

BJS

食品补充检验方法

BJS 202104

小麦粉中次磷酸盐的检测

2021-01-13 发布

国家市场监督管理总局 发布

小麦粉中次磷酸盐的检测

1 范围

本方法规定了小麦粉中次磷酸盐(以次磷酸根计)含量的液相色谱-质谱检测方法。
本方法适用于小麦粉中次磷酸盐(以次磷酸根计)的检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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

试样经水超声提取,离心,过滤膜后,滤液采用液相色谱-单四极杆质谱的选择离子监测(SIM)模式检测或采用液相色谱-三重四极杆质谱的多反应监测(MRM)模式检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定,本方法所用试剂均为色谱纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈(CH_3CN)。

4.1.2 甲酸铵(HCOONH_4)。

4.1.3 甲酸铵溶液(20 mmol/L):称取甲酸铵(4.1.2)1.26 g,用水溶解、稀释至 1 000 mL。

4.1.4 甲酸铵溶液(65 mmol/L):称取甲酸铵(4.1.2)4.10 g,用水溶解、稀释至 1 000 mL。

4.2 标准品

次磷酸钠一水合物($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):CAS 号为 10039-56-2,纯度 $\geq 99\%$ 。

4.3 标准溶液的配制

4.3.1 标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$):以次磷酸根浓度计,准确称取次磷酸钠标准品(4.2)163.1 mg(精确至 0.1 mg),用水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,定容。此溶液中次磷酸根质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。4 $^\circ\text{C}$ 避光密封保存,有效期 6 个月。

4.3.2 标准工作溶液:准确吸取 50 μL 标准储备溶液(4.3.1)于 10 mL 容量瓶中,用水定容,配成次磷酸根质量浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准中间溶液。再分别准确吸取 0.1 mL、0.3 mL、0.6 mL、1.0 mL 和 3.0 mL,分别置于 10 mL 容量瓶中,用水定容,配成质量浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、150.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、300.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、500.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1 500.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的系列标准工作溶液。临用时配制。

4.4 材料

4.4.1 水系滤膜:0.22 μm 。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-单四极杆质谱仪或液相色谱-三重四极杆质谱仪:配有电喷雾电离源(ESI)。

5.2 超声波清洗器。

5.3 分析天平:感量为 0.01 g 和 0.1 mg。

5.4 离心机:转速 $\geq 4\ 000$ r/min。

5.5 碘量瓶:150 mL。

6 试样制备与保存

称取具代表性小麦粉样品约 200 g,混合均匀,贮存于洁净样品袋中,密封并标记,室温干燥保存。

7 测定步骤

7.1 提取

称取 0.5 g(准确至 0.01 g)试样于 150 mL 碘量瓶(5.5)中,准确加 100 mL 水,超声提取 5 min,摇匀,取适量试样提取液于塑料离心管中,4 000 r/min 离心 3 min,取上清液过滤膜(4.4.1),滤液待测。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱-质谱参考条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。附录 A 中给出的操作参数已被证明是可行的,仅作为测定时的参考。

7.2.2 定性测定

在相同试验条件下测定试样溶液和次磷酸盐标准工作溶液,通过试样与标准品的色谱峰的保留时间、特征离子对照定性。试样与标准品的色谱峰保留时间的相对偏差不大于 2.5%,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,相对丰度偏差不超过表 1 规定的范围,则可确定试样中存在目标化合物次磷酸盐。

次磷酸根在 2 种质谱监测模式下的提取离子色谱图参见附录 B。

表 1 定性确证相对离子丰度最大允许误差

相对离子丰度/%	$k > 50$	$50 \geq k > 20$	$20 \geq k > 10$	$k \leq 10$
允许的相对偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

7.2.3 定量测定

将次磷酸盐(以次磷酸根计)系列标准工作溶液(4.3.2)和试样溶液(7.1)按仪器参考条件(7.2.1)进行测定。以系列标准工作溶液的质量浓度为横坐标,以定量离子色谱峰的峰面积为纵坐标,绘制标准曲

线。以试样溶液中目标化合物的定量离子色谱峰面积从标准曲线查得试样溶液中次磷酸盐(以次磷酸根计)的浓度。试样溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内。若试样溶液中待测物的浓度超出标准曲线范围,应用水对样品溶液做相应稀释后再进行测定。

7.2.4 空白试验

除不加试样外,均按 7.1 操作。

8 结果计算

试样中次磷酸盐(以次磷酸根计)含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

X ——试样中次磷酸盐(以次磷酸根计)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——从标准曲线查出的试样溶液中次磷酸盐(以次磷酸根计)的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——空白试验获得的试样溶液中次磷酸盐(以次磷酸根计)的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(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,结果保留小数点后 1 位。

9 检测方法的灵敏度、准确度和精密度

9.1 灵敏度

当小麦粉取样量为 0.5 g,定容体积为 100 mL 时,本方法中次磷酸盐(以次磷酸根计)检出限为 10.0 mg/kg,定量限为 30.0 mg/kg。

9.2 准确度

本方法在 30.0 mg/kg~300.0 mg/kg 添加浓度范围内,回收率 89.1%~104.5%。

9.3 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 20%。

附录 A

(资料性)

液相色谱-质谱参考条件

A.1 液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:具有离子交换作用的 Acclaim Trinity PI 复合离子交换柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm), 或 Anionic Polar Pesticide 阴离子型极性色谱柱(100 mm×2.1 mm, 5 μm), 或 IC-PaK™ Anion HR 离子交换柱(4.6 mm×75 mm, 6 μm), 或性能相当者。
- b) 上述 3 种规格色谱柱的流动相及等度洗脱条件参见表 A.1。
- c) 柱温:35 °C。
- d) 进样量:5 μL。

表 A.1 3 种规格色谱柱的流动相及等度洗脱条件

Acclaim Trinity PI 色谱柱	Anionic Polar Pesticide 色谱柱	IC-PaK™ Anion HR 色谱柱
a) 流动相:乙腈:20 mmol/L 甲酸铵 溶液=40:60 b) 流速:0.5 mL/min	a) 流动相:乙腈:20 mmol/L 甲酸铵 溶液=40:60 b) 流速:0.5 mL/min	a) 流动相:乙腈:65 mmol/L 甲酸铵 溶液=60:40 b) 流速:0.7 mL/min

A.2 质谱参考条件如下:

- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- b) 扫描方式:负离子模式;
- c) 检测方式:选择离子监测(SIM)模式或多反应监测(MRM)模式;2 种监测模式的质谱参数参见表 A.2;
- d) 使用前应优化质谱的压力、温度和气体等相应参数,使质谱灵敏度达到检测要求。

表 A.2 2 种监测模式下次磷酸盐质谱参数

目标物	选择离子监测模式		多反应监测模式		
	选择离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压 V	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能 eV
次磷酸盐	65.0	-80	65.0	63.0 ^a	28
	63.0 ^a	-250	65.0	65.0	2

^a 定量离子。

附录 B
(资料性)
标准物质色谱图

次磷酸根在 3 种规格色谱柱及 2 种质谱监测模式下获得的提取离子色谱图分别见图 B.1~图 B.3。

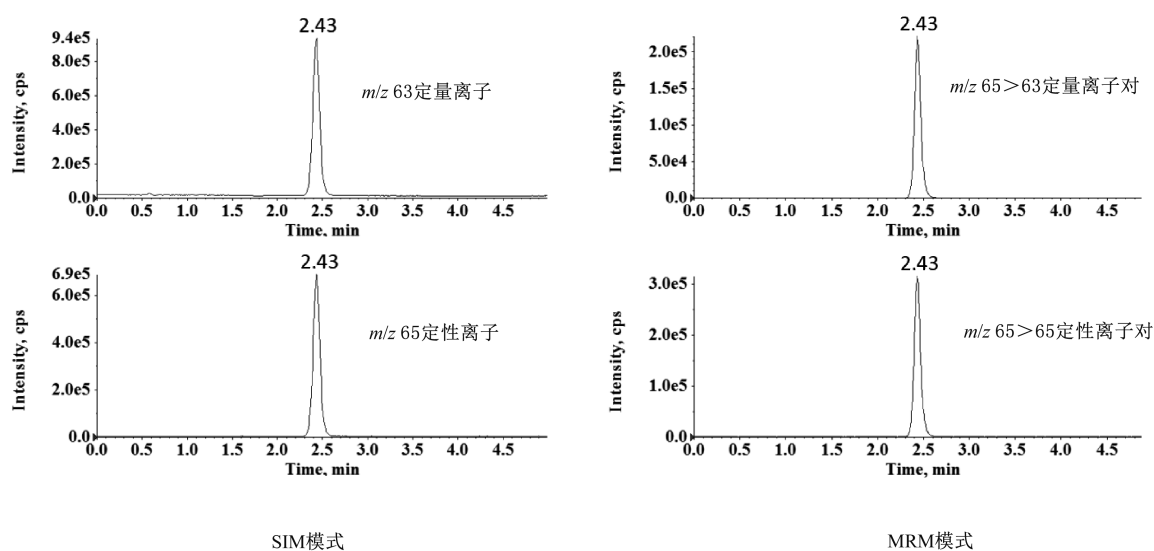


图 B.1 次磷酸根提取离子色谱图(Acclaim Trinity PI 色谱柱)

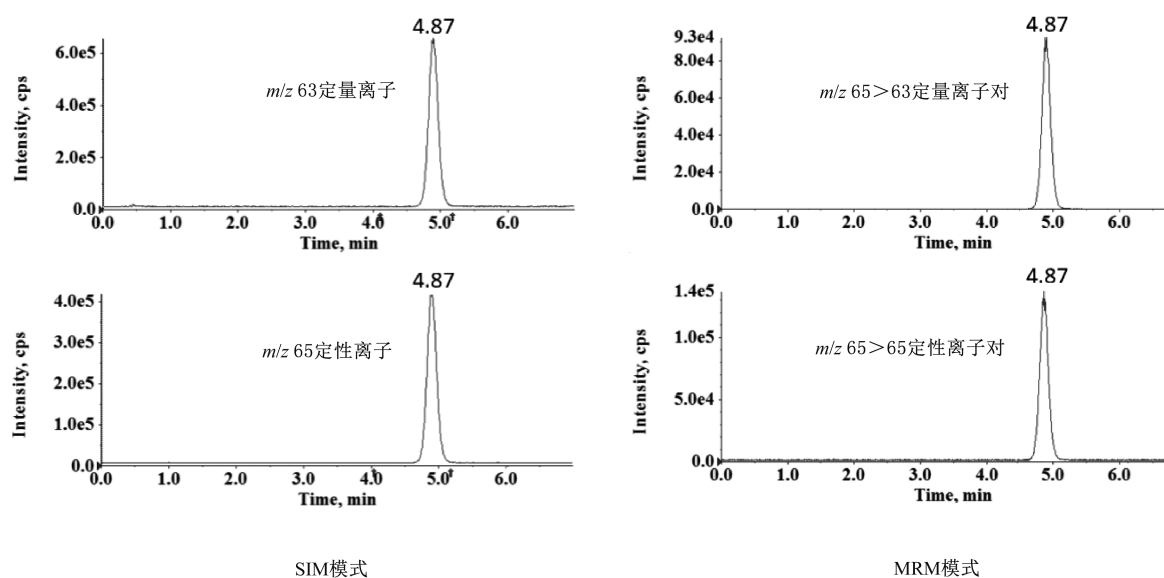


图 B.2 次磷酸根提取离子色谱图(Anionic Polar Pesticide 色谱柱)