

离子色谱法测定小麦粉中溴酸盐的含量

市场中心

青岛盛瀚色谱技术有限公司

应用领域：食品、质检

关键词：溴酸盐，小麦粉，电导检测器，离子交换色谱法

Keywords: bromate, wheat, Conductivity detection, Ion chromatography

目的：采用离子色谱抑制电导检测法，建立一种利用外标法定量的简单、灵敏的检测小麦粉中溴酸盐含量的方法。

引言：溴酸钾用作面粉的改良剂，在面团发酵、

醒发、烘焙的过程中起着一种慢性氧化剂的作用，影响着面团的结构和流变性，从而显著改变面粉的使用效果。其作用机理是氧化蛋白质结构中的巯基（-SH），生成二硫键（-S-S），形成网状结构，从而增强面粉的弹性和持气性。因其添加方便，效果明显，半个世纪以来，溴酸钾在面粉制品中应用最为广泛。自 1983 年，日本科学家 Kurokawa 等发现溴酸钾有遗传致畸和致癌作用¹，可导致动物的肾和膀胱组织发生癌变，世界各国相继禁止溴酸钾的使用。同时，随着近年来化学检测能力的增强，已能够检出在烘焙后的面包中仍残留着 0.02mg /kg ~ 0.3mg/kg 溴酸根^{2, 3, 4}。我国卫生部于 2005 年 5 月 30 号发布《2005 年第 9 号公告》，决定自 2005 年 7 月 1 号起取消溴酸钾作为面粉处理剂在小麦粉中使用。离子交换色谱法被认为是一种标准检测方法，其中以离子色谱法检测水中溴酸根方法较为成熟，其作为小麦粉中溴酸根^{5, 6}的检测方法已被国家相关部门列入标准制定的计划。本文采用离子色谱法依据国家标准 GB/T20188-2006 测定小麦粉中溴酸盐的含量，旨在明确一种简便、快速易推广应用的小麦粉中溴酸盐含量的测定方法。



测试条件：

仪器：CIC-D120 离子色谱仪（青岛盛瀚色谱技术有限公司），
包含组件：

- 高压低脉冲双柱塞输液泵
- 数控电磁进样阀
- 自再生电解微膜抑制器
- 控温双极电导检测器



超声波清洗器

振荡器

离心机: 4 000 r/min (50 mL 离心管);

10000 r/min (1.5 mL 离心管)

分析柱：SH-AG-1 保护柱，50×4.6 mm；

Shodex 52-4E 分离柱，250×4.6 mm

淋洗液：3.6 mM Na₂CO₃

进样量：100 μL
流速：0.7 mL/min
柱温：45 $^{\circ}\text{C}$
量程：二挡
进样方式：自动进样

耗材：

强酸型阳离子交换树脂(H 型、Ag 型)
一次性使用无菌注射器，1mL
前处理柱-Ag 柱、H 柱
0.22 μm 滤膜
10 000 Da 超滤杯

试剂与标准品：

超纯水：质量为 18.2M $\Omega\cdot\text{cm}$
溴酸根标准储备液：100mg/L
硫酸溶液：50g/L
硝酸银溶液：50g/L
氯化钠溶液：0.5 %（质量分数）
氢氧化钠：优级纯
石油醚:分析纯，沸程(30-60) $^{\circ}\text{C}$

标准溶液的制备：

BrO_3^- 标准储备液：基准试剂 0.131 g，用高纯水溶解并定容至 100 mL，配成含 BrO_3^- 1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液。
 BrO_3^- 标准稀释液：吸取 BrO_3^- 标准储备液 10mL，用高纯水定容至 100 mL，配成含 BrO_3^- 浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。
 BrO_3^- 标准工作曲线溶液：分别取 BrO_3^- 标准稀释液 0mL，0.5mL，1.0mL，1.5mL，2.0mL，2.5mL，3.0mL，用高纯水定容至 50 mL，该标准工作曲线浓度为：0 $\mu\text{g/mL}$ ，1.0 $\mu\text{g/mL}$ ，2.0 $\mu\text{g/mL}$ ，3.0 $\mu\text{g/mL}$ ，4.0 $\mu\text{g/mL}$ ，5.0 $\mu\text{g/mL}$ ，6.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

样品前处理：

称取约 10g 小麦粉，加入 100 mL 超纯水，超声 20 min，静置 30 min；取上层液离心 30 min (3000 r/min)；取离心后上层清液过 Ag/H 柱，0.22 μm 滤膜，10 000 Da 超滤杯，3000 r/min 下离心 60 min，超滤液进样分析。

结论与讨论：

标准样品曲线测定

Shodex 52 4E 阴离子交换柱可以有效分离溴酸根 (BrO_3^-)，本实验采用碳酸盐体系淋洗液梯度淋洗的方式将溴酸盐与其他无机阴离子分开（如图 1），为小麦粉中溴酸根离子的检测提供重要的基础。

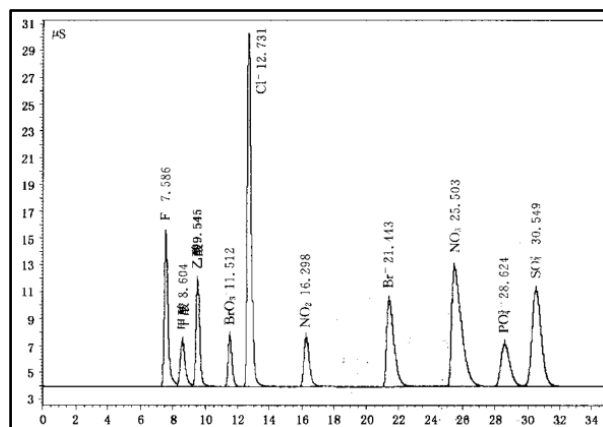


图 1：10 种阴离子和有机酸在 shodex 52 42 柱上的等度分离

样品的测定：

将经过前处理的样品按照所示的色谱条件进行分析。首先注入空白小麦粉提取液，确认在 BrO_3^- 出峰处没有小麦粉本底干扰峰时，在 shodex 52 4E 柱上进行样品的等度分离，使用外标法定量，空白小麦粉样品和加标 1mg/kg、20mg/kg 溴酸盐样品的分离色谱图如图 2-4 所示。

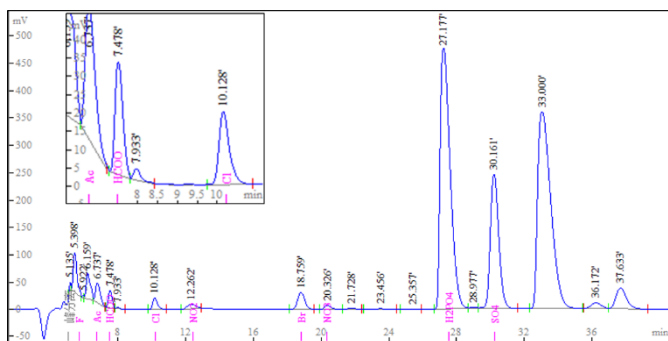


图 2：空白小麦粉在 shodex 52 4E 柱上的等度分离

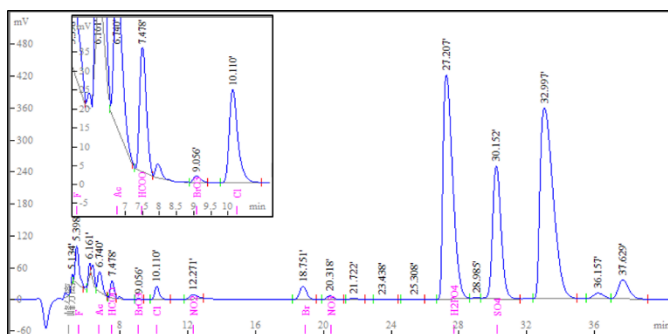


图 3：小麦粉中加入 BrO_3^- 1 mg/kg 时在 shodex 52 4E 柱上的等度分离

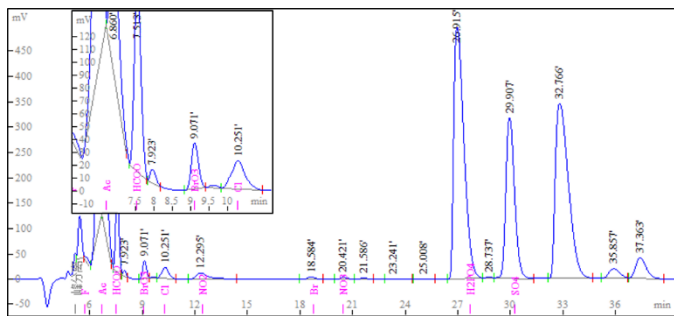


图 4：小麦粉加入 BrO_3^- 20 mg/kg 时在 shodex 52 4E 柱上的等度分离

实验结果显示，不同溴酸盐加标量的小麦粉样品在 shodex 52 4E 柱上的等度分离时， BrO_3^- 与 Cl^- 能够很好的分离开，也能清晰的检测出小麦粉样品中 BrO_3^- 的含量。

表格 1：不同加标 BrO_3^- 小麦粉的加标回收率

检测离子	加标量 mg/kg	测试值 mg/L	计算值 mg/kg	RSD%	回收率%
BrO_3^-	0	0	0	—	—
	1	0.08425	0.8425	1.32	84.25
	20	1.661	16.61	0.86	83.05

注：测试值为外标法单点校正所得，两次进样平均值。

因小麦粉标准中无对此方法回收率的要求与描述，故根据 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》评估方法的可行性。加标 1mg/kg 小麦粉样品回收率(84.25%)达标，而 20mg/kg 小麦粉样品回收率(83.05%)略差。比较客户反馈的回收率为 40-60%，本实验结果较优，由此可见用本方法测定小麦粉中溴酸盐的含量可以实行推广。

以信噪比 $S/N = 3$ 计算方法对溴酸根离子的检测线 (LOD)，噪声以 50 μV 计，检出限 (3N/S) 为 6.51 $\mu\text{g/L}$ ，折合 0.0651 mg/kg，本方法对小麦粉中溴酸盐测定的检出限低于标准检出限 0.5 mg/kg。

结论：

本文采用离子色谱法配备抑制电导检测器，外标法定量，简单、准确的测定小麦粉中的溴酸根 (BrO_3^-) 的含量。方法操作简单，线性范围宽、重现性好，且样品回收率较优，适合小麦粉样品中溴酸根 (BrO_3^-) 的分析。

参考文献：

- 1 Kurokawa Y., Hayashi Y., Maekawa A., et al.. Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F344 rats. JNatI Cancer Inst., 1983, 719(5): 965-972
- 2 王子霞，海热古丽，樊哲儒，等。食品添加剂对面包小麦品种新春9号烘焙品质的影响。麦类作物学报, 2005, 25 (2) :81-84
- 3 王学东，李庆龙，张声华，酶制剂及溴酸钾对面团流变学性质及显微结构的影响。中国粮油学报, 2003, 18 (5) : 16-20
- 4 孙平，高秀敏，海微微，等。分光光度法测定食品中的溴酸盐。粮油加工和食品机械, 2005, (6) : 79-80, 83
- 5 齐竹华，屈峰，刘克纳，等。离子色谱法测定饮用水和面包中溴酸根。环境化学, 1998, 17 (6) : 601-605
- 6 张立辉，宋伟，陆幽芳，等。离子色谱法测定饮用水中溴酸盐。中国卫生检验杂志, 2006, 16 (1) : 53-54