ICS 71.040.99
CCS C 53

T/BPMA

北 京 预 防 医 学 会 团 体 标 准

T/BPMA XXXX—XXXX

韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定 离子色谱-质谱/质谱法

Determination of clorate and perchlorate in leek by ion chromatography- tandem mass spectrometry

（征求意见稿）

（本草案完成时间：2023.09.29）

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

北京预防医学会　　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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由北京市疾病预防控制中心提出。

本文件由北京预防医学会归口。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：姚凯、张晶、郭巧珍，孟娟，林强，巩俐彤，李倩。

本文件为首次发布。

韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定

离子色谱-质谱/质谱法

1 范围

本文件规定了韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的离子色谱-质谱/质谱测定方法。

本文件适用于韭菜中氯酸盐和高氯酸盐的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过本文的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中凡是注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义

4 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 试剂和材料

除非另有说明，本方法所有试剂均为色谱级，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（CH_3CN）。

5.1.2 甲醇（CH_3OH）。

5.1.3 甲酸（HCOOH）。

5.1.4 氢氧化钾（KOH）。

5.2 试剂配制

5.2.1 0.1 %甲酸水溶液：取 1 mL 甲酸，用水稀释定容至 1 000 mL，混匀。

5.2.2 乙腈-甲酸水溶液：取60 mL乙腈，用0.1 %甲酸水溶液定容至100 mL，混匀。

5.2.3 100 mM 氢氧化钾水溶液：称取5.61 g氢氧化钾，用水稀释定容至1 000 mL，混匀。

5.3 标准品

5.3.1 氯酸钠（$NaClO_3$，CAS 号：7775-09-9）：纯度＞99 %，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

5.3.2 高氯酸钠（$NaClO_4$，CAS 号：7601-89-0）：纯度＞99 %，或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

5.3.3 $^{18}O_3$-氯酸盐（氯酸盐同位素内标）：100 μg/mL（以 $^{18}O_3$-氯酸根计）。

5.3.4 $^{18}O_4$-高氯酸盐（高氯酸盐同位素内标）：100 μg/mL（以 $^{18}O_4$-高氯酸根计）。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 氯酸盐标准储备液（1.0 mg/mL，以氯酸根计）：准确称取氯酸钠 1.280 1 g，用水溶解并定容至 1 000 mL，混匀。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 1 年。

5.4.2 高氯酸盐标准储备液（1.0 mg/mL，以高氯酸根计）：准确称取高氯酸钠 1.230 0 g，用水溶解并定容至 1 000 mL，混匀。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 1 年。

注：氯酸盐和高氯酸盐标准储备液可采用经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

5.4.3 高氯酸盐标准储备中间液（100 μg/mL）：准确吸取10.0 mL高氯酸盐标准储备液，置于100 mL容量瓶中，用水稀释定容至刻度，混匀，将溶液转移至试剂瓶中。2 ℃~8 ℃保存，有效期为1年。

5.4.4 氯酸盐和高氯酸盐混合标准中间液：分别吸取 1.00 mL 氯酸盐标准储备液和 1.00 mL 高氯酸盐标准储备中间液，置于同一 100 mL 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，摇匀，制成氯酸盐、高氯酸盐浓度分别为 10 μg/mL 和 1.0 μg/mL 的混合标准中间液，将溶液转移至试剂瓶中。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 3 个月。

5.4.5 氯酸盐和高氯酸盐混合标准使用液 I：吸取 1.00 mL 氯酸盐和高氯酸盐混合标准中间液，置于 10 mL 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，摇匀，制成氯酸盐、高氯酸盐浓度分别为 1 000 ng/mL 和 100 ng/mL 的混合标准使用液，将溶液转移至试剂瓶中。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 1 个月。

5.4.6 氯酸盐和高氯酸盐混合标准使用液 II：吸取 1.00 mL 氯酸盐和高氯酸盐混合标准使用液 I，置于 10 mL 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，摇匀，制成氯酸盐、高氯酸盐浓度分别为 100 ng/mL 和 10 ng/mL 的混合标准使用液，将溶液转移至试剂瓶中。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 1 个月。

5.4.7 氯酸盐和高氯酸盐同位素内标混合标准中间液：吸取 0.50 mL 氯酸盐同位素内标和 50 μL 高氯酸盐同位素内标，置于同一 10 mL 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，摇匀，制成氯酸盐内标、高氯酸盐内标浓度分别为 5.0 μg/mL 和 0.50 μg/mL 的混合标准中间液。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 3 个月。

5.4.8 氯酸盐和高氯酸盐同位素内标混合标准使用液：吸取 2.00 mL 氯酸盐和高氯酸盐同位素内标混合标准中间液，置于 10 mL 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，摇匀，制成氯酸盐内标和高氯酸盐内标浓度分别为 1.0 μg/mL 和 0.10 μg/mL 的混合标准使用液。2 ℃~8 ℃保存，有效期为 3 个月。

5.4.9 氯酸盐和高氯酸盐标准系列液：分别吸取 0 μL、500 μL 氯酸盐和高氯酸盐混合标准使用液 II，100 μL、500 μL、1 000 μL、5 000 μL 氯酸盐和高氯酸盐混合标准使用液 I 及 200 μL 同位素内标混合标准使用液，用水稀释并定容至 10 mL。氯酸盐浓度依次为 0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 和 500 ng/mL，高氯酸盐浓度依次为 0 ng/mL、0.50 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL 和 50 ng/mL，标准工作液中氯酸盐同位素内标溶液浓度为 20 ng/mL，高氯酸盐同位素内标溶液浓度为

2.0 ng/mL。临用现配。

5.5 材料

5.5.1 固相萃取柱：石墨化炭黑柱（500 mg，6 mL）或性能相当者，临用前依次用 6 mL 甲醇活化、6 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。

5.5.2 聚丙烯刻度离心管：50 mL。

5.5.3 再生纤维素滤膜：0.22 μm。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱–串联质谱仪：配有阴离子抑制器和电喷雾离子源。

6.2 电子天平：感量为0.0 1 mg和1 mg。

6.3 涡旋混合器。

6.4 匀浆机。

6.5 粉碎机。

6.6 离心机：最高转速≥10 000 r/min。

6.7 超声波提取仪。

6.8 加液器。

7 分析步骤

7.1 试样制备

韭菜样品取可食部分，洗净，晾干表面水分，匀浆均匀；

7.2 试样提取

韭菜样品称取 2.0 g（精确至 0.01 g），置于 50 mL 离心管中，加入 40.0 μL 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，取上清液待净化。

7.3 试样净化

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。

7.4 离子色谱串联质谱参考条件

7.4.1 离子色谱条件

a) 色谱柱：IonPac AS20 强阴离子色谱柱（柱长250 mm，内径 2.1 mm），或性能相当者。

b) 淋洗液：100 mM KOH。洗脱程序见附录A表A.1。

c) 流速：0.2 mL/min。

d) 柱温：35 ℃。

e) 进样量：5 μL。

7.4.2 质谱条件

a) 离子化模式：电喷雾电离负离子模式（ESI-）。

b) 扫描方式：多反应监测（MRM）扫描。

c) 质谱调谐参数和定性、定量离子见附录A中表A.2。

d) 氯酸盐和高氯酸盐的多反应监测（MRM）离子通道图参见附录B图B.1。

7.5 标准曲线的制作

将氯酸盐和高氯酸盐标准系列溶液经离子色谱-串联质谱仪测定，获得相应的峰面积，以标准系列工作溶液中氯酸盐和高氯酸盐的浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，绘制标准曲线。

7.6 定性测定

被测组分选择两组离子，每组离子含一个母离子和一个子离子，在相同实验条件下，样品中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在 5 %之内；所监测的离子对的信噪比均需大于或等于3（S/N≥3）。且样品中被测组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表 1 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。

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
允许的最大偏差（%）	±20	±25	±30	±50

7.7 定量测定

将处理得到的试样溶液经离子色谱-串联质谱仪分析，得到氯酸盐和高氯酸盐峰面积与对应的同位素内标物峰面积比值，根据标准曲线得到待测液中氯酸盐和高氯酸盐的含量。

标准工作溶液和样液中待测物的响应值均应在标准曲线的线性响应范围内，如果含量超过范围，则重新取样分析，增加内标添加量进行处理，并用水稀释到内标浓度和待测液浓度相匹配后分析。

7.8 空白试验

除不称取试样外，均按照7.2和7.3分析步骤进行。

如本底值高于0.5倍定量限，应对有机溶剂进行重蒸，或更换试剂和实验器皿，直至本底值低于0.5倍定量限。

8 分析结果的表述

试样中氯酸盐或高氯酸盐的含量按式（1）计算：

$$X = \frac{(C-C_o)V\times1000}{m\times1000} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

式中：

X—试样中待测组分的含量，以氯酸根或高氯酸根计，单位为微克每千克（μg/kg）；

C—由标准曲线计算得到的试样溶液中待测组分的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

C_0—由标准曲线计算得到的空白试样溶液中待测组分的质量浓度，，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V—试样提取中加入提取液的体积，单位为毫升（mL）；

m—试样的质量，单位为克（g）；

1 000——单位换算系数。

计算结果保留3位有效数字。

9 精密度

在重复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15 %。

10 其他

称样量为 2 g 时，试样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 5.00 μg/kg。

附　录 A

（资料性附录）

离子色谱串联质谱参考条件

A.1 离子色谱淋洗条件见表 A.1。

表 A.1 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

A.2 质谱参考条件：

a) 接口电压：3.0 kV；

b) 离子源温度：350℃；

c) 热块温度：450℃；

d) 干燥气流速：10.0 L/min；

e) 锥孔气（N_2）流量：150 L/h；

f) 分辨率：单位质量分辨；

g) 碰撞气及碰撞室压力：氩气，3.6×10^{-3} mPa；

h) 扫描方式：多反应监测（MRM）；

i) 氯酸盐和高氯酸盐定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量见表 A.2。

表 A.2 氯酸盐、高氯酸盐的主要质谱参数

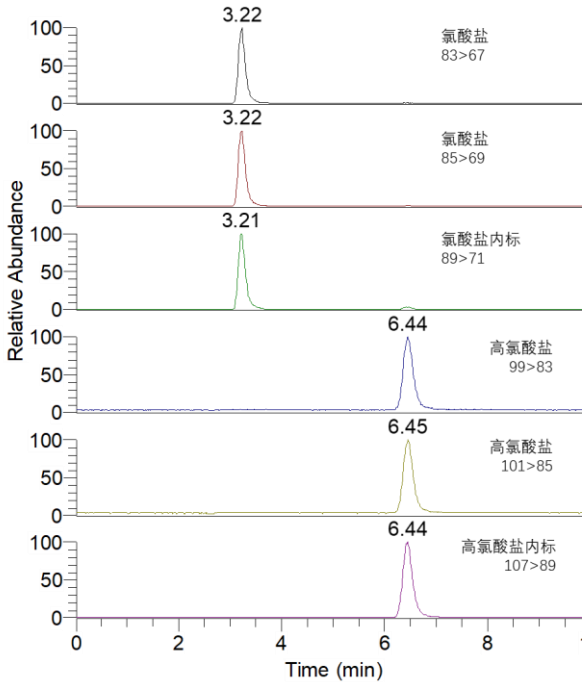
化合物	母离子 *m/z*	子离子 *m/z*	透镜电压（V）	碰撞电压（V）
氯酸盐	83	67*	63	22
	85	69	63	22
高氯酸盐	99	83*	74	26
	101	85	75	26
氯酸盐内标	89	71	64	22
高氯酸盐内标	107	89	75	27
注：*为定量离子；当采用不同质谱仪器时，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。				

附　录 B

（资料性附录）

氯酸盐和高氯酸盐标准品的多反应监测（MRM）图

氯酸盐和高氯酸盐标准品的多反应监测（MRM）图见图 B.1。



图B.1 氯酸盐（100 ng/mL）和高氯酸盐标准品（10 ng/mL）及同位素内标的多反应监测（MRM）图