

附件

食品中匹可硫酸钠的测定

(BJS 201911)

1 范围

本标准规定了食品（含保健食品）中匹可硫酸钠的高效液相色谱-串联质谱联用测定方法。

本标准适用于果冻、蜜饯、糖果、饮料等食品（含与上述基质相同的保健食品及片剂、硬胶囊剂保健食品）中匹可硫酸钠的测定。

2 原理

试样粉碎后经水或甲醇溶液提取，必要时经聚酰胺净化后，经反相色谱柱分离，电喷雾离子源离子化，多反应离子监测检测，外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定，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（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ）。

3.1.4 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）：浓度 25 %~28 %。

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

3.1.6 三氯乙酸（ $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ ）。

3.1.7 聚酰胺固相萃取柱：取 1 g 聚酰胺粉（层析用，200 目），用 10 mL 水活化，并装填于带有适量脱脂棉花的 10 mL 一次性注射器中。亦可采用商品化固相萃取小柱（1000 mg，6 cc），使用前用水活化，或按商品说明书进行活化操作。

3.2 试剂配制

3.2.1 三氯乙酸溶液（1 %）：称取 10 g 三氯乙酸（3.1.6），加 1000 mL 水溶解。

3.2.2 70 % 甲醇溶液：量取 700 mL 甲醇（3.1.2），加水定容至 1000 mL。

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

3.2.4 乙酸铵溶液（10 mmol/L）：称取 0.77 g 乙酸铵（3.1.5），加入 1000 mL 水溶解，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，其中文名称、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量、结构式见附录 A。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 标准储备液 (1000 mg/L): 准确称取四可硫酸钠标准品 10 mg (精确至 0.00001 g), 置于 10 mL 容量瓶中, 加水溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制成浓度为 1000 mg/L 标准储备液, 4°C 避光保存, 有效期 1 个月。

3.4.2 标准使用液 (5 mg/L): 取标准储备液 (3.4.1) 1 mL 于 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 制成浓度为 5 mg/L 的标准使用液, 4°C 避光保存, 有效期 7 天。

3.4.3 标准系列工作溶液: 准确量取标准使用液 (3.4.2) 适量, 用水配制成质量浓度为 5 ng/mL、10 ng/mL、50 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。

3.5 材料

3.5.1 微孔滤膜: 0.22 μm, PES 滤膜和 PTFE 滤膜。

4 仪器与设备

4.1 液相色谱-三重四极杆串联质谱仪, 带电喷雾 (ESI) 离子源。

4.2 分析天平: 感量分别为 0.0001 g 和 0.00001 g

4.3 超声波水浴。

4.4 恒温水浴锅。

4.5 固相萃取装置。

5 试样制备

5.1 果冻、蜜饯、糖果、固体饮料、片剂、硬胶囊剂

取适量代表性样品 (硬胶囊剂取内容物), 采用捣碎、剪碎或研碎等方式混匀, 装入洁净容器中, 密封并标记。

5.2 液体饮料

充分混匀, 直接取用。

6 分析步骤

6.1 试样提取

6.1.1 果冻

称取 1 g (精确到 0.001 g) 试样于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 水, 80 °C 水浴至胶质溶散, 水浴过程中注意摇散, 提取液转移至 25 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 三氯乙酸溶液 (3.2.1), 用水定容至 25 mL, 待净化。若提取液浑浊, 可取适量 8000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

6.1.2 蜜饯

称取 1 g (精确到 0.001 g) 试样于 50 mL 离心管中, 准确加入 40 mL 水, 超声提取 15 min, 8000 r/min 离心 5 min, 上清液转移至 50 mL 容量瓶中, 用 5 mL 水洗涤残渣, 洗涤液并入同一容量瓶, 加入 5 mL 三氯乙酸溶液 (3.2.1), 用水定容至 50 mL, 待净化。

6.1.3 糖果

6.1.3.1 压片糖果

称取 0.5 g (精确到 0.0001 g) 试样于 50 mL 离心管中, 准确加入 10 mL 70 % 甲醇溶液 (3.2.2), 涡旋 30 s, 超声提取 30 min, 8000 r/min 离心 5 min。取上清液 1 mL 于 5 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 过 PTFE 微孔滤膜, 待测。可根据实际浓度用水适当稀释至线性范围内, 供液相色谱-质谱联用仪分析。

6.1.3.2 其他糖果

称取 1 g (精确到 0.001 g) 试样于小烧杯中, 加入 40 mL 水, 80°C 水浴至样品溶解 (胶基糖果水浴 15min, 水浴过程中注意摇散), 转移至 50 mL 容量瓶中, 用 5 mL 水洗涤烧杯, 洗涤液并入同一容量瓶, 加入 5 mL 三氯乙酸溶液 (3.2.1), 用水定容至 50 mL, 待净化。若提取液浑浊, 可取适量 8000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

6.1.4 固体饮料

称取 1 g (精确到 0.001 g) 试样于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 水, 80°C 水浴 10 min, 8000 r/min 离心 5 min, 收集提取液, 加入 20 mL 水洗涤残渣, 涡旋 30 s, 8000 r/min 离心 5 min, 合并两次提取液, 于提取液中加入 5 mL 三氯乙酸溶液 (3.2.1), 用水定容至 50 mL。若提取液浑浊, 可取适量 8000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

6.1.5 液体饮料

称取 1 g (精确到 0.001 g) 试样于 25 mL 具塞比色管中, 加入 20 mL 水, 80°C 水浴 10 min, 放冷后加入 2.5 mL 三氯乙酸溶液 (3.2.1), 用水定容至 25 mL。若提取液浑浊, 可取适量 8000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

6.1.6 片剂、硬胶囊剂

同“6.1.3.1 压片糖果”。

6.2 试样净化

6.2.1 果冻、液体饮料

取 10 mL 待净化液至已活化的聚酰胺固相萃取柱 (3.1.7) 内, 待溶液流尽后, 依次用 10 mL 水、15 mL 70 % 甲醇溶液 (3.2.2) 洗涤, 20 mL 无水乙醇-氨水-水溶液 (3.2.3) 洗脱, 收集洗脱液于 80 °C 水浴上蒸发至近干, 用水定容至 10 mL, 过 0.22 μm PES 或 PTFE 滤膜, 待测。可根据实际浓度用水适当稀释至线性范围内, 供液相色谱-质谱联用仪分析。

6.2.2 蜜饯、其他糖果、固体饮料

净化操作同“5.2.1 果冻、蜜饯、液体饮料”, 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。可根据实际浓度用水适当稀释至线性范围内, 供液相色谱-质谱联用仪分析。

6.3 空白试样

称取空白试样适量, 与试样同法处理, 制得空白基质溶液。

6.4 仪器参考条件

6.4.1 色谱条件

6.4.1.2 色谱柱: C18 柱, 2.1 mm×100 mm, 2.6 μm, 或同等性能的色谱柱。

6.4.1.2 流动相：10 mmol/L 乙酸铵溶液+乙腈（85+15）

6.4.1.3 流速：0.3 mL/min

6.4.1.4 柱温：35°C

6.4.1.5 进样量：5 μL

6.4.2 质谱条件

6.4.2.1 离子源：电喷雾离子源（ESI）。

6.4.2.2 扫描方式：正离子扫描。

6.4.2.3 检测方式：多反应模式（MRM）。

6.4.2.4 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。

6.4.2.5 参考监测离子对和参考参数

表 1 匹可硫酸钠定性、定量离子和质谱分析参数参考值

名称	母离子	子离子	去簇电压（V）	碰撞能（V）
匹可硫酸钠	438.2	183.9*	120	40
	438.2	278.2	120	28
*定量离子对				

6.5 试样测定

将标准系列工作溶液和试样溶液分别注入高效液相色谱-质谱联用仪中测定。根据保留时间和相对离子对丰度比定性，外标峰面积定量。

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 空白试验

除不加试样外，均按试样同法处理。

8 结果计算

试样中匹可硫酸钠的含量按下式计算：

$$X = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中：

X—食品中匹可硫酸钠（以 $C_{18}H_{13}NNa_2O_8S_2 \cdot H_2O$ 计）的含量，mg/kg；

c—试样溶液中匹可硫酸钠（以 $C_{18}H_{13}NNa_2O_8S_2 \cdot H_2O$ 计）的浓度，ng/mL；

V—试样稀释液体积，mL；

1000—单位换算；

m —试品质量，g。

计算结果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，结果保留三位有效数字。

9 检测方法的灵敏度、精密度、专属性

9.1 灵敏度

果冻、蜜饯、其他糖果、饮料取样量为 1 g，稀释倍数为 25 时，定量限为 0.125 mg/kg，检出限为 0.05 mg/kg；压片糖果、片剂、硬胶囊剂取样量为 0.5 g，稀释倍数为 50 时，定量限为 0.5 mg/kg，检出限为 0.2 mg/kg。

9.2 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得超过算术平均值的 15%。

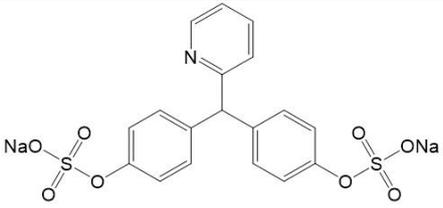
9.3 专属性

空白试验应无干扰。

附录 A

匹可硫酸钠相关信息

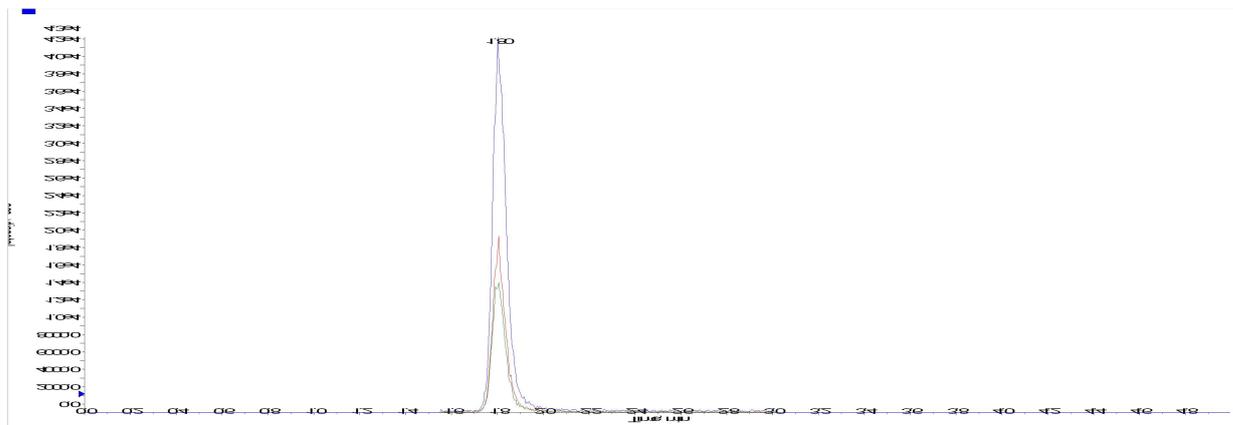
表 A.1 匹可硫酸钠名称、CAS 号、分子式、分子量、结构式

名称	CAS 号	分子式	分子量	结构式
匹可硫酸钠 Sodium picosulfate	10040-45-6	$C_{18}H_{13}NNa_2O_8S_2$	481.41	 The chemical structure of Sodium picosulfate consists of a central carbon atom bonded to a picolinic acid ring (a pyridine ring with a carboxylic acid group at the 2-position) and two 4-sulfatephenyl groups. Each sulfate group is shown as a sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to one oxygen atom and one sodium atom (NaO-SO3Na).

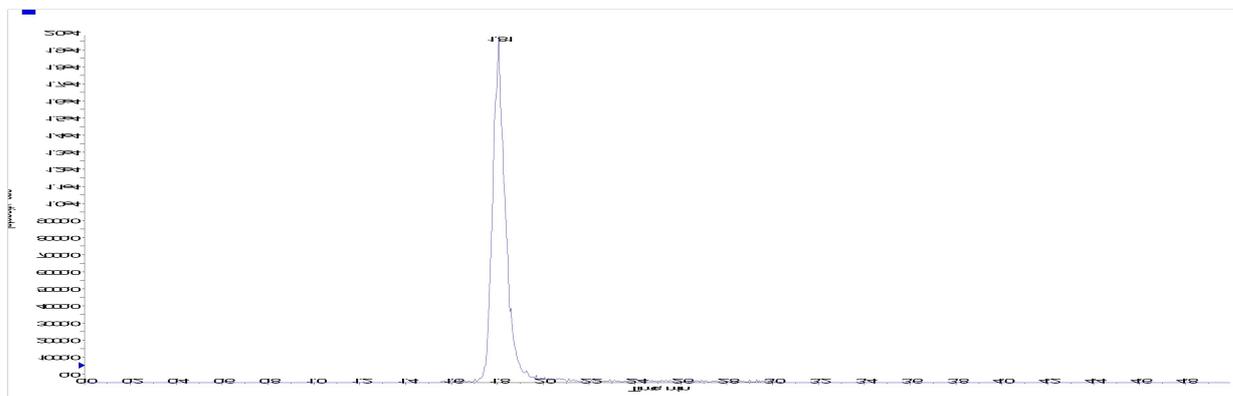
附录 B

标准色谱图

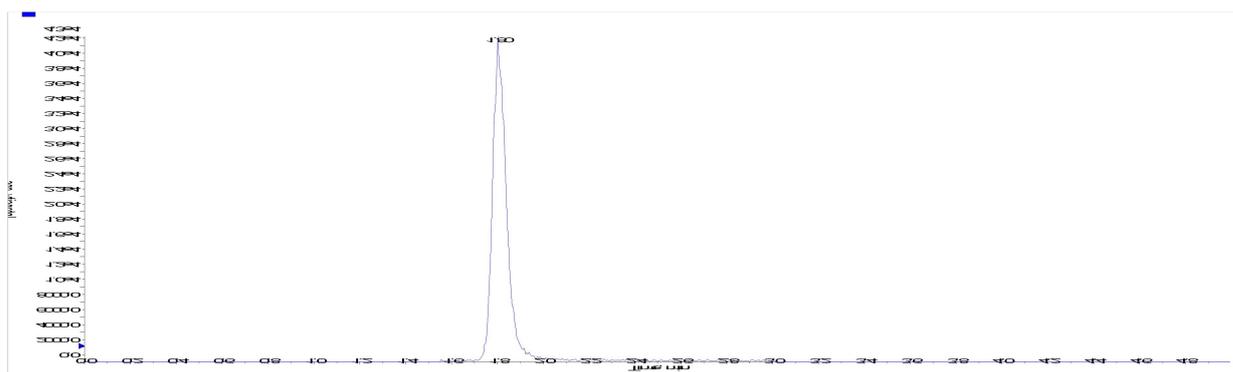
B.1 标准品总离子流色谱图 (250ng/mL)



B.2 标准品提取离子 (定量) 色谱图 (250ng/mL)



B.3 标准品提取离子 (定性) 色谱图 (250ng/mL)



本方法负责起草单位：广东省药品检验所

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）、国家糖业质量监督检验中心、上海食品药品检验所、中国检验检疫科学院、中国食品药品检定研究院

主要起草人：何嘉雯、温家欣、赖宇红、刘亚雄、罗卓雅、方继辉