

质谱条件：

离子源：ESI (-) & ESI (+)

雾化气流速：3 L/min

加热气流速：5.0 L/min

接口温度：300°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

接口电压：4.5 kV & -4.5 kV

加热模块温度：400°C

DL 温度：250°C

干燥气流速：5.0 L/min

MRM 参数：详见表 2

表 2 抗氧化剂 MRM 参数

No.	化合物	ESI(+/-)	前体离子	产物离子	Q1PreBias(V)	CE(V)	Q3PreBias(V)
1	抗氧化剂 1010	+	1194.7	563.1	-46.0	-35.0	-22.0
				675.3*	-46.0	-42.0	-20.0
				729.15	-46.0	-39.0	-28.0
2	抗氧化剂 1076	+	548.45	475.3*	-20.0	-2.0	-18.0
				419.2	-20.0	-3.0	-16.0
				148.95	-20.0	-5.0	-16.0
3	抗氧化剂 168	+	647.4	147	-24.0	-26.0	-16.0
				291*	-24.0	-37.0	-15.0
				347.1	-24.0	-28.0	-13.0
4	BHA	-	179.1	149.1	24.0	45.0	13.0
				164.3*	10.0	33.0	16.0
5	抗氧化剂 264	-	219.15	219.25*	30.0	28.0	21.0
				203.25	30.0	27.0	19.0
6	抗氧化剂 300	-	357.25	194.2*	20.0	15.0	20.0
				179.2	11.0	23.0	16.0
7	抗氧化剂 2246	-	339.2	163.05*	20.0	10.0	20.0
				147.1	20.0	40.0	13.0
8	抗氧化剂 425	-	367.1	177.05*	20.0	10.0	20.0
				162.2	21.0	30.0	15.0
9	2, 4- 二叔丁基苯酚	-	205.15	189.25*	12.0	20.0	17.0
				173.3	28.0	42.0	19.0

注：* 表示定量离子

1.3 标准溶液的配置

将各抗氧化剂标准物质配制成 1 mg/mL 的储备液，分别取适量各抗氧化剂储备液以 20%（体积分数）乙醇为溶剂配制成含抗氧化剂 264、2, 4- 二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168 浓度为 0.03 µg/mL、0.30 µg/mL、1.5 µg/mL、3.0 µg/mL、9 µg/mL、15 µg/mL，含 BHA、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 300、抗氧化剂 425、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076 浓度为 0.01 µg/mL、0.1 µg/mL、0.5 µg/mL、1.0 µg/mL、3.0 µg/mL、5.0 µg/mL 的混合标准工作溶液，待上机分析。

1.4 样品前处理方法

参照《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 9 种抗氧化剂迁移量的测定》（征求意见稿 2021 年版）第二法。

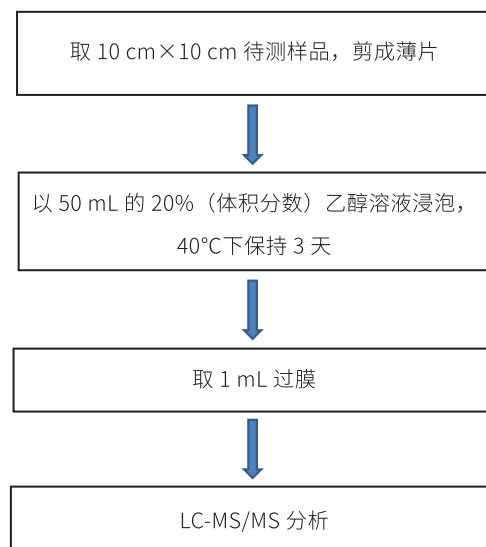


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

9 种抗氧化剂的标准溶液 MRM 色谱图如图 2 所示，相关化合物信息见表 3。

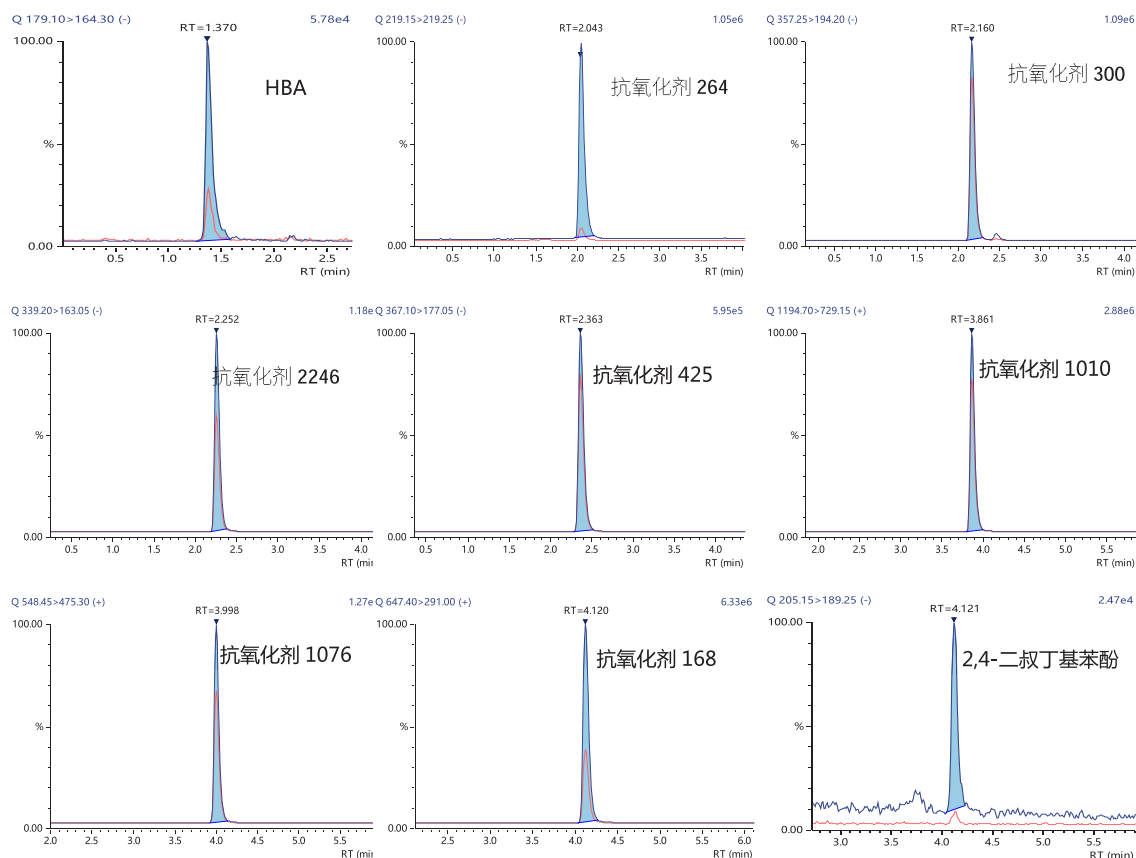


图 2 9 种抗氧化剂标准溶液 MRM 色谱图

表 3 9 种抗氧化剂信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	BHA	Butylated hydroxyanisole	25013-16-5	1.370
2	抗氧化剂 264	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	128-37-0	2.043
3	抗氧化剂 300	4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-m-cresol)	96-69-5	2.160
4	抗氧化剂 2246	2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	119-47-1	2.252
5	抗氧化剂 425	2,2' -Methylene bis(4-ethyl-6-tert-butylphenol)	88-24-4	2.362
6	抗氧化剂 1010	Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)	6683-19-8	3.861
7	抗氧化剂 1076	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	2082-79-3	3.998
8	抗氧化剂 168	Tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphite	31570-04-4	4.120
9	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	4.121

2.2 线性范围

按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以各目标物浓度为横坐标，目标物峰面积为纵坐标，以外标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数大于 0.995。曲线结果如下图 3。线性方程及相关系数如下表 4。所示。

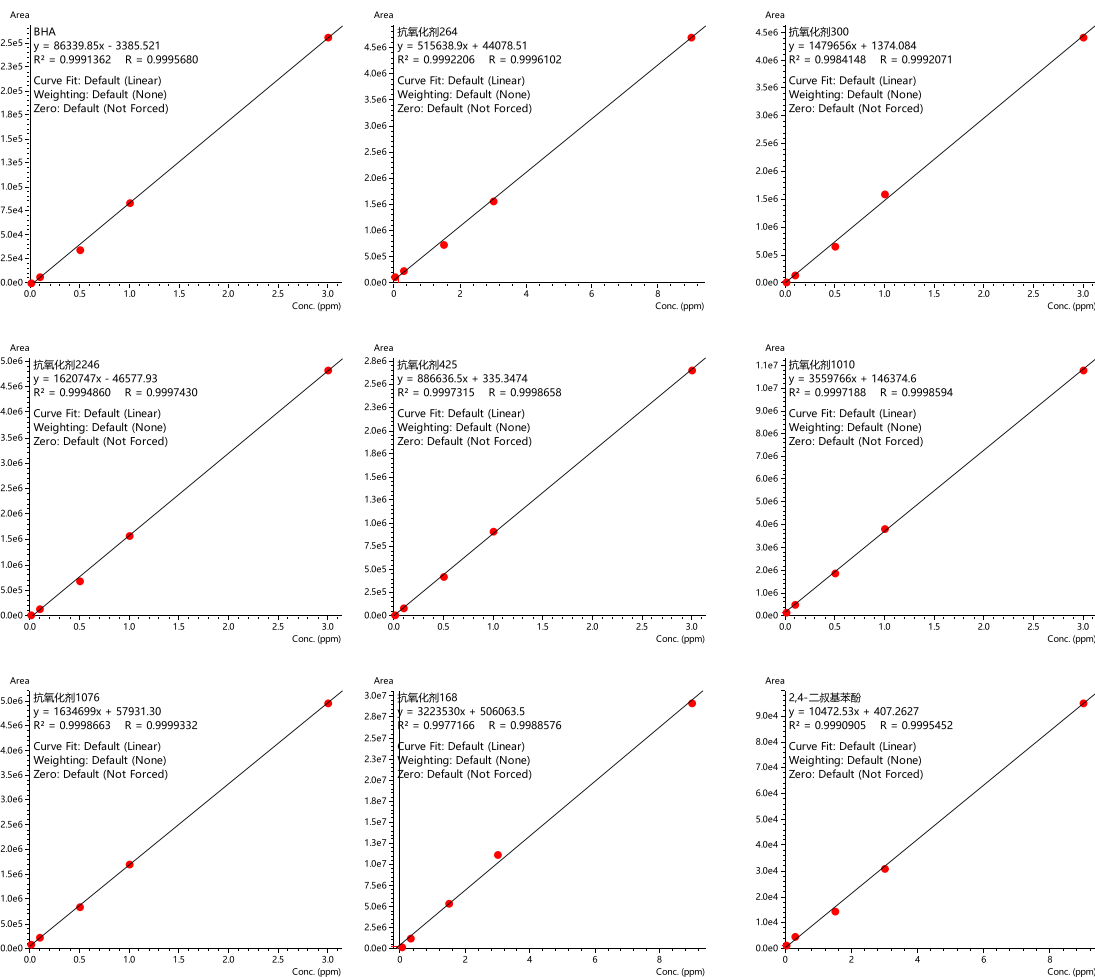


图 3 化合物校准曲线

表 4 校准曲线参数

No.	化合物	校准曲线	相关系数 r	精确度 (%)	检测限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
1	BHA	y=86339.85x-3385.521	0.9996	89.2-100.9	0.003	0.01
2	抗氧化剂 264	y=515638.9x+44078.51	0.9996	83.2-102.9	0.01	0.03
3	抗氧化剂 300	y=1479656x+1374.084	0.9992	86.0-106.3	0.003	0.01
4	抗氧化剂 2246	y=1620747x-46577.93	0.9997	88.2-106.2	0.003	0.01
5	抗氧化剂 425	y=886636.5x+335.3474	0.9999	92.7-107.9	0.003	0.01
6	抗氧化剂 1010	y=3559766x+146374.6	0.9999	85.5-102.6	0.003	0.01
7	抗氧化剂 1076	y=1634699x+57931.30	0.9999	92.8-106.3	0.003	0.01
8	抗氧化剂 168	y=3223530x+506063.5	0.9989	97.5-105.4	0.003	0.01
9	2,4- 二叔丁基苯酚	y=10472.53x+407.2627	0.9995	97.5-106.1	0.01	0.03

2.3 重复性考察

按照 1.3 步骤配制低、中、高三浓度标准溶液，对 0.03 $\mu\text{g/mL}$ 、1.5 $\mu\text{g/mL}$ 、9.0 $\mu\text{g/mL}$ （抗氧化剂 264、2,4-二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168）、0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、3.0 $\mu\text{g/mL}$ （BHA、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 300、抗氧化剂 425、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076）连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。结果表明：保留时间的 RSD% 均小于 1.0% 和峰面积的 RSD% 均小于 10.0%，方法重复性良好，仪器精密度良好。结果见表 5。

表 5 重复性测试

No.	化合物	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)
1	BHA	7.95	0.86
2	抗氧化剂 264	6.83	0.94
3	抗氧化剂 300	8.97	0.36
4	抗氧化剂 2246	4.98	0.38
5	抗氧化剂 425	9.32	0.36
6	抗氧化剂 1010	7.16	0.38
7	抗氧化剂 1076	3.73	0.079
8	抗氧化剂 168	6.74	0.070
9	2,4- 二叔丁基苯酚	2.81	0.072

2.4 加标回收实验

按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度如下表 6 所示。测试结果显示：各水平的加标回收率在 82.69 ~ 109.62% 之间，相对标准偏差 RSD% 在 0.15~6.25% 之间。

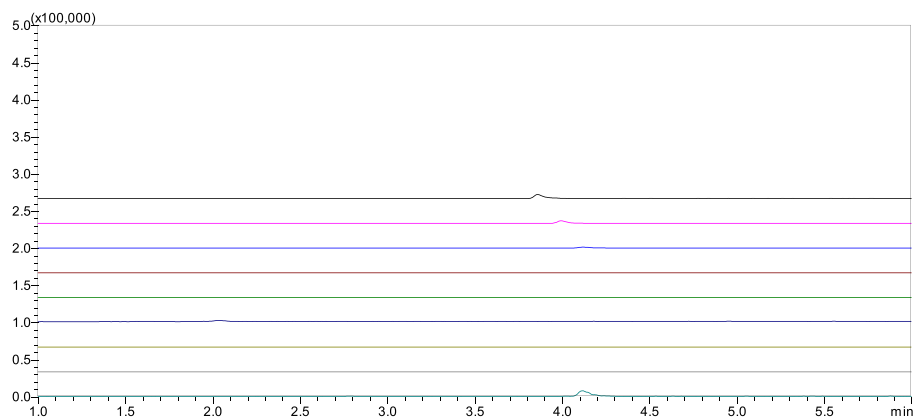


图 4 样品谱图

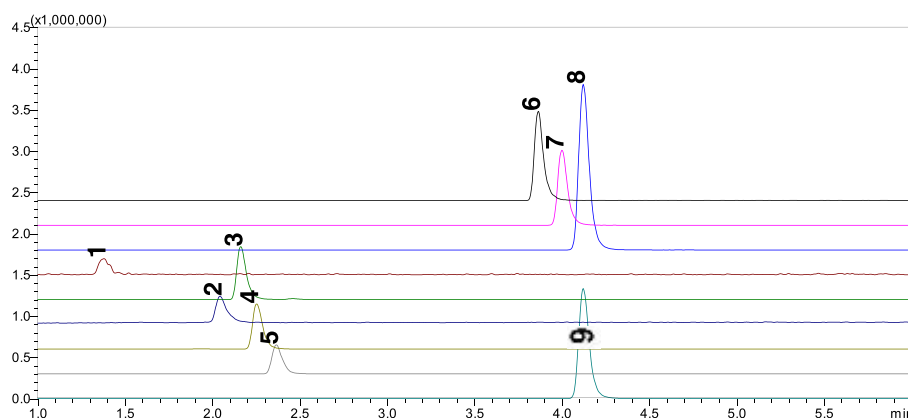


图 5. 加标 1.5 µg/mL 样品谱图

(1、BHA 2、抗氧化剂 264 3、抗氧化剂 300 4、抗氧化剂 2246 5、抗氧化剂 425 6、抗氧化剂 1010 7、抗氧化剂 1076 8、抗氧化剂 168 9、2,4- 二叔丁基苯酚)

表 6 样品加标实验结果

No.	化合物	样品浓度 (µg/mL)	加标 ^[1]		加标 ^[2]		加标 ^[3]	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	BHA	N.D.	98.93	0.15	99.26	6.25	99.11	1.61
2	2,4- 二叔丁基苯酚	N.D.	103.68	1.06	82.69	4.19	96.60	2.06
3	抗氧化剂 300	N.D.	97.58	1.08	108.69	5.23	107.45	1.48
4	抗氧化剂 264	N.D.	93.62	2.88	102.88	4.51	97.73	3.56
5	抗氧化剂 2246	N.D.	86.96	3.68	103.14	3.29	98.58	0.43
6	抗氧化剂 425	N.D.	101.84	1.94	100.48	5.22	98.51	0.54
7	抗氧化剂 1010	N.D.	98.84	3.05	103.88	1.15	103.32	1.93
8	抗氧化剂 1076	N.D.	105.48	2.45	108.73	4.88	100.94	1.35
9	抗氧化剂 168	N.D.	100.15	0.44	109.62	1.64	109.29	0.69

N.D.: 表示未检出。

备注:

[1]: 抗氧化剂 264、2,4- 二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168 浓度为 0.03 µg/mL, 其余物质 0.01 µg/mL;

[2]: 抗氧化剂 264、2,4- 二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168 加标浓度为 1.5 µg/mL, 其它为 0.5 µg/mL;

[3]: 抗氧化剂 264、2,4- 二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168 加标浓度为 9.0 µg/mL, 其它为 3.0 µg/mL。

■ 结论

本文利用岛津公司的 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪，参照《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 9 种抗氧化剂迁移量的测定》（征求意见稿 2021 年版）第二法，建立了食品接触材料及制品中 9 种抗氧化剂迁移量的测定方法。结果表明，抗氧化剂 264、2，4-二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168 在 0.03~15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.995 以上，方法检出限为 0.03 mg/kg ，方法定量限为 0.30 mg/kg 。BHA、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 300、抗氧化剂 425、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076 在 0.1~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.995 以上，方法检出限为 0.01 mg/kg ，方法定量限为 0.10 mg/kg 。；重复性实验中，对 0.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （抗氧化剂 264、2，4-二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168）、0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （BHA、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 300、抗氧化剂 425、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076）的标准溶液重复进样 6 针，9 种抗氧化剂保留时间的 RSD 在 0.07%~0.94% 的范围，峰面积的 RSD 在 2.81%~9.32% 的范围，仪器精密度良好；加标回收实验中，加标量为：抗氧化剂 264、2，4-二叔丁基苯酚和抗氧化剂 168 加标浓度分别为 0.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、9.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其它分别为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；样品的综合加标回收率分布在 82.69%~109.62% 的范围之间，RSD% 在 0.15~6.25% 之间，各组分回收及精密度良好。该方法简单方便，能有效检测食品接触材料及制品中的抗氧化剂含量。

岛津应用云

