

HS-GCMS 法测定多层共挤膜中苯乙烯单体残留

GCMS-391

摘要： 本文利用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合顶空 HS-20 建立了一种医用多层共挤膜中残留苯乙烯单体的测定方法。该方法使用内标法定量，以苯乙烯-D8 为内标，在 0.8~40 ng 浓度范围内先线性关系良好，相关系数 R^2 为 0.9992，检出限为 0.13 ng。平行检测七份 4.0 ng 标液，峰面积比 RSD% 为 5.66 %。测试了两份样品，均检出苯乙烯，在其中一份样品中加标 20 ng/g，平均回收率为 99.3 %。该方法操作简单、灵敏度高、准确性好，可以很好的应用于医用材料多层共挤膜中苯乙烯单体残留的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 顶空进样 多层共挤膜 苯乙烯单体

多层共挤膜是指直接采用 3 种以上塑料粒子（或塑料粉末）作为原料，通过几台挤出机分别使每种塑料熔融塑化后，进入同一个口模中（或通过分配器，将各挤出机所供给的塑料汇合以后供入口模），然后经过进一步加工处理，制成的多层复合薄膜。多层共挤膜充分利用各种不同性能的塑料原料，可得到优良的性能，如：阻隔性好、强度和耐穿刺性高、热封性好等。目前该类材料很重要的一个用途就是用于医药产品的包装，如血液制品、生物制品以及输液剂的包装袋。

常用于制造医用包装材料的多层共挤膜有三层共挤膜与五层共挤膜，其主要成分为聚丙烯与苯乙烯、乙烯、丁烯按不同比例混合的共聚物。多层共挤膜在

生产过程中苯乙烯单体往往会有所残留，当这些材料用于医药产品的包装时则苯乙烯单体就可能迁移至医药产品中。苯乙烯单体是国际卫生组织确认的 2B 类致癌物，毒性较大，对人体肝细胞有致癌作用，因此非常有必要控制医用多层共挤膜中的苯乙烯含量。

苯乙烯的检测可采用气相色谱法，也可采用气相色谱质谱法，但采用气质方法可以获得更高的检测灵敏度。本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合顶空 HS-20 建立了医用多层共挤膜中苯乙烯单体的检测方法。该方法操作简单、灵敏度高、准确性好，可以很好的应用于医用多层共挤膜中苯乙烯单体残留的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

HS-20 顶空自动进样器

1.2 分析条件

顶空条件

平衡温度：150°C

平衡时间：30 min

样品流路温度：160°C

GC-MS 条件

色谱柱：SH-Rxi-624Sil MS, 30 m×0.25

mmID×1.4 μm

柱温程序：45°C (1 min)_8°C /min_ 130°C _20°C /min_ 220°C (5 min)

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：47.2 mL/min

传输线温度：160°C

样品瓶加压气压：160 kPa

GC 循环时间：30 min

分流比：10

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：SIM，离子信息见表

■ 样品前处理

将样品剪成约 0.2 cm x 0.2 cm 的小片，精确称取 0.2 g 置于 20 mL 顶空瓶中，再加入苯乙烯 -D8 内标溶液（500 ng/mL）20 μ L，迅速密封顶空瓶，上机待测。

■ 结果与讨论

3.1 苯乙烯及内标标准谱图

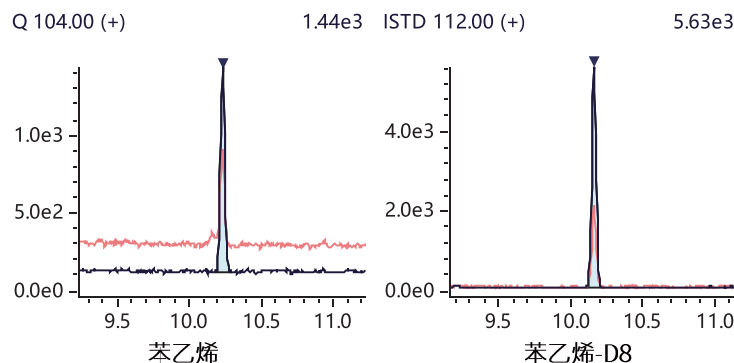


图 1 苯乙烯及苯乙烯-D8 质量图（苯乙烯：2 ng，苯乙烯-D8：10 ng）

表 1 苯乙烯及内标组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	苯乙烯	Styrene	100-42-5	10.234	104	78, 103
2	苯乙烯-D8	Styrene-D8	19361-62-7	10.161	112	110

3.2 标准曲线和检出限

分别配制 40、100、200、300、500、800、1000、2000 ng/mL 苯乙烯标准溶液和 500 ng/mL 苯乙烯-D8 标准溶液，溶剂均为甲醇。取 8 个顶空瓶，分别加入对应浓度的苯乙烯标液 20 μ L 以及苯乙烯-D8 标液 20 μ L，立即密封，顶空进样。以苯乙烯与内标的含量比为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，相关系数 R^2 为 0.9992，标准曲线如图 2 所示。根据 40 ng/mL 标液数据（顶空瓶中苯乙烯含量为 0.8 ng），以 3 倍信噪比（ASTM）计算苯乙烯检出限为 0.13 ng。

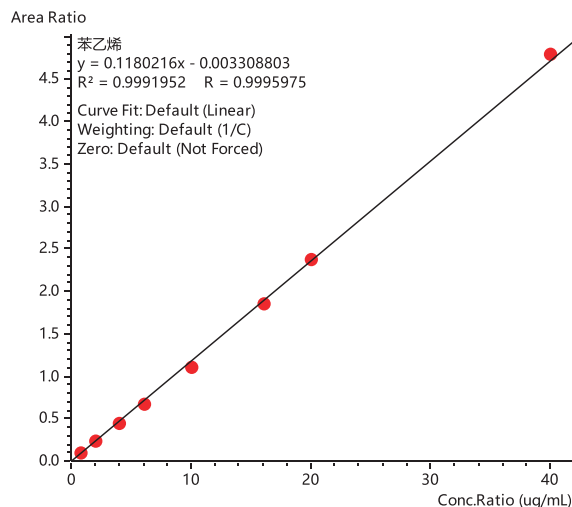


图 2 苯乙烯标准曲线

3.3 重复性实验

取 7 个顶空瓶，每个顶空瓶中加入 200 ng/mL 苯乙烯标液 20 μ L 和苯乙烯-D8 标液 20 μ L，立即密封，上机测试，考察重复性，测定结果见表 2

表 2 苯乙烯重复性结果

峰面积比 1	峰面积比 2	峰面积比 3	峰面积比 4	峰面积比 5	峰面积比 6	峰面积比 7	平均	RSD(%)
0.4502	0.4326	0.4234	0.4857	0.4717	0.4449	0.4163	0.4464	5.66

3.4 样品测试及加标回收率

测试两种多层共挤膜，一份为三层共挤膜，另一份为五层共挤膜。两种样品均检出了一定量的苯乙烯，检测结果如表 3 所示。将三层共挤膜作为加标对象，加标 20 ng/g 进行加标实验，平行测试三次，平均回收率为 99.3%，测试结果如表 4 所示。

表 3 三层共挤膜及五层共挤膜检测结果

样品名	测试结果 (ng/g)		
	测试 1	测试 2	平均值
三层共挤膜	8.8	9.2	9.0
五层共挤膜	102.9	103.2	103.0

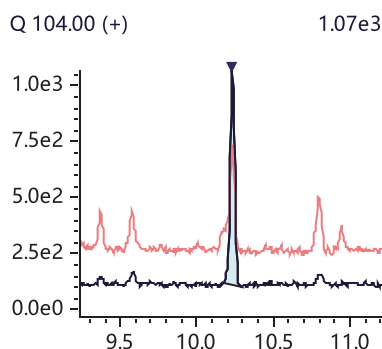


图 3 三层共挤膜色谱图

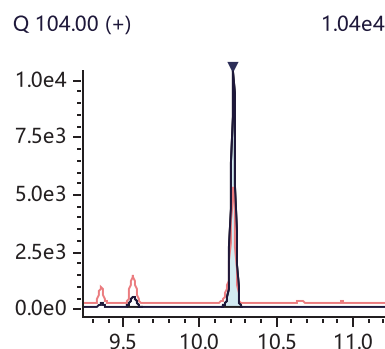


图 4 五层共挤膜色谱图

表 4 三层共挤膜添加回收率检测结果

本底值 (ng/g)	加标量 (ng/g)	加标后测试值 (ng/g)	回收率 %	平均回收率 %
9.0	20	29.9	104.5	99.3
9.0	20	27.9	94.5	
9.0	20	28.8	99.0	

■ 结论

本文利用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合顶空 HS-20 建立了一种医用多层共挤膜中残留苯乙烯单体的测定方法。该方法使用内标法定量，以苯乙烯-D8 为内标，在 0.8~40 ng 浓度范围内先线性关系良好，相关系数 R^2 为 0.9992，检出限为 0.13 ng。平行检测六份 4.0 ng 标液，峰面积比 RSD% 为 5.66%。测试了两份样品，均检出苯乙烯，在其中一份样品中加标 20 ng/g，平均回收率为 99.3%。该方法操作简单、灵敏度高、准确性好，可以很好的应用于医用材料多层共挤膜中苯乙烯单体残留的测定。

岛津应用云

