

化妆品中 8 种磺胺类抗生素的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of 8 Sulfonamides in cosmetics
by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

2017-10-25 发布

2017-11-25 实施

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省质量技术监督局提出。

本标准由山东食品标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省产品质量检验研究院、山东省食品药品检验研究院。

本标准主要起草人：刘艳明、许士明、徐大玮、胡晓青、王骏、张卉。

化妆品中 8 种磺胺类抗生素的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了液相色谱-串联质谱测定化妆品中磺胺嘧啶、磺胺脒、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺醋酰、磺胺吡啶和磺胺索嘧啶 8 种磺胺类抗生素的方法。

本标准适用于化妆品中 8 种磺胺类抗生素的测定。

本标准方法磺胺嘧啶、磺胺脒、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺醋酰、磺胺吡啶和磺胺索嘧啶的检出限均为 0.05 mg/kg。

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，仅所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

样品中的磺胺类抗生素经溶剂提取后，经液相色谱分离，用带有电喷雾离子源的三重四极杆质谱检测器在正离子模式下检测，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，所有试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。其它试剂和材料主要包括：

- a) 乙腈（色谱纯）；
- b) 甲醇（色谱纯）；
- c) 8 种磺胺类抗生素标准品：磺胺嘧啶（sulfadiazine, SDZ, CAS 号 68-35-9）、磺胺脒（sulfaguanidine, SGN, CAS 号 57-67-0）、磺胺二甲嘧啶（sulfadimidine, SDM, CAS 号 57-68-1）、磺胺甲氧嘧啶（sulfamethoxypyridazine, SMP, CAS 号 80-35-3）、磺胺间甲氧嘧啶（sulfamonomethoxine, SMM, CAS 号 1220-83-3）、磺胺醋酰（sulfacetamide, SAA, CAS 号 144-83-2）、磺胺吡啶（sulfapyridine, SPD, CAS 号 144-83-2）和磺胺索嘧啶（sulfisomidine, SIM, CAS 号 515-64-0），纯度 $\geq 95\%$ ；
- d) 8 种磺胺类抗生素标准储备溶液：准确称取按其纯度折算为 100% 质量的 8 种磺胺类抗生素 10.0 mg 于 100 mL 容量瓶中，用甲醇（b）溶解并定容至刻度，摇匀。此溶液每毫升含相应物质 100 μg 。4 $^{\circ}\text{C}$ 避光储存；
- e) 8 种磺胺类抗生素标准工作溶液：将标准储备液用甲醇依次稀释成 1.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、200.0 ng/mL 的系列标准溶液；
- f) 微孔滤膜：有机相，孔径 0.22 μm 。

5 仪器和设备

仪器和设备主要包括：

- a) 高效液相色谱—质谱联用仪：具电喷雾离子源和三重四极杆质量分析器；
- b) 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g；
- c) 涡旋混合器；
- d) 低温高速离心机：制冷温度 4 ℃，转速至少 8000 r/min。

6 分析步骤

6.1 试样的处理

称取 2.0 g（精确至 0.01 g），固体或膏霜类样品需要粉碎、研磨，将混匀后的试样加入到 25 mL 离心管中，加入乙腈+水=100+3（体积比）的混合溶液 10 mL，摇匀，超声波提取 5 min，于 4 ℃、8000 r/min 离心 10 min，取上清液，装入另一 25 mL 离心管中，向其中加入 5 mL 乙腈饱和正己烷，充分混匀，于 4 ℃、8000 r/min 离心 3 min，取下层清液 5 mL 氮气吹干。然后用色谱分析的初始流动相溶液定容至 1.0 mL，经微孔滤膜（f）过滤后进样测定。

6.2 仪器参考条件

6.2.1 液相色谱操作条件

6.2.1.1 色谱柱：C18 柱：100 mm×2.1 mm(i.d)，1.7 μm。

6.2.1.2 流动相：甲醇（A）、0.2%甲酸水溶液（B）；流速：0.2 mL/min；柱温：40 ℃；进样体积：10 μL。流动相梯度见表 1。

表1 流动相梯度表

时间 (min)	A (%)	B (%)	梯度曲线
0	5	95	/
2	10	90	线性
3	25	75	线性
5	25	75	线性
7	50	50	线性
9	100	0	线性

6.2.2 质谱操作条件

参见附录A。典型色谱图见附录B。

6.3 测定

6.3.1 定性测定

将空白添加标准溶液和待测样品在附录A中条件下进行测定，若样品和基质标准溶液质量色谱图中8种磺胺类抗生素的保留时间一致，且定性离子对的相对丰度偏差符合表2的规定，则可判定样品中存在磺胺类抗生素残留。

表2 定性测定是相对离子丰度的最大允许偏差

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

6.3.2 定量测定

将标准工作溶液（e）按照浓度由低到高的顺序进样测定，以定量离子峰面积—浓度作图，得到标准曲线回归方程。试样溶液进样后，用上述曲线采用外标法定量。待测样液中8种磺胺类抗生素的响应值应在标准曲线线性范围内，超过线性范围则应稀释后再进样分析。

6.4 结果计算

6.4.1 按式（1）计算试样中磺胺类抗生素的含量：

$$X = \frac{c \times V \times n}{m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

X —— 试样中磺胺类抗生素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c —— 由标准曲线得到的试样溶液中磺胺类抗生素的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V —— 试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m —— 试样质量，单位为克（g）；

n —— 稀释倍数。

6.4.2 实验结果保留2位有效数字。

7 精密度

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

附 录 A
(资料性附录)
质谱参考条件

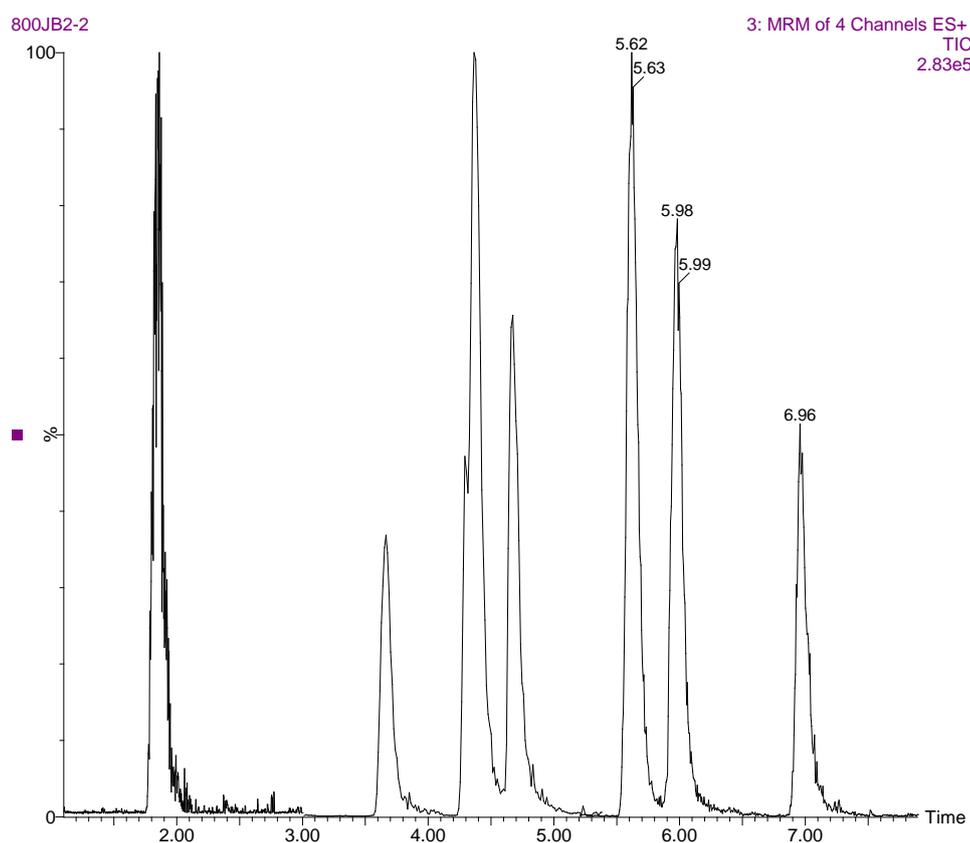
质谱参考条件:

- a) 电离方式: 电喷雾电离, 正离子;
- b) 毛细管电压: 3.2 kV;
- c) 离子源温度: 110 °C;
- d) 脱溶剂气温度: 400 °C;
- e) 脱溶剂气 (N₂) 流量: 600 L/h;
- f) 锥孔气 (N₂) 流量: 50 L/h;
- g) 六极杆透镜电压: 0.1 V;
- h) 分辨率 Q1 (单位) Q3 (单位);
- i) 碰撞室压力: 3.5×10^{-3} mPa;
- j) 扫描模式: 多反应监测;
- k) 8 种磺胺类抗生素参考保留时间、定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量见表 A.1

表A.1 8 种磺胺类抗生素参考保留时间、定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量

名称	保留时间 (min)	定性离子对 (m/z)	定量离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
磺胺嘧啶	4.29	251>156	251>156	35	16
		251>184			25
磺胺脒	1.86	215>156	215>156	35	15
		215>108			25
磺胺二甲嘧啶	5.62	279>156	279>156	35	20
		279>186			20
磺胺甲氧嘧啶	5.98	281>156	281>156	35	18
		281>108			18
磺胺间甲氧嘧啶	6.96	281>156	281>156	35	18
		281>184			18
磺胺醋酰	3.66	215>156	215>156	35	12
		215>108			20
磺胺吡啶	4.66	250>156	250>156	35	15
		250>184			18
磺胺索嘧啶	4.38	279.2>124	279>124	35	20
		279.2>186			15

附录 B
(资料性附录)
标准溶液液相色谱/串联质谱色谱图



图B.1 标准溶液液相色谱/串联质谱色谱图