

文章编号:1000-8551(2020)11-2526-07

SPE-UPLC-MS/MS 测定葡萄酒中的高氯酸盐

王圣仪^{1,2,3} 温昊松^{1,2,3} 王 飞^{1,2,3} 杨志伟^{1,2,3} 齐鹏宇^{1,2,3}
张进杰^{1,2,3} 张 昂^{1,2,3,*}

(¹秦皇岛海关技术中心,河北,秦皇岛 066004; ²河北省葡萄酒质量安全检测重点实验室,河北 秦皇岛 066004; ³葡萄酒检测重点实验室,河北,秦皇岛 066004)

摘要:为建立前处理简单、定量准确、灵敏度高的葡萄酒中高氯酸盐的快速测定和分析方法,本研究使用酸化甲醇提取葡萄酒样品,最终选择 WAX 固相萃取柱前处理净化,亲水性聚丙烯滤膜(GHP)过滤,经 Phenyl-Hexyl 色谱柱分离,以电喷雾离子源(ESI)在多反应监测(MRM)负离子模式下测定葡萄酒中高氯酸盐。结果表明,该方法的检测时间为 12 min,检出限和定量限分别为 0.15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在 1、2、5、10 和 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的加标回收率介于 94.5%~105%之间,相对标准偏差(RSD)小于 3.17%。该方法的建立可为葡萄酒生产企业和相关监管部门提供一定的技术支持。

关键词:超高效液相色谱-串联二级质谱(UPLC-MS/MS);高氯酸盐;葡萄酒

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2020.11.2526

高氯酸盐是一种无机环境污染物,能通过母乳影响发育中婴儿神经中枢的正常发育^[1],这是由于 ClO_4^- 和 I^- 结构类似,可以竞争性抑制甲状腺对 I^- 的吸收^[2]。高氯酸盐常作为氧化剂被广泛应用于军工行业与工业生产^[3],其在干旱地区的土壤中检出浓度远高于潮湿地区,因此高氯酸盐易富集在干旱地区的葡萄果实中,进而影响葡萄酒安全^[4]。许多国家对高氯酸盐每日的摄入量进行了规定,2014 年欧盟食品安全局制定高氯酸盐的每日耐受摄入量为 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5]。

目前国内外测定高氯酸盐含量的方法主要包括分光光度法、离子色谱-质谱法^[6-7]、高效液相色谱-质谱法^[8]等,其中针对水、土壤等基质中的检测研究较多^[9-10],而对葡萄酒研究较少。Houssain 等^[11]首次利用离子色谱串联二级质谱技术分析葡萄酒中高氯酸盐含量;李柚等^[12]利用离子色谱技术建立了测定红葡萄酒中高氯酸盐的分析方法,但上述方法灵敏度均较低,很难满足进出口食品中的限量检测要求,且离子色谱法多适用于基质简单的样品,对于复杂样品,易受基质干扰而无法实现准确检测。SN/T 4089-2015^[13] 建立

了高氯酸盐测定的液相色谱-串联质谱法,但该标准适用范围未包含葡萄酒,且此方法易对质谱仪造成污染^[14]。姚清华等^[15]在测定茶叶中高氯酸盐的研究中采用固相萃取(solid phase extraction, SPE)技术去除了提取液中的茶叶色素和大分子类干扰物质;杨志伟等^[16]同样采用 SPE 技术对蜂蜜样品进行前处理,有效减少了样品对仪器的污染。

本试验参照现有葡萄酒中高氯酸盐检测的相关研究和定量要求^[17-18],结合当前国内外食品中高氯酸盐污染的研究进展^[15,19],根据葡萄酒基质特性和 ClO_4^- 的性质^[20],使用亲水性聚丙烯滤膜(hydrophilic polypropylene filter, GHP)和 WAX 固相萃取柱对葡萄酒样品进行除杂并降低基质干扰,再采用超高效液相色谱-串联二级质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)进行检测^[21],以期得到灵敏度高、前处理简便、检测时间短、重复性好的检测方法,为葡萄酒生产企业和相关监管部门提供技术支持。

收稿日期:2019-06-06 接受日期:2019-10-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC1601703),质检总局科技计划项目(2017IK253)

作者简介:王圣仪,女,主要从事葡萄与葡萄酒学研究。E-mail:345019686@qq.com

* 通讯作者:张昂,男,高级工程师,主要从事葡萄与葡萄酒学研究。E-mail:zhanggrape@hotmail.com

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

21 种干红葡萄酒、干白葡萄酒,购自秦皇岛海港&区广缘超市;高氯酸钠标准品 (NaClO_4 , 纯度 >98%)、高氯酸盐 ^{18}O 标准品 ($\text{NaCl}^{18}\text{O}_4$, 纯度 >97%), 美国 Sigma 公司;甲酸、甲醇 (色谱纯), 中国迪马科技公司。

1.2 仪器与设备

Nexera 30A 超高效液相色谱仪, 日本岛津公司; SCIEX QTRAP 4500 三重四极杆质谱仪, 美国 Applied Biosystems 公司; Vortex Genie2T 涡旋混匀器, 美国 Scientific Industries 公司; Million-Q IQ 7000 超纯水系统, 德国 Millipore 公司; C_{18} 色谱柱 (150 mm×2.1 mm, 3 μm)、Phenyl-Hexyl 色谱柱 (150 mm×2.1 mm, 3 μm)、 C_{18} 固相萃取柱 (500 mg·3 mL⁻¹)、WAX 固相萃取柱 (60 mg·3 mL⁻¹)、亲水性聚丙烯滤膜 (0.20 μm)、尼龙 66 滤膜 (0.22 μm) 及聚醚砜滤膜 (0.22 μm), 美国 Waters 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 溶液配制 分别配制 1 mg·mL⁻¹ 的 NaClO_4 和 0.5 mg·mL⁻¹ $\text{NaCl}^{18}\text{O}_4$ 内标标准储备液, 于 4℃ 保存备用, 根据试验需要用去离子水逐级稀释标准储备液, 配制成适当浓度的工作液。

用含 0.1% 甲酸的甲醇配制葡萄酒样提取液, 其中甲醇:水 = 10:9 (v:v)。

将 150 mL 乙醇和 3 g 酒石酸移入 1 L 容量瓶中, 用去离子水定容, 得到空白基质液。

1.3.2 色谱柱与滤膜的选择 本试验对 C_{18} 和 Phenyl-Hexyl 2 种色谱柱对高氯酸盐的保留效果进行比较, 选择保留效果最佳的色谱柱, 其中 C_{18} 色谱柱的填料为十八烷基硅烷键合硅胶, Phenyl-Hexyl 色谱柱的填充物为高纯度硅胶。

并对 GHP、尼龙 66 及聚醚砜 3 种滤膜进行比较, 选定对高氯酸盐通过率最高的滤膜, 防止杂质污染仪器。

1.3.3 样品预处理 准确移取 5.0 mL 酒样至 25 mL 聚乙烯离心管中, 加入 50 μL 内标工作液涡旋混合 2~3 min, 待净化。取待净化酒样过 WAX 固相萃取柱 (提前用 6.0 mL 甲醇和 6.0 mL 水活化), 依次用 5.0 mL 水和 5.0 mL 甲醇淋洗并抽干, 之后用 6.0 mL 10% 氨水甲醇洗脱, 氮气吹干后用 1.0 mL 定容液 (葡萄酒样提取液) 复溶, 经 GHP 滤膜过滤后进样。

1.3.4 检测参数 色谱条件: 色谱柱: Phenyl-Hexyl 色谱柱 (150 mm×2.1 mm, 3.5 μm); 进样量: 5 μL ; 柱温: 30℃; 流动相 A: 5% 甲醇溶液 (含 1% 甲酸); 流动相 B: 1% 甲酸甲醇溶液, 流速: 0.2 mL·min⁻¹; 洗脱程序: 0~2 min 50% B, 2~8 min 80% B, 8~10 min 50% B, 10~12 min 40% B; 阀切换: 3 min B, 8.5 min A。

质谱条件: EI 离子源; ESI⁺ 电离模式; 检测方式: 多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM); 电喷雾电压: 4 000 V; 雾化气压力: 0.5 MPa; 气帘气压力: 0.35 MPa; 辅助气压力: 0.7 MPa; 辅助气温度: 550℃; 碰撞室出口电压: 13 V; 定性离子对、定量离子对、保留时间、去簇电压和碰撞能量见表 1。

表 1 质谱参数

Table 1 Parameters of mass spectra

化合物 Compound	监测离子对 Monitoring ion pair/(m/z)	定量离子对 Quantitative ion pair/(m/z)	保留时间 Retention time /min	去簇电压 De-clustered voltage(DP)/V	碰撞气能量 Collision gas energy(CE)/eV
高氯酸钠 NaClO_4	98.8/82.8	98.8/82.8	4.99	-45	-36
	100.8/84.8			-45	-36
$\text{NaCl}^{18}\text{O}_4$ 内标	106.9/88.8	106.9/88.8	4.98	-45	-37
Internal standard of $\text{NaCl}^{18}\text{O}_4$	106.9/70.9			-45	-56

1.4 数据分析

采用 SCIEX QTRAP 4500 三重四极杆质谱仪自带 Analyst 1.5 数据处理系统分析数据, 并使用 Excel 2016 软件制图。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

已知自然界中氯元素存在 ^{35}Cl 与 ^{37}Cl 两种同位素

状态^[22],使得 NaClO_4 在质谱中出现 2 种质量数不同的质谱图,在 1.3.3 条件下高氯酸钠及其内标物质的母离子和 MS2 质谱图。其母离子峰见图 1,质荷比为

98.8 的离子片段为 $\text{Na}^{35}\text{ClO}_4$,质荷比为 100.8 的离子片段为 $\text{Na}^{37}\text{ClO}_4$,再分别优化相应质谱参数,得 MS2 图(图 2,3)。

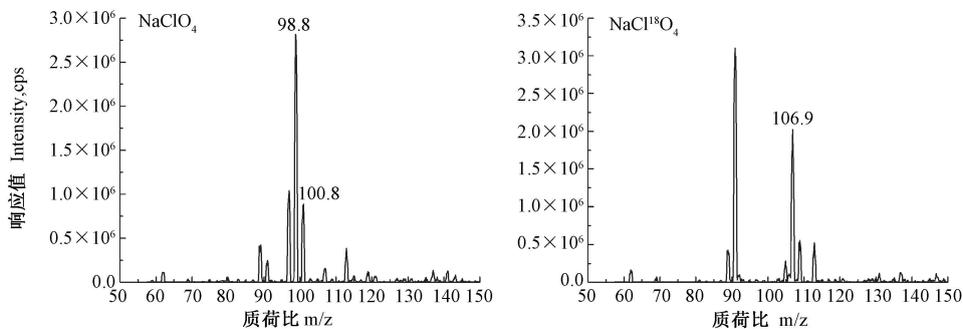


图 1 母离子质谱图

Fig.1 Proton ion mass spectrum

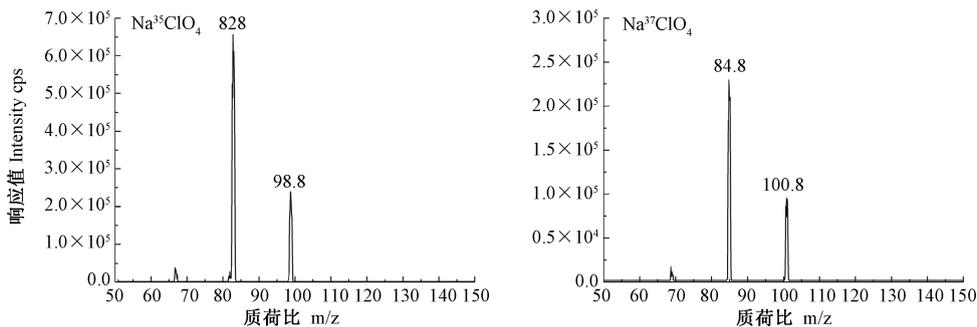


图 2 高氯酸盐的 MS2 质谱图

Fig.2 Secondary mass spectrum of perchlorate

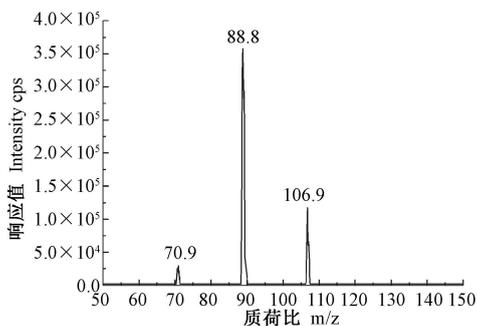


图 3 内标物的 MS2 质谱图

Fig.3 Secondary mass spectrum of internal standard

2.2 色谱条件的选择

为得到效果更好的色谱图,本试验对 C_{18} 色谱柱和 Phenyl-Hexyl 色谱柱的保留效果进行比对,发现高氯酸盐在 C_{18} 色谱柱上无法得到有效的色谱峰(图 5),而在 Phenyl-Hexyl 色谱柱上则有较好的保留效果(图 4),推测这是由于 ClO_4^- 带有负电荷,而 C_{18} 色谱柱填充物为非极性物质^[23]。Phenyl-Hexyl 色

柱对酸性、碱性和中性化合物均有较好的分离度和重现性^[24],因此本试验最终选择 Phenyl-Hexyl 色谱柱。

2.3 滤膜的选择

不同材质的滤膜对高氯酸盐吸附程度存在差异^[25]。由图 6 可知, ClO_4^- 在尼龙 66 滤膜上吸附较强,回收率仅为 0.9%,而聚醚砜滤膜的回收率为 90%,亲水 GHP 滤膜的回收率为 98%。同时亲水 GHP 滤膜具有无毒性、耐化学性能优良、强度好等优点,因此后续试验确定选用 GHP 滤膜。

2.4 前处理方式的选择

为尽可能消除样品中干扰物的影响,将基体和干扰化合物分离。本试验选择 C_{18} 固相萃取柱^[26]和 WAX 固相萃取柱^[27]进行样品前处理并与未过柱进样比较。

由图 7 可知,未过柱样品色谱图峰型较宽,基线高,受基质影响大(7-A);过 C_{18} 固相萃取柱与未过柱相比,基质影响小,但无明显差别(7-B);过 WAX 固相萃取柱的样液色谱图基线低,峰型好,基质影响小

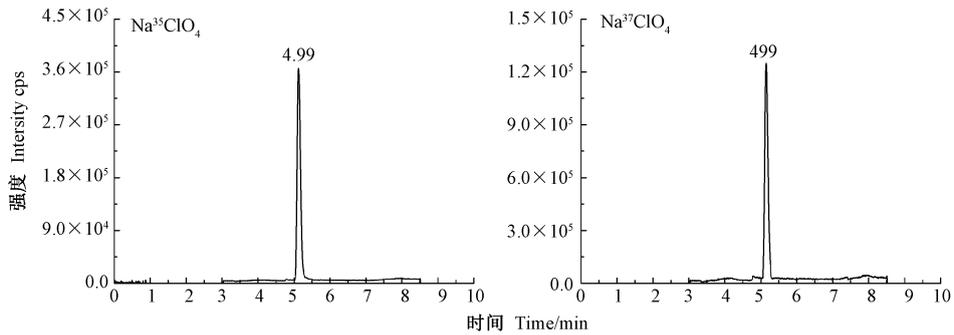


图 4 过 Phenyl-Hexyl 色谱柱的样品色谱图

Fig.4 Sample chromatogram of Phenyl-Hexyl column

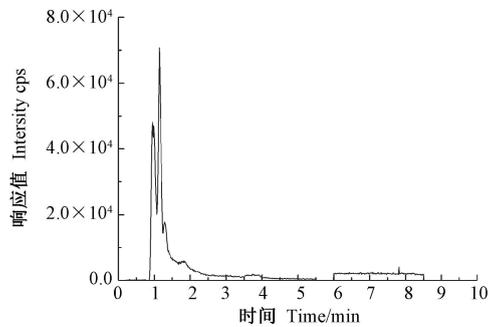
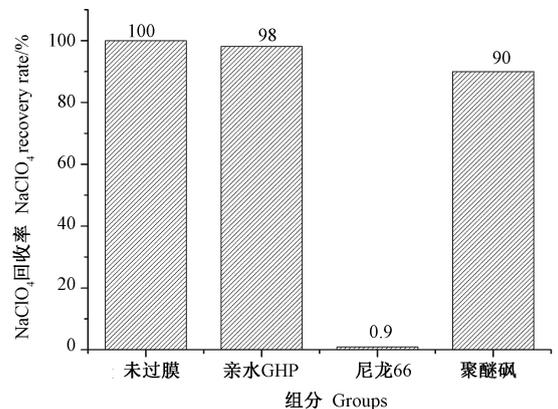
图 5 过 C₁₈ 色谱柱的样品色谱图Fig.5 Sample chromatogram of C₁₈ column

图 6 3 种不同材质滤膜对高氯酸盐的回收率

Fig.6 Recovery rate of perchlorate by three different filter membranes

(7-C)。且与其他方法相比,WAX 固相萃取柱在分离干扰物时可对目标化合物进行富集,增强对待测物的检出能力,这是由于 WAX 固相萃取柱的填料为混合型弱阴离子交换吸附剂,对含强酸基团的化合物具有高选择性和灵敏度^[16]。因此选择 WAX 固相萃取柱作为前处理的固相萃取柱。

2.5 方法学验证

在上述优化条件下,使用空白基质液配制浓度为 1、2、5、10、20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 标准溶液和浓度为 2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaCl}^{18}\text{O}_4$ 内标标准工作液平行 10 次试验,根

据 5 个浓度梯度的空白样品基线噪音值求平均值,根据 3 倍信噪比计算方法检出限,10 倍信噪比计算方法定量限,最终得到方法回收率为 94.5%~105%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.94%~3.17%(表 2、3)。

2.6 实际样品检测

由表 4 可知,21 组实收葡萄酒样品中有 7 组样品检出 ClO_4^- ,检出率为 33.33%。检出样品中有 3 组样

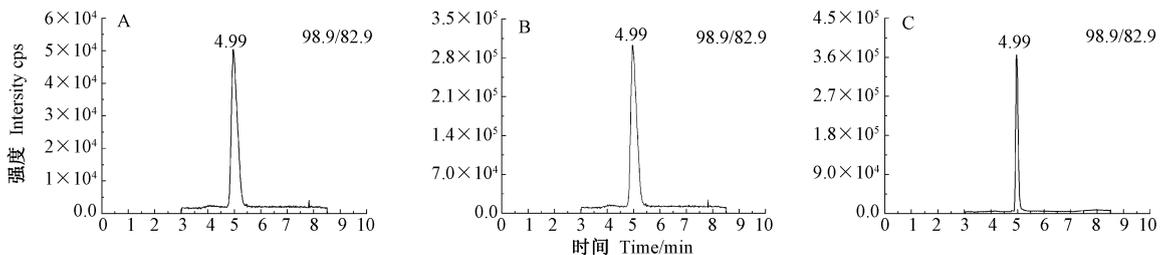
注:A:未过柱; B: C₁₈ 固相萃取柱; C: WAX 固相萃取柱。Note: A: None. B: C₁₈ solid phase extraction column. C: WAX solid phase extraction column.

图 7 不同固相萃取柱条件下的样品色谱图

Fig.7 Sample chromatograms under different solid phase extraction column

表2 方法学验证
Table 2 Methodological Validation

	回归方程 Regression equation	R^2	线性范围 Linear range/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	检出限 Detection limit/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	定量限 Quantitation limit/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
高氯酸钠 NaClO_4	$Y=0.283X+0.097$	0.999 8	0.5 ~ 500	0.15	0.50

表3 葡萄酒中高氯酸盐加标回收率及 RSD ($n=10$)
Table 3 Scaling recovery and RSD of Perchlorate in wine ($n=10$)

序号 Serial number	添加水平 Add level/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$									
	1		2		5		10		20	
	测定值 Measured value	回收率 Recovery rate/%	测定值 Measured value	回收率 Recovery rate/%	测定值 Measured value	回收率 Recovery rate/%	测定值 Measured value	回收率 Recovery rate/%	测定值 Measured value	回收率 Recovery rate/%
1	0.945	94.5	1.920	96.0	5.000	100.0	9.720	97.2	19.400	97.0
2	1.000	100.0	1.930	96.5	4.810	96.2	9.610	96.1	19.700	98.5
3	0.952	95.2	1.950	97.5	5.000	100.0	9.540	95.4	19.600	98.0
4	1.050	105.0	2.000	100.0	4.840	96.8	9.960	99.6	19.200	96.0
5	0.968	96.8	2.030	101.5	4.950	99.0	9.860	98.6	19.500	97.5
6	0.997	99.7	1.950	97.5	4.940	98.8	9.960	99.6	19.400	97.0
7	0.976	97.6	2.000	100.0	4.980	99.6	9.900	99.0	19.800	99.0
8	0.979	97.9	1.950	97.5	5.040	100.8	10.100	101.0	19.700	98.5
9	0.973	97.3	1.920	96.0	4.910	98.2	9.770	99.7	19.600	98.0
10	1.030	103.0	1.960	98.0	4.890	97.8	9.820	98.2	19.700	98.4
相对标准偏差 RSD/%	3.17	-	1.90	-	1.50	-	1.73	-	0.94	-

表4 葡萄酒样品检测
Table 4 Wine sample testing

样品编号 Sample serial number	测定值 Measured value $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	样品编号 Sample serial number	测定值 Measured value $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	样品编号 Sample serial number	测定值 Measured value $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	-	8	-	15	-
2	-	9	-	16	0.65
3	16.65	10	8.97	17	-
4	-	11	-	18	0.56
5	10.65	12	-	19	-
6	-	13	3.58	20	0.60
7	-	14	-	21	-

注：“-”表示未检出。

Note: ‘-’ indicates no detected.

品高氯酸盐含量小于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 组样品高氯酸盐含量在 $1 \sim 15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 1 组样品含量为 $16.65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 超过 2009 年美国环保署 (united states environmental protection agency, US EPA) 建议的饮用水中 $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸盐浓度标准^[5]。

3 讨论

本研究结果表明, 使用 GHP 滤膜净化样品对高氯

酸盐的吸附性较小,聚醚砜滤膜对高氯酸盐的吸附作用比 GHP 滤膜强,而尼龙 66 滤膜对高氯酸盐的回收率仅为 0.9%。这可能是由于 GHP 滤膜的亲水特性使其可以同时用于水溶液和有机溶液的过滤,而葡萄酒本身为水和醇的混合溶液;同时 GHP 也是一种非吸附膜,可以防止目标分子的非特异性结合,使得高氯酸盐离子可以很好地通过 GHP 滤膜。而聚醚砜滤膜化学兼容性比 GHP 略差,因此对于葡萄酒基质来说,对高氯酸盐的回收率比 GHP 低。尼龙 66 滤膜对高氯酸盐的吸附程度与吴映璇等^[28]利用高效液相色谱串联二级质谱技术(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-US/MS)测定水果中高氯酸盐的结果相符,均接近 100%。已知尼龙 66 滤膜的材质为聚己二酰己二胺,推测聚己二酰己二胺对 ClO_4^- 具有很强的吸附性。

前人进行样品前处理时对固相萃取柱的选择各异^[29],其中使用 C_{18} 固相萃取柱净化高氯酸盐样品的方法较多^[20,28],但 C_{18} 柱只能去除提取液中的色素和大分子类干扰物质。本研究发现 WAX 柱在分离干扰物时可对目标化合物进行富集,增强对待测物的检出能力,与杨志伟等^[16]使用 HPLC-MS 检测蜂蜜中高氯酸盐的结果相同,这可能是由于 WAX 柱的填料为混合型弱阴离子交换吸附剂,对含强酸基团的化合物具有高选择性和灵敏度。而 C_{18} 柱的填充物是基于键合的反相(二甲基十八碳硅烷)和不规则硅胶(硅胶基)颗粒,这种非极性、未封端的吸附剂提供了与表面硅醇基相关联的额外极性作用,与相应封端的吸附剂相比增强了对碱性化合物的保留,因此 WAX 柱效果更好。本研究仅对 2 种固相萃取柱的效果进行了比较,WAX 柱是否为最佳净化柱仍需进一步研究。

在前人关于 HPLC-MS 检测高氯酸盐的研究中^[8,14-16,20],对色谱柱的选择并没有统一标准,本试验通过对比 2 种色谱柱的分离效果发现, C_{18} 柱对高氯酸盐的保留效果明显低于 Phenyl-Hexyl 柱,推测这可能是由于 ClO_4^- 带有负电荷,而 C_{18} 柱填充物为非极性物质^[23],这与前人的研究结果相似^[16]。虽然 Phenyl-Hexyl 柱有较好的分离度和重现性,但因本研究中比较对象有限,Phenyl-Hexyl 柱是否为 UPLC-MS 方法的最佳色谱柱仍需深入研究。

李柚等^[12]使用离子色谱法对 4 组葡萄酒样品进行检测,未检出 ClO_4^- ,Takatsuki 等^[30]利用离子色谱串联二级质谱技术对日本葡萄酒检测,发现葡萄酒受高氯酸盐污染的情况普遍存在。本研究对市售国内外葡萄酒进行检测,得到高氯酸盐的检出率为 33.33%,检

出葡萄酒高氯酸盐含量在 $0.56 \sim 16.65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,最高值已超过 US EPA 规定的安全浓度限值,因此监管部门有必要对市售葡萄酒进行有针对性的监督抽检。

4 结论

本试验采用 UPLC-MS/MS 技术建立了测定葡萄酒中高氯酸盐的定性定量分析方法,通过对质谱条件、色谱条件和前处理条件的优化考察,最终得到 UPLC-MS/MS 方法的检出限为 $0.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,定量限为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,加标回收率介于 94.5%~105% 之间。该检测方法操作简便、灵敏度高、实用性强。经方法学验证和实际样品检测验证本方法可以满足葡萄酒中高氯酸盐的日常监测要求,并应用于日常监测工作。

参考文献:

- [1] 宋正规,沈坚,张爱芝,张书芬,满正印,邢家溧,蔡君美,李和生. 高氯酸盐毒性及其检测方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2018(8): 341-347
- [2] 王昌钊,方悦,付骋宇. 环境和食品样品中高氯酸盐检测方法进展[J]. 化学分析计量, 2018, 27(1): 115-119
- [3] Shi Y E, Wang W, Zhan J. A positively charged silver nanowire membrane for rapid on-site swabbing extraction and detection of trace inorganic explosives using a portable Raman spectrometer[J]. Nano Research, 2016, 9(8): 2487-2497
- [4] 吴春筠,李顺,许小红,张波. 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
- [5] European Food Safety Authority. Perchlorate in fruit and vegetables opinion re-published [EB/OL]. (2015-05-26) [2016-06-09]. <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/150526>
- [6] 张振城,于雪荣,单晓梅,周偏偏. 饮用水中高氯酸盐的离子色谱测定法[J]. 职业与健康, 2018, 34(1): 40-43
- [7] 孙文闪,周敏,刘志成,王川丕. 同位素稀释离子色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 137-143
- [8] 邓其馨,刘泽春,黄朝章,黄华发,张廷贵,谢卫,蔡国华,柯艺萍,汪金珠. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用香精中高氯酸盐的含量[J]. 理化检验:化学分册, 2018, 54(4): 475-479
- [9] 明双喜,刘伟,张然,杨颖,吴裕建,王爱竹,高伟伟. 食品中高氯酸盐污染及检测[J]. 食品研究与开发, 2017(14): 217-222
- [10] 王会霞. 离子色谱法测定水中亚氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(19): 3250-3252
- [11] Houssain E A, Yves J C, Le B, Sakuma T. 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
- [12] 李柚,喻宏伟,王飞. 离子色谱法测定葡萄酒中的高氯酸盐[J].

- 色谱, 2016, 34(10): 989–991
- [13] 中华人民共和国广东出入境检验检疫局. SN/T 4089–2015 进出口食品中高氯酸盐的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015
- [14] 贺巍巍, 杨杰, 王雨昕, 李雨哲, 陈达炜, 赵云峰, 周爽, 方从容. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中高氯酸盐[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(4): 438–444
- [15] 姚清华, 柯秋璇, 李捷, 林虬, 林永辉, 颜孙安. 固相萃取-¹⁸O 标记高氯酸根稀释高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定茶叶中高氯酸盐[J]. 分析科学学报, 2018, 34(4): 565–568
- [16] 杨志伟, 刘晓茂, 裴岗, 李响, 崔宗岩, 张进杰, 李学民, 曹彦忠. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1178–1183
- [17] Tikkanen M W. Development of a drinking water regulation for perchlorate in California[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1): 20–25
- [18] Pontius F W. Legislation/Regulation: Should perchlorate in drinking water be regulated[J]. Journal-American Water Works Association, 2008, 100(12): 20–26
- [19] Zhao Y G, Zhang Y, Wang F L, Zhou J, Zhao Q M, Zeng X Q. Determination of perchlorate from tea leaves using quaternary ammonium modified magnetic carboxyl-carbon nanotubes followed by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Talanta, 2018, 185: 411–418
- [20] 陈东, 范赛, 沙博郁, 王正, 吴国华, 赵榕. 同位素标记-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的高氯酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2017(16): 28–30
- [21] 臧国栋, 黄子敬, 陈孟君, 符靖雯, 杨钦沾, 刘战花. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中 49 种农兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2147–2153
- [22] 桂建业, 张晶, 张辰凌, 陈宗宇, 刘菲, 陈焕文. 反应电离质谱法测定有机单体氯同位素的研究[J]. 分析化学, 2019, 47(2): 78–84
- [23] 杨武亮, 林剑鸣, 姚煜. C18 色谱柱的选用、保养与维修[J]. 江西中医药大学学报, 1999, 11(1): 36–37
- [24] Baek S, Lee S, Kim B. Separation of hexabromocyclododecane diastereomers: Application of C18 and phenyl-hexyl ultra-performance liquid chromatography columns [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1488: 140–145
- [25] 李伟, 刘玉灿, 段晋明. 微滤膜吸附效应对液相色谱-三重四极杆质谱直接进样检测水样中农药残留的影响[J]. 分析化学, 2015, 43(11): 1761–1765
- [26] 李霞, 王东红, 王金生, 马梅, 王子健. 北京市枯水季和丰水季水源水中持久性有机污染物的水平分析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(2): 437–442
- [27] 李佩, 曾祥英, 崔君涛, 赵灵娟, 于志强. 液相色谱-串联质谱法测定尿液中 7 种有机磷酸酯代谢物[J]. 分析化学, 2017, 45(11): 1648–1654
- [28] 吴映璇, 林峰, 姚仰勋, 邵琳智, 欧阳少伦. 固相萃取-¹⁸O 标记高氯酸根稀释高效液相色谱-串联质谱法测定水果中的高氯酸盐[J]. 分析测试学报, 2016, 35(3): 355–358
- [29] 胡晓伟, 李国栋, 刘颖坤, 桂仁意, 张少伟, 谢寅峰. 不同种竹笋中 5-脱氧独脚金醇的 UPLC 分析[J]. 核农学报, 2015, 29(6): 1114–1120
- [30] Takatsuki S, Watanabe T, Matsuda R. Surveillance of perchlorate level in wine, seafood, polished rice, milk, powdered milk and yogurt[J]. Shokuhinseigaku Zasshi, 2011, 52(1): 78–85

Determination of Perchlorate in Wine by SPE-UPLC-MS/MS

WANG Shengyi^{1,2,3} WEN Haosong^{1,2,3} WANG Fei^{1,2,3} YANG Zhiwei^{1,2,3}
 QI Pengyu^{1,2,3} ZHANG Jinjie^{1,2,3} ZHANG Ang^{1,2,3,*}

(¹Qinhuangdao Customs Technical Center, Qinhuangdao, Hebei 066004; ²Hebei Key Laboratory of Wine Quality and Safety Testing, Qinhuangdao, Hebei 066004; ³Qinhuangdao Key Testing Laboratory of Wine, Qinhuangdao, Hebei 066004)

Abstract: In order to establish a rapid analysis method for perchlorate in wines with simple pretreatment, accurate quantification and high sensitivity, wine samples were extracted with acidified methanol solution, purified by WAX solid phase extraction column, filtered by hydrophilic polypropylene membrane (GHP), separated by Phenyl-Hexyl column, electrospray ion source in multiple reaction monitoring and detection in negative ion mode to determine perchlorate in wine. The results showed that the detection time was 12 min, the detection limit and limit of quantitation were 0.15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The recoveries at spikes of 1, 2, 5, 10 and 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ranged from 94.5% to 105% with the relative standard deviation (RSD) less than 3.17%. The establishment of this method can provide some technical support for the testing of wine producers and relevant regulatory authorities.

Keywords: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), perchlorate, wine