

超高效液相色谱串联三重四极杆质谱测定化妆品中的双酚 A

LCMSMS-172

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定化妆品中的双酚 A 残留量的方法。样品经超声提取、过氨基萃取小柱和旋转蒸发后，采用液相色谱三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 进行定量分析。双酚 A 在 0.1~50 ng/mL 浓度范围内线性良好；对 0.1, 5 和 20 ng/mL 双酚 A 标准溶液连续 6 次进样，双酚 A 的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.073 %~0.127 % 和 1.53 %~2.86 % 之间，仪器精密度良好。

关键词：化妆品双酚 A 超高效液相色谱仪三重四极杆质谱仪

双酚 A 又称二酚基丙烷 (Bisphenol A, BPA)。双酚 A 可以用于制环氧树脂、聚碳酸酯、聚酚氧等。可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品。

双酚 A 可以通过包装材料进入食品或化妆品中，造成雌性早熟、精子数下降、前列腺增长等作用。此外，有资料显示双酚 A 具有一定的胚胎毒性和致畸性，可明显增加动物卵巢癌、前列腺癌、白血病等癌症的发生。

我国卫生部公告 2011 年第 15 号规定，自 2011 年 6 月 1 日起，禁止双酚 A 用于婴幼儿容器 (如奶瓶) 生

产和进口。《化妆品卫生标准》和《化妆品卫生规范》均明确规定，双酚 A 为化妆品组分中的禁用物质。2014 年 11 月 1 日，我国将实施《GB/T 30939-2014 化妆品中污染物双酚 A 的测定高效液相色谱 - 串联质谱法》加强对使用双酚 A 的监管。

本文建立了 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定不同基质化妆品中污染物双酚 A 的方法，具有操作简单、快速、可靠、准确等特点，供相关测试人员参考。

实验部分

1.1 仪器配置

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.60 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II 2.0×75 mm, 1.6μm

流动相：A- 水；B- 甲醇 (A/B=35/65)

流速：0.3 mL/min

进样体积：5 μL

柱温：50℃

洗脱方式：等度洗脱

质谱条件

分析仪器：LCMS-8050

离子源：ESI，负离子模式

离子源接口电压：4.0 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

加热气：空气 10 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：200℃

加热模块温度：500℃

Interface 温度：400℃

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：150 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 1

表1 MRM 参数

英文名称	化合物名称	CAS No.	离子化方式	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
Bisphenol A	双酚A	80-05-7	ESI(-)	227.10	212.15* 133.05	16.0 16.0	18.0 24.0	20.0 20.0

*表示定量离子

1.3 样品前处理方法

称取 500 mg 样品，置于 25 mL 容量瓶中，采用含 1 % 氨水乙腈溶液定容至刻度，超声萃取 20 min，滤纸过来后，吸取 15 mL 滤液至旋蒸瓶中，水浴 45°C 旋蒸至干。

采用 10 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液（75/25）溶解，将溶液以 1.0 mL/min 流速通过氨基固相萃取小柱。10 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液（75/25）重复两次以上动作。

采用 15 mL 甲醇和二氯甲烷混合溶液（20/80）洗脱氨基固相萃取柱，并收集滤液至旋转蒸发瓶中，45°C 水浴旋蒸至干。加入 3.0 mL 含 1 % 氨水甲醇溶液溶解。过滤上机测试。

结果讨论

2.1 双酚 A 标准样品一级质谱图和产物离子图，标准品的 MRM 色谱图

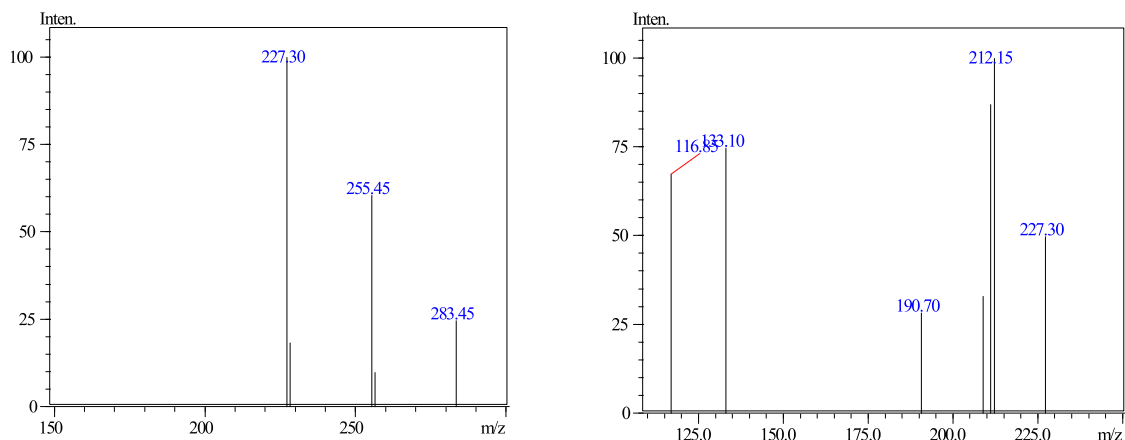


图1 双酚 A (BPA) 一级质谱图(左)和产物离子质谱图(右)(26 V)

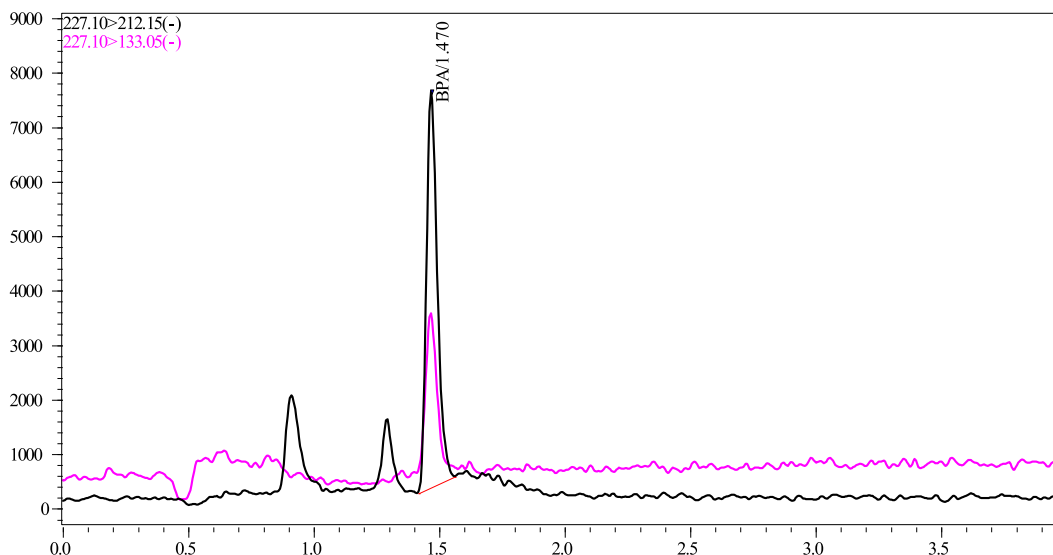


图2 0.1 ng/mL 双酚 A 标准品 MRM 色谱图

2.2 线性关系

以流动相比例为溶剂，配制 0.1, 1, 5, 10, 20, 和 50 ng/mL 六个浓度的双酚 A 标准液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制作标准曲线。具体见图 3。双酚 A 在检测浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 2。

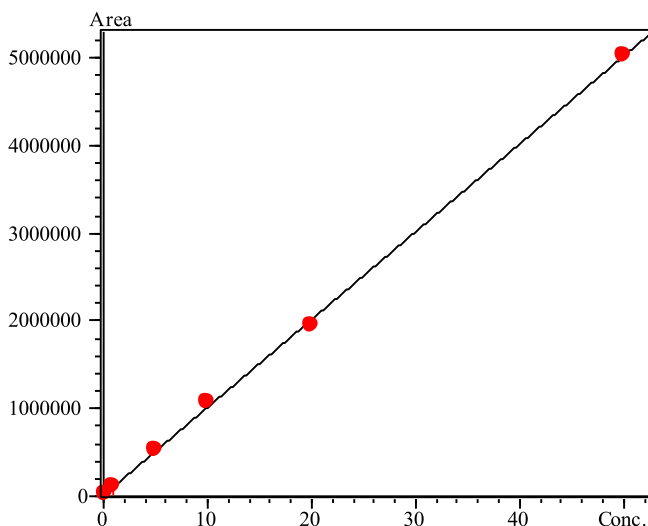


图3 BPA 的标准工作曲线

表2 BPA 的校准曲线参数

名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	相关系数 r	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	准确度 (%)
BPA	$Y = 100204X + 12408.4$	0.1~50	0.9995	0.02	0.06	95.0~106.0

2.3 精密度实验

对 0.1, 5 和 20 ng/mL 双酚 A 标准溶液连续 6 次进样，双酚 A 保留时间和峰面积的相对标准偏差如表 3 所示，分别在 0.073 %~0.127 % 和 1.53 %~2.86 % 之间，仪器精密度良好。

表3 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (0.1 ng/mL)		RSD% (5 ng/mL)		RSD% (20 ng/mL)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
BPA	0.073	2.16	0.087	2.86	0.127	1.53

2.4 化妆品样品分析

将所建立的分析方法用于不同基质的化妆品样品分析。随机抽取市场销售的亮肤精华霜和净颜净肤水，按照 1.3 所述步骤进行处理后，上机检测。实验结果显示，亮肤精华霜检测到含有双酚 A 残留；净颜净肤水未检测出双酚 A。两种化妆品的 MRM 色谱图见图 4~5 所示。同时，对净颜净肤水进行了全程加标，加标浓度为 0.1 ng/mL，净颜净肤水加标样品 MRM 色谱图如图 6 所示，加标回收率为 88 %。检测结果见表 4。

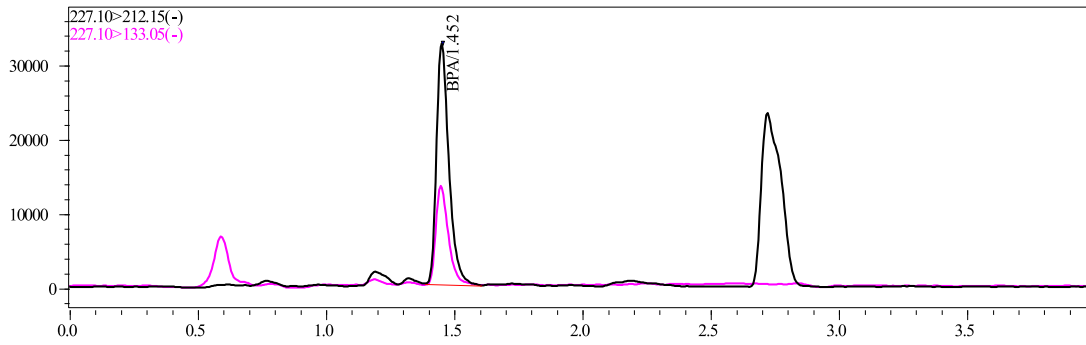


图4 亮肤精华霜 MRM 色谱图

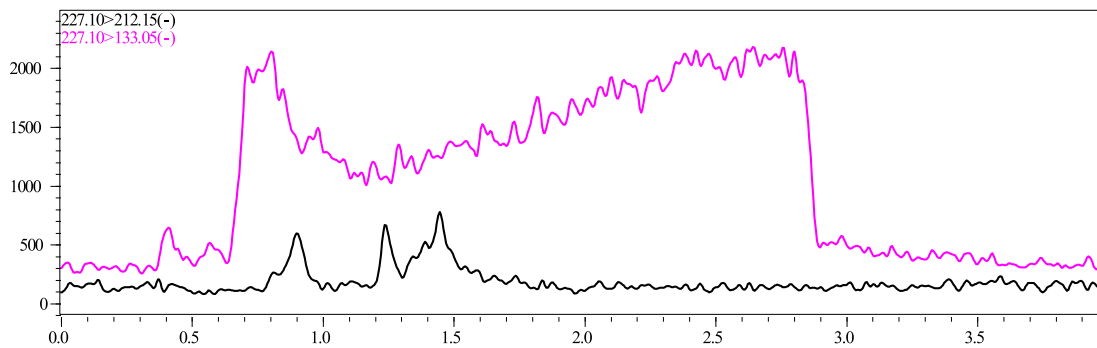


图5 净颜净肤水 MRM 色谱图

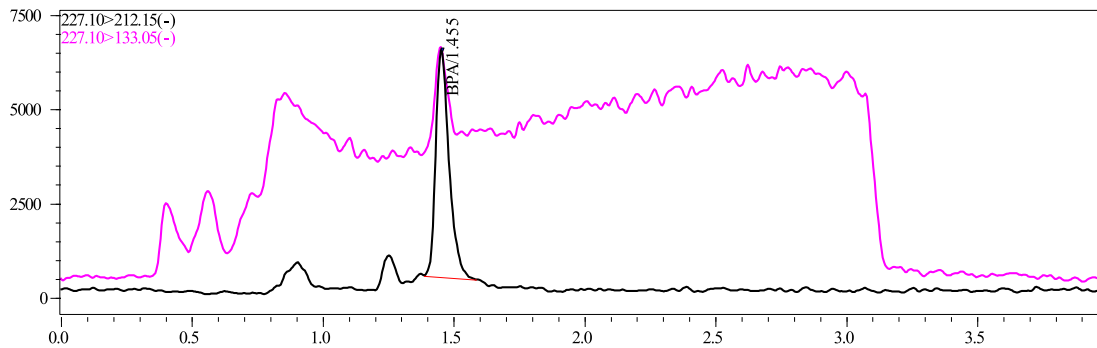


图6 净颜净肤水加标样品色谱图(0.1 ng/mL)

表4 化妆品中双酚 A 检测结果

样品	R.T (min)	Area	Conc.(ng/mL)	定性离子丰度比%
亮肤精华霜	1.452	109748	0.971	41.76%
净颜净肤水	未检出			
净颜净肤水加标 0.1 ng/m	1.455	21274	0.088	43.53%

■ 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定化妆品中双酚 A 的方法。双酚 A 线性关系良好，相关系数大于 0.999；仪器精密度良好，3 个不同浓度标准溶液重复进样 6 次，保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.073 %~0.127 % 和 1.53 %~2.86 % 之间。对不同基质的化妆品样品进行分析检测，亮肤精华霜检测出含有双酚 A，净颜净肤水为检出双酚 A，净颜净肤水加标 0.1 ng/mL 回收率为 88 %。该方法前处理操作简便，仪器检测灵敏度高，可用于化妆品中双酚 A 物质的检测。