

# LC-MS/MS 法测定罐头食品中有机酚类化合物

## LCMSMS-882

**摘要：** 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了罐头食品中 5 种有机酚类化合物的分析方法。使用内标法定量,在校准曲线浓度范围内,各组线性相关系数大于 0.9996,检出限在 0.003 ng/mL-0.062 ng/mL 之间。使用低、中、高浓度标准品溶液分别连续进样 6 针,保留时间的 RSD 在 0.05 %-0.23% 之间,峰面积的 RSD 在 0.54%-3.61% 之间,加标回收率良好。该方法满足食品补充检验方法要求,可为相关从业人员提供参考。

**关键词：** 三重四极杆液质联用仪 双酚 A 烷基酚

### 技术特点：

- ❖ 与 BJS 201913《食品中辛基酚等 5 种酚类物质的测定》相比,分析时间短。
- ❖ 使用玻璃材质固相萃取小柱,降低 SPE 过程引入干扰物的风险。

双酚 A、辛基酚、壬基酚等双酚类和烷基酚类化合物具有优异的表面活性,被广泛用于化妆品和个人护肤品、工业清洗剂及乳化剂、纺织品和皮革处理剂、生物杀灭剂的生产等。这类化合物具有强烈的亲脂性,因其化学结构与动物、人类的雌性激素酷似,一旦进入动物及人体内会干扰内分泌的正常生理作用,是典型的内分泌干扰物。

这类化合物理化性质稳定,排放或泄露到环境中均难自行生物分解,会对环境造成严重危害。经由

食物链进行传递和浓缩,易于被生物体吸收和富集,难以排除或降解,从而对动物和人体健康产生严重危害。

2019 年 10 月 17 日,国家市场监督管理总局发布并实施 BJS 201913《食品中辛基酚等 5 种酚类物质的测定》。本实验参考该标准,使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了罐头食品中有机酚类化合物的检测方法,可为相关从业人员提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045,配置信息如下:

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-405
输液泵：	LC-40D XR×2	柱温箱：	CTO-40C
自动进样器：	SIL-40C XR	质谱仪：	LCMS-8045
色谱工作站：	Labsolutions Ver. 5.118		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：	Shim-pack Scepter C18-120 (50 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-31012-03)		
延迟柱：	Shim-pack Scepter C18-120 (50 mm x 2.1 mm I.D., 3 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-31014-03)		
流动相：	A-0.02% 氨水溶液; B- 甲醇	进样体积：	10 μL
流速：	0.3 mL/min	柱温：	40°C
洗脱方式：	梯度洗脱, B 相起始浓度为 60%, 时间程序如表 1 所示。		

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
5.00	泵	B Conc	95
7.00	泵	B Conc	95
7.10	泵	B Conc	60
10.00	控制器	STOP	

## 质谱条件

离子化模式：	ESI-	雾化气流速：	3.0 L/min
接口温度：	400°C	干燥气流速：	5.0 L/min
D L 温度：	150°C	加热气流速：	10.0 L/min
加热模块温度：	400°C	碰撞气：	氦气
扫描模式：	多反应监测 (MRM)	MRM 参数：	见表 2

表 2 MRM 参数

序号	化合物名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	辛基酚	140-66-9	205.2	133.3*	23	23	12
				117.4	11	64	20
2	正辛基酚	1806-26-4	205.2	106.3*	10	19	10
				119.2	11	35	20
3	4- 壬基酚	25154-52-3	219.2	133.3*	11	29	23
				147.2	11	24	26
4	4- 正壬基酚	104-40-5	219.2	106.2*	11	21	10
				119.3	14	39	19
5	双酚 A	80-05-7	227.2	212.2*	11	17	21
				133.2	11	24	23
6	辛基酚 -13C <sub>6</sub>	1173020-24-0	211.3	139.3	11	25	12
7	正辛基酚 -D <sub>17</sub>	1219794-55-4	222.3	108.3	12	27	10
8	4- 壬基酚 -13C <sub>6</sub>	1173020-38-6	225.3	139.2	15	25	15
9	4- 正壬基酚 -D <sub>5</sub>	358730-95-7	223.3	110.2	10	20	20
10	双酚 A-D <sub>4</sub>	347841-41-2	231.2	216.2	11	17	16

\* 代表定量离子对。

## 1.3 标准品溶液的配制

取标准品各适量，精密称定，用甲醇溶解分别制成 100 mg/L 的标准储备液。取储备液各适量，使用甲醇稀释制成 1 mg/L 的混合标准中间液。取同位素内标标准储备液适量，使用甲醇稀释制成 1 mg/L 的同位素内标混合标准中间液。吸取混合标准中间液适量，加入同位素内标混合中间液，用 60% 甲醇配制成 0.5 ng/mL、1 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL 的混合标准系列工作液，内标浓度为 10 ng/mL。

## 1.4 样品前处理

参照 BJS 201913 《食品中辛基酚等 5 种酚类物质的测定》，罐头食品前处理流程图 1。

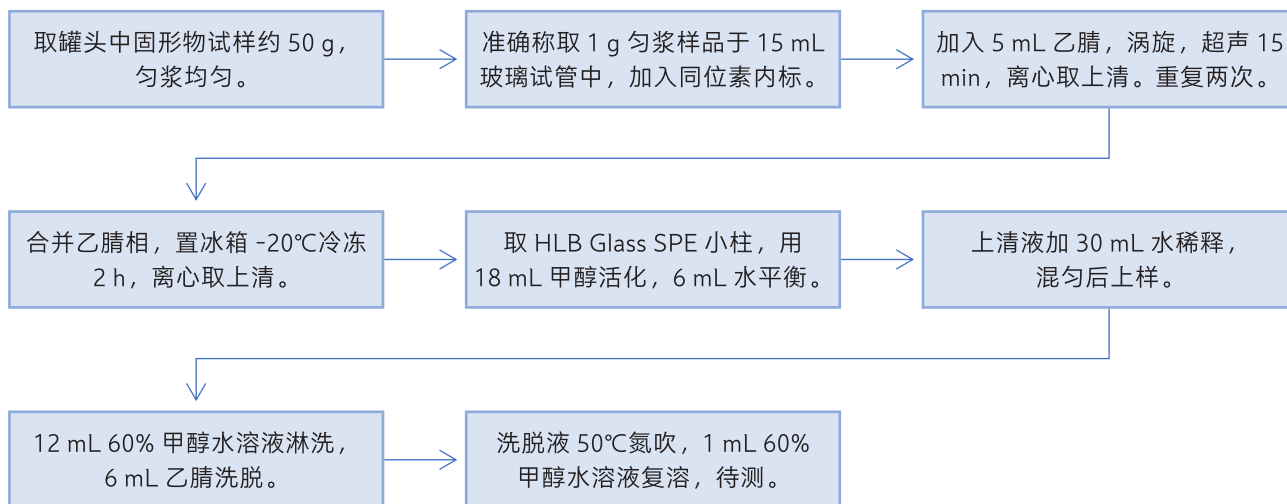


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液的 MRM 色谱图

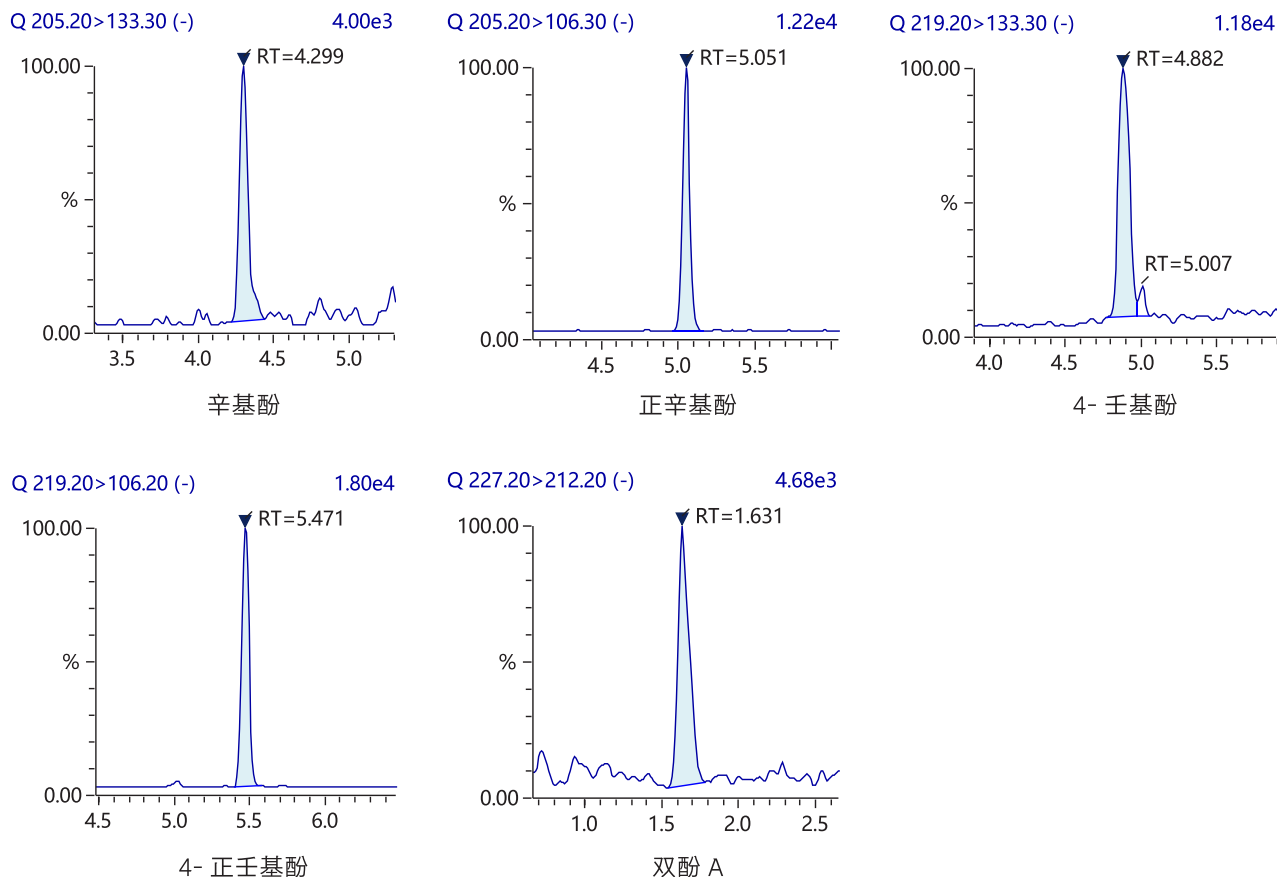


图 2 标准品溶液 MRM 色谱图 (0.5 µg/L)

## 2.2 校准曲线和检出限

按照 1.2 项下分析条件，对系列浓度的混合标准工作液进样分析，内标法定量。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线如图 3 所示。5 种有机酚类化合物在校准曲线浓度范围内线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.9996，各校准点准确度在 94.6%-108.4% 之间。根据各化合物最低浓度点标样数据，以 3 倍信噪比计算检出限，各化合物检出限及线性相关系数如表 3 所示。

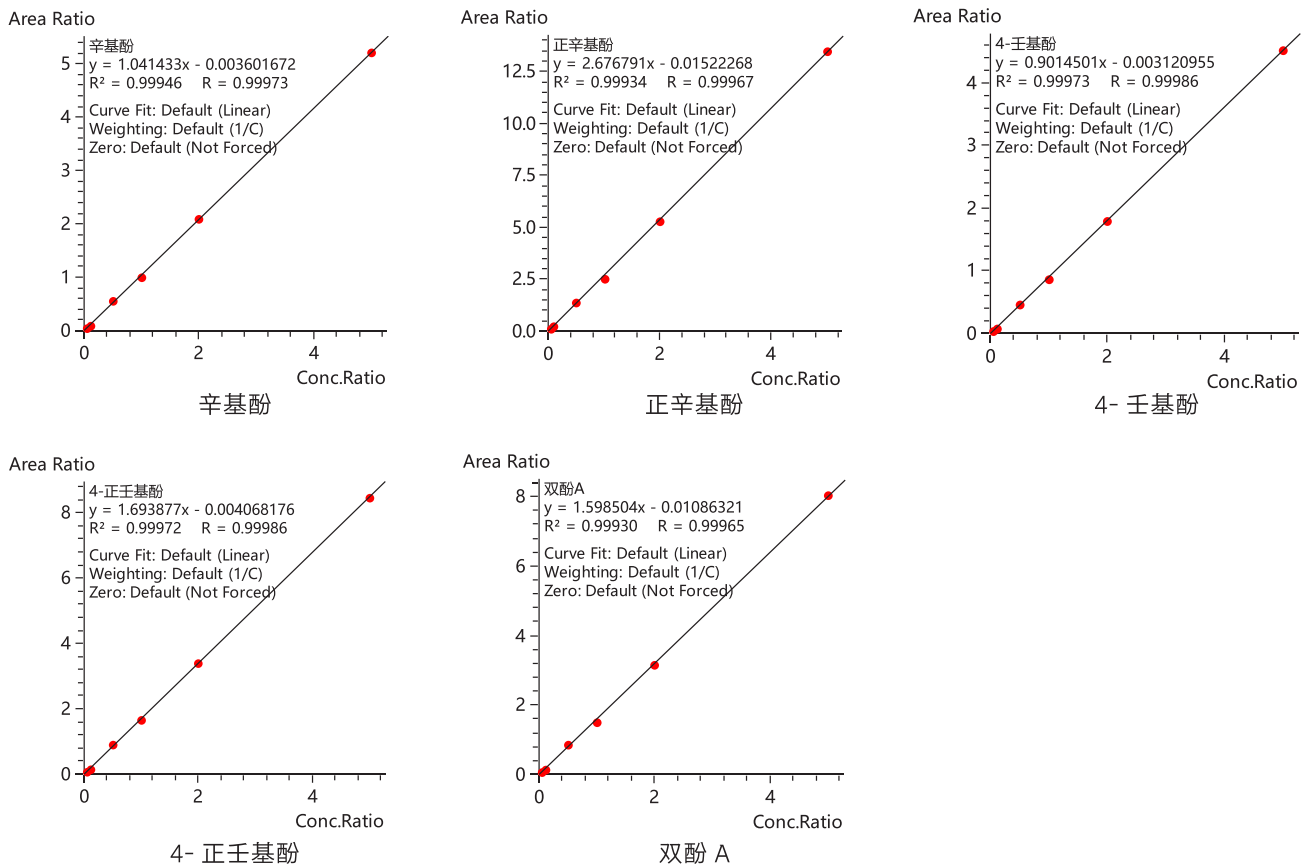


图 3 校准曲线

表 3 各组分相关系数及检出限

序号	化合物名称	相关系数 ( $r$ )	准确度 (%)	检出限 (ng/mL)
1	辛基酚	0.9997	90.4-108.4	0.048
2	正辛基酚	0.9997	94.6-106.1	0.003
3	4-壬基酚	0.9999	97.4-105.0	0.032
4	4-正壬基酚	0.9999	97.8-105.8	0.003
5	双酚 A	0.9996	95.8-107.8	0.062

## 2.3 重复性实验

取标准品溶液低 (0.5 ng/mL)、中 (10 ng/mL)、高 (50 ng/mL) 3 个浓度水平，每个浓度水平连续进样 6 次，考察仪器的重复性。结果如表 4 所示，5 种有机酚类化合物保留时间的 RSD 在 0.05 %-0.23% 之间，峰面积的 RSD 在 0.54%-3.61% 之间，仪器精密度良好。

表 4 重复性结果

序号	化合物名称	0.5 ng/mL		10 ng/mL		50 ng/mL	
		保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
1	辛基酚	0.11	3.50	0.09	3.30	0.08	0.70
2	正辛基酚	0.07	3.61	0.11	2.35	0.06	1.12
3	4- 壬基酚	0.09	2.08	0.09	2.32	0.06	0.85
4	4- 正壬基酚	0.05	2.52	0.08	2.22	0.06	1.32
5	双酚 A	0.23	2.85	0.17	3.23	0.20	0.54

#### 2.4 加标回收率

取已知有机酚含量的某市售罐头食品进行加标回收测定，分别添加标准品溶液低（0.5 ng/mL）、中（10 ng/mL）、高（50 ng/mL）3 个浓度水平，按照上述所建立的方法进行样品处理及测定。每个浓度水平重复 3 份平行样品，计算加标回收率和相对标准偏差（RSD）。结果如表 5 所示，5 种有机酚类化合物的加标回收率在 72.4%-117.4% 之间，RSD 在 0.67%-3.81% 之间。

表 5 各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	样品浓度 (ng/mL)	添加浓度 (ng/mL)	实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (%)
1	辛基酚	N.D.	0.5	0.52	103.6	3.57
			10	9.75	97.5	2.39
			50	50.23	100.5	0.67
2	正辛基酚	N.D.	0.5	0.53	107.0	1.86
			10	10.35	103.5	2.45
			50	55.10	110.2	2.25
3	4- 壬基酚	8.69	0.5	9.16	94.52	1.22
			10	19.92	112.38	0.88
			50	67.39	117.40	0.87
4	4- 正壬基酚	N.D.	0.5	0.43	85.9	3.09
			10	7.24	72.4	2.43
			50	38.69	77.4	2.08
5	双酚 A	2.23	0.5	2.75	104.3	3.81
			10	11.81	95.8	2.40
			50	56.43	108.4	1.69

## ■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用，参考 BJS 201913《食品中辛基酚等 5 种酚类物质的测定》，建立了罐头食品中 5 种有机酚类化合物的分析方法，并进行了详尽的方法学考察。实验结果表明，该方法灵敏度高，专属性强，满足标准要求，可为相关从业人员提供参考。

岛津应用云

