

LC-MS/MS 测定金属涂层包材双酚 A 单体迁移量

LCMSMS-906

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪测定金属涂料涂层双酚 A 单体迁移量。在 1~100 ng/mL 浓度范围内线性关系良好，相关系数大于 0.99，检出限为 0.21 ng/mL，定量限为 0.62 ng/mL。10 ng/mL 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 为 2.63%。三个浓度水平的加标回收率在 86.13~97.89% 之间。该方法灵敏度高，重复性好，能够有效的测定金属涂层包材双酚 A 单体的迁移量。

关键词： 双酚 A 金属涂层包材 液质联用法

技术特点：

- ❖ 分析速度快，5 分钟即可完成对金属涂层包材双酚 A 迁移量的测定。
- ❖ 灵敏度高，定量限可达 0.62 ng/mL。

双酚 A (bisphenol A, BPA)，是一种酚类抗氧化剂，用于生产环氧树脂、聚碳酸酯等塑料制品的有机化工原料。双酚 A 具有轻巧、耐冲击、耐高温等优点，目前在罐头食品和饮料的包装、奶瓶、水瓶、医疗器械、牙科材料、供水管道以及其他数百种日用品的制造过程中应用较为广泛。

双酚 A 同时又是一种外源性的内分泌干扰物，可引起雄性哺乳动物性腺发育不良、精子数量减少等，也可对人体具有一定的致癌性和致畸性，会给人体带来代谢紊乱、发育异常、生殖障碍的风险。

药用包材在药品货期过程中起到保护作用，包材中有害物质是否迁移至药品中，是药用包材安全性

评价重要方面。

本文根据《金属涂料涂层双酚 A 单体浸出量测定法征求意见稿》要求，针对金属涂层包材中双酚 A 单体，采用岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质联用系统，建立了相关分析检测方法，供相关检测人员参考。

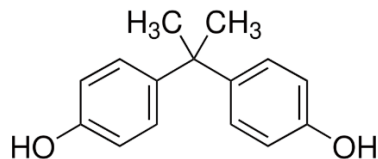


图 1 双酚 A

实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-405
输液泵：	LC-40B XR	柱温箱：	CTO-40S
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

液相条件

- 色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N:227-31-12-05)
- 流动相：甲醇：水：氨水 = (70:30:0.1)；

进样体积：3 μ L	柱温：30 $^{\circ}$ C
流速：0.2 mL/min	洗针液：甲醇/水=1:1 (v:v)
洗脱方式：等度洗脱。	
质谱条件	
离子化模式：ESI (-)	雾化气流速：2.0 L/min
接口电压：3.0 kV	干燥气流速：10 L/min
接口温度：300 $^{\circ}$ C	加热气流速：10 L/min
加热块温度：350 $^{\circ}$ C	D L 温度：200 $^{\circ}$ C

表 1 MRM 参数

No.	中文名	CAS. No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	双酚 A (BPA)	80-05-7	227.0	212.00*	10	18	20
				133.10	10	25	24

* 代表定量离子对。

1.3 标准品溶液配制

取双酚 A 对照品适量,用甲醇溶解,溶解并配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。取双酚 A 标准储备液适量,用 50% 乙醇稀释成双酚 A 标准工作液 1 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、80 ng/mL、100 ng/mL,待上机。

1.4 样品前处理

取试样平整部分,切成约 3 cm \times 0.3 cm 或更小的块,置于玻璃容器中,按表面积/体积为 3 cm²/mL 的比例加水,振摇洗涤,弃去水,重复操作两次。然后加同体积 70% 乙醇,密闭,在 70 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C 下浸提 24 h,取出放冷至室温,将试样与液体分离,作为供试液。另取同批水不加试样,同法操作,作为空白液。

■ 结果与讨论

2.1 BPA 标准溶液 MRM 色谱图

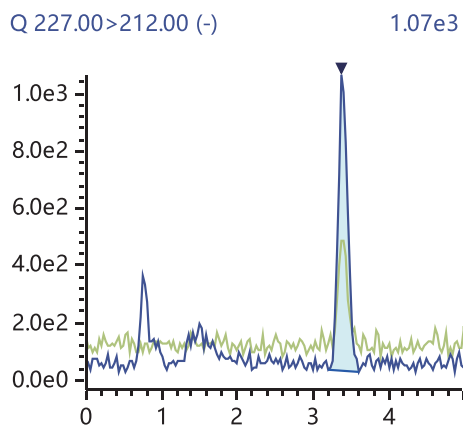


图 2 BPA 标准溶液 MRM 色谱图 (1 ng/mL)

2.2 校准曲线和检出限

按照 1.3 项下分析条件，标准系列溶液为 1 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、80 ng/mL、100 ng/mL，按照浓度从低到高的顺序依次上机测定，以系列标准工作液中 BPA 的浓度为横坐标，以 BPA 的响应值为纵坐标，绘制校准曲线，如图 3 所示。BPA 在校准曲线浓度范围内线性关系良好，相关系数 r 大于 0.99，各校准点准确度在 92.5%-108.5% 之间。根据 BPA 最低浓度点标样数据，以 3 倍信噪比计算检出限，检出限及线性相关系数如表 2 所示。

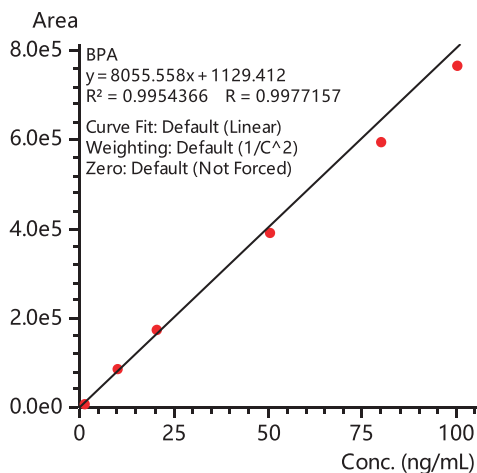


图 3 BPA 标准曲线

表 2 BPA 的校准曲线及检出限

化合物	校准曲线	相关系数 R	准确度 %	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
BPA	$Y = (8013.28)X + 1129.41$	0.9977	92.5%-108.5%	0.21	0.62

2.3 重复性实验

取 10 ng/mL 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的精密度，BPA 的保留时间及峰面积的 RSD 为 0.07% 和 2.63%。

2.4 样品含量测定

将带有金属涂层包材样品按照上述前处理方法进行处理，上机进行测定，样品以及空白液中 BPA 的 MRM 色谱图如图 4,5 所示。平行测定 6 份样品，BPA 的含量为 2.835 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，RSD 为 1.62%。

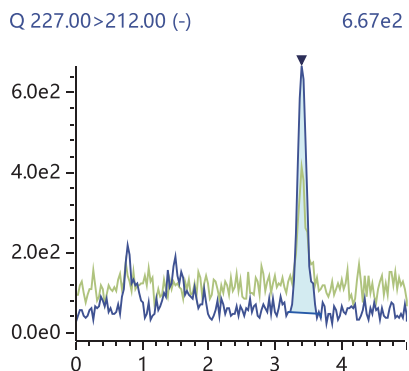


图 4 样品中 BPA 的 MRM 色谱图

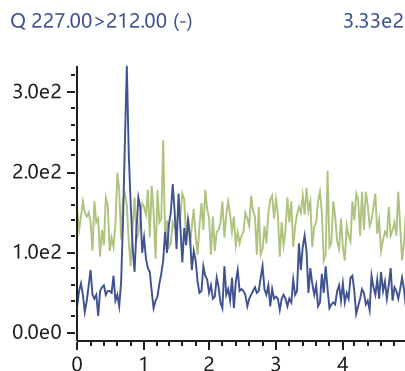


图 5 空白液 BPA 的 MRM 色谱图

2.5 加标回收率

将带有金属涂层包材样品中分别按校准曲线低中高进行加标实验，三个加标含量分别为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以及 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。按照 1.4 进行前处理，测定不同水平样品的加标回收率在 86.13~97.89% 范围内，RSD 结果如表 3 所示。

表 3 不同浓度水平 BPA 添加回收率结果 (n=3)

样品含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	样品含量 (加标后) $\mu\text{g}/\text{kg}$	加标含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 %	RSD%
2.835	51.625	50	97.58	0.72
	88.970	100	86.13	2.06
	394.39	400	97.89	1.52

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用仪测定金属涂层包材双酚 A 单体的迁移量。结果显示：对 BPA 标准品溶液进行重复性测试，BPA 的保留时间及峰面积的 RSD 为 0.07% 和 2.63%；以外标法定量，其结果显示校准曲线相关系数大于 0.99；使用 10 ng/mL 标样数据，以 3 倍信噪比计算 BPA 方法检出限与定量限分别为 0.21 ng/mL 和 0.62 ng/mL 。使用金属涂层包材，考察三个不同浓度水平加标回收以及 RSD，结果显示，三个不同水平的加标回收率在 86.13~97.89% 之间；实验结果表明，该方法前处理简单，专属性强，能够满足金属涂层包材双酚 A 单体的含量测定需要，可为相关从业人员提供参考。

岛津应用云

