

BJS

食品补充检验方法

BJS 202213

代替 BJS 201911

食品中匹可硫酸钠的测定

2022-09-10 发布

国家市场监督管理总局 发布

前 言

本方法代替 BJS 201911《食品中匹可硫酸钠的测定》。

本方法与 BJS 201911 相比,主要变化如下:

- 增加了方法适用范围;
- 更改了果冻、液体饮料等的前处理方法。

食品中匹可硫酸钠的测定

1 范围

本方法规定了食品(含保健食品)中匹可硫酸钠的高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本方法适用于果冻、糖果、蜜饯、饼干、饮料、含茶制品及代用茶等食品(含与上述基质相同的保健食品及片剂、硬胶囊剂等剂型)中匹可硫酸钠的测定。

2 原理

试样经水或甲醇水溶液提取,必要时经聚酰胺或石墨化碳净化,用高效液相色谱-串联质谱测定,外标法定量。

3 试剂和材料

除另有说明外,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

3.1.2 甲醇(CH_3OH)。

3.1.3 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

3.1.4 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):含量(NH_3 ,质量分数)25%~28%。

3.1.5 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):色谱纯。

3.1.6 三氯乙酸(Cl_3CCOOH)。

3.2 试剂配制

3.2.1 1%三氯乙酸溶液:称取三氯乙酸(3.1.6)10 g加水溶解并定容至1 000 mL,混匀。

3.2.2 70%甲醇水溶液:量取甲醇(3.1.2)700 mL,加水定容至1 000 mL,混匀。

3.2.3 无水乙醇-氨水-水溶液(7+1+2,体积比):量取无水乙醇(3.1.3)700 mL、氨水(3.1.4)100 mL、水200 mL,混匀。

3.2.4 10 mmol/L 乙酸铵溶液:称取乙酸铵(3.1.5)0.77 g加水溶解并定容至1 000 mL,混匀,经0.22 μm 水相微孔滤膜过滤后备用。

3.3 标准品

匹可硫酸钠(sodium picosulfate, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NNa}_2\text{O}_8\text{S}_2$, CAS 编号:10040-45-6,相对分子质量481.41)标准品,纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 标准储备液(1 000 mg/L):准确称取匹可硫酸钠标准品10 mg(精确至0.01 mg)于10 mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,制成质量浓度为1 000 mg/L的标准储备液,4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,有效

期1个月。

3.4.2 标准中间液(5.00 mg/L):取标准储备液(3.4.1)1.00 mL于200 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,制成质量浓度为5.00 mg/L的标准使用液,4℃避光保存,有效期7天。

3.4.3 标准系列工作溶液:准确吸取标准中间液(3.4.2)适量,用水配制成质量浓度为5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、250 ng/mL、500 ng/mL,或依仪器响应和实际情况配制适当浓度的标准系列工作溶液。临用时配制。

3.5 材料

3.5.1 脱脂棉花。

3.5.2 聚酰胺粉(尼龙6):层析用,粒径0.075 mm~0.15 mm(100目~200目)。

3.5.3 聚酰胺固相萃取柱:1 000 mg/6 mL,可自行填充制得小柱,取聚酰胺粉(3.5.2)1 g,用10 mL水活化,湿法装填于带有适量脱脂棉花的10 mL一次性注射器中。

3.5.4 石墨化碳:粒径0.038 mm~0.12 mm(120目~400目)。

3.5.5 微孔滤膜:0.22 μm,聚醚砜(PES)滤膜和聚四氟乙烯(PTFE)滤膜。

4 仪器与设备

4.1 高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪,配电喷雾离子源(ESI)。

4.2 分析天平:感量分别为0.001 g和0.000 01 g。

4.3 超声波发生器。

4.4 涡旋混合器。

4.5 恒温水浴装置。

4.6 离心机:转速≥8 000 r/min。

4.7 固相萃取装置。

5 分析步骤

5.1 试样制备

果冻、糖果(除压片糖果、胶基糖果外)、蜜饯、饼干、固体饮料、含茶制品及代用茶取50 g试样或全部试样(试样少于50 g时),压片糖果、胶基糖果、保健食品片剂、硬胶囊剂取10 g试样或全部试样(试样少于10 g时)。采用剪碎或研磨制成颗粒状或粉状,混匀。果冻置4℃保存,其他常温保存,备用。

液体饮料:取50 g试样或全部试样(试样少于50 g时)混匀后直接取样,置4℃保存。

5.2 试样提取

5.2.1 果冻、糖果(除压片糖果)、蜜饯、饼干、饮料

称取试样1.0 g(精确到0.001 g)于50 mL离心管中,加水35 mL,涡旋30 s。果冻、糖果、饮料80℃水浴15 min,过程中注意摇散溶解。蜜饯、饼干超声提取15 min。取出放冷至室温,提取液转移至50 mL容量瓶,用水5 mL清洗离心管和残渣,洗涤液并入同一比容量瓶,加入三氯乙酸溶液(3.2.1)5 mL,用水定容至50 mL。混匀后转移适量至离心管中,8 000 r/min离心5 min,上清液待净化。若上清液仍有浑浊,再经滤纸过滤,收集续滤液作为待净化液。

果冻、糖果除特殊固体组成(如胶基糖果中的胶基等)无法溶解外,应全部溶解。

谷物固体饮料、蛋白固体饮料和不溶物较多的固体饮料需按下述方法提取:称取试样后,加入水

25 mL, 涡旋 30 s, 80 °C 水浴 15 min, 取出放冷, 8 000 r/min 离心 5 min, 收集提取液至 50 mL 容量瓶中, 残渣加入水 15 mL, 涡旋 30 s, 8 000 r/min 离心 5 min, 合并两次提取液, 余下操作同“加入三氯乙酸溶液(3.2.1)……”。

5.2.2 含茶制品及代用茶

称取试样 0.5 g(精确到 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 准确加入甲醇(3.1.2)10 mL, 涡旋 30 s, 超声提取 30 min, 8 000 r/min 离心 5 min, 待净化。

5.2.3 压片糖果、片剂、硬胶囊剂

称取试样 0.5 g(精确到 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 准确加入 70% 甲醇水溶液(3.2.2)10 mL, 涡旋 30 s, 超声提取 30 min, 8 000 r/min 离心 5 min。准确吸取上清液 1 mL 于 5 mL 容量瓶中, 用水定容至 5 mL, 摇匀, 过 PTFE 微孔滤膜, 待测。

5.3 试样净化

5.3.1 果冻、糖果(除压片糖果)、蜜饯、饼干、饮料

准确吸取待净化液 10 mL 至已活化的聚酰胺固相萃取柱(3.5.3)内, 待溶液流尽后, 依次用水 10 mL、70% 甲醇水溶液(3.2.2)15 mL 洗涤, 无水乙醇-氨水-水溶液(3.2.3)20 mL 洗脱, 收集洗脱液于 80 °C 水浴上蒸发至近干, 用水定容至 5 mL, 过 0.22 μm PES 或 PTFE 滤膜, 待测。

5.3.2 含茶制品及代用茶

取上清液 2 mL 于装有石墨化碳(3.5.4) 120 mg 的 10 mL 离心管中, 涡旋 30 s, 8 000 r/min 离心 5 min。准确吸取上清液 1 mL 于 5 mL 容量瓶中, 用水定容至 5 mL, 摇匀, 过 PTFE 微孔滤膜, 待测。

5.4 空白基质溶液

取与试样基质相同或相近的空白试样, 按 5.1~5.3 同法制备, 制得对应的空白基质溶液。

5.5 仪器参考条件

5.5.1 色谱参考条件

5.5.1.1 色谱柱: C₁₈ 柱, 100 mm×2.1 mm, 2.6 μm, 或性能相当的色谱柱。

5.5.1.2 流动相: 10 mmol/L 乙酸铵溶液+乙腈(85+15), 必要时可适当调整流动相比比例。

5.5.1.3 流速: 0.3 mL/min。

5.5.1.4 柱温: 35 °C。

5.5.1.5 进样量: 5 μL。

5.5.2 质谱参考条件

5.5.2.1 离子源: ESI。

5.5.2.2 扫描方式: 正离子扫描。

5.5.2.3 检测方式: 多反应监测(MRM)。

5.5.2.4 干燥气、雾化气、鞘气、碰撞气等均为高纯氮气或其他合适气体, 使用前应调节相应参数使质谱灵敏度达到检测要求, 喷雾电压、离子源温度、干燥气温度、鞘气温度、鞘气流量等参数应优化至最佳灵敏度。

5.5.2.5 参考监测离子对和参考参数见表 1。

表 1 匹可硫酸钠的定性、定量离子对和质谱分析参数参考值

名称	离子对(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
匹可硫酸钠	438.2/183.9 ^a	120	40
	438.2/278.2	120	28
^a 定量离子对。			

5.6 试样测定

5.6.1 定性测定

将标准系列工作溶液和试样溶液分别注入高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪中测定。在相同试验条件下,试样中目标成分的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内,试样特征离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对离子丰度(k)的最大允许偏差见表 2。标准溶液参考图谱参见附录 A。

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/%	$k > 50$	$20 < k \leq 50$	$10 < k \leq 20$	$k \leq 10$
最大允许偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

5.6.2 定量测定

将标准系列工作溶液和试样溶液分别注入高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪中测定。以标准溶液质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,按外标法计算试样中目标成分的含量。试样中目标成分的质量浓度应在标准曲线范围内,超出标准曲线质量浓度上限的试样,应根据实际浓度用水适当稀释至线性范围内。

6 空白试验

除不加试样外,均按试样同法处理。

7 结果计算

试样中匹可硫酸钠的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{\rho \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \times f \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——食品中匹可硫酸钠(以 $C_{18}H_{13}NNa_2O_8S_2$ 计)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——从标准工作曲线得到的试样溶液中匹可硫酸钠的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

1 000 ——单位换算系数;

f ——试样溶液制备过程中的稀释倍数。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 15%。

9 其他

当果冻、糖果(除压片糖果)、蜜饯、饼干、饮料取样量为 1 g, 稀释倍数为 25 时, 检出限为 0.05 mg/kg, 定量限为 0.12 mg/kg; 当压片糖果、片剂、硬胶囊剂、含茶制品及代用茶取样量为 0.5 g, 稀释倍数为 50 时, 检出限为 0.2 mg/kg, 定量限为 0.5 mg/kg。

附录 A
(资料性)
匹可硫酸钠参考图谱

匹可硫酸钠标准品参考色谱图见图 A.1 和图 A.2。

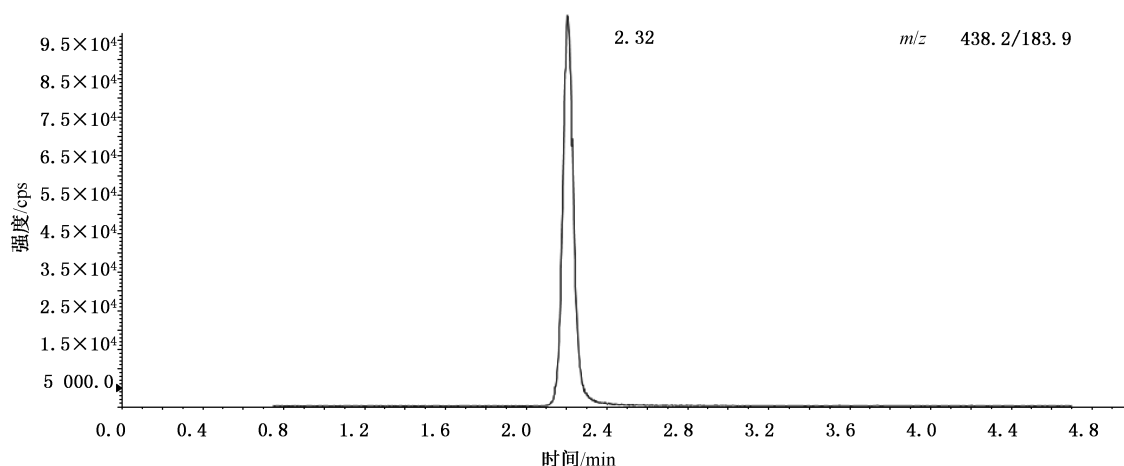


图 A.1 匹可硫酸钠标准品定量离子对提取色谱图(100 ng/mL)

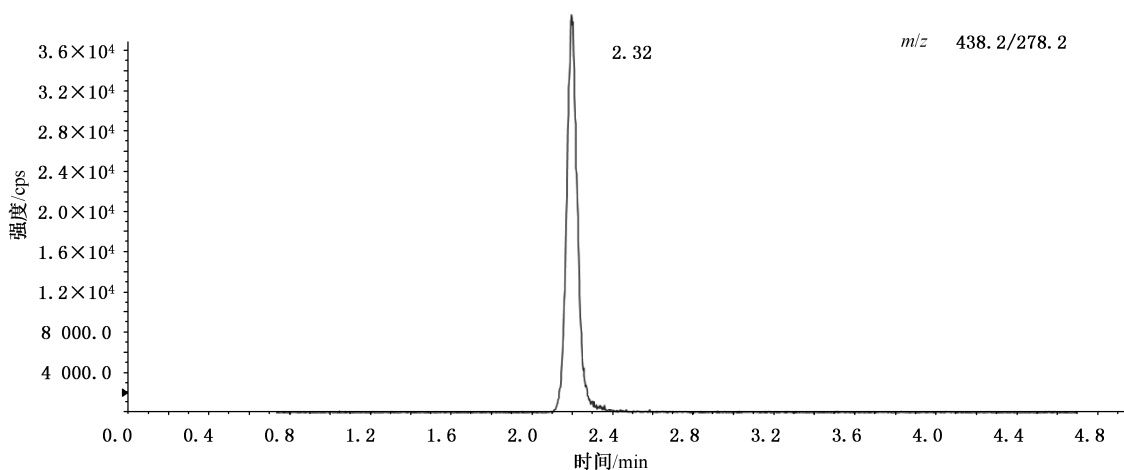


图 A.2 匹可硫酸钠标准品定性离子对提取色谱图(100 ng/mL)

本方法负责起草单位:广东省药品检验所、中国食品药品检定研究院。

本方法验证单位:广东省食品检验所(广东省酒类检测中心)、广东省食品工业研究所有限公司(广东省质量监督食品检验站)、广东省科学院生物与医学工程研究所、上海市食品药品检验研究院、中国检验检疫科学院、广州质量监督监测研究院。

本方法主要起草人:何嘉雯、温家欣、赖宇红、胡佳哲、曹雅静、刘亚雄、罗卓雅、方继辉。