

实验技术与方法

超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法同时测定蔬果中的氯酸盐和高氯酸盐

方晓丽,李瑞芬,杨舒然,陈炳奔,郑三燕
(温州市疾病预防控制中心,浙江温州 325000)

摘要:目的 建立超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱(UPLC-Qtrap MS)同时检测蔬果中氯酸盐和高氯酸盐的方法。方法 样品中氯酸盐和高氯酸盐用乙腈-水提取,经GCB+PSA净化,以乙腈和20 mmol/L 甲酸铵为流动相,在Waters Anionic Polar Pesticide(100 mm×2.1 mm,5 μm)色谱柱上分离,经UPLC-Qtrap MS检测,内标法定量。结果 氯酸盐和高氯酸盐分别在2.0~200和0.5~100 μg/L范围内线性关系良好,相关系数均>0.999,方法检出限分别为0.006、0.001 mg/kg。低、中、高三种加标水平的回收率为83.3%~105.5%,相对标准偏差为0.97%~3.80%。结论 此法快速、简单、准确、精密度好,可应用于蔬果中氯酸盐和高氯酸盐的检测。

关键词:超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱;氯酸盐;高氯酸盐;蔬菜;水果;食品污染物

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)03-0278-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.03.007

Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in vegetables and fruits using ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry

FANG Xiaoli, LI Ruifen, YANG Shuran, CHEN Bingben, ZHENG Sanyan

(Wenzhou Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Wenzhou 325000, China)

Abstract: Objective A method was developed to simultaneously determine chlorate and perchlorate in vegetables and fruits using ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry (UPLC-Qtrap MS). **Methods** The chlorate and perchlorate residues in samples were extracted using acetonitrile and water, and the supernatant was purified using GCB and PSA. The analytes were separated on a Waters Anionic Polar Pesticide (100 mm×2.1 mm, 5 μm) column using a mobile phase comprising acetonitrile and 20 mmol/L ammonium formate solution and detected using UPLC-Qtrap MS. The internal standard method was used for quantification. **Results** The linear relationship of chlorate and perchlorate ranged from 2.0-200 and 0.5-100 μg/L, with correlation coefficients >0.999. The limits of detection were 0.006 and 0.001 mg/kg. The recoveries in spiked samples ranged from 83.3%-105.5%, and the relative standard deviations ranged from 0.97%-3.80%. **Conclusion** A rapid, simple, accurate, and precise method was developed for the simultaneous analysis of chlorate and perchlorate in vegetables and fruits.

Key words: Ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry (UPLC-Qtrap MS); chlorate; perchlorate; vegetables; fruits; food contamination

氯酸盐、高氯酸盐在工农业生产中应用广泛,氯酸盐可用于纸浆漂白、除草、火药等,也是饮用水含氯消毒和废水电化学处理的副反应产物;高氯酸盐被应用于航天器材、火箭的固体推进剂、电镀等诸多领域。近年来,氯酸盐、高氯酸盐已成为新型的环境污染物,极易造成土壤及水质污染,给上下游的农产品、食品带来次生影响,最终通过食物链

富集进入人体,威胁人体健康。氯酸盐进入人体后会引起血液学反应,破坏红细胞,影响血氧的运输功能^[1],国际癌症研究中心已将氯酸盐列为中等毒性化合物;高氯酸盐可与碘竞争吸收,对甲状腺素的合成和分泌产生不利影响,干扰人体新陈代谢,且有明显的生殖、神经毒性,尤其对胚胎、孕妇、哺乳期妇女和少年儿童影响更为显著,会导致发育迟缓、注意力分散等^[2-3]。目前,已经在蛋类、谷物、肉类等食品中检出氯酸盐、高氯酸盐^[4]。蔬菜和水果是每日生活必需品,摄入量较大,相关文献表明蔬菜和水果可能遭受氯酸盐、高氯酸盐的污染^[5-6],因此建立检测蔬菜和水果中氯酸盐、高氯酸盐的方法对

收稿日期:2023-03-08

基金项目:温州市科技局基础性科研项目(Y20220311)

作者简介:方晓丽 女 主管技师 研究方向为食品安全检测

E-mail:326514344@qq.com

保障民众食用农产品安全有重要意义。目前,食品中氯酸盐、高氯酸盐的检测方法主要有离子色谱法^[7-8]、离子色谱-质谱法^[9-10]、液相色谱-质谱法^[11-12],离子色谱法对前处理要求高,抗干扰能力差,灵敏度、检出限及重现性上难以达到要求;离子色谱-质谱法需要配备用于基体转换的在线转换阀等配件,仪器购买及维护成本高,且操作复杂、设备普及率低;液相色谱-质谱法在食品污染物检测中应用广泛,灵敏度高、检出限低、样品检测通量大。本文采用超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法检测蔬菜和水果中的氯酸盐、高氯酸盐。采用同位素稀释法定量,可校正待测物在样品处理中的损失,减小质谱测定过程中的基质效应,保证检测结果的准确度和精密性。

1 材料与与方法

1.1 主要仪器与试剂

ACQUITY UPLC-6500 Qtrap 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 WATERS 和美国 AB SCIEX), Gradient A10 Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司),超声波清洗器(美国 BRANSON),多管涡旋混合器(德国 Heidolph),高速冷冻离心机(德国 Sigma,最大转速 30 000 r/min),0.22 μm 水相针式过滤器(聚醚砜)、0.22 μm 有机相针式过滤器(尼龙)、0.22 μm 亲水 PTFE 针式过滤器(双层膜)、PRIME HLB 固相萃取柱(3cc, 150 mm)、石墨化炭黑(GCB)、C₁₈、PSA 均采购于上海安谱实验科技股份有限公司。

乙腈(液相色谱级)、甲酸铵(质谱级)、氯酸盐(1 000 mg/L CDAA-S-200074-SD-2 mL)、高氯酸盐(1 000 mg/L CDAA-S-200075-SD-2 mL)均购于上海安谱实验科技股份有限公司;高氯酸盐-¹⁸O₄ 同位素内标(100 μg/mL, IOLM-7310-1.3),氯酸盐-¹⁸O₃ 同位素内标(100 μg/mL, OLM-10485-1.2),美国 Cambridge Isotope Laboratories 提供。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

1.2.1.1 氯酸盐(2.0 mg/L)、高氯酸盐(1.0 mg/L)混合标准使用液分别吸取 2.0 mL 氯酸盐标准中间液(10 mg/L)、1.0 mL 高氯酸盐标准中间液(10 mg/L)置于 10 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀,4 °C 冰箱中保存。

1.2.1.2 氯酸盐-¹⁸O₃(1.0 mg/L)、高氯酸盐-¹⁸O₄(0.5 mg/L)混合同位素内标使用液

分别吸取 1.0 mL 氯酸盐-¹⁸O₃ 中间液(10 mg/L)、0.5 mL 高氯酸盐-¹⁸O₄ 中间液(10 mg/L)置于 10 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀,4 °C 冰箱中

保存。

1.2.1.3 氯酸盐、高氯酸盐混合标准工作液

吸取不同体积的氯酸盐、高氯酸盐混合标准使用液和 50 μL 混合内标使用液,置于 10 mL 容量瓶中,用纯水稀释定容。氯酸盐的标准系列浓度为 2.0、6.0、20、50、100、200 μg/L,高氯酸盐的标准系列浓度为 0.5、1.0、3.0、10、25、50、100 μg/L。

1.2.2 样品制备

称取 1.00 g 样品,加入 50 μL 混合内标使用液,加入 3.5 mL 纯水,涡旋 5 min 后,加入 6.5 mL 乙腈,超声提取 30 min,10 000 r/min 离心 5 min,吸取上层清液 1.0 mL,置于预先装有 40 mg GCB+100 mg PSA 的 Eppendorf 管中,涡旋 1 min,10 000 r/min 离心 5 min,上层清液过 0.22 μm 亲水 PTFE 滤膜,上机检测。

1.2.3 仪器条件

色谱条件: Waters Anionic Polar Pesticide 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 5 μm); Acclaim TRINITY P1 (2.1×50 mm, 3 μm); 流速: 0.5 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样量: 10 μL; 流动相: A 为乙腈, B 为 20 mmol/L 甲酸铵溶液, 梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 35% A; 0.5~4 min, 35%~65% A; 4~5 min, 65%~90% A, 5~7 min, 90% A; 7 min~12 min, 90% A~35% A。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI), 负离子模式; 扫描模式: 多反应监测模式; 离子化电压-4 500 V; 离子源温度 600 °C; 气帘气压力 40 psi; 喷雾气压力 50 psi; 辅助加热器压力 70 psi。其他质谱参数详见表 1。

表 1 氯酸盐、高氯酸盐及其内标的质谱参数

Table 1 Mass spectrum parameters of chlorate, perchlorate and internal standards

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压/ V	碰撞能量/ V
氯酸根	83	67*	-70	-24
	85	69	-70	-30
高氯酸根	99	83*	-100	-35
	101	85	-100	-35
氯酸根内标	89	71	-70	-24
高氯酸根内标	107	89	-100	-35

注: *为定量离子对

2 结果

2.1 样品处理方法优化

食品中氯酸盐、高氯酸盐的常用提取溶剂有甲醇-水、乙腈-水或加入一定量的甲酸或乙酸以提高提取效率。考虑到乙腈的极性范围宽,组织穿透力更强,同时对多目标化合物有较好的溶解性和较高

的提取效率^[13],因此选用乙腈-水为提取溶剂,且未加甲酸或乙酸就可达到较高的提取率。

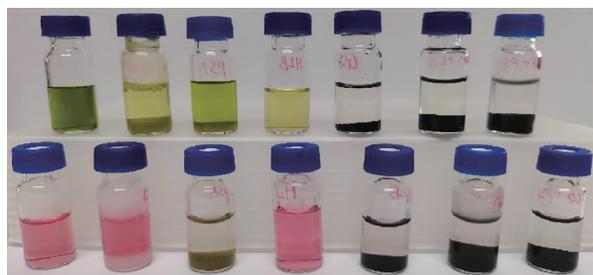
本文比较了固相萃取法和 QuEChERs (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)法对样品提取液的净化效果。固相萃取法采用 PRIME HLB 60 mg 小柱净化,以芹菜样品为例,当氯酸盐、高氯酸盐的加标浓度为 1.0 和 0.5 mg/kg 时,加标回收结果见表 1,6 次实验的相对标准偏差为 1.0% 和 0.90%。参考文献[6]QuEChERs 法分别用 200 mg C₁₈、40 mg GCB、100 mg PSA 和 40 mg GCB+200 mg C₁₈ 净化样品提取

液,数据显示(表 2)以上方法回收率均可满足检测的要求,但从净化效果看,PRIME HLB 60 mg 固相萃取柱、C₁₈ 和 PSA 均不能完全去除色素(图 1),对色谱柱和质谱检测器有不利影响,另外,萃取柱的购买成本高,经 GCB 净化的样品液呈无色透明,除色素效果好,考虑到蔬果样品中除含色素外,还有植物甾醇及有机酸等杂质,应予以去除,PSA 去除蔬果中极性基质的效果好,广泛用于植物农残样品的处理,因此考虑用 40 mg GCB+100 mg PSA 组合除杂质,结果显示应用此法处理回收率和净化效果理想,且成本低。

表 2 6 种不同净化方式下两种分析物的回收率

Table 2 Recoveries of two analytes by six different purification methods

分析物/%	200 mg C ₁₈	40 mg GCB	100 mg PSA	40 mg GCB+200 mg C ₁₈	40 mg GCB+100 mg PSA	PRIME HLB 60 mg 固相萃取柱
氯酸盐回收率	103.7	102.4	101.7	101.7	100.5	101.6
高氯酸盐回收率	103.2	101.7	104.4	102.3	100.1	102.7



注:上:菠菜;下:杨梅;从左至右依次为无净化、200 mg C₁₈、100 mg PSA、HLB 固相萃取柱、40 mg GCB、40 mg GCB+200 mg C₁₈、40 mg GCB+100 mg PSA

图 1 不同净化方式对提取液的净化效果

Figure 1 Purification effects using different purification methods for extraction of vegetables and fruits

2.2 滤膜的选择

实验考察了不同滤膜对氯酸盐、高氯酸盐的吸附作用。取一定浓度的标液(氯酸盐:2.0 μg/L,高氯酸盐:1.0 μg/L),分别过亲水 PTFE 针式滤器(双层膜)、聚醚砜滤膜、尼龙滤膜,计算所得目标物峰面积与未过滤膜目标物峰面积的相对百分比,过尼龙滤膜后高氯酸盐和氯酸盐的结果分别为 45.7% 和 84.1%,表明尼龙滤膜对高氯酸盐有明显的吸附作用。使用聚醚砜滤膜和亲水 PTFE 针式滤器(双层膜)对两种分析物的通过率高(接近 100%),表明这两种滤膜对氯酸盐和高氯酸盐没有吸附作用。因亲水 PTFE 针式滤器(双层膜)有 PP 预滤层,可消除大部分的颗粒,样品操作阻力更小,过滤速度更快,且具有最广泛的溶剂兼容性,因此本文选用亲水 PTFE 针式滤器(双层膜)。

2.3 色谱条件优化

2.3.1 色谱柱的选择

氯酸盐、高氯酸盐的极性大,在 C₈、C₁₈ 等传统的反向色谱柱上没有保留,因此,需采用亲水性色

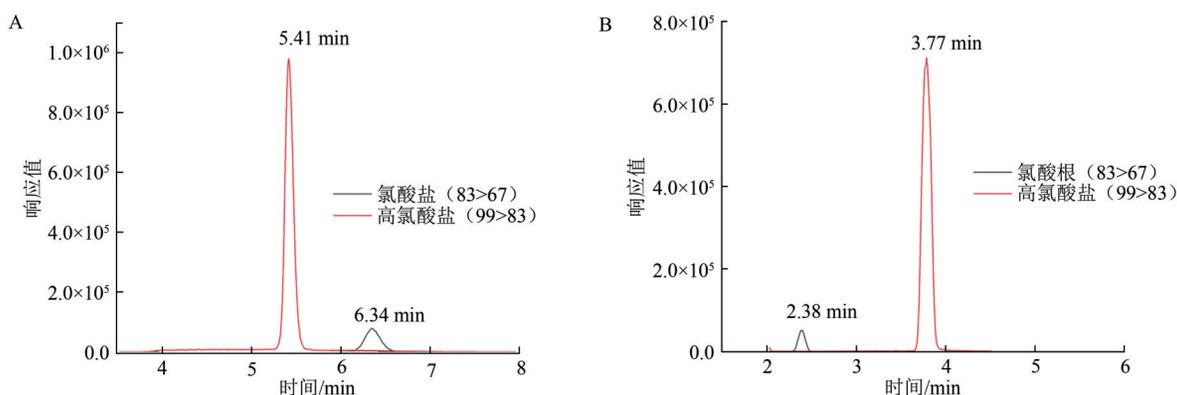
谱柱。本文比较了 Acclaim TRINITY P1 (2.1 mm×50 mm, 3 μm) 复合离子交换柱和 Waters Anionic Polar Pesticide (100 mm×2.1 mm, 5 μm) 阴离子极性农药色谱柱的分离效果,结果表明在 1.2.3 梯度洗脱条件下,两种色谱柱均能较好的分离两种分析物(图 2),在不同的色谱柱上氯酸盐、高氯酸盐出峰顺序相反,因为 Acclaim TRINITY P1 固定相采用纳米杂化聚合物技术,由包被有带电荷纳米高分子微珠的高纯多孔球形 3 μm 硅胶颗粒组成,利用离子交换的原理实现分析物的分离,氯酸盐离子小,同等条件下交换速度更快,先流出,Waters Anionic Polar Pesticide 色谱柱是以二乙胺为固定相,根据亲水作用实现目标物的分离,高氯酸盐先流出。氯酸盐在 Acclaim TRINITY P1 色谱柱上保留时间短,容易受基质干扰,且 Acclaim TRINITY P1 色谱柱在长时间使用后存在保留时间漂移的问题,因此本文采用 Waters Anionic Polar Pesticide 阴离子极性农药色谱柱。

2.3.2 流动相的选择

质谱负离子模式下多采用乙腈-水为流动相,在 1.2.3 梯度洗脱条件下,两种分析物在较高浓度(氯酸盐:100 μg/L,高氯酸盐:50.0 μg/L)时仍未见目标峰。相关研究表明在流动相中加入一定浓度的甲酸铵或乙酸铵可明显提高目标物的离子化率,提高检测灵敏度,因甲酸铵相对更容易挥发,对质谱更友好,因此实验尝试以乙腈-20 mmol/L 甲酸铵为流动相,结果显示在此流动相条件下目标峰信号明显增强,灵敏度高,峰形对称,因此选用乙腈-20 mmol/L 甲酸铵为流动相,两种流动相条件下的色谱图见图 3。

2.4 质谱条件优化

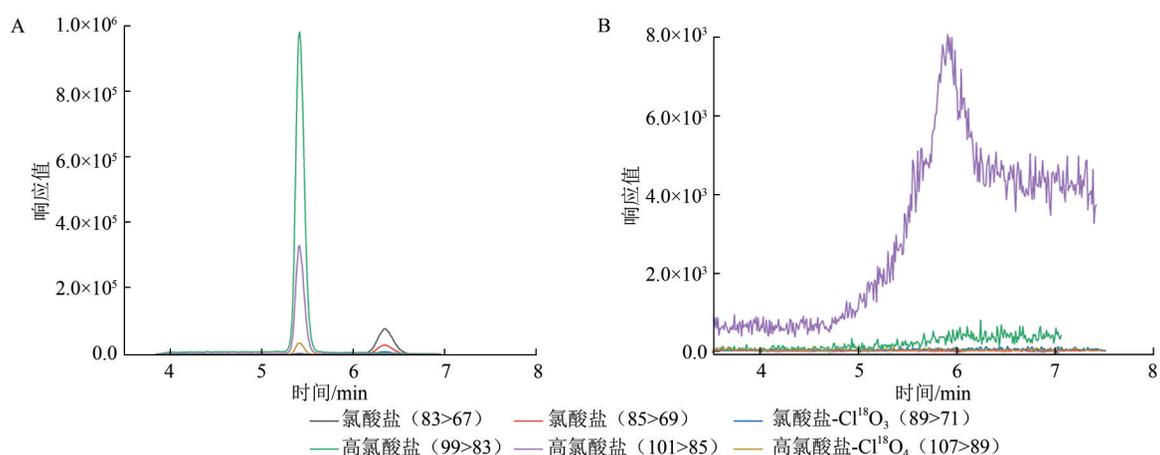
将氯酸盐、高氯酸盐及其内标的单一标准溶液



注:A为 Waters Anionic Polar Pesticide 色谱柱;B为 Acclaim TRINITY P1 色谱柱

图2 氯酸盐、高氯酸盐不同色谱柱上分离情况

Figure 2 Separation of chlorate and perchlorate on different chromatographic columns



注:A为乙腈-20 mmol/L 甲酸铵;B为乙腈-水

图3 不同流动相条件下氯酸盐和高氯酸盐的色谱图

Figure 3 Chromatograms of chlorate and perchlorate under different mobile phase conditions

用针泵恒流进样,在负离子模式下确定分析物的母离子和子离子,并优化相关质谱条件。氯元素在自然界中存在 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 两种同位素,二者的丰度约为3:1,因此Q1全扫描时氯酸盐产生 m/z 83和 m/z 85稳定的分子离子峰,高氯酸盐产生 m/z 99和 m/z 101稳定的分子离子峰,以上述离子为氯酸盐、高氯酸盐的母离子,进行子离子扫描,母离子均丢掉一个氧原子分别产生 m/z 67和 m/z 69、 m/z 83和 m/z 85子离子,分别选择丰度较高的 m/z 83>67、 m/z 99>83为氯酸盐、高氯酸盐定量离子对,以 m/z 85>69、 m/z 101>85为定性离子对。

2.5 基质效应

为评价基质效应对检测结果的影响^[12],本实验分别将标准溶液和内标溶液加入到芹菜和草莓的空白样品中,得到2条基质标准曲线和1条溶剂标准曲线,结果显示,3条曲线线性关系良好(图4),相关系数均>0.999,计算得到芹菜和草莓中氯酸盐的基质效应分别为1.07和1.05,高氯酸盐的基质效应分别为1.03和1.05,均未见明显的基质

效应。

2.6 方法学评价

2.6.1 线性方程、检出限、定量限

将氯酸盐、高氯酸盐基质(芹菜)混合标准系列工作液进行UPLC-MS/MS分析,以目标物峰面积与内标峰面积比为纵坐标,分析物浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标,绘制标准曲线,氯酸盐在2.0~200 $\mu\text{g/L}$ 的回归方程为 $y=0.098x+0.16$, $r=0.9995$,高氯酸盐在0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 的回归方程为 $y=0.56x+0.58$, $r=0.9999$,当称样量为1.00 g时,以3倍信噪比确定方法检出限,10倍信噪比确定方法的定量限,氯酸盐、高氯酸盐的检出限分别为0.006、0.001 mg/kg,定量限分别为0.020、0.003 mg/kg。

2.6.2 回收率、精密度

选择芹菜和草莓空白样品,分别添加低、中、高三个水平分析物浓度,每个加标水平平行测试6次,计算回收率和相对标准偏差(表3),结果表明该方法的准确度和精密度良好,能满足食品检测的要求。

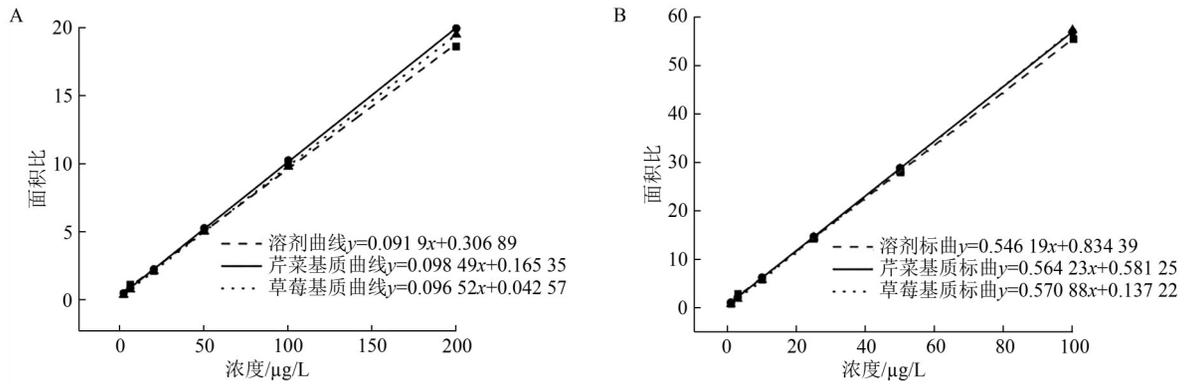


图4 氯酸盐(A)、高氯酸盐(B)的溶剂标准曲线和基质标准曲线

Figure 4 Solvent and matrix calibration curves of chlorate (left) and perchlorate (right)

表3 2种分析物的加标回收率和RSD(n=6)

Table 3 Recoveries and precision of two analytes in spiked samples (n=6)

化合物	加标浓度/(mg/kg)	芹菜		草莓	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
氯酸盐	0.06	84.9~94.5	3.80	83.3~86.5	1.70
	1.00	100.5~105.5	1.67	97.0~101.5	1.82
	1.60	91.9~98.5	2.79	98.2~104.2	2.22
高氯酸盐	0.03	94.6~102.4	2.63	84.3~88.6	2.42
	0.50	97.1~101.1	1.25	96.9~99.6	0.97
	0.80	97.1~102.2	1.50	98.0~101.0	1.15

2.7 实际样品检测

采用本文方法检测温州市售111份蔬果中的氯酸盐和高氯酸盐(表4)。蔬菜中氯酸盐、高氯酸盐的检测率分别为55.0%、80.0%,除鳞茎类蔬菜检测均值较高外,其他类蔬菜中的氯酸盐均值稍高于定量

限,高氯酸盐的均值为0.0032~0.0345mg/kg,不同种类蔬菜中两种分析物的污染水平不同;水果中氯酸盐、高氯酸盐检出率均为41.2%,氯酸盐的检测均值在定量限以下,高氯酸盐均值也较低,提示水果中氯酸盐、高氯酸盐的污染水平较低。

表4 样品中氯酸盐、高氯酸盐的检测结果

Table 4 Test Results of chlorate and perchlorate in samples

分类	类别	样品份数	氯酸盐			高氯酸盐		
			检出率/%	检出范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	检出率/%	检出范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)
蔬菜	叶菜类	13	53.8(7/13)	nd-0.073 9	0.028 0	92.3(12/13)	nd-0.158 2	0.034 5
	芸薹属类	12	25.0(3/12)	nd-0.057 2	0.021 2	100.0(12/12)	0.004 2-0.103 1	0.021 7
	鳞茎类	11	63.6(7/11)	nd-0.318 5	0.069 1	81.8(9/11)	nd-0.455 9	0.070 8
	瓜类	13	61.5(8/13)	nd-0.077 9	0.032 9	61.5(8/13)	nd-0.029 6	0.009 2
	茄果类	11	63.6(7/11)	nd-0.054 0	0.028 4	63.6(7/11)	nd-0.363 9	0.003 2
	总计	60	55.0(33/60)	nd-0.318 5	0.035 3	80.0(48/60)	nd-0.455 9	0.027 4
水果	核果类	8	50.0(4/8)	nd-0.030 0	0.018 9	25.0(2/8)	nd-0.004 0	0.001 5
	仁果类	12	50.0(6/12)	nd-0.095 3	0.022 5	33.3(4/12)	nd-0.050 9	0.007 1
	柑橘类	10	30.0(3/10)	nd-0.205 0	0.017 1	70.0(7/10)	nd-0.064 6	0.015 8
	浆果类	10	40.0(4/10)	nd-0.078 8	0.015 5	60.0(6/10)	nd-0.043 2	0.009 1
	热带和亚热带水果	11	36.4(4/11)	nd-0.090 8	0.018 2	18.2(2/11)	nd-0.110 5	0.013 2
	总计	51	41.2(21/51)	nd-0.205 0	0.018 6	41.2(21/51)	nd-0.110 5	0.009 6

注:nd表示检测结果低于方法定量限

3 结论

本文建立了超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱同时检测蔬果中的氯酸盐、高氯酸盐的方法,应用Waters Anionic Polar Pesticide色谱柱克服了氯酸盐、高氯酸盐在传统反向色谱柱没有保留的问题,QuEChERS法进行样品前处理,方法简单,准确度和精密度高,可以为其他类食品中氯酸

盐、高氯酸盐的检测提供参考。

参考文献

- [1] 黎华寿,张修玉,姜春晓.氯酸盐生态毒理研究进展[J].生态学杂志,2005,24(11):1323-1328.
LI H S, ZHANG X Y, JIANG C X. Research advance in ecotoxicological effects of chlorates [J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(11): 1323-1328.

- [2] 吴春笃, 李顺, 许小红, 等. 高氯酸盐的环境毒理学效应及其机制的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(1): 85-89.
WU C D, LI S, XU X H, et al. Environmental toxicological effect and mechanism of perchlorate[J]. Journal of Environment and Health, 2013, 30(1): 85-89.
- [3] EL ARIBI H, LE BLANC Y J C, ANTONSEN S, et al. Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS)[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1): 39-47.
- [4] 林玉萍, 吴敏, 张纯, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2204-2212.
LIN Y P, WU M, ZHANG C, et al. Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(6): 2204-2212.
- [5] DONG H, XIAO K, XIAN Y, et al. A novel approach for simultaneous analysis of perchlorate (ClO_4^-) and bromate (BrO_3^-) in fruits and vegetables using modified QuEChERS combined with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2019, 270: 196-203.
- [6] 盛华栋, 潘项捷, 张水锋, 等. 改良 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定果蔬中高氯酸盐、酸盐和溴酸盐[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 324-329.
SHENG H D, PAN X J, ZHANG S F, et al. Simultaneous determination of perchlorate, Chlorate and bromate in vegetables and fruits by modified QuEChERS method coupled with UPLC-MS/MS[J]. Food Science, 2020, 41(10): 324-329.
- [7] 李荔, 钟志雄. 离子色谱法测定鲜乳与乳制品中的亚氯酸盐和氯酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(3): 331-334.
LI L, ZHONG Z X. Determination of chlorite and chlorate in milk and dairy products by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(3): 331-334.
- [8] 翟世界. QuEChERS-离子色谱法测定巴沙鱼中氯酸盐、亚氯酸盐[J]. 江苏预防医学, 2021, 32(2): 133-135.
ZHAI S J. Determination of chlorate and chlorite in pangasius by QuEChERS-ion chromatography [J]. Jiangsu Journal of Preventive Medicine, 2021, 32(2): 133-135.
- [9] 张志敏, 史亚利, 王文倩, 等. 茶叶中高氯酸盐的离子色谱串联质谱分析[J]. 环境化学, 2022, 41(2): 572-580.
ZHANG Z M, SHI Y L, WANG W Q, et al. The determination of perchlorate in tea using IC-MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(2): 572-580.
- [10] 封丽娟, 张昊, 刘晓华, 等. 离子色谱-质谱法测定面粉制品中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(2): 160-162.
FENG L J, ZHANG H, LIU X H, et al. Determination of bromate, chlorate and perchlorate in flour products by ion chromatography-mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2021, 57(2): 160-162.
- [11] 詹胜群, 张浩, 周钧, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科技, 2022, 47(1): 312-318.
ZHAN S Q, ZHANG H, ZHOU J, et al. Determination of Chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by UPLC-MS/MS [J]. Food Science and Technology, 2022, 47(1): 312-318.
- [12] 才凤, 贾宏新, 周明, 等. 反相超高效液相色谱-串联质谱法测定大米中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 7853-7857.
CAI F, JIA H X, ZHOU M, et al. Determination of chlorate and perchlorate in rice by reversed-phase ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(23): 7853-7857.
- [13] 张凯, 秦宇, 卞华, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测羊肉中 8 种抗真菌药[J]. 色谱, 2018, 36(10): 999-1004.
ZHANG K, QIN Y, BIAN H, et al. Determination of eight antifungal drugs in mutton by QuEChERS coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 999-1004.