



Departamento de  
Química Analítica  
**Universidad Zaragoza**



**instituto de investigación  
en ingeniería de Aragón**  
Universidad de Zaragoza

**Determinación de BADGE's y aminas  
aromáticas en ensayos de migración del  
laminado de una pintura ORDE-POX S28 de  
la empresa AIRE CORINDO EPOXY SL**

**Julio 2011**

**Prof. Dra. Cristina Nerín de la Puerta**

**Grupo GUIA**

I3A, CPS, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

## INTRODUCCIÓN

Se ha recibido en el laboratorio una pintura líquida bicomponente denominada **ORDE-POX S28**, con la finalidad de determinar la migración de sus componentes, principalmente de BADGE's y aminas aromáticas en los ensayos de migración. Se trata de una pintura EPOXI, por lo que los migrantes potenciales de mayor riesgo son precisamente estos compuestos. El estudio de migración se ha llevado a cabo en caliente y también en presencia de 10 ppm de cloro libre, para cubrir cualquier posible compuesto de reacción que pudiera generarse a partir de la pintura epoxi en la tubería de agua.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Ensayos de migración

Se ha mezclado en proporción 50:50 (w/w) cierta cantidad de ambos botes de pintura denominados A y B, la mezcla se ha extendido en una lámina de papel siliconado. El laminado una vez curado por 7 días se retira del papel siliconado para luego someterlo al ensayo de migración por inmersión total. Se hicieron los ensayos de migración con las siguientes condiciones:

1. 70°C/2h simulante acuoso (H<sub>2</sub>O ultra pura)
2. 90°C/2h simulante acuoso (H<sub>2</sub>O ultra pura)
3. 90°C/2h simulante acuoso (H<sub>2</sub>O ultra pura) con 10µg/g de cloro libre a partir de hipoclorito de sodio

Para los cálculos se ha tomado en cuenta siempre la relación de 6 dm<sup>2</sup> por Kg de simulante acuoso.

#### Determinación de BADGE's y aminas aromáticas

El método para la determinación de BADGE's consiste en la inyección directa de la disolución acuosa del ensayo de migración en un equipo de HPLC acoplado a un detector de fluorescencia (Waters 2795 separation module, Waters 474 scanning

fluorescence detector, respectivamente), la columna es de fase reversa C18 (Waters Atlantis C18, 4,6 x 100 mm, 3  $\mu$ m de tamaño de partícula), el volumen de inyección es de 20  $\mu$ L. (Nerin et al. 2002)

La determinación de aminas se llevó a cabo en UPLC-MS/MS (Acquity Waters), la descripción del método y los parámetros cromatográficos están descritos en la publicación científica realizado por el grupo GUIA. (Aznar et al. 2009)

Como equipo auxiliar se ha empleado el equipo Xevo G2 QTOF de Waters, para el cualitativo de algún compuesto no identificado.

En cada ensayo de migración descrita anteriormente, se hicieron los siguientes análisis según el caso:

Caso 1. Determinación de BADGE-diol, BPA, BADGE y aminas aromáticas (70°C/2h)

Caso 2. Determinación de BADGE-diol, BPA, BADGE y aminas aromáticas (90°C/2h)

Caso 3. Determinación de BADGE-HCl-H<sub>2</sub>O, BADGE-2HCl, BADGE-HCl (90°C/2h)

## RESULTADOS

### 1. Determinación de BADGE's y aminas aromáticas (70°C/2h)

Para la determinación de BADGE's, los resultados y las características analíticas se pueden apreciar en la tabla 1 y 2, respectivamente. Todos los análisis se hicieron por triplicado. Los resultados y características analíticas para las aminas aromáticas se pueden apreciar en las tablas 3 y 4, se hizo el cualitativo y cuantitativo en las muestras para 18 aminas aromáticas.

Tabla 1. Cuantificación de BADGE's en el simulante H<sub>2</sub>O, 70°C por 2 horas

	BADGE-diol ( $\mu$ g/g)	BPA ( $\mu$ g/g)	BADGE ( $\mu$ g/g)	Total ( $\mu$ g/g)
M1	1,47	0,21	0,38	2,06
M2	1,52	0,20	0,33	2,05
M3	1,65	<LOQ	<LOQ	1,65

Compuesto

CAS N°

Bisphenol A bis(2,3-dihydroxypropyl) ether	BADGE-diol	72406-26-9
Bisphenol A	BPA	80-05-7
Bisphenol A diglycidyl ether	BADGE	1675-54-3

Tabla 2. Características analíticas para los BADGE's

Nº	Compuesto	Ordenada	Pendiente	Linealidad ( $R^2$ )	LOD ( $\mu\text{g/g}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/g}$ )	Rango lineal ( $\mu\text{g/g}$ )	
							Min	Max
1	BADGE-diol	-64862	172265	0,9618	0,02	0,14	0,14	10,11
2	BPA	-947	69619	0,9990	0,04	0,13	0,13	9,29
3	BADGE	-19195	73377	0,9590	0,04	0,12	0,15	11,31

Tabla 3. Cuantificación de aminas aromáticas en el simulante  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $70^\circ\text{C}$  por 2 horas

	p-PDA	o-diASD	*4,4-MDoT
M1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
M2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
M3	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Aminas		CAS Nº	MH <sup>+</sup>
p-Phenylenediamine	p-PDA	106-50-3	109,2
o-Dianisidine	o-diASD	119-90-4	245,3
4,4-Methylenedi-o-toluidine	*4,4-MDoT	838-88-0	227,3

\*4,4-MDoT no corresponde con el tiempo de retención de la muestra, pero tiene una masa de 227,3.

Se ha usado como estándar interno el 4-aminoazobenzol (4-AAB) m/z 198,2

Tabla 4. Características analíticas para las aminas aromáticas

Nº	Compuesto	MH <sup>+</sup>	Daughters ion	Ordenada	Pendiente	Linealidad (R2)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Rango lineal (ng/g)	
									Min	Max
1	p-PDA	109,2	91,6	-0,3762	0,0261	0,9952	3,782	12,607	23,76	95,58
2	m-PDA	109,2	91,6	-0,0426	0,0604	0,9677	0,138	0,461	0,47	13,09
3	2,6-TDA	123,2	108,1	-0,0289	0,0566	0,9644	0,009	0,030	0,04	13,14
4	2,4-TDA	123,2	108,1	-0,0563	0,0913	0,9609	0,002	0,007	0,04	13,58
5	1,5-DAN	159,2	141,6	-0,3004	0,0526	0,9485	0,095	0,318	0,47	5,16
6	ANL	94,2	76,4	-0,0104	0,0007	0,9896	0,460	1,533	1,90	469,42
7	BNZ	184,3	155,3	-0,0218	0,0013	0,8381	3,372	11,239	13,07	94,19
8	4,4-DPE	201,3	108,1	-0,3330	0,0715	0,9829	0,046	0,154	0,92	94,20
9	o-ASD	124,1	109,2	-0,0567	0,0249	0,9911	0,069	0,231	0,47	94,63
10	4-M-m-PDA	139,2	123,3	0,0155	0,0009	0,9260	0,303	1,009	1,92	93,83

11	4,4-MDA	199,5	106,2	0,1031	0,0580	0,9888	0,004	0,012	0,08	95,92
12	o-diASD	245,3	228,8	-0,1539	0,0658	0,9775	0,002	0,007	0,04	95,93
13	4,4'-thioANL	217,2	123,1	-0,0192	0,0207	0,9022	0,058	0,193	0,47	13,13
14	2-M-5-MA	138,2	122,1	-0,0137	0,0291	0,9965	0,032	0,105	0,47	95,53
15	2,6-DMA	122,2	106,0	-0,0031	0,0117	0,9970	0,370	1,232	1,94	94,61
16	2-NA	144,3	125,8	0,0520	0,0420	0,9894	0,005	0,017	0,04	94,52
17	4,4-MDoT	227,3	119,2	0,2035	0,0916	0,9902	0,299	0,997	2,01	98,51
18	4-ABP	170,2	151,2	0,0318	0,1236	0,9883	0,007	0,023	0,08	4,71

Se ha usado como estándar interno el 4-aminoazobenzol (4-AAB) m/z 198,2

## 2. Determinación de BADGE's y aminas aromáticas (90°C/2h)

El análisis se llevo a cabo con la misma instrumentación que el anterior descrito, la diferencia es que los ensayos de migración en este caso, se han sometido a una temperatura de 90°C por un tiempo de 2 horas. Las características analíticas para los BADGE's y las aminas aromáticas son las mismas que las ya mencionadas.

Tabla 5. Cuantificación de BADGE's en el simulante H<sub>2</sub>O, 90°C por 2 horas

	BADGE-diol (µg/g)	BPA (µg/g)	BADGE (µg/g)	Total (µg/g)
M1	4,98	<LOD	0,39	5,37
M2	4,72	<LOD	0,41	5,13
M3	4,46	<LOD	0,43	4,89

Para la determinación de aminas aromáticas primarias, se han encontrado en las muestras las siguientes masas (m/z) por el método SIR (Single Ion Recording) en el mismo tiempo de retención que los patrones:

MH<sup>+</sup> (201,3; 144,3; 170,2)

Para estar seguros que las masas encontradas corresponden a las masas de las aminas aromáticas, se inyectaron las muestras por el método MRM (Multiple Reaction Monitoring), colisionando las moléculas para obtener un fragmento característico de cada amina aromática (Daughters ion). De este análisis ninguna de las masas encontradas corresponden a los patrones.

También se ha encontrado una masa que corresponde a la fragmentación de la amina con  $m/z$  124,1, pero que no corresponde con el tiempo de retención del estándar de la amina aromática (o-ASD), tal como se puede apreciar en la figura 1.

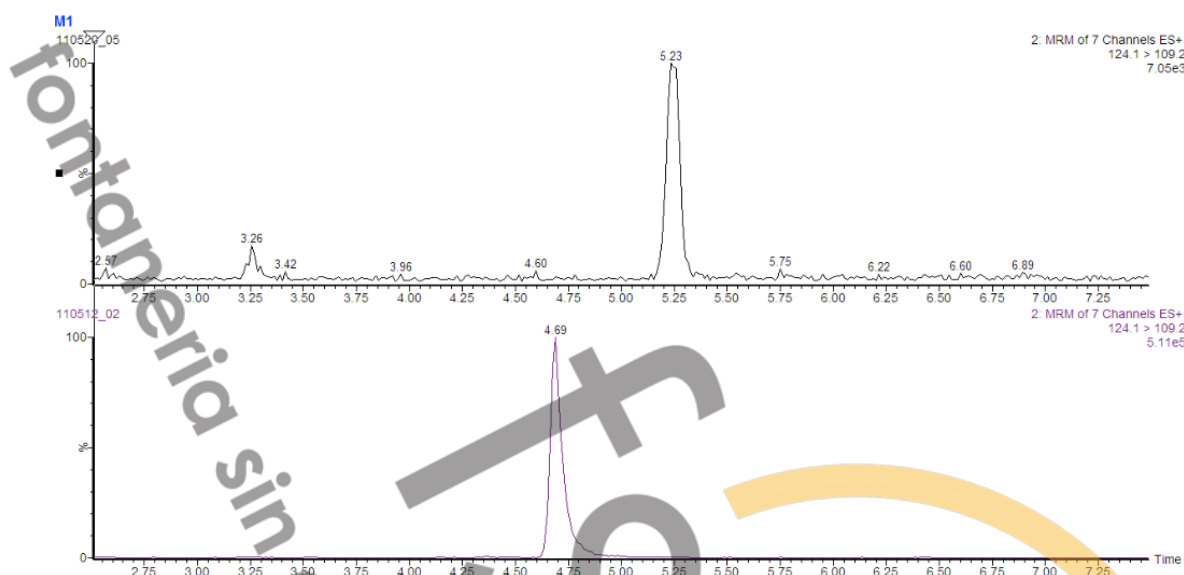


Figura 1. Parte superior; cromatograma de la muestra, la masa 124,1 en un tiempo de retención de 5,23 min. Parte inferior; cromatograma del patrón o-ASD con la masa 124,1 en un tiempo de retención de 4,69 min

### 3. Determinación de BADGE's.HCl (90°C/2h)

En este caso el simulante acuoso contiene 10  $\mu\text{g/g}$  de cloro libre a partir de hipoclorito de sodio. Los resultados y las características analíticas se muestra en la tabla 6 y 7 respectivamente.

Tabla 6. Cuantificación de BADGE's.HCl, 90°C por 2 horas

	BADGE-HCl-H <sub>2</sub> O ( $\mu\text{g/g}$ )	BADGE-2HCl ( $\mu\text{g/g}$ )	BADGE-HCl ( $\mu\text{g/g}$ )	Total ( $\mu\text{g/g}$ )
M1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
M2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
M3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Compuestos	Nº CAS
Bisfenol A (3-cloro-2-hidroxipropil) (2,3-dihidroxipropil) eter	BADGE-HCl-H <sub>2</sub> O 227947-06-0
Bisfenol A bis(3-cloro-2-hidroxipropil) eter	BADGE-2HCl 4809-35-2
Bisfenol A (3-cloro-2-hidroxipropil) glicidil eter	BADGE-HCl 13836-48-1

Tabla 7. Características analíticas para los BADGE`s.HCI

Nº	Compuestos	Ordenada	Pendiente	Linealidad (R2)	LOD (µg/g)	LOQ (µg/g)	Rango lineal (µg/g)	
							Min	Max
1	BADGE-HCI-H2O	-10015,76	86384,39	0,9999	0,03	0,10	0,20	13,75
2	BADGE-2HCI	3331,69	103274,32	0,9987	0,03	0,09	0,11	7,26
3	BADGE-HCI	-3692,43	89660,66	0,9998	0,03	0,10	0,12	8,02

Se ha detectado por fluorescencia un compuesto muy sensible que no corresponde al tiempo de retención de ninguno de los patrones de BADGE's, por lo que se ha inyectado la muestra en el UPLC-MS-QTOF tanto en modo positivo como negativo. El compuesto desconocido tiene una masa exacta ( $m/z$ ) 215,1260 en un tiempo de retención de 1,04 min, tal como se puede apreciar en la figura 2, al igual que otros compuestos no detectados por fluorescencia.

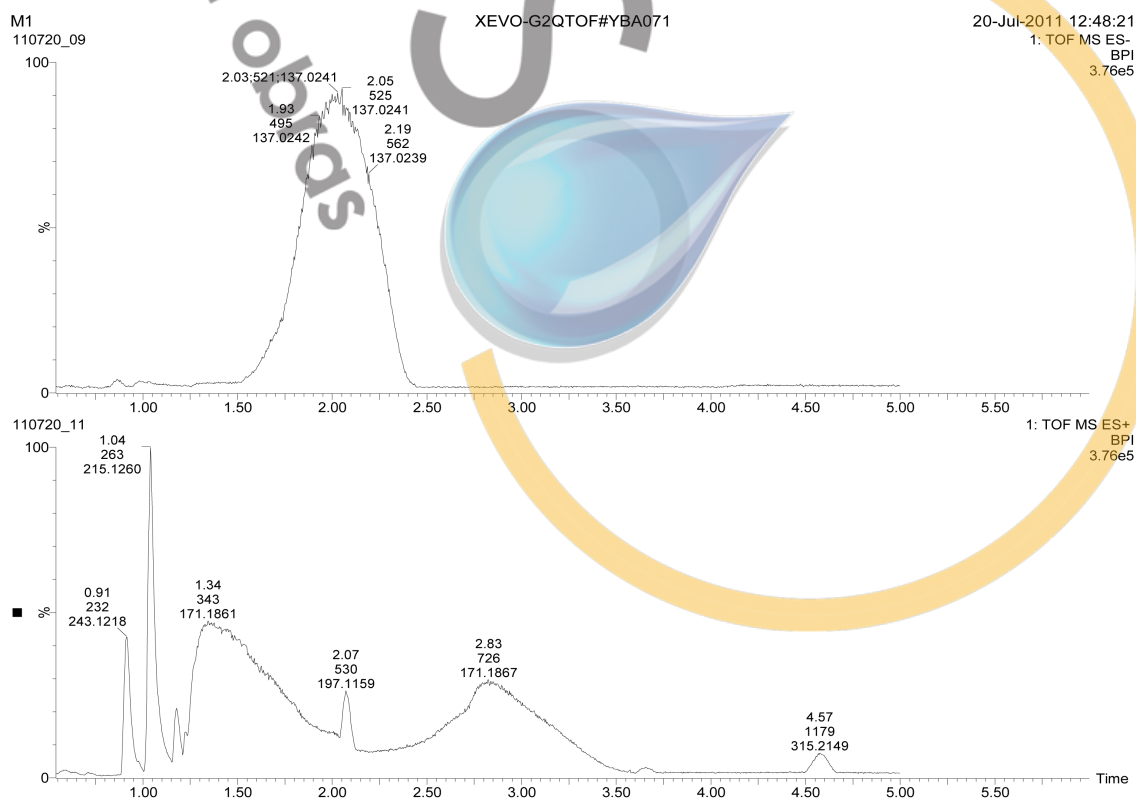


Figura 2. Parte superior; cromatograma de la muestra en negativo, Parte inferior; cromatograma de la muestra en positivo, el compuesto fluorescente desconocido tiene un tiempo de

retención de 1,04 min con masa exacta  $m/z$  215,1260. También se puede apreciar otras masas que están presentes en la muestra.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que en ningún caso se han generado compuestos derivados de la resina epoxi empleada que estén en el agua en concentración superior a la máxima establecida por la legislación vigente respecto a materiales en contacto con alimentos (Reglamento 10/2011/EU de 14 de enero de 2011). De hecho, los migrantes analizados si aparecen, lo hacen en concentración muy inferior a los límites, por lo que se considera que las mencionadas resinas epoxi objeto de estudio, son aptas para contacto con alimentos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aznar, M., Canellas, E. & Nerín, C., 2009. Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(27), pp.5176–5181.
- Nerín, C. et al., 2002. Determination of bisphenol-type contaminants from food packaging materials in aqueous foods by solid-phase microextraction–high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 963, pp.375–380.



Prof. Dr. Cristina Nerín  
Catedrática de Química Analítica  
Directora del grupo GUIA  
Directora del Master en Ingeniería del Medio Ambiente  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)  
Universidad de Zaragoza  
María de Luna 3, 50018 Zaragoza, Spain  
Tf: 34 976 761873, Fax: 34 976 762388