

离子色谱 - 质谱 / 质谱法检测茶叶中的高氯酸盐

刘慧 高立红 李仁勇
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

高氯酸盐, 茶叶, 离子色谱, TSQ

目标

采用离子色谱 - 质谱法检测茶叶中高氯酸盐, 专属性强, 灵敏度高, 高氯酸盐定量限为 0.002 mg/Kg, 即 2 μ g/Kg。线性回归系数达 0.9995, 且样品加标回收率良好。

引言

高氯酸盐一种持久性的污染物, 其会减少人体的甲状腺吸收碘, 进而扰乱新陈代谢, 危害人的健康。欧洲食品安全局 (EFSA) 评估了长期和短期内暴露于高氯酸盐的风险, 结果表明, 单次摄入食品和水中的高氯酸盐对健康影响不大, 但是长期摄入高氯酸盐, 对人体的危害应当引起关注, 尤其是孕妇、胚胎、婴儿最容易受到危害。欧盟已考虑把食品中的高氯酸限量定在 0.75 mg/ Kg, 同时也正在酝酿一项针对来自中国茶叶的强制性标准, 规定茶叶中高氯酸盐的含量应在合理限值之下。欧盟将综合考虑各方科学意见后, 公布正式适合欧盟全境的检测标准, 预计强制性标准将于 2016 年正式颁布。一旦该标准制定实施, 中国对欧盟的茶叶出口将严重受阻。高氯酸盐是如何通过上述源头进入茶叶的, 目前尚无科学结论。专家推测, 茶树种植过程中使用的化学肥料、灌溉用水等, 食品加工过程中含氯消毒剂的使用以及包装材料的迁移, 都可能成为茶叶中高氯酸盐的污染来源。因此, 茶叶及各项可能的污染源中高氯酸盐高灵敏度的检测方案显得尤为重要。



仪器

Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+ 离子色谱系统, 包括
- ICS-5000+ DP 高压泵
- ICS-5000+ DC 检测器
- ICS-5000+ EG 淋洗液发生器
Thermo Scientific Dionex AS-AP 自动进样器
Thermo Scientific™ TSQ Quantiva™ 质谱

试剂

去离子水 (Thermo Scientific GenPure Pro UV-TOC, P/N: 50131948)
乙酸 (Fisher Scientific P/N 222140010)
高氯酸钠 (Fisher Scientific P/N 197120050)

耗材

Thermo Scientific Target2 Nylon Syringe Filters (0.45 μ m, 30 mm, P/N F2500-1)
Thermo Scientific™ Dionex™ OnGuard II RP 柱 (P/N 057084) 一次性使用无菌注射器, 1 mL (上海米沙瓦医科工业有限公司)

标准溶液制备

准确称取一定量（精确到 0.001 g）的高氯酸钠配制浓度为 1.000 mg/L 的高氯酸盐标准品储备液。取上述标准品储备液配制含亚硝酸根浓度分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。每个标准溶液中加入浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐同位素内标。

样品溶液制备

称取 1 g 茶叶粉末到 100 mL 容量瓶中，加入 0.2% 的乙酸溶液 30 mL，每个样品溶液中加入浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐同位素内标，涡旋振荡 1 min，加 0.2% 的乙酸溶液至刻度线，超声 30 min，取上清液经过 0.22 μm 尼龙滤膜和 OnGuard II RP 柱过滤，滤液直接上机分析。

色谱条件

分析柱： IonPac AG20 保护柱，50 \times 2 mm，
(P/N: 063066)；
IonPac AS20 分离柱，250 \times 2 mm，
(P/N: 063065)；
抑制器： AERS 500 2mm，(P/N: 082541) 外接水模式
淋洗液： 70 mmol/L KOH
流速： 0.3 mL/min
柱温： 30 $^{\circ}\text{C}$
检测器： MS/MS
进样量： 25 μL
离子源： ESI；
操作模式： 负离子模式；
MRM 模式： m/z : 99-83
 m/z : 107-87

结果与讨论

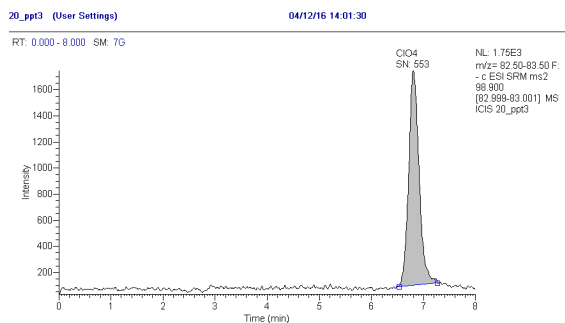
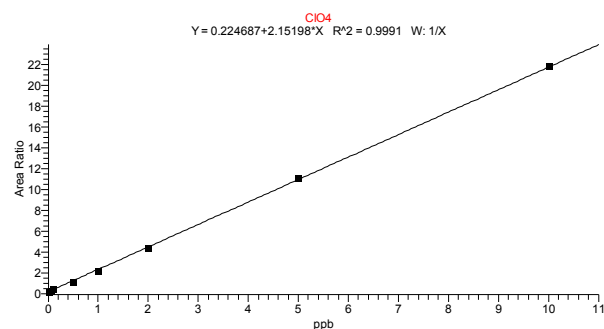


图 1. 0.02 $\mu\text{g/L}$ 高氯酸盐标准溶液色谱图

配制不同浓度的标准溶液，从低到高浓度依次进样，每个浓度进样 3 针。以离子浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标，以峰面积的平均值为纵坐标，绘制标准曲线，结果见表 1。线性范围宽，线性相关系数良好，满足定量分析需要。

表 1. 高氯酸盐的线性范围、标准工作曲线、方法定量限和精密度

名称	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	r^2	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%) ($n=5$)
高氯酸盐	0.02-5.0	$Y=2.15198X+0.224687$	99.91	0.02	2.67



样品测定

为确定本方法的回收率和精密度良好，设计以下实验方案：测定茶叶中高氯酸盐的含量，并在样品中添加高氯酸盐的标准溶液进行回收率试验。试验结果见表 2。样品溶液谱图见图 2，样品溶液加标谱图见图 3。

表 2. 样品测定结果及加标回收率实验

名称	测得量 (mg/Kg)	加标量 (mg/Kg)	加标后含量 (mg/Kg)	回收率 %
普洱茶叶	0.0706	0.03	0.1015	103.0
		0.07	0.1489	112.2
		0.10	0.1632	92.6

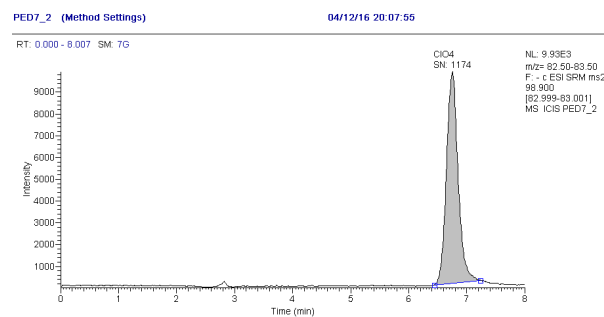


图 2. 普洱茶叶样品溶液谱图

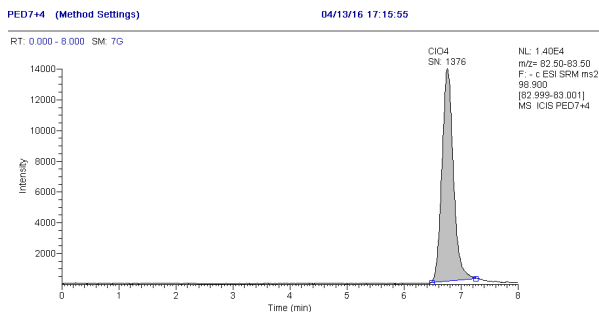


图 3. 普洱茶叶样品溶液加标谱图

结论

本方法采用高柱容量，强亲水性的 AS20 为色谱柱，在线电解淋洗液发生器技术产生纯净 KOH 为流动相，经过抑制器后流动相转化为水，可直接进入质谱检测。

采用离子色谱 - 质谱法检测茶叶中高氯酸盐，专属性强，灵敏度高，高氯酸盐定量限为 0.002 mg/Kg，即 2 μ g/Kg。线性回归系数达 0.9995，样品加标回收率良好。

参考文献

- [1] 张萍，史亚利，蔡亚岐 离子色谱 - 质谱联用技术测定污泥样品中的痕量高氯酸盐，《分析化学》，2007，35(1):131-134

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC