



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3617—2013

皮革中直链烷基苯磺酸盐的测定

Determination of linear alkylbenzene sulfonate in leather

2013-08-30 发布

2014-03-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2001 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国重庆出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：涂红雨、王俊苏、张后兵、刘浩、杨静、陈丽华、万廷春、王国民、郝存显。

皮革中直链烷基苯磺酸盐的测定

1 范围

本标准规定了皮革中直链烷基苯磺酸盐(LAS)的高效液相色谱和液相色谱-质谱/质谱检测方法。
本标准适用于皮革中直链烷基苯磺酸盐(LAS)的测定和确证。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

试样中的直链烷基苯磺酸盐用甲醇超声提取,经中性氧化铝固相萃取柱净化后,高效液相色谱测定,液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)测定和确证,外标法定量。

4 试剂材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。本方法使用的试剂材料如下:

- 4.1 甲醇:色谱纯。
- 4.2 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.3 乙酸铵。
- 4.4 氨水, NH_3 含量为 25%。
- 4.5 10 mmol/L 乙酸铵溶液:称取 0.770 g 乙酸铵(4.3),用水溶解并定容至 1 000 mL。
- 4.6 5 mmol/L 乙酸铵溶液:称取 0.385 g 乙酸铵(4.3),用水溶解并定容至 1 000 mL。
- 4.7 5%氨化甲醇:取 5 mL 氨水(4.4)用甲醇(4.1)定容至 100 mL。
- 4.8 十二烷基苯磺酸钠标准物质:CAS 号 25155-30-0,纯度大于或等于 80%,为 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{13}$ 等直链烷基苯磺酸钠的混合物。
- 4.9 十二烷基苯磺酸钠标准储备液:精确称取适量(按实际含量折算)十二烷基苯磺酸钠标准物质(4.8),用甲醇(4.1)配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液。
- 4.10 十二烷基苯磺酸钠标准工作液:准确吸取标准储备液(4.9),用甲醇(4.1)逐级稀释,配制成系列合适浓度的标准工作液。
- 4.11 中性氧化铝固相萃取柱:1 g,6 mL,或相当者。
- 4.12 0.45 μm 聚丙烯滤膜。

5 仪器与设备

- 5.1 高效液相色谱仪:配二极管阵列检测器。

- 5.2 液相色谱-串联质谱仪;配电喷雾离子源。
- 5.3 天平:感量为 1 mg 和 0.1 mg。
- 5.4 离心机:转速不低于 4 000 r/min。
- 5.5 旋转蒸发仪。
- 5.6 涡旋混匀器。
- 5.7 可控温超声清洗器:工作频率为 40 kHz,50 °C 时控温精度为 ± 5 °C。
- 5.8 氮吹仪。
- 5.9 50 mL 具塞离心管。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取 50 g~100 g 代表性试样,将其剪碎至 0.4 cm×0.4 cm 以下,混匀。

6.2 提取

称取 1.0 g(精确到 0.001 g)试样于 50 mL 具塞离心管(5.9)中,加入 20 mL 甲醇(4.1),加塞密闭,在涡旋混匀器(5.6)上混匀,50 °C 下超声提取 30 min,以 4 000 r/min 离心 3 min,转移提取液至 100 mL 旋蒸瓶中,再用 20 mL 甲醇(4.1)重复提取 1 次,合并提取液,旋蒸浓缩至干,残渣用 10 mL 二氯甲烷(4.2)溶解,待净化。

6.3 净化

将中性氧化铝固相萃取柱(4.11)用 10 mL 二氯甲烷(4.2)活化,再将待净化液全部转移至中性氧化铝固相萃取柱中,以 2 滴/s 的流速过固相萃取柱,用真空泵抽空,再用 10 mL 氨化甲醇(4.7)洗脱,将洗脱液收集并于 40 °C 下氮气吹干,用 1.0 mL 甲醇(4.1)溶解定容,过 0.45 μm 聚丙烯滤膜,滤液供高效液相色谱或液相色谱-质谱/质谱检测。

7 测定

7.1 高效液相色谱法

7.1.1 高效液相色谱参考条件

高效液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:反相 C_{18} 柱(4.6×150 mm,5 μm),或相当者。
- b) 流动相:甲醇:10 mmol/L 乙酸铵=75:25,等度洗脱。
- c) 流速:1.0 mL/min。
- d) 检测波长:225 nm。
- e) 柱温:30 °C。
- f) 进样量:10 μL 。

7.1.2 高效液相色谱测定

7.1.2.1 定性测定

通过比较试样溶液与标准工作溶液中色谱峰的保留时间和紫外光谱图,定性确认 C_{10} -LAS、 C_{11} -

LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS。

7.1.2.2 定量测定

在设定的 HPLC 工作条件下,对标准工作溶液和试样溶液分别进样和测定。标准工作溶液的浓度为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L,试样溶液中待测物的响应值应在仪器线性响应范围内。以系列标准工作溶液的浓度为横坐标,以 C₁₀-LAS~C₁₃-LAS 的峰面积之和为纵坐标,绘制标准工作曲线,求得试样溶液中 C₁₀-LAS~C₁₃-LAS 的总浓度。如果含量超过标准曲线范围,应用甲醇稀释到合适浓度后再进行分析。在上述色谱条件下,C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的参考保留时间分别约为 4.5 min、6.0 min、8.0 min、11.0 min,十二烷基苯磺酸钠的 HPLC 色谱图参见附录 A 中图 A.1。

7.2 液相色谱-质谱/质谱法

7.2.1 液相色谱-质谱/质谱参考条件

7.2.1.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:反相 C₈ 柱(50 mm×2.1 mm,1.7 μm),或相当者。
- b) 流动相:甲醇(A),5 mmol/L 乙酸铵溶液(B)。
- c) 流速:0.3 mL/min。
- d) 柱温:35.0 ℃。
- e) 进样量:10 μL。
- f) 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱-质谱/质谱法分离 LAS 的梯度洗脱程序

时间/min	流动相比例/%	
	流动相 A	流动相 B
0.0	5	95
3.0	5	95
3.5	20	80
6.0	95	5
7.5	95	5
10.0	5	95

7.2.1.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下:

- a) 离子源:电喷雾离子化离子源(ESI);
- b) 扫描方式:负离子;
- c) 监测方式:多反应监测(MRM);
- d) 其他条件参见附录 B 中表 B.1。

SN/T 3617—2013

7.2.2 液相色谱-质谱/质谱测定

7.2.2.1 定性测定

被测组分选择 1 个母离子,2 个子离子,在相同实验条件下,试样中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在±2.5%之内;且试样谱图中被测组分监测离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图中对应的监测离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 2 规定的范围,则可判定为试样中存在对应的待测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差 %

相对离子丰度	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.2.2.2 定量测定

在上述 LC-MS/MS 工作条件下,对标准工作溶液和试样溶液分别进样和测定。标准工作溶液的浓度为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L,试样溶液中待测物的响应值应在仪器线性响应范围内。如果含量超过标准曲线范围,应用甲醇稀释到合适浓度后再进行分析。以系列标准工作溶液的浓度为横坐标,以 C₁₀-LAS~C₁₃-LAS 的峰面积之和为纵坐标,绘制标准工作曲线,求得试样溶液中 C₁₀-LAS~C₁₃-LAS 的总浓度。在上述条件下,C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的参考保留时间分别约为 7.3 min、7.5 min、7.7 min 和 7.9 min,十二烷基苯磺酸钠标准物的多反应监测(MRM)图参见附录 C 中图 C.1。

7.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表达

通过标准工作曲线得到测定液中 C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的浓度之和,按式(1)计算试样中 C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的总含量,以试样中 C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的总含量作为试样中 LAS 含量的测定结果。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:
- X —— 试样中 LAS 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - c —— 测定液中 C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的浓度之和,单位为毫克每升(mg/L);
 - c₀ —— 空白液中 C₁₀-LAS、C₁₁-LAS、C₁₂-LAS、C₁₃-LAS 的浓度之和,单位为毫克每升(mg/L);
 - V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
 - m —— 最终样液代表的试样量,单位为克(g)。
- 计算结果表示到小数点后两位。

9 测定低限和回收率

9.1 测定低限

HPLC 法的测定低限为 50 mg/kg,LC-MS/MS 法的测定低限为 10 mg/kg。

9.2 回收率

采用 HPLC 法和 LC-MS/MS 法测定的皮革及皮革制品中直链烷基苯磺酸盐的回收率试验数据见表 3。

表 3 直链烷基苯磺酸盐的回收率试验数据

HPLC 法		LC-MS/MS 法	
浓度/(mg/kg)	回收率	浓度/(mg/kg)	回收率
50	82.5~100.5	10	77.2~86.4
100	80.2~111.5	100	78.5~107.2
1 000	90.8~102.2	1 000	89.0~98.8

SN/T 3617—2013

附录 A
(资料性附录)

十二烷基苯磺酸钠标准品的 HPLC 色谱图

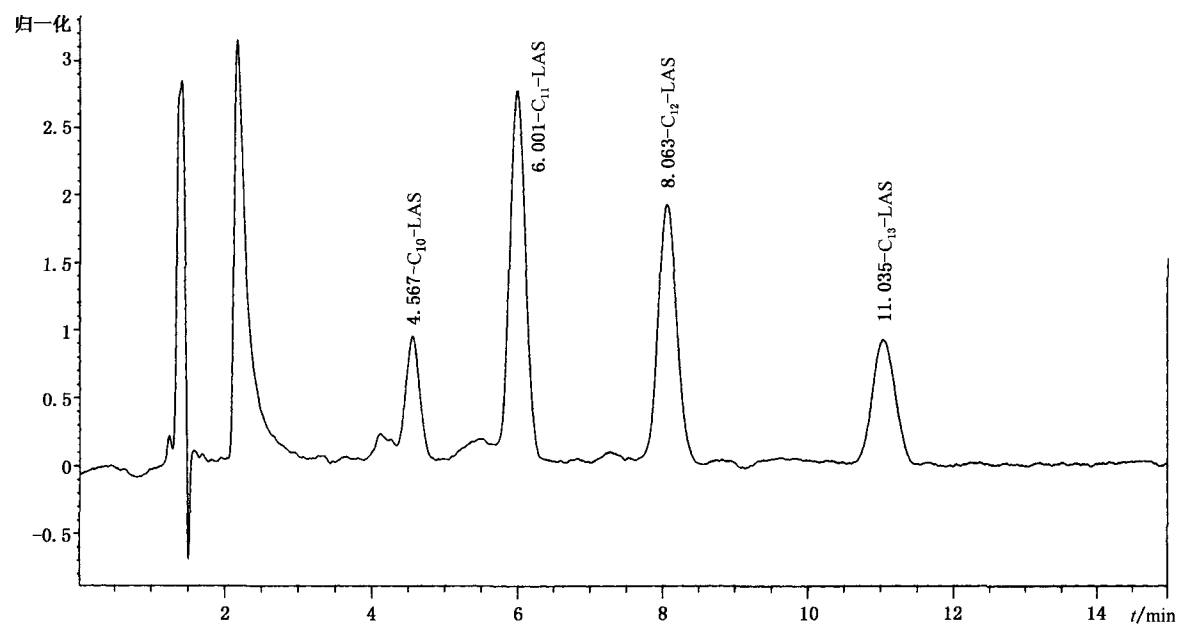


图 A.1 十二烷基苯磺酸钠的 HPLC 色谱图

附 录 B
(资料性附录)
质谱参考条件¹⁾

- 质谱参考条件如下：
- a) 毛细管电压:3.50 kV;
 - b) 离子源温度:110 ℃;
 - c) 脱溶剂温度:350 ℃;
 - d) 锥孔气流量:50 L/h;
 - e) 脱溶剂气流量:600 L/h;
 - f) 碰撞气气流量:0.35 mL/min;
 - g) 监测离子对、驻留时间、锥孔电压、碰撞气能量等参数见表 B.1。

表 B.1 监测离子对、驻留时间、锥孔电压、碰撞气能量等质谱参数条件

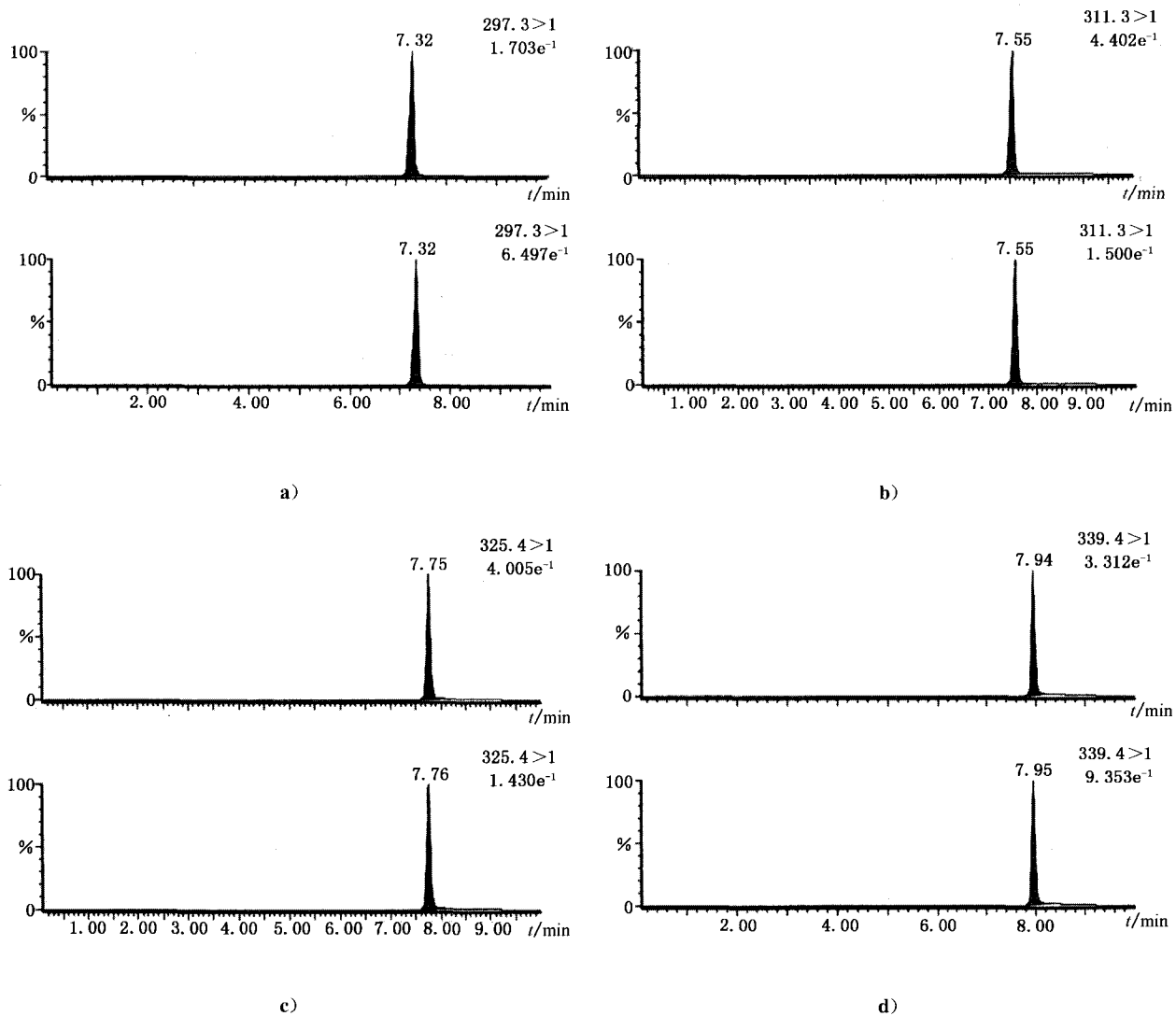
化合物	监测离子对	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞气能量(CE)/V
C ₁₀ -LAS	297.30>183.20*	0.050	45.0	36.0
	297.30>119.10	0.050	45.0	46.0
C ₁₁ -LAS	311.30>183.20*	0.050	50.0	34.0
	311.30>119.20	0.050	50.0	50.0
C ₁₂ -LAS	325.40>183.20*	0.050	50.0	34.0
	325.40>119.10	0.050	50.0	50.0
C ₁₃ -LAS	339.40>183.20*	0.050	50.0	38.0
	339.40>119.20	0.050	50.0	50.0
* 为定量离子对。				

1) 非商业性声明:质谱参数是用 Quattro Premier XE 质谱仪完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 C

(资料性附录)

十二烷基苯磺酸钠的多反应监测(MRM)图



说明:

a) —C₁₀-LAS; b) —C₁₁-LAS; c) —C₁₂-LAS; d) —C₁₃-LAS。

图 C.1 十二烷基苯磺酸钠的多反应监测(MRM)图