

LC-MS/MS 测定食品模拟物中双酚 F 和双酚 S 的含量

LCMSMS-867

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了食品模拟物中双酚 F 和双酚 S 含量的测定方法。实验结果表明，双酚 F 物质在 5-500 ng/mL 范围内线性良好，双酚 S 物质在 0.5-50 ng/mL 范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度在 86.7%-94.7% 之间；低中高不同浓度的标准品溶液，分别连续进样 6 次，保留时间的 RSD 在 0.26%-0.47% 间，峰面积的 RSD 在 1.28%-2.34% 间，表明仪器精密度良好；低中高三个浓度的加标回收率分别为双酚 F 90.0%-92.3% 和双酚 S 88.0%-90.9%，均满足标准要求；可供相关实验人员参考使用。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 食品接触材料 双酚 F 双酚 S

技术特点：

- ❖ 应对 GB 31604.54-2023《食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 的迁移量测定》。
- ❖ 该方法可以实现双酚 F 和双酚 S 的快速分离。

双酚 F，别名：4,4 二羟基二苯基甲烷，可用于合成环氧树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、酚醛树脂以及阻燃剂、抗氧化剂、表面活性剂等。双酚 S，别名：4,4'-二羟基二苯砜，可用于合成聚砜树脂，也可直接应用于涂料助剂、皮革改性剂、染料中间体、金属电镀亮光剂等。二者均为双酚类物质，并且作为环境内分泌干扰物，可存在于食品包装材料及环境介质中，不仅会对生态环境造成污染，也会对人

体健康产生一定的危害。

2023 年 9 月 6 日，国家卫健委和国家市场监督管理总局联合发布了关于《食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 的迁移量测定》的国家标准，并将在 2024 年 3 月 6 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，建立了食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 物质的含量测定方法，可供相关实验人员参考使用。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器：	CBM-40	柱温箱：	CTO-40C
输液泵：	LC-40B X3	自动进样器：	SIL-40C X3
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 GISS (50 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N:227-30048-01, 岛津(上海)实验器材有限公司)

流动相：A 相 - 水；B 相 - 甲醇

流速：0.4 mL/min

柱温：35°C

初始浓度：B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1

进样体积：2 μL

洗脱方式：梯度洗脱

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	10
2.50	Pumps	Pump B Conc.	70
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
4.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.00	Pumps	Pump B Conc.	10
6.00	Controller	Stop	

质谱条件:

离子源 :	ESI (-)	D L 温度 :	250°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 :	多反应监测 (MRM)	MRM 参数 :	见表 2

表 2 双酚 F 和双酚 S 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	双酚 F	4,4'- Methylenediphenol	620-92-8	199.00	92.95*	21	22	18
					105.20	20	22	20
					77.20	23	26	14
2	双酚 S	Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfone	80-09-1	249.10	108.05*	20	25	20
					92.00	16	34	18
					156.00	16	20	10

注: * 表示定量离子

1.3 标准品制备

标准储备液: 准确称取目标物适量, 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。

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双酚 F 为 5、10、50、100、500 ng/mL 和双酚 S 为 0.5、1、5、10、50 ng/mL 的混合标准工作溶液。

备注: 分别选择体积分数为 4% 的乙酸溶液和 10% 乙醇溶液作为通用食品模拟物基质配置混合标准溶液。

1.4 样品前处理

食品模拟物: 分别采用 4% 乙酸溶液和 10% 乙醇溶液作为食品模拟物。

前处理操作步骤按照 GB 31604.1-2015 和 GB 5009.156-2016 中的规定, 具体如下:

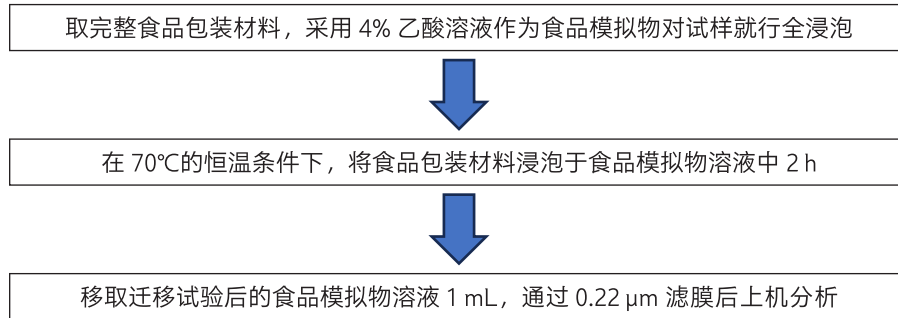


图 1 空白蜂蜜、酞丁安标准溶液 (10 ng/mL) 色谱图

■ 结果讨论

2.1 色谱图

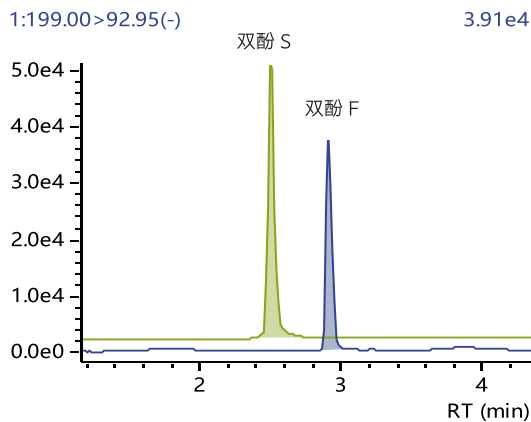


图 2 10% 乙醇基质标液中双酚 F(5 ng/mL) 和双酚 S (0.5 ng/mL) 色谱图

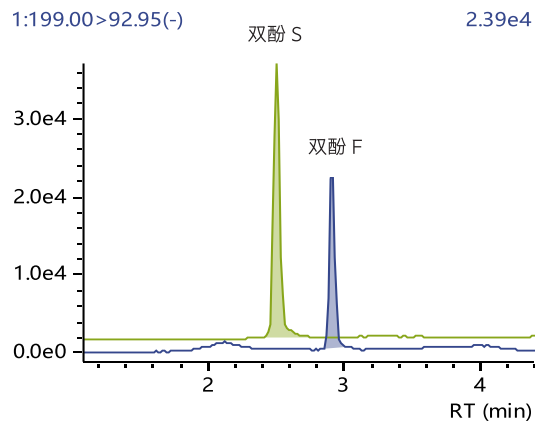


图 3 4% 乙酸基质标液中双酚 F(5 ng/mL) 和双酚 S (0.5 ng/mL) 色谱图

2.2 校准曲线及其检出限

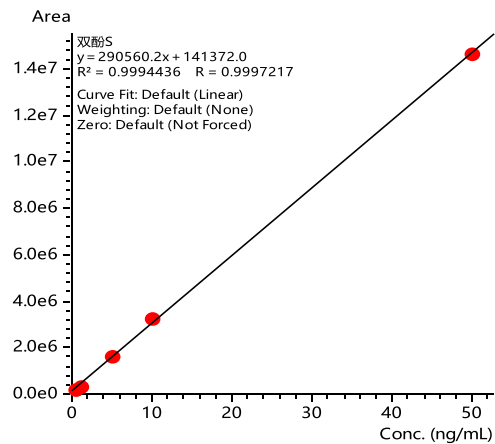
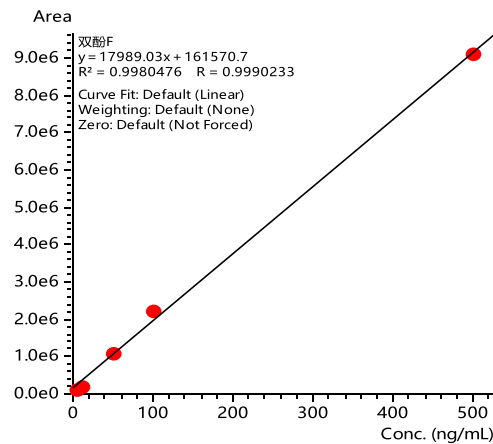


图 4 10% 乙醇溶液基质中双酚 F 和双酚 S 的校准曲线

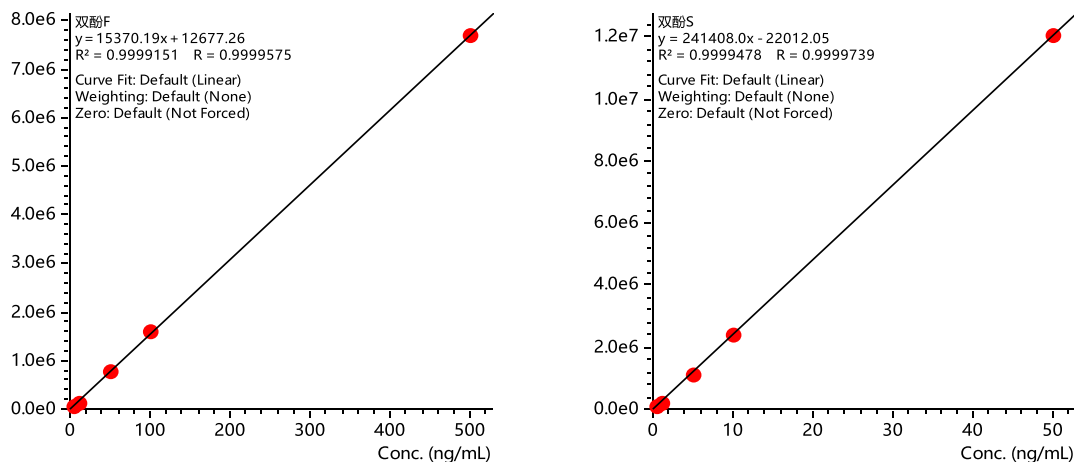


图 5 4% 乙酸溶液基质中双酚 F 和双酚 S 的校准曲线

按照 1.3 制备双酚 F 5、10、50、100、500 ng/mL 与双酚 S 0.5、1、5、10、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 86.7%-94.7% 之间且线性良好，校准曲线见图 4 与图 5。按 1.2 中的分析条件进行上机实测，确定双酚 F 和双酚 S 的实测 LOQ 分别为 5 ng/mL 和 0.5 ng/mL，能够满足 GB 31604.54-2023《食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 的迁移量测定》中的测定低限要求，具体结果见表 3。

表 3 校准曲线及定量限结果

No.	化合物名称	基质溶液	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	相关系数 R	定量限 (ng/mL)
1	双酚 F	10% 乙醇溶液	5-500	87.3%-91.5%	0.9990	5.0
		4% 乙酸溶液		88.2%-90.7%		
2	双酚 S	10% 乙醇溶液	0.5-50	86.7%-91.4%	0.9997	0.5
		4% 乙酸溶液		87.9%-94.7%		

2.3 重复性考察

取低、中、高三个浓度的 4% 乙酸基质标准溶液，连续进样 6 次，仪器精密度实验考察结果见表 4。该结果中，各物质保留时间的 RSD 在 0.26%-0.47% 范围，峰面积的 RSD 在 1.28%-2.34% 范围，表明仪器的精密度良好。

表 4 重复性测定结果 (n=6)

名称	双酚 F						双酚 S					
	5 ng/mL		50 ng/mL		500 ng/mL		0.5 ng/mL		5 ng/mL		50 ng/mL	
RSD (%)	RT	Area	RT	Area	RT	Area	RT	Area	RT	Area	RT	Area
	0.29	1.31	0.32	2.34	0.44	2.07	0.31	1.28	0.26	1.66	0.47	1.99

2.4 加标回收率考察

以 4% 乙酸作为食品模拟物溶液为例，按照 1.4 的前处理方法，得到迁移后的食品模拟物溶液，在双酚 F (5 ng/mL、50 ng/mL 和 100 ng/mL)，双酚 S (0.5 ng/mL、5 ng/mL 和 10 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 5。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分别为双酚 F 90.0%-92.3% 和双酚 S 88.0%-90.9%，可以满足该检测方法的条件要求。

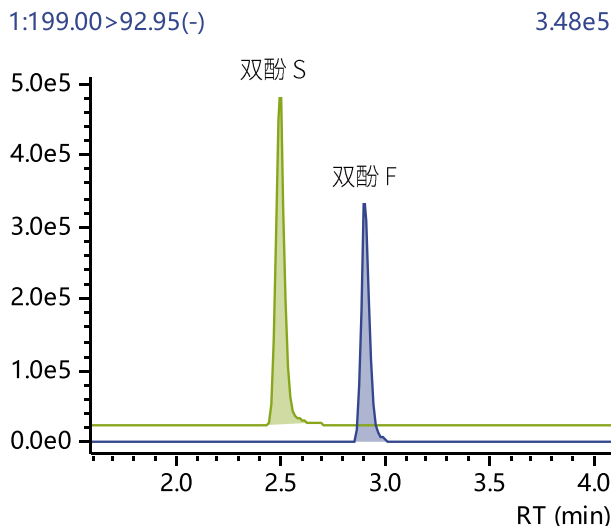


图 6 4% 乙酸食品模拟物溶液中双酚 F (5 ng/mL) 和双酚 S (5 ng/mL) 的加标色谱图

表 5 回收率测定结果 (n=3)

名称	双酚 F				双酚 S	
样品结果	N.D.				N.D.	
加标浓度 (ng/mL)	5	50	100	0.5	5	10
平均回收率 (%)	90.0	92.3	90.2	88.1	90.9	88.0

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双酚 F 和双酚 S 物质同时测定的方法。实验结果表明, 双酚 F 和双酚 S 物质分别在 5-500 ng/mL 和 0.5-50 ng/mL 的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 86.7%-94.7% 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 0.26%-0.47% 间, 峰面积的 RSD 在 1.28%-2.34% 间, 表明仪器的精密度高; 4% 乙酸食品模拟物溶液中低中高三个浓度的加标实验, 双酚 F 回收率在 90.0%-92.3% 间, 双酚 S 回收率在 88.0%-90.9% 间; 双酚 F、双酚 S 的 LOQ 分别为 5 ng/mL 和 0.5 ng/mL, 测试结果均满足 GB 31604.54-2023《食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 的迁移量测定》标准要求; 该实验方法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

