

LC-MS/MS法测定塑料包材中常见十种添加剂

Determination of ten common additives in plastic packaging materials by LC-MS/MS

冷向阳, 龙志敏, 郭立海

Leng Xiangyang, Long Zhimin, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX, China

Keywords : Ten common additives; Plastic packaging materials; SCIEX Triple Quad™ 4500 系统

引言

塑料作为常用的包装材料, 广泛的用于食品、药品等领域。但塑料材质在日常使用和运输过程中, 可能会因为光、热、氧气等因素, 导致其发生光、热的氧化反应, 从而使其老化、分解, 为了减少这种现象, 同时增加塑料的使用寿命和周期, 人们通常会在塑料的生产过程中加入塑化剂、抗氧化剂、光稳定剂等塑料添加剂。但在塑料的使用过程中, 这些添加剂可能会发生迁移或者溶出, 如果添加剂本身选择不当或者添加过量, 可能会让我们在使用带有塑料包装材料的食品或药品过程中带来健康的损害。所以近年来塑料等包装材料中添加剂的问题, 越来越受到大家的广泛关注, 因此建立一些塑料里面常见添加剂的检测方法, 对于塑料包材的质量监控具有一定的意义。

本文建立了使用三重四极杆质谱 (SCIEX Triple Quad™ 4500 系统) 用于常见10种塑料中添加剂 (油酸酰胺、邻苯二甲酸二癸酯、UV 351、抗氧化剂1010、抗氧化剂1076、2-MBT、UV 9、抗氧化剂DLTP、UV 234和抗氧化剂1024) 的检测方案, 本方法的定量下限可低至为0.01-0.1 ng/ml, 仪器灵敏度高, 重现性好, 可以很好的满足这十种塑料添加剂的分析检测要求。

本实验方法特点:

1. 为了避免本底中含有的油酸酰胺、邻苯二甲酸二癸酯等对检测结果的影响, 本文采用在进样器前增加捕集柱的方式来降低本底的干扰。

2. 本方法灵敏度低至0.01 ng/ml, 分离度、重现性好, 很好的满足十种塑料添加剂的检测需求。

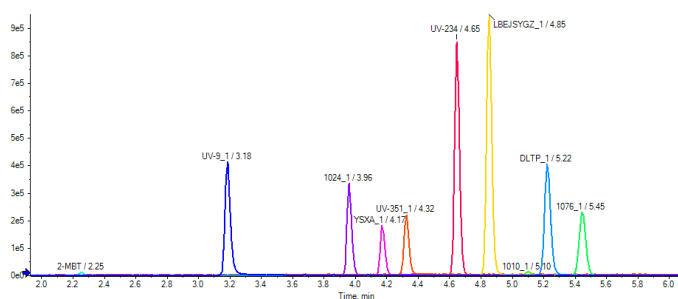


图1. 十种添加剂典型色谱图

仪器设备

Exion LC™ AD 系统 + SCIEX Triple Quad™ 4500 系统



液相方法

色谱柱：分析柱：Kinetex C18 3 × 2.1 mm, 5 μm
捕集柱：Kinetex C18 5 × 3.0 mm, 2.6 μm

流动相：A相：水（0.1%甲酸）
B相：乙腈

流速：0.4 ml/min

柱温：40°C；

流动相梯度：

Time(min)	A (%)	B (%)
0.00	90	10
0.50	90	10
1.00	60	40
3.50	2	98
7.00	2	98
7.10	90	10
10.00	90	10

质谱方法

离子源：ESI源，正离子模式

离子源参数：

电喷雾电压IS: 5500 V 气帘气 CUR: 35 psi

雾化气 GS1: 55 psi 辅助加热气GS2:55 psi

碰撞气 CAD: 8 源温度 TEM: 550°C

样品前处理：

取一次性塑料注射器，按照1g：10ml的比例，加入甲醇，超声1h，浸泡提取24h后，取上清进样分析。

实验结果

1. 灵敏度和重复性：十种添加剂的最低定量下限为0.01-0.1 ng/ml，典型色谱图见图2；十种添加剂最低定量下限样品连续进样6针，RSD在5.0%以内，结果见表2。

表1. 十种化合物的质谱参数

化合物名称	母离子	子离子	DP	CE
油酸酰胺	282.2	247.2	70	16
	282.2	265.3	70	17
邻苯二甲酸二癸酯	447.4	289.2	60	14
	447.4	149.1	60	24
UV 351	327.2	215.0	70	26
	327.2	137.0	70	36
抗氧化剂1010	1194.8	729.3	170	57
	1194.8	563.1	170	65
抗氧化剂1076	548.5	475.6	80	19
	548.5	419.3	80	23
2-MBT	168.0	135.0	75	35
UV 9	229.0	151.1	50	25
	229.0	105.0	50	24
抗氧化剂DLTP	532.5	515.4	40	14
	532.5	329.2	40	23
UV 234	448.2	370.2	80	30
抗氧化剂1024	553.3	441.3	104	21
	553.3	385.2	104	27

表2. 十种化合物的定量下限、线性范围及重现性

	LLOQ (定量下限)	线性 范围	重现性 (RSD%)
2-MBT	0.1 ng/ml	0.1-10 ng/ml	3.35
UV-9	0.02 ng/ml	0.02-10 ng/ml	4.92
1024	0.01 ng/ml	0.01-10 ng/ml	4.90
油酸酰胺	0.1 ng/ml	0.1-10 ng/ml	1.02
UV-351	0.05 ng/ml	0.05-10 ng/ml	3.80
UV-234	0.01 ng/ml	0.01-10 ng/ml	4.92
邻苯二甲酸二癸酯	0.01 ng/ml	0.01-10 ng/ml	3.60
1010	0.05 ng/ml	0.05-10 ng/ml	4.97
DLTP	0.01 ng/ml	0.01-10 ng/ml	1.03
1076	0.01 ng/ml	0.01-10 ng/ml	4.41

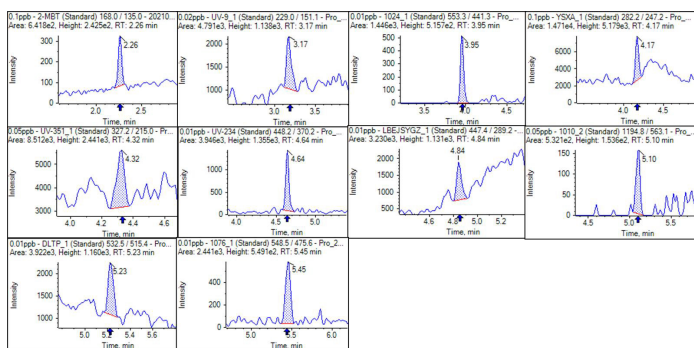


图2. 十种添加剂最低定量限色谱图（从左到右依次，2-MBT、UV 9、抗氧剂1024、油酸酰胺、UV 351、UV 234、邻苯二甲酸二癸酯、抗氧剂1010、抗氧剂DLTP和抗氧剂1076）

2. 线性范围: 十种添加剂在线性范围内线性关系良好，相关系数大于0.997，标曲各点准确度在95%-110.3%之间。图3为十种添加剂标准曲线和相关系数。

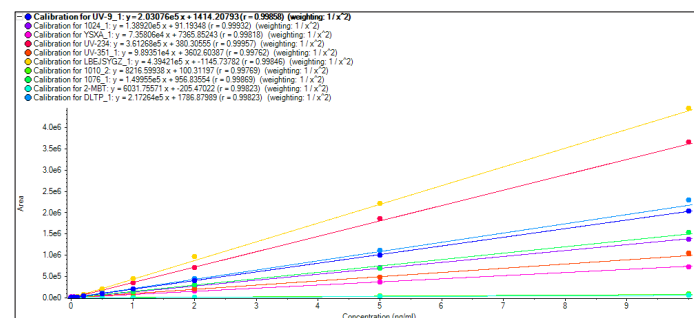


图3. 十种添加剂的标准曲线图

3. 样品检测及加标回收率: 取处理过的是样品溶液，加入十种添加剂标准工作溶液，配制成浓度分别为0.5ng/mL和5.0ng/mL的加标样品，测定结果见表3。十种添加剂两个不同浓度样品的回收率分别在86.2-97.5%和88.2-108.6%之间，满足要求。

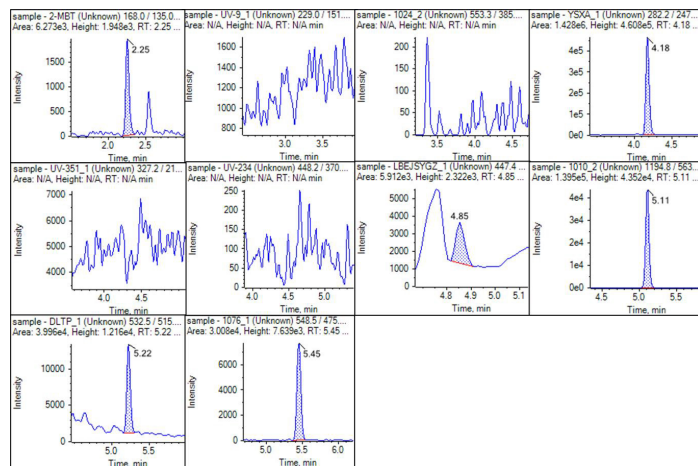


图4. 十种添加剂实际样品检测结果图（从左到右依次，2-MBT、UV 9、抗氧剂1024、油酸酰胺、UV 351、UV 234、邻苯二甲酸二癸酯、抗氧剂1010、抗氧剂DLTP和抗氧剂1076）

表3. 加标回收率测试结果

名称	样品检测结果 (ng/ml)	加标回收率 (%)	
		添加 0.5ng/ml	添加 5ng/ml
2-MBT	1.023	91.1	105.2
UV 9	N.A.	93.9	95.6
抗氧剂1024	N.A.	97.5	96.3
油酸酰胺	19.5	91.7	87.7
UV 351	N.A.	90.2	93.2
UV 234	N.A.	86.2	88.2
邻苯二甲酸二癸酯	0.016	91.9	99.2
抗氧剂1010	17.6	92.2	108.5
抗氧剂DLTP	0.188	92.0	108.6
抗氧剂1076	0.192	92.5	104.9

注: N.A.为未检出

总结

本文使用SCIEX Triple Quad™ 4500 系统建立了测定塑料包材中十种常见添加剂的LC-MS/MS方法。结果表明，本方法灵敏度高、重现性好，同时使用捕集柱可以有效去除本底中物质的影响，保证方法的准确性，为后续开展塑料包材中添加剂的检测提供依据。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-13611-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：[SCIEX-China](#)