



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3906—2014

进出口纺织品中 Kelevan 的检测方法
液相色谱-串联质谱法

Determination of kelevan in textiles for import and export—
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2014-04-09 发布

2014-11-01 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 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会归口。

本标准由中华人民共和国广东出入境检验检疫局负责起草,湛江市质量计量监督检测所、通标标准化技术服务有限公司广州分公司、中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局参加起草。

本标准主要起草人:麦晓霞、廖建萌、周长征、黄伯熹、曾丹丹、兰丽丽、李光毅、王晓洁、严怀玉。

进出口纺织品中 Kelevan 的检测方法

液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了纺织品中 Kelevan 的液相色谱-串联质谱检测方法。
本标准适用于各种纺织材料及其产品中 Kelevan 的测定。

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 原理

试样经甲醇-乙腈(1:1,体积比)超声波提取,提取液浓缩净化并定容后用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)测定和确证,外标法定量。

4 试剂与材料

除另有规定外,所用试剂应均为分析纯或者以上纯度试剂,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇。

4.2 乙腈。

4.3 乙酸铵。

4.4 乙酸铵水溶液 5 mmol/L:准确称取 0.19 g 乙酸铵溶于 500 mL 水溶液中,用 0.22 μ m 的膜过滤,现配现用。

4.5 佛罗里硅土小柱:500 mg/6 mL。

4.6 Kelevan 标准品,CAS 号:4234-79-1,纯度 \geq 98.0%。

4.7 Kelevan 标准储备溶液(100 mg/L):用甲醇配制成浓度约为 100 mg/L 的储备溶液,储备液在 0 $^{\circ}$ C ~4 $^{\circ}$ C 下贮存于棕色瓶中。

4.8 Kelevan 标准工作溶液:分别移取一定体积的标准储备溶液,置于不同容量的棕色容量瓶,根据需要,用甲醇-乙腈溶液(1:1,体积比)将标准储备溶液(4.7)配制为适当浓度的标准工作溶液,标准工作溶液应使用前配制。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS),配电喷雾离子源。

5.2 旋转蒸发仪。

5.3 可温控超声波提取器。

- 5.4 漩涡振荡器:可调转速到 2 000 r/min。
 5.5 固相萃取仪。
 5.6 50 mL 具密闭塞的玻璃管。
 5.7 一次性注射器:2 mL。
 5.8 聚四氟乙烯薄膜有机系过滤头:0.22 μm 。

6 分析步骤

6.1 提取

取 5 g 有代表性的试样,剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。从混合样中称取 2 g 左右试样,精确至 0.01 g,置于 50 mL 具密闭塞的玻璃管中。往玻璃管中加入 20 mL 甲醇-乙腈溶液(1:1,体积比),盖紧塞子,常温下用超声波发生器超声 60 min,其中每隔 20 min 取出,用漩涡振荡器振摇 1 min。冷却至室温,将提取液用定性滤纸过滤到 25 mL 容量瓶中,再用 4 mL 甲醇-乙腈溶液(1:1,体积比)洗涤玻璃管以及管里残渣,再将洗涤液过滤到同一容量瓶中,最终定容至 25 mL,混合均匀后取上层清液,用 0.22 μm 的聚四氟乙烯薄滤膜有机系过滤头将其注射过滤至进样瓶中(若样品基质复杂,按照 6.2 步骤净化),供液相色谱-串联质谱分析。

6.2 净化

分别用 5 mL 的水和 5 mL 的甲醇活化佛罗里硅土小柱,用 5 mL 的甲醇-乙腈(1:1,体积比)平衡,弃去流出液,保持净化柱湿润,然后全量上样(提取液约 20 mL),收集流出液,用 5 mL 的甲醇-乙腈(1:1,体积比)淋洗,合并淋洗液定容到 25 mL,用 0.22 μm 的聚四氟乙烯薄滤膜有机系过滤头过滤,供液相色谱-串联质谱测定。

6.3 测定

6.3.1 液相色谱、质谱条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关,因此不可能给出仪器分析的普遍参数,采用下列参数已被证明对测试是合适的:

a) 液相色谱条件:

- 1) Hypersil GOLD C_{18} 柱,5 μm ,100 mm×2.1 mm,或相当者;
- 2) 柱温:25 $^{\circ}\text{C}$;
- 3) 流动相:甲醇+5 mmol/L 乙酸铵水溶液;
- 4) 梯度洗脱程序见表 1;

表 1 液相色谱梯度洗脱程序

时间 min	甲醇 %	5 mmol/L 乙酸铵水溶液 %
0	20.0	80.0
4.00	90.0	10.0
7.00	90.0	10.0
7.10	20.0	80.0
10.00	20.0	80.0

- 5) 流量:300.0 μL/min;
- 6) 进样体积:10.0 mL。
- b) 质谱条件:
 - 1) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
 - 2) 电离方式:负离子模式;
 - 3) 扫描方式:选择反应监测(SRM);
 - 4) 电喷雾电压(IS):−3 800 V;
 - 5) 离子源温度(TEM):350 ℃;
 - 6) 鞘气(雾化气)压力:45 psi¹⁾;辅助气(GS2)压力:15 psi;反吹气(气帘气)压力:1.0 psi;
 - 7) 其他质谱条件参照附录 A。

6.3.2 定性测定

6.3.2.1 信噪比

Kelevan 定性离子的重构离子色谱峰的信噪比应大于或等于 3($S/N \geq 3$),定量离子的重构离子色谱峰的信噪比应大于或等于 10($S/N \geq 10$)。

6.3.2.2 定量离子、定性离子及子离子丰度比

Kelevan 的质谱定性离子必须出现,至少应包括一个母离子和两个子离子,并且在同一检测批次中,样品中 Kelevan 的两个子离子的丰度比与浓度相当的标准溶液相比,其允许偏差不超过表 2 规定的范围。

表 2 定性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%

6.3.3 定量测定

外标法定量。必要时采用基质加标的方法定量。根据测试样中 Kelevan 的浓度来配制标准工作浓度,使样品的浓度在标准曲线范围内;样品未检出时标准工作溶液应包含最低检出浓度;必要时对样品进行稀释或者浓缩再测定。

Kelevan 定性定量离子参见附录 A。
Kelevan 标准物质的 LC-MS/MS 离子流色谱图和质谱图参见附录 B。

7 结果的计算和表示

按照式(1)计算样品中 Kelevan 的含量,计算结果表示到小数点后一位。

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times F}{A_{iS} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:
 X_i ——试样中 Kelevan i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

1) 1 psi=6 894.76 Pa。

SN/T 3906—2014

- A_i ——样品萃取液中 Kelevan i 的峰面积；
- c_i ——基质标准中 Kelevan i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- V ——样品萃取液最终定容体积,单位为毫升(mL)；
- F ——稀释因子；
- A_{is} ——基质标准中 Kelevan i 的峰面积；
- m ——试样量,单位为克(g)。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限

本方法的测定低限为 0.025 mg/kg。

8.2 回收率

本方法的回收率范围在 85%~105%之间。

8.3 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试,获得的两次独立测试结果的绝对差值均不大于这两个测定值的算术平均值的 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%情况不超过 5%为前提。

9 测试报告

试验报告至少应给出下述内容：

- a) 使用的标准；
- b) 样品来源及描述；
- c) 采用的试样前处理方法；
- d) 测试结果；
- e) 任何偏离本标准的细节；
- f) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
LC-MS/MS 质谱检测条件

表 A.1 LC-MS/MS 质谱检测条件

特征离子对 Q1/Q3	扫描时间 s	扫描宽度 s	透镜补偿电压 V	锥孔电压 V	碰撞压力 psi	碰撞能量 eV
633.0/97.2	0.02	0.1	84	8	1.5	45
633.0/426.5	0.02	0.1	84	8	1.5	27
633.0/586.5	0.02	0.1	84	8	1.5	19
注：其中 633.0/426.5 为定量离子对。						

SN/T 3906—2014

附 录 B
(资料性附录)

Kelevan 标准物质 LC-MS/MS 总离子流色谱图和质谱图

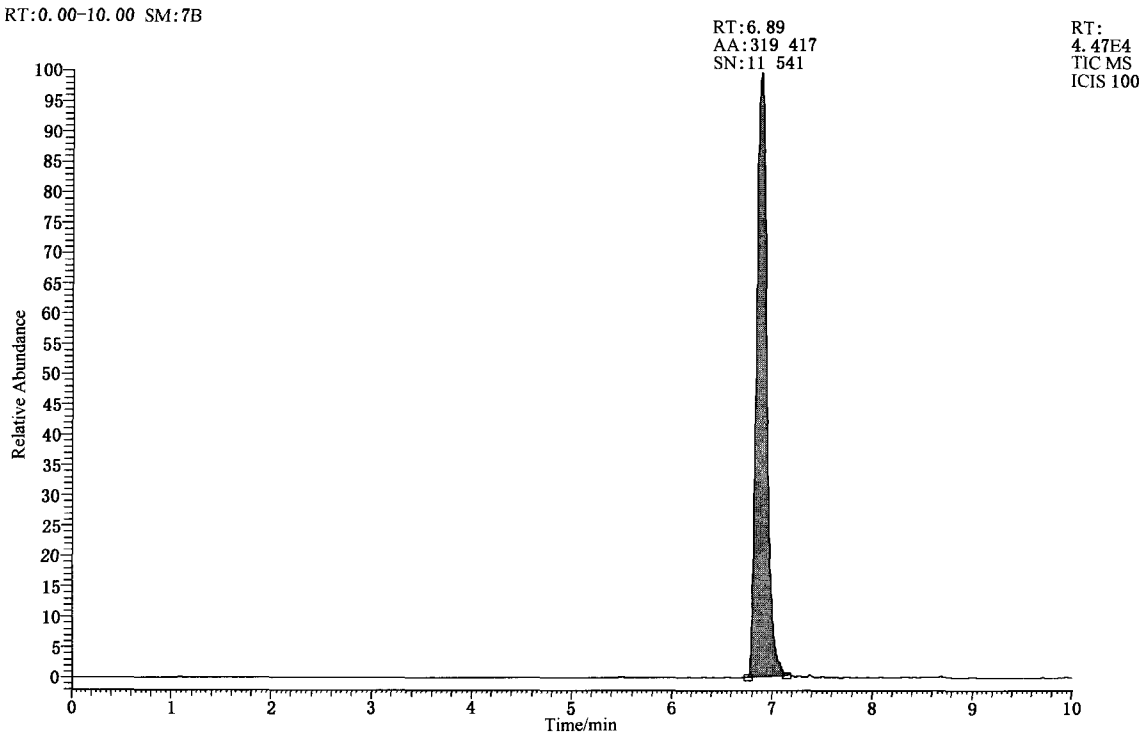


图 B.1 Kelevan 标准物质 LC-MS/MS 总离子流色谱图

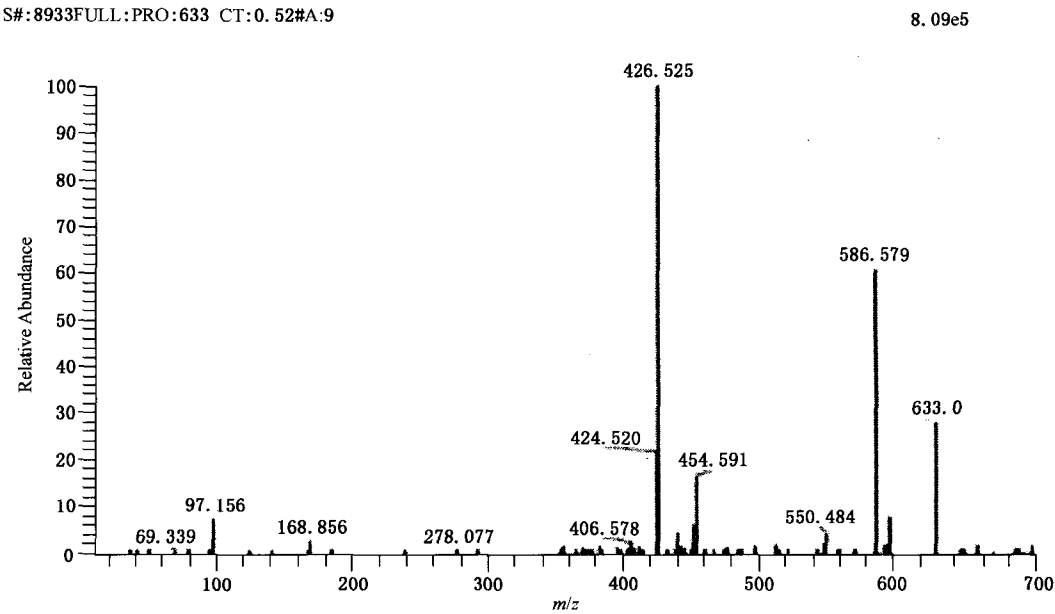


图 B.2 Kelevan 标准物质 LC-MS/MS 质谱图