

LC-MS/MS 测定食品模拟物中壬基酚和辛基酚的含量

LCMSMS-827

摘要： 本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了食品模拟物中壬基酚和辛基酚含量的测定方法。实验结果表明，各目标物质在 1-50 ng/mL 浓度范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度在 87.7%-94.1% 范围之间；低中高不同浓度的标准品溶液，连续进样 6 次，保留时间的 RSD 在 0.19%-0.37% 之间，峰面积的 RSD 在 1.14%-2.46% 之间，表明仪器精密度良好；低中高三个浓度的加标回收率在 86.7%-94.3% 之间，均满足标准要求；该方法简单，稳定，准确，可供相关实验人员参考使用。

关键词： 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 食品模拟物 壬基酚和辛基酚

技术特点：

- ❖ 该方法可以实现壬基酚和辛基酚及其同分异构体的快速分离。
- ❖ 应对 SN/T 5309-2021 《食品模拟物中壬基酚和辛基酚的测定 液相色谱 - 串联质谱法》。

壬基酚和辛基酚是重要的环境激素（也称内分泌干扰素），会影响生物体正常的生殖和发育，壬基酚和辛基酚具有持久性以及生物蓄积性，可随着释放与接触转移到食品当中，一旦进入人体很难分解，会对人体健康造成严重的伤害。并且在食品接触材料领域壬基酚聚氧乙烯醚常被用作食品包材增塑剂；辛基酚亚磷酸酯也被用作食品包材中的抗氧化剂，两者被广泛添加于食品相关的塑料制品中；而壬基酚聚氧乙烯醚和辛基酚亚磷酸酯很容易室温下分解成为壬基酚和

辛基酚并残留在食品包装材料中。如果长期食用接触过风险包装材料的食品后，则会增加罹患生殖腺癌症的风险。

2021 年 11 月 22 日，国家海关总署发布关于《食品模拟物中壬基酚和辛基酚的测定 液相色谱 - 串联质谱法》的行业标准，并在 2022 年 6 月 1 日正式实施。本文参照该标准，使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了食品模拟物中壬基酚和辛基酚物质的含量测定方法，可供相关实验人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器：	CBM-20A	柱温箱：	CTO-30A
输液泵：	LC-30AD	自动进样器：	SIL-30AC
质谱检测器：	LCMS-8050	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 6.108

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III (150 mm × 2.0 mm I.D., 2.2 μm, P/N:228-59910-91, 岛津（上海）实验器材有限公司)

流动相：A 相 - 水；B 相 - 甲醇

流速：0.2 mL/min

柱温：40°C

进样体积：5 μL

洗脱方式：等度洗脱，90% 甲醇水

质谱条件:

离子源 : ESI (-)	D L 温度 : 180°C
接口电压 : -3 kV	加热模块温度 : 400°C
雾化气流速 : 3.0 L/min	接口温度 : 300°C
加热气流速 : 10.0 L/min	干燥气流 : 10.0 L/min
扫描模式速 : 多反应监测 (MRM)	MRM 参数 : 见表 1

表 1 壬基酚和辛基酚及其异构体物质 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	4- 壬基酚	4-Nonylphenol	104-40-5	219.40	106.10*	11	20	11
					119.15	11	42	11
2	壬基酚	Nonyl Phenol	25154-52-3	219.40	133.20*	11	30	11
					147.35	10	27	13
3	4- 辛基酚	4-Octylphenol	140-66-9	205.40	133.25*	14	26	12
					134.25	14	18	12
4	辛基酚	Octylphenol	1806-26-4	205.40	106.15*	15	20	10
					119.20	15	38	15

注: * 表示定量离子

1.3 标准品制备

1.3.1 标准储备液: 准确称取目标物质适量,用甲醇定容至 10 mL 容量瓶中,制得 1 µg/mL 的混合标准储备液。-20°C 避光保存。

1.3.2 基质标准工作溶液: 按照 (1.4) 方法处理空白食品模拟物, 得到空白基质溶液备用; 准确量取适量标准储备液, 再用食品模拟物空白基质溶液稀释配制成为 1、2、5、10、20、50 ng/mL 食品模拟物基质标准工作溶液。备注: 选择采用体积分数为 4% 的乙酸溶液作为通用食品模拟物基质。

1.4 样品前处理

1.4.1 食品模拟物

本次标准验证的食品模拟试验采用 4% 乙酸溶液作为食品模拟物。

1.4.2 迁移试验

迁移试验的条件选择及操作步骤则按照 GB 31604.1-2015 和 GB 5009.156-2016 中的规定进行, 获得迁移实验后的食品模拟物溶液。

1.4.3 食品模拟物上机试液制备

移取迁移实验后的食品模拟物溶液 1 mL, 过 0.22 µm 滤膜后备用。

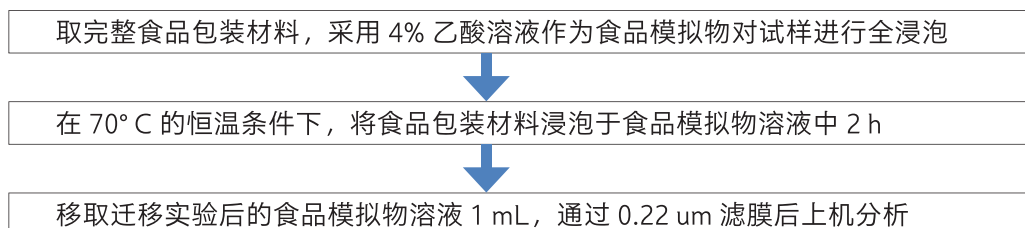


图 1 食品模拟物溶液迁移制备步骤

结果讨论

2.1 色谱图

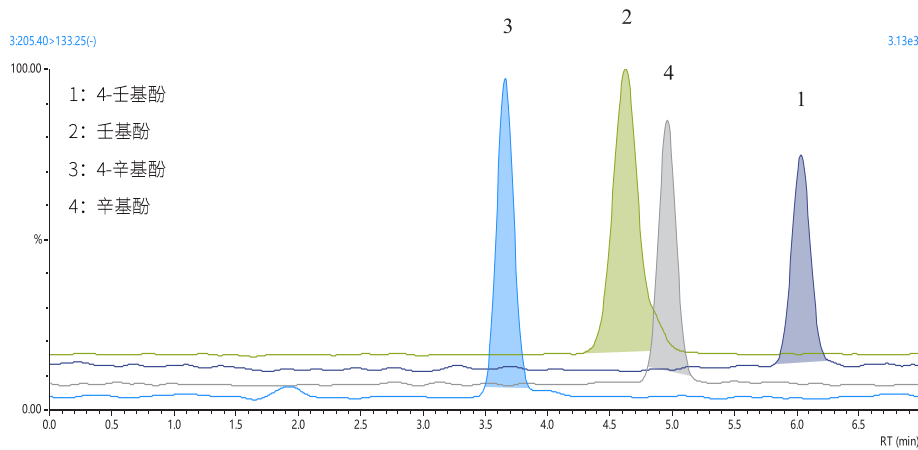


图2 壬基酚和辛基酚及其异构体的标准溶液 MRM 色谱图 (2 ng/mL)

2.2 校准曲线及其检出限

按照 1.3 制备 1、2、5、10、20、50 ng/mL 食品模拟物基质标准工作溶液，使用外标法拟合工作曲线，各目标物质的线性相关系数均大于 0.999，准确度为 87.7%-94.1% 线性良好，校准曲线见图 3。将最低浓度为 1 ng/mL 的壬基酚和辛基酚及其异构体物质的基质标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行上机实测，确定壬基酚和辛基酚及其异构体物质的实测 LOQ 均为 1 ng/mL，能够满足 SN/T 5309-2021《食品模拟物中壬基酚和辛基酚的测定 液相色谱 - 串联质谱法》中的测定低限要求。

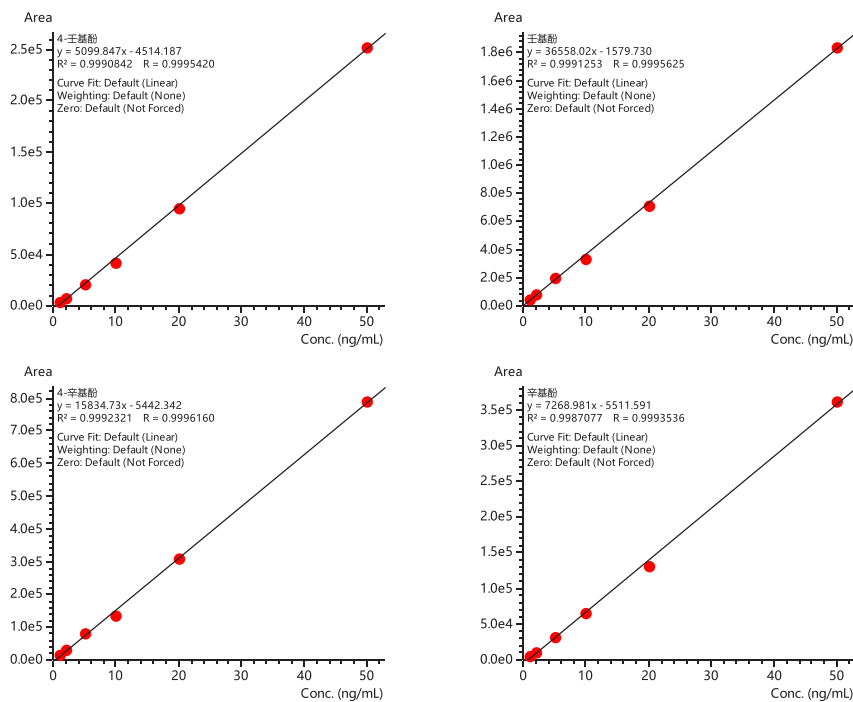


图3 壬基酚和辛基酚及其异构体物质的校准曲线

2.3 重复性考察

取低、中、高三个浓度的标准溶液，连续进样 6 次，仪器精密度实验考察结果见表 2。该结果表明，各物质保留时间的 RSD 在 0.19%-0.37% 范围，峰面积的 RSD 在 1.14%-2.46% 范围，表明仪器的精密度良好。

表 2 重复性测定结果 (n=6)

NO.	化合物	RSD% (2 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)		RSD% (50 ng/mL)	
		RT	峰面积	RT	峰面积	RT	峰面积
1	4- 壬基酚	0.37	2.12	0.23	1.14	0.34	1.42
2	壬基酚	0.34	1.79	0.31	1.32	0.21	2.25
3	4- 辛基酚	0.19	1.82	0.24	1.39	0.25	2.46
4	辛基酚	0.25	1.36	0.27	1.18	0.19	1.89

2.4 加标回收率考察

按照 1.4 的前处理方法，得到迁移后的食品模拟物溶液（4% 乙酸溶液），在 2 ng/mL、10 ng/mL 和 20 ng/mL 三个加标浓度的水平下，进行加标回收率实验，结果见表 3。各个样品平行测定 3 次，该测定结果显示，食品模拟物样本在低中高三个浓度梯度的加标回收率范围为 86.7%-94.3%，可以满足该检测方法的条件要求。

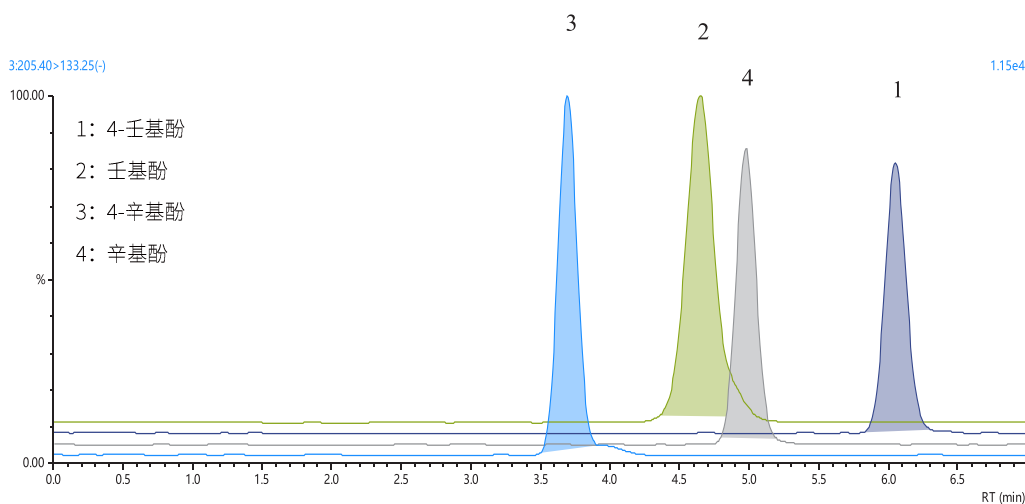


图 4 4% 乙酸食品模拟物溶液中壬基酚和辛基酚及其异构体的加标质量色谱图 (10 ng/mL)

表 3 回收率测定结果 (n=3)

No.	食品模拟物 4% 乙酸溶液	样品	2 ng/mL	10 ng/mL	20 ng/mL
		平均值 (ng/g)	平均回收率 (%)	平均回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	4- 壬基酚	N.D.	86.7	90.1	93.2
2	壬基酚	N.D.	89.4	89.4	90.2
3	4- 辛基酚	N.D.	88.1	87.9	94.3
4	辛基酚	N.D.	89.6	87.1	91.9

N.D.: 表示未检出。

■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 建立了食品模拟物中壬基酚和辛基酚及其异构体物质同时测定的方法。实验结果表明, 各目标物质在 1-50 ng/mL 浓度范围内线性关系良好, 各物质的线性相关系数均大于 0.999, 曲线各浓度点准确度在 87.7%-94.1% 之间; 在标准溶液连续进样 6 次的重复性考察中, 各物质保留时间的 RSD 在 0.19%-0.37% 范围, 峰面积的 RSD 在 1.14%-2.46% 范围, 表明仪器的精密度良好; 食品模拟物溶液的加标回收率范围为 86.7%-94.3% 之间; 壬基酚和辛基酚及其异构体物质的 LOQ 均为 1 ng/mL, 测试结果满足 SN/T 5309-2021《食品模拟物中壬基酚和辛基酚的测定 液相色谱 - 串联质谱法》标准要求; 可以用于相关行业的质量控制及分析检验工作。

岛津应用云

