牛奶	液相色谱-串联质谱法	Sciex API 4000	1％乙酸+乙腈； Strata X 固相萃取柱	Inertsil HILIC 色谱柱（150 mm×3.0 mm，3.5μm）	检出限： 奶粉 4.00 μg/kg，牛奶 0.08 μg/L

7	Chloroxyanion Residues in Cantaloupe and Tomatoes after Chlorine Dioxide Gas Sanitation.J Agric Food Chem. 2015 Nov 4;63(43):9640-9.	哈密瓜和番茄	离子色谱法， 液相色谱-串联质谱法	离子色谱：Thermo-Fisher ICS-2100 离子色谱仪。 液质：Waters	离子色谱：EPA 方法 314.0。 液质：1％乙酸；涡旋；ENVI-Carb（500 mg，6 cc）固相萃取柱。	离子色谱：AG19 保护柱（4 mm×50 mm ），Dionex AS19 色谱柱（4 mm×250 mm ）。 液质：Waters Ion-Pak Anion HR 色谱柱（4.6 mm×75 mm）。	离子色谱：番茄漂洗水中氯酸盐和高氯酸盐的检出限分别为 1 和 1.3 ng / mL，哈密瓜储罐冲洗水中氯酸盐和高氯酸盐的检出限分别为 3.3 和 1.7 ng / mL。 液质：番茄氯酸盐定量限 60 ng/g，检出限为 36 ng/g；高氯酸盐定量限 1.5 ng/g；哈密　　瓜氯酸盐的检出限为 15 ng / g，定量限为 30 ng / g；哈密瓜中高氯酸盐的检出限为 0.3 ng / g，定量限为 1.5 ng / g。
8	Determination of perchlorate from tea leaves using quaternary ammonium modified magnetic carboxyl-carbon nanotubes followed by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry.Talanta. 2018 Aug 1;185:411-418.	茶叶	液相色谱-串联质谱法	AB SCIEX TRIPLE QUAD 5500	1.0%甲酸水溶液； 涡旋离心； 磁性分散固相萃取（Mag-dSPE）	IC-Pak Anion HR 色谱柱 (75 mm × 2.1 mm, 4.6 μm)	检出限 2.49 ng/ kg，定量限 8.21 ng/kg
9	Determination of trace level of perchlorate in Antarctic snow and ice by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry using an automated sample on-line preconcentration method.Chinese Chemical Letters,2013,24(04):311-314.	南极冰雪	离子色谱-串联质谱	IC-ESI-MS / ICS2000 离子色谱（IC）系统和 API3200 串联质谱仪	/	Dionex Ion Pac AG16（50mm×2mm)保护柱，IonPac AS16（250mm×2mm）分析柱，IonPac TACULP1 柱(23mm×5 mm）捕集柱	检出限 0.2　ng / L，定量限 0.5　ng / L

10	Dietary exposure assessment to perchlorate in the Taiwanese population A risk assessment based on the probabilistic approach.Environ Pollut. 2020 Dec;267:115486.	台湾人群饮食中高氯酸盐的暴露评估（加工食品、乳制品、饮料、茶和瓶装水）	液相色谱-串联质谱法	Agilent 6410	1%乙酸； 涡旋； Supelclean Envicarb 小柱	IC Pak Anion HR 色谱柱（6mm, 4.6mm×75 mm)	检出限为 0.038mg/kg，定量限为 0.07～2.8mg/kg
11	Monitoring of perchlorate in diverse foods and its estimated dietary exposure for Korea populations.J Hazard Mater. 2012 Dec;243:52-8.	韩国人膳食中高氯酸盐的暴露评估（乳制品、水果、蔬菜、火腿、香肠、方便面、鱼、肉和饮料）	液相色谱-串联质谱法	Agilent 6460	高水分样品-1%乙酸，低水分样品及乳制品-1%乙酸+乙腈；Supelclean™ EnviTM-Carb 小柱。 饮料、酒类：水。	AS21 柱(2 mm × 250 mm, Dionex Technology) ，AG21 保护柱(2 mm ×50 mm, Dionex Technology)	乳制品 22.6μg/kg，水果蔬菜 190μg/kg，加工食品 39μg/kg，酒和饮料 365.9μg/L，肉、蛋 6.54μg/kg，鱼和贝类 21.5μg/kg
12	Occurrence of perchlorate in rice from different areas in the Republic of Korea	大米	离子色谱-串联质谱	Dionex ICS 2100	乙腈+1％乙酸； 涡旋； C18 固相萃取	/	/
13	One-step sample processing method for the determination of perchlorate in urine and whole blood and breast milk using liquid chromatography tandem mass spectrometry.Ecotoxicol Environ Saf. 2019 Jun 15;174:175-180.	人尿，血和母乳	液相色谱-串联质谱法	Agilent G6410B	水； 涡旋离心	Athena C18-WP 色谱柱（4.6 mm × 150 mm, 3 μm)	尿液、母乳和血：检出限范围 0.06μg / L- 0.3μg / L，定量限范围 0.2μg / L - 1μg / L

14	Quantitative determination of perchlorate in bottled water and tea with online solid phase extraction high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry.J Chromatogr A. 2012 Jul 13;1246:40-7.	瓶装水和茶叶	液相色谱-串联质谱法	Agilent 6410	瓶装水：不前处理直接在线固相萃取； 瓶装茶：1%乙酸乙腈；涡旋离心；ENVI-Carb 小柱	Gemini C18 色谱柱 (2.0 mm×150 mm, 5 μm)	定量限：水 0.05μg/L，茶 1.5μg/L
15	Stability of Sodium Chlorate Residues in Frozen Tomato and Cantaloupe Homogenates.J Agric Food Chem. 2017 Aug 2;65(30):6258-6263.	哈密瓜和番茄	液相色谱-串联质谱法	Waters Acquity Ultra Performance	1％乙酸； 涡旋离心； ENVI-Carb（0.5 g，6 cc）固相萃取柱	Dionex IonPac AS21 保护柱（2×50 mm），分析（2×250 mm）色谱柱	定量限：哈密瓜 30 ng/g，番茄 60 ng/g
16	Determination of Chlorate and Perchlorate in Infant Milk Using Waters Anionic Polar Pesticide Column and UPLC-MS/MS	婴幼儿奶粉和其他乳制品	液相色谱-串联质谱法	Waters Xevo TQ-XS	1%甲酸-甲醇； 涡旋离心； 乙腈+100mg C18 吸附剂； 涡旋离心，（QuPPe-AO 方法提取）	Waters Anionic Polar Pesticide (APP) 柱 2.1 × 50 mm, 5 μm (P/N: 186009286)	/
17	超高效液相色谱_串联质谱法测定茶叶中高氯酸盐.食品安全质量检测学报,2018,9(04):925-929.	茶叶	液相色谱-串联质谱法	ACQUITY UPLC® -TQS 超高效液相色谱-串联质谱仪	0.2%乙酸水溶液； 80 ℃恒温振荡提取 30 mim； 石墨炭黑柱（ProElut CARB, 500 mg/6 mL）	Acclaim TRINITY P1 复合离子交换柱（50 mm×2.1 mm, 3 μm）	检出限 2.0μg/kg

18	超高效液相色谱_串联质谱法测定食品中高氯酸盐.中国食品卫生杂志,2017,29(04):438-444.	水果、蔬菜，牛奶、豆浆、含乳饮料，谷物和动物源性食品，香辛料调味品(桂皮、花椒、大料、五香粉、咖喱粉等)	液相色谱-串联质谱法	岛津 8050 高效液相色谱-质谱 /质谱仪	水果、蔬菜：乙腈-水（1-1）， 牛奶、豆浆、含乳饮料、肉、谷物：乙腈-水（2-1）， 香辛料调味品(桂皮、花椒、大料、五香粉、咖喱粉等)：水； 涡旋+超声； C18 固相萃取柱	Synergi^{TM} MAX-RP 色谱柱（4.6 mm*250 mm，4μm）	牛奶的定量限 2.0μg/kg，其他食品的定量限 10.0μg/kg
19	GB/T 5750.11-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标（见 GB /T 5750.10-2006第13章亚氯酸盐）	生活饮用水	碘量法、离子色谱法	/	离子色谱法：直接过膜	离子色谱法： AS9+AG9-HC（内径：4mm）	/
20	SN/T 4049-2014 出口食品中氯酸盐的测定 离子色谱法	鲜龙眼、龙眼罐头、龙眼干、芒果、芒果汁、苹果汁、混合果蔬汁、土豆、葡萄酒、啤酒、小麦粉、大米、牛奶、猪肉和鱼	离子色谱法	/	鲜龙眼、龙眼罐头、龙眼干、芒果、芒果汁、苹果汁、混合果蔬汁、土豆、葡萄酒、啤酒、小麦粉、大米：水， 牛奶：3%乙酸水猪肉和鱼：石油醚除脂，水提取超声； C18 固相萃取柱（200mg，3mL）	阴离子交换色谱柱： 分析柱 DIONEX IonPac AS19（4mm×250mm）， 保护柱 DIONEX IonPac AG19（4mm×50mm）	测定低限： 鲜龙眼、龙眼罐头、芒果、芒果汁、苹果汁、混合果蔬汁、土豆、啤酒、小麦粉、大米、牛奶、猪肉和鱼 0.5mg/kg，葡萄酒 1.0mg/kg，龙眼干 2.5mg/kg

21	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	瓶装水、水果、牛奶、奶粉、谷物、水产品和动物组织	液相色谱-串联质谱法	/	瓶装水直接测定取水果、水产品、动物组织：1%乙酸，牛奶、奶粉、谷物：1%乙酸和加乙腈沉淀蛋白； 涡旋振荡； C18 固相萃取柱	IC-Pak™ Anion HR 柱（4.6 mm*75 mm，6μm）	测定低限： 瓶装水 0.5μg/L，水果、牛奶 1.0μg/kg，奶粉、谷物、水产品、动物组织 3.0μg/kg
22	BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定	包装饮用水、液体乳、大米、胡萝卜、哈密瓜、猪肉、鱼肉、茶叶、婴幼儿配方乳粉（不包括特殊医学用途的婴幼儿配方乳粉）	液相色谱-串联质谱法	/	包装饮用水：直接移取， 胡萝卜、哈密瓜、茶叶、大米、猪肉、鱼肉：水-甲醇（7-13）， 婴儿配方乳粉：0.1%甲酸水溶液-甲醇（5-10）， 液体乳：0.1%甲酸水溶液-甲醇（1-9）； 涡旋+超声； PRiME HLB 固相萃取柱（3cc，150mm）	AcclaimTRINITYP1 复合离子交换柱（50mm×2.1mm，3μm；100mm×2.1mm，3μm）	包装饮用水中氯酸盐检出限 0.6μg/L、定量限 2.0μg/L；高氯酸盐检出限 0.4μg/L、定量限为 1.0μg/L。胡萝卜、哈密瓜、茶叶中氯酸检出限 12.0μg/kg、定量限 40.0μg/kg；高氯酸检出限 8.0μg/kg、定量限 20.0μg/kg。猪肉、鱼肉、大米中氯酸检出限 6.0μg/kg，定量限 20.0μg/kg；高氯酸检出限为 4.0μg/kg、定量限 10.0μg/kg。液体乳中氯酸盐检出限 1.8μg/kg、定量限 6.0μg/kg；高氯酸盐检出限 1.2μg/kg、定量限 3.0μg/kg。婴儿配方乳粉中氯酸盐检出限 4.5μg/kg、定量限 15.0μg/kg；高氯酸盐检出限 3.0μg/kg、定量限为 7.5μg/kg。

为了证实这一点，在 20 μg/L 的标准溶液中加入不同浓度的氯化钠溶液，其谱图如图 7 所示，可以看到当氯化钠的浓度达到 0.05%时，样品中的氯酸盐（RT 2.95 min）的基质抑制达到了 52.3%；氯化钠的浓度为 0.1%时，氯酸盐的色谱峰前伸明显，高氯酸盐的基质抑制约为 28.4%；氯化钠的浓度达到 0.2%时，高氯酸的色谱峰也出现了前伸的肩峰。氯化钠的进一步增加到 0.5%时，两目标化合物的基质抑制均在 65%以上，氯酸盐甚至达到了 85.5%。因此，要想改善这种现象，实现对生物样品的准确定量，必须去除样品中的氯离子。

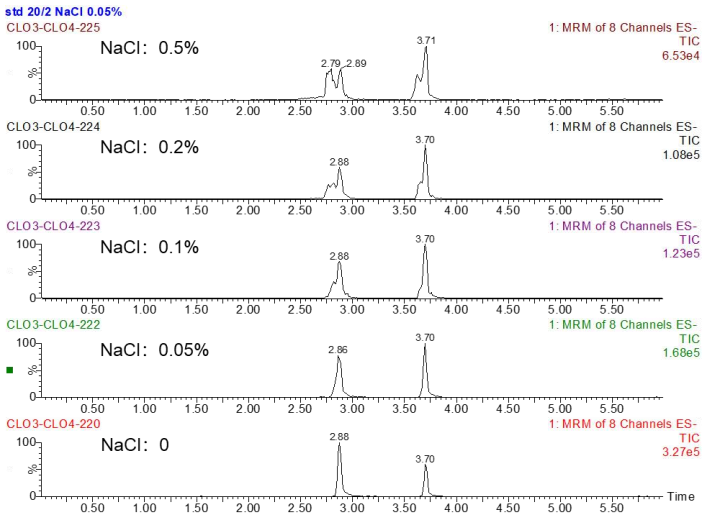


图 1 NaCl 浓度对目标化合物色谱行为的影响

比较了 Ag 柱和 Ag/H 复合柱的除氯效果（图 8），发现对尿液样品， Ag/H 复合柱处理后的效果明显优于 Ag 柱。Ag/H 型小柱的填料中也包含有氢 H^+型的强酸型聚苯乙烯型的阳离子交换树脂（Pre IC H）。该树脂对多价阳离子如过渡金属离子和钙离子 Ca2+具有很好的选择。这种复合柱最初的设计目的就是为了从样品基体中除去较高浓度的碱土金属和过渡金属离子、中和强碱性样品溶液和去除样品中的碳酸根 $CO3^{2-}$。在该复合柱的结构中，H 树脂被放在两层结构中的下层，该层树脂可除去样品基体中的可溶性 Ag+离子和其他阳离子。Ag/H 型离子色谱预处理柱可用来产生沉淀的方式从样品溶液中去除 Cl^-、Br^-、I^-、CN^-、SCN^-等阴离子。

但是，目前商品化的 Ag/H 小柱大多为 500mg 或 1g 的规格，而生物样品尤其血液样品的量通常非常有限，一般小于 1mL，如此小体积的样本产生的提取

液也比较有限，不能适配大体积的商品化 Ag/H 小柱。为了满足这些样本的检测需求，我们针对 1mL 尿液提取液进行 Ag/H 配比的优化，最终确定 90mg/30mg 的比例最佳。此外，为了尽量减少尿素、脂肪等基质内源性物质的干扰，复合净化小柱的构成为由上到下 MCX&EMR/Ag/H（100 mg&30mg/90mg/30mg），主体积 3 mL，临用前用 10 mL 水活化，10 mL 乙腈-甲酸水溶液淋洗平衡，上样前排出柱体中残留的溶液。

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（表 1），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和液相色谱串联质谱技术两种方法进行开发。

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 2。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 2 目标化合物及内标的质谱条件

化合物名称	前体离子	产物离子	Q_1	碰撞电压（V）	Q_3
氯酸根	83	67*	9	21	9
	85	69	9	22	9
氯酸根内标	89	71*	9	21	10
	91	73	9	21	10
高氯酸根	99	83*	10	28	10
	101	67	10	38	8
高氯酸根内标	107	89*	10	28	10
	109	91	10	28	10

5.3.2.2 离子色谱条件的优化

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 3 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 液相色谱条件的优化

由于高氯酸盐和氯酸盐均为极性化合物，易溶于水，在反相色谱柱上难以保

留，易出现拖尾现象，对于基质复杂的样品，难以满足高氯酸盐和氯酸盐的痕量测定要求。从表 1 可知，用于氯酸盐和高氯酸盐分析的色谱柱通常为极性的 HILIC 柱，或者是带有离子交换基团的氟苯基柱，或者是离子交换型复合柱。Acquity CSH 氟苯基柱是 Waters 公司开发的基于 BEH 亚乙基桥颗粒的新型超高效液相色谱柱，采用第三代杂化颗粒技术，表面带有少量电荷，对卤代化合物和极性化合物具有优异的选择性，能使高氯酸盐和氯酸盐在柱上得到很好的保留和分离，峰形对称、尖锐且出峰时间较短。因此，本试验选择 Acquity CSH 氟苯基柱作为分析柱。

考察了反相色谱常用的流动相组成对目标物峰形和保留的影响，包括甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1%甲酸水溶液、乙腈-0.1%甲酸水溶液、甲醇-0.1%乙酸水溶液和乙腈-0.1%乙酸水溶液，结果发现流动相体系中不含酸时，无论是甲醇-水还是乙腈-水，氯酸盐和高氯酸盐均在 1 分钟前流出，该时间近似于系统的死时间，也就是说目标物基本上没有保留；当体系中加入 0.1%乙酸时，氯酸盐和高氯酸盐会产生明显的分叉，峰形不理想。与此相对照，体系中的酸改为甲酸时会获得较好的峰形和理想的分离度。就甲醇-0.1%甲酸水溶液和乙腈-0.1%甲酸水溶液两种流动相进行比较，后者的灵敏度更高。

进一步对流动相中甲酸的浓度进行的优化，分别考察了 0.05%、0.1%和 0.2%三个浓度水平，结果发现 0.1%甲酸水时所得谱图的响应值最高。因此最终选择乙腈-0.1%甲酸水体系作为液相色谱流动相条件（表 4）。

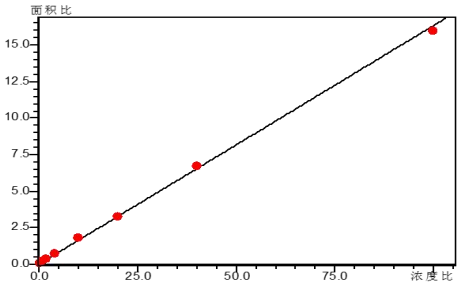
表 4 液相色谱洗脱条件

时间 min	流速 mL/min	A（乙腈） %	B（0.1 %甲酸水溶液） %
0.0	0.3	25	75
0.5	0.3	25	75
4.0	0.3	65	35
5.0	0.3	95	5
7.0	0.3	95	5
7.5	0.3	25	75
10	0.3	25	75

5.3.3 方法性能评估

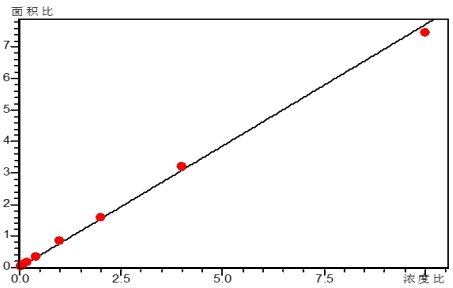
5.3.3.1 标准曲线及检出限

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=0.770577X +0.00968475 ,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=0.163191X+0.0184304 ,相关系数(r)大于0.999（见图2）。



Y=0.163191X+0.0184304
R=0.9994

氯酸根标准曲线



Y=0.770577X+0.00968475
R=0.9991

高氯酸根标准曲线

图 2 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。试样中氯酸盐的检出限为10.0 μg/kg，定量限为25.0 μg/kg；高氯酸盐的检出限为1.00 μg/kg，定量限为2.5 μg/kg。

5.3.3.2 方法精密度和准确度

向母乳、尿液和血液中加入浓度为 2.5 μg/kg（低）、20 μg/kg（中）和 50 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 5。可以看出，相对标准偏差在 1.07~14%，回收率为 80.3~114.9%，多次测定结果显示其具有较好的重现性，满足测定要求。

表 5 方法精密度和准确度

方法	样品	目标化合物	加标	平均回收率	日内 RSD	日间 RSD
			（μg/kg）	（%）	（%）	（%）
液相色谱串联质谱	母乳	ClO_4^-	2.5	80.3	8.20	
			20	100.8	10.5	5.7
			50	81.6	4.11	
		ClO_3^-	25	107.5	13.6	
			200	91.8	10.5	9.3
			500	87.7	12.5	
	血液	ClO_4^-	2.5	97.7	4.3	
			20	103.2	7.7	4.9
			50	93.1	2.9	
		ClO_3^-	25	102.7	17.5	
			200	96.2	9.4	8.4
			500	99.8	8.2	
	尿液	ClO_4^-	2.5	101.6	11.7	
			20	107.9	14	3.5
			50	92	1.05	
		ClO_3^-	25	109.8	10.5	
			200	107.2	7.6	6.9
			500	92	7.3	
离子色谱串联质谱	母乳	ClO_4^-	2.5	108.1	10.7	
			20	88.3	3.5	9.4
			50	94	6.2	
		ClO_3^-	25	104	8.6	
			200	103	11.8	12.2
			500	98	5.3	
	血液	ClO_4^-	2.5	84.1	10.4	
			20	85.3	8.3	10.5
			50	91.8	8.1	
		ClO_3^-	25	107	1.8	
			200	110	7.7	8.4
			500	90.5	10.1	
	尿液	ClO_4^-	2.5	114.9	7.0	
			20	108.2	8.1	7.9
			50	104.8	3.9	
		ClO_3^-	25	99.8	3.9	
			200	100.2	1.8	11.7
			500	100.4	1.9	

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、8 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 6-9。

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）少量经复合固相萃取小柱净化的生物样本会有浑浊，推测是由样本的个体差异造成的，可采用离心或过膜的方式去除浑浊，进而上机分析，不影响结果的准确性。

（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，应用该方法检测母乳、血液和尿液中的氯酸盐和高氯酸盐，具有较高的灵敏度、准确性和精度度，方法操作简单、适于大量样本的高通量检测。

表 6 延庆区 CDC 离子色谱-串联质谱法测定三种生物样品中氯酸盐和高氯酸盐的回收率和 RSD（*n*=6）

样品名称	氯酸盐（ g/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%
1 母乳	ND	25	21.8	87.1	90.7	4.29	ND	2.5	2.86	114	113	3.80
			22.0	87.9					2.68	107		
			22.3	89.1					2.71	108		
			22.5	90.1					2.87	115		
			23.1	92.6					2.93	117		
			24.4	97.7					2.92	117		
		200	174	87.1	91.7	6.12		20	19.0	94.9	93.5	1.86
			173	86.6					18.5	92.6		
			200	99.8					18.4	92.0		
			180	89.8					18.5	92.7		
			195	97.5					19.3	96.4		
			178	89.2					18.5	92.6		
		500	503	101	94.0	7.71		50	43.8	87.5	87.1	1.13

			419	83.8					43.9	87.7		
			449	89.8					43.1	86.3		
			448	89.7					43.3	86.6		
			492	98.5					44.3	88.6		
			508	102					43.0	86.1		
2 血液	0.530	50	40.1	79.2	83.4	10.9	1.82	5	5.74	78.5	95.4	9.83
			40.1	79.0					6.64	96.5		
			49.0	96.8					7.19	107		
			38.1	75.2					6.73	98.3		
			47.0	92.9					6.59	95.4		
			39.1	77.1					6.62	96.1		
		200	178	88.7	84.9	7.68		20	19.1	86.5	86.0	3.86
			154	76.8					19.5	88.4		
			170	84.7					19.7	89.3		
			155	77.2					18.4	83.1		
			184	91.8					19.4	87.8		
			180	90.0					18.0	80.9		
		1000	977	97.7	86.7	9.98		100	78.7	76.9	85.2	5.52

			848	84.8					85.2	83.4		
			778	77.7					87.2	85.4		
			931	93.0					92.1	90.3		
			908	90.7					89.8	88.0		
			761	76.1					89.1	87.3		
3 尿液	ND	25	19.9	79.5	81.2	9.62	ND	2.5	1.84	73.5	78.1	5.23
			21.5	86.0					2.06	82.5		
			19.5	78.2					1.90	76.1		
			23.5	94.2					1.85	74.0		
			19.5	77.8					2.05	81.9		
			17.9	71.7					2.02	80.8		
		200	194	97.1	102	7.00		20	20.3	102	100	1.24
			192	96.0					20.2	101		
			209	105					19.7	98.4		
			230	115					19.9	100		
			195	97.3					20.2	101		
			206	103					19.8	98.9		

		500	506	101	103	9.88		50	51.9	104	102	2.08
			444	88.8					51.7	103		
			513	103					49.6	99.3		
			548	110					51.5	103		
			589	118					51.3	103		
			480	96.1					49.5	99.1		

表 7 延庆区 CDC 液相色谱-串联质谱法测定三种生物样品中氯酸盐和高氯酸盐的回收率和 RSD（*n*=6）

样品名称	氯酸盐（ g/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%
1 母乳	ND	25	24.3	97.0	95.5	5.59	ND	2.5	2.95	118	110	4.78
			25.2	101					2.74	110		
			23.3	93.1					2.64	105		
			21.5	85.9					2.85	114		
			24.7	98.9					2.60	104		
			24.4	97.5					2.80	112		
			192	96.0	97.4	1.80		20	20.9	104	103	2.52

			194	96.9					20.2	101		
			197	98.5					20.6	103		
			195	97.7					20.0	100		
			200	100					20.6	103		
			191	95.4					21.5	107		
		500	483	96.7	96.1	1.50		50	52.3	105	101	3.41
			484	96.9					50.7	101		
			491	98.2					52.7	105		
			474	94.8					49.1	98.1		
			480	95.9					49.4	98.7		
			472	94.3					48.6	97.2		
2 血液	1.69	50	44.2	84.9	88.1	2.01	1.62	5	6.12	89.9	93.1	3.88
			46.9	90.3					6.02	88.0		
			45.8	88.1					6.47	96.9		
			46.1	88.9					6.32	94.0		
			45.7	88.1					6.26	92.8		
			45.8	88.2					6.46	96.8		
		200	174	86.1	87.3	1.40		20	20.3	93.3	94.8	1.64
			180	89.1					21.1	97.4		

			177	87.6					20.7	95.4		
			173	85.9					20.4	93.8		
			176	87.1					20.3	93.5		
			178	88.2					20.6	95.0		
		1000	920	91.9	86.7	6.96		100	92.8	91.2	84.8	7.07
			923	92.1					90.1	88.5		
			768	76.6					77.7	76.1		
			907	90.5					91.3	89.7		
			838	83.6					85.0	83.4		
			859	85.7					81.4	79.8		
3 尿液	ND	50	41.7	83.4	91.1	6.43	0.650	5	5.39	94.9	100	5.49
			46.7	93.4					5.62	99.5		
			48.8	97.7					5.88	105		
			48.0	95.9					5.31	93.2		
			45.7	91.4					5.69	101		
			42.4	84.8					6.02	107		
		200	179	89.3	89.1	1.13		20	19.8	95.6	93.3	1.97

			179	89.4					19.1	92.2		
			178	88.8					18.8	90.6		
			177	88.5					19.1	92.5		
			182	90.9					19.6	94.6		
			176	87.9					19.5	94.2		
		1000	818	81.8	84.7	11.7		100	82.4	81.8	89.0	9.93
			757	75.7					82.1	81.4		
			939	93.9					97.1	96.4		
			798	79.8					83.2	82.5		
			770	77.0					103	103		
			998	99.8					89.8	89.2		

表 8 大兴区离子色谱-串联质谱法测定三种生物样品中氯酸盐和高氯酸盐的回收率和 RSD（*n*=6）

样品名称	氯酸盐（ g/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%
	ND	25	25.0	100	94.9	8.89	ND	2.5	2.53	101	101	1.29

			24.9	99.6					2.53	101		
			22.3	89.3					2.54	102		
			20.7	82.7					2.50	100		
			23.0	91.9					2.46	98.3		
			26.4	106					2.54	102		
		200	183	91.3	98.5	3.85		20	19.8	99.1	99.0	1.23
			199	99.6					19.7	98.6		
			196	98.1					19.5	97.4		
			203	101					20.0	100		
			198	99.1					20.1	101		
			203	102					19.6	98.0		
		500	476	95.1	96.5	3.69		50	49.3	98.7	98.7	1.11
			477	95.5					48.8	97.6		
			499	99.9					50.3	101		
			470	93.9					49.4	98.9		
			509	102					48.8	97.6		
			464	92.8					49.6	99.2		
2 血液	1.62	50	45.2	87.2	88.0	6.90	1.47	5	5.88	88.2	93.9	4.84
			43.0	82.7					6.25	95.5		
			45.0	86.7					6.13	93.2		

			50.3	97.3					6.45	99.6		
			48.0	92.8					6.34	97.4		
			42.3	81.3					5.93	89.2		
		200	173	85.8	87.0	2.52		20	20.0	92.9	94.8	3.17
			178	88.4					21.3	99.1		
			179	88.6					20.9	97.0		
			170	84.2					19.7	90.9		
			172	85.2					20.1	93.4		
			181	89.7					20.6	95.7		
		1000	982	98.1	89.7	10.5		100	81.2	79.8	85.5	9.70
			786	78.4					80.5	79.0		
			774	77.3					100	98.5		
			931	93.0					90.3	88.8		
			944	94.2					78.7	77.2		
			975	97.3					91.4	89.9		
3 尿液	11.5	50	67.7	112	106	11.4	ND	5	5.28	106	101	11.0
			68.5	114					5.12	102		

			64.4	106					5.52	110		
			71.7	120					4.85	97.1		
			61.1	99.2					4.00	80.1		
			54.8	86.5					5.39	108		
		200	202	95.0	97.2	12.35		20	22.2	111	106	5.27
			183	85.7					21.1	106		
			172	80.5					21.9	109		
			225	107					19.4	96.8		
			225	107					22.2	111		
			228	108					20.6	103		
		1000	1204	119	107	9.38		100	114	114	108	7.80
			1013	100					102	102		
			968	95.6					94.2	94.2		
			1159	115					111	111		
			1138	113					114	114		
			991	98.000					115	115		

表 9 大兴区液相色谱-串联质谱法测定三种生物样品中氯酸盐和高氯酸盐的回收率和 RSD（*n*=6）

样品名称	氯酸盐（ g/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%
1 母乳	ND	25	21.8	87.0	90.5	3.93	ND	2.5	1.95	77.8	77.8	3.12
			23.5	94.0					1.86	74.4		
			22.1	88.3					1.91	76.4		
			23.5	94.0					1.95	77.8		
			23.3	93.2					1.98	79.0		
			21.7	86.7					2.04	81.6		
		200	202	101	100	2.12		20	17.0	85.0	87.5	9.98
			200	100					16.6	83.1		
			207	103					21.0	105		
			201	100					16.8	83.7		
			201	100					17.2	85.8		
			193	96.7					16.5	82.3		
		500	526	105	99.0	9.91		50	46.6	93.1	97.1	7.48
			530	106					46.8	93.6		
			537	107					47.2	94.4		

			508	102					44.7	89.4		
			457	91.5					54.0	108		
			414	82.8					52.1	104		
2 血液	1.48	50	42.4	81.9	85.9	2.93	ND	5	4.36	87.1	91.8	3.03
			44.4	85.8					4.79	95.7		
			44.2	85.4					4.59	91.8		
			46.2	89.4					4.64	92.8		
			44.2	85.5					4.61	92.1		
			45.3	87.6					4.57	91.3		
		200	178	88.1	89.1	2.93		20	16.6	82.8	84.1	1.50
			184	91.3					16.6	83.2		
			188	93.3					17.1	85.4		
			175	86.7					16.6	83.0		
			177	87.7					17.1	85.5		
			177	87.7					17.0	84.8		
		1000	933	93.2	87.5	6.86		100	81.2	81.2	81.9	4.98
			932	93.1					80.8	80.8		

			778	77.7					88.5	88.5		
			900	89.9					80.3	80.3		
			839	83.8					84.4	84.4		
			874	87.3					76.5	76.5		
3 尿液	22.92	50	76.3	107	108	4.23	1.91	5	6.44	90.5	104	7.18
			74.4	103					6.95	101		
			75.9	106					7.20	106		
			76.7	108					7.09	104		
			81.0	116					7.41	110		
			78.2	111					7.46	111		
		200	198	87.3	106	18.3		20	21.2	96.2	110	9.70
			187	81.9					21.7	98.9		
			229	103					24.3	112		
			272	125					24.2	111		
			237	107					26.0	120		
			283	130					26.3	122		
		1000	1078	105.5	109	11.1		100	108	106	111	5.93

			1098	107.5					112	110		
			1244	122.1					120	118		
			1262	123.9					115	113		
			931	90.8					119	117		
			1090	106.7					103	101		

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10），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。目前尚无母乳、血液、尿液等生物样本的标准方法，我们在以上方法的基础上进行了前处理条件和仪器测定条件的优化，建立了母乳、血液、尿液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 10 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	离子色谱法	水	非等效

			and chlorite in water with low contamination			
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。