

# 面粉中的溴酸盐离子色谱 - 串联质谱法分析

郭新东, 杜志峰, 罗海英

(广州市质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广东 广州 510110)

**摘 要:** 建立面粉中的溴酸盐离子色谱 - 串联质谱分析方法。样品以水浸泡, 超声波提取, 用  $C_{18}$  固相萃取小柱净化, 离子色谱 - 串联质谱仪测定。在  $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/kg}$  添加水平内, 平均回收率在  $82.1\% \sim 86.6\%$  之间, 变异系数在  $4.5\% \sim 7.3\%$  之间。以  $R_{SN} = 3$  计算, 方法检出限为  $3 \mu\text{g/kg}$ 。结果表明, 该法回收率稳定、基质干扰少、简便、灵敏、准确, 适用于面粉中溴酸盐的确证分析测定。

**关键词:** 溴酸盐; 面粉; 离子色谱 - 串联质谱法

## Ion Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometric Determination of Bromate in Flour

GUO Xin-dong, DU Zhi-feng, LUO Hai-ying

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou 510110, China)

**Abstract:** An analytical method using ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) was developed for the determination of bromate in flour. Samples were dispersed in water, extracted with sonication, and cleaned up with a pre-activated  $C_{18}$  solid-phase extraction cartridge before IC-MS/MS analysis. Recoveries of bromate in flour spiked within the range of  $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/kg}$  ranged from  $82.1\%$  to  $86.6\%$ , with coefficients of variation between  $4.5\%$  and  $7.3\%$ . The limit of detection was  $3 \mu\text{g/kg}$  ( $R_{SN} = 3$ ). These results suggest that this method is simple, sensitive and precise, and therefore can be used for qualification and quantification of bromate in flour.

**Key words:** bromate; flour; IC-MS/MS

中图分类号: TS211.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)02-0148-03

溴酸盐作为面粉处理剂, 可以起到增筋和急胀的作用。由于成本低廉, 自 20 世纪 80 年代起, 我国就开始广泛在面粉中使用溴酸盐。但随后发现溴酸盐是一种潜在的致癌物质, 过量或长期食用会损害人的中枢神经、血液及肾脏, 因此卫生部从 2005 年 7 月 1 日起, 禁止在面粉中使用致癌物溴酸盐。目前测定面粉中溴酸盐的方法主要包括: 气相色谱 - 电子捕获检测法<sup>[1]</sup>、气相色谱 - 质谱联用法<sup>[2]</sup>、高效液相色谱法<sup>[3]</sup>以及离子色谱法<sup>[4]</sup>。除离子色谱法外, 其他几种方法须对溴酸根进行衍生后再进行测定, 前处理操作繁琐。离子色谱法前处理相对简单, 但存在严重的离子干扰问题, 影响定量和定性结果。本实验采用离子色谱 - 串联质谱法分析面粉中的溴酸盐, 样品加水后经超声波提取,  $C_{18}$  小柱、阴离子色谱柱分离后, 采用质谱测定。方法极大地降低了基体干扰, 提高了分析方法的灵敏度和准确度。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

面粉 广州市售。

溴酸钾标准品 Sigma 公司; 去离子水( $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ )。

API 3000 串联四极杆质谱仪(配有 ESI 源) 美国 AB 公司; ICS-1500 离子色谱仪(配有 AS40 自动进样器, 淋洗液自动发生器) Dionex 公司; MS1 MiniShaker 涡旋仪 德国 IKA 公司; 超声波清洗仪; 高速离心机(转速不低于  $10000 \text{ r/min}$ );  $C_{18}$  固相萃取小柱( $500 \text{ mg}$ ,  $6 \text{ mL}$ , 临用前用  $5 \text{ mL}$  甲醇和  $5 \text{ mL}$  水活化) 美国 Supelco 公司; 固相萃取装置 美国 Waters 公司。

### 1.2 标准溶液配制

称取  $0.01 \text{ g}$ (精确至  $0.0001 \text{ g}$ ) 溴酸钾标准品于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水溶解后定容, 配制成质量浓度为  $100 \text{ mg/L}$  的标准贮备液, 根据需要用水稀释成所需的标准工作溶液。

收稿日期: 2009-02-19

基金项目: 广东省科技计划项目(2007B080401015)

作者简介: 郭新东(1976—), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品安全。E-mail: gdone@21cn.com

### 1.3 样品前处理

样品提取: 称取5g(精确至0.01g)样品, 精确加入50mL水, 涡旋振荡分散后, 超声波提取30min。4000r/min离心5min后, 再取上清液以10000r/min离心5min, 吸取上清液, 待净化。

样品液净化: 将待净化液过已活化的C<sub>18</sub>固相萃取小柱, 取净化液过0.22 μm滤膜, 待测。

### 1.4 离子色谱-质谱联用分析

色谱柱: IonPac AS19型阴离子分离柱(2mm × 250mm); 抑制器: ASRS-ULTRA II 2mm, 电流: 20mA; 流速: 0.3mL/min; 进样量: 250 μL; 柱温: 30℃; 梯度洗脱见表1。

表1 离子色谱流动相梯度  
Table 1 Mobile phase gradient of IC

时间/min	0	10	22
KOH溶液浓度/(mmol/L)	5	20	20

离子源为ESI; 离子源温度: 500℃; 电离电压: -4500V; MRM模式; 定量离子、定性离子、去簇电压、碰撞气能量、聚焦电压、碰撞室出口电压均见表2。

表2 质谱参数  
Table 2 MS conditions in MRM mode

名称	定量离子 对(m/z)	定性离子 对(m/z)	去簇电 压/V	碰撞气 能量/V	聚焦电 压/V	碰撞室出口 电压/V
溴酸根	126.8/110.4	126.8/95.0	-45.0	-40	-200	-5.0

## 2 结果与分析

### 2.1 提取与净化

溴酸盐为无机盐, 易溶于水。C<sub>18</sub>固相萃取小柱能保留部分有机化合物, 对溴酸盐不保留, 直接从固相萃取小柱流出。因此, 样品用水提取后, 通过高速离心除去大分子化合物, 再用C<sub>18</sub>固相萃取小柱吸附部分有机化合物, 达到样品净化的目的。

### 2.2 测试方法的选择

方法用阴离子分离柱为分析柱, 在线产生的KOH溶液为流动相, 经抑制器抑制后, 流动相为中性, 消除了无机碱对质谱检测器离子喷雾源的腐蚀, 以多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)为检测方式, 降低了信号的背景, 提高了仪器检测的灵敏度。

质谱分析条件优化: 首先针泵连续直接进样, Q1全扫描, 确定溴酸根母离子(m/z 126.8); 进而对母离子进行二级质谱碎片离子扫描, 选择信号响应较高的两个碎片离子为子离子, 得到两个离子对; 然后分别优化各质谱参数, 选择扫描曲线最高处对应的参数值。经过条件优化, 最终选定的质谱检测条件见表2, 色谱图如图1所示。

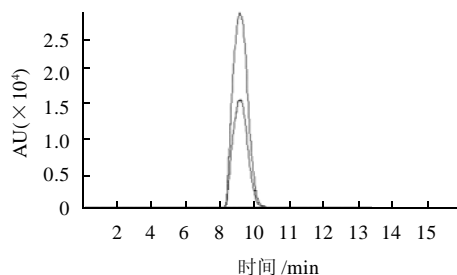


图1 溴酸盐标准溶液的离子色谱-串联质谱色谱图  
Fig.1 IC-MS/MS chromatogram of bromate standard solution

### 2.3 离子色谱-电导检测器与离子色谱-串联质谱仪器的比较

用电导检测器测定溴酸根, 经常存在共流出物氯离子的干扰, 影响定性和定量结果。而串联质谱仪检测的是溴酸根母离子和碎片离子组成的离子对, 由于氯离子和溴酸根在质荷比上差别很大, 即使流出时间接近, 用质谱测定溴酸根时, 氯离子也不会造成干扰。离子色谱-串联质谱仪检测溴酸盐具有杂质对定量离子和定性离子干扰少、灵敏度高于电导检测器10倍的优点。

### 2.4 检出低限、线性方程、回收率和变异系数

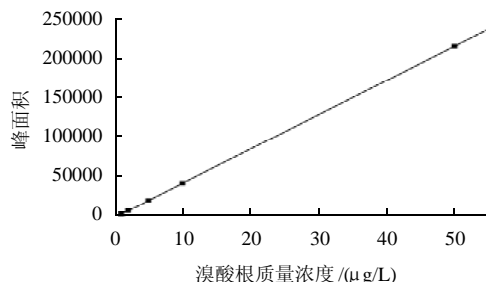


图2 溴酸根标准工作曲线  
Fig.2 Standard curve of bromate

表3 回收率与变异系数(n=6)  
Table 3 Recoveries of bromate at various spike levels and their coefficients of variation (n=6)

加标水平 / (μg/kg)	回收率 /%						平均回收 率 /%	变异系数 / %
10.0	80.2	83.9	88.9	76.8	74.3	88.3	82.1	7.3
20.0	79.3	84.5	89.3	84.2	92.3	84.9	85.8	5.2
50.0	80.6	88.3	85.9	92.3	84.6	87.9	86.6	4.5

用水稀释标准贮备液至1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 μg/L, 用IC-MS/MS进行测定。以定量离子峰面积y为纵坐标, 以溴酸根的质量浓度x(μg/L)为横坐标绘制工作曲线(图2), 溴酸根的绝对量在10.0~50.0 μg/L范围内呈线性关系, 其线性方程和相关系数分别为 $y = 4350x - 2733$ ,  $r = 0.9993$ 。以 $R_{SN} = 3$ 计算, 仪器检出低限为0.3 μg/L。由于前处理过程稀释了10倍, 因此方法

检出低限为  $3\mu\text{g/kg}$ 。以阴性样品做添加回收实验, 添加水平为 10.0、20.0、50.0  $\mu\text{g/kg}$ , 每个添加水平平行 6 次( $n=6$ )测定, 所得的回收率与变异系数见表 3。可知, 回收率稳定, 达到实验要求。

### 3 结 论

本实验建立了面粉中的溴酸盐离子色谱-串联质谱分析方法。结果表明, 该方法前处理简单、回收率稳定、基质干扰少、灵敏、准确, 适用于面粉中溴酸盐的确证分析。

### 参考文献:

- [1] DENNIS M J, BURRELL A, MATHIESON K, et al. The determination of the flour improver potassium bromate in bread by gas chromatographic and ICP-MS methods[J]. Food Additives and Contaminant, 1994, 11(6): 633-639.
- [2] KATSUICHI H, TAKURO K, SUSLLIRLU A, et al. Determination of bromate in bread by capillary gas chromatography with a mass detector (GC/MS)[J]. Food Additives and Contaminant, 1994, 11(5): 559-569.
- [3] KATSUICHI H, MASAACKI N, SUSUMU A, et al. Measurement of bromate in bread by liquid chromatography with post column flow reactor detection[J]. Journal of AOAC International, 2000, 83(2): 347-355.
- [4] 郭晨阳, 马建明, 龚文杰, 等. 离子色谱法测定面粉制品中溴酸盐残留研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(9): 1784-1785.