

小麦粉中溴酸钾含量快速测定方法研究

刘海顺, 宋立山, 张德伟

(中储粮承德粮油质监中心, 河北 承德 067101)

摘要:根据溴酸钾(KBrO_3)可在酸性条件下氧化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)而显色的原理,建立了小麦粉中溴酸钾定性检测的目视比色法和定量检测的分光光度法。研究了体系酸度、显色液用量、反应时间对显色的影响,并确立了最优化的实验条件。结果表明:在最优化实验条件下,显色体系的颜色随溴酸钾含量的升高而逐渐加深,溴酸钾浓度在0~4 mg/L范围内符合比尔定律,线性回归方程为 $\Delta A = 0.2437C - 0.0052$, $R^2 = 0.9993$ 。可用于实际样品的测定,目视比色法可快速确定溴酸钾的含量范围,分光光度法的回收率为96.51%~101.70%,RSD为1.79%~3.12%,能够满足市场监管的需求。

关键词:小麦粉;溴酸钾含量;目视比色法;分光光度法;快速测定

中图分类号:TS 211.7 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2015)03-0066-03

Rapid determination of potassium bromate content in wheat flour

LIU Hai-shun, SONG Li-shan, ZHANG De-wei

(Chengde Grain & Oil Quality Inspection Center, State Administration of Grain Reserve, Chengde Hebei 067101)

Abstract: According to the theory that 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB) can be oxidized under acid condition by potassium bromate (KBrO_3) and the principle of color reaction, potassium bromate content in wheat flour was detected by qualitative detection of visual colorimetry and quantitative detection of spectrophotometry. The effects of system acidity, color liquid dosage, reaction time on the change of color were studied, and the experimental conditions were optimized. Results showed that under the optimal experimental conditions, the color gradually deepened as the potassium bromate content rose, and the concentration of potassium bromate within the range of 0~4 mg/L in line with the beer's law. The linear regression equation was $\Delta A = 0.2437 C (\text{mg/L}) - 0.0052$ with $R^2 = 0.9993$. These methods can be applied in practice, visual colorimetric method can determine the content of potassium bromate rapidly and the recovery rate of spectrophotometric method was 96.51%~101.70%, RSD 1.79%~3.12%, which can meet the needs of the supervise of food safety in the market.

Key words: wheat flour; potassium bromate; visual colorimetry; spectrophotometry; rapid determination

溴酸钾(KBrO_3)是一种化学氧化剂,为白色晶体。曾广泛用于面包的烘焙,并被认为是烘焙行业中最好的面团调节剂之一^[1]。 KBrO_3 用作小麦粉处理剂,能增加面筋强度的同时增加小麦粉的白度,令小麦粉加工成的面包更加膨胀、不易塌陷。然而, KBrO_3 是一种化学物质,1992年世界卫生组织(WHO)经研究确认 KBrO_3 是一种致癌物质,长期摄入可导致动物的肾脏、甲状腺、胃部等组织或器官发生癌变,并可导致中枢神经系统损伤^[2-4]。因此,世界上不少国家和地区陆续禁用了 KBrO_3 作为小麦粉处理剂。我国于2005年禁用了溴酸钾的使用,并在GB 2760—2007中取消 KBrO_3 作为小麦粉处理

剂^[5]。但仍有部分不法商家为了自身利益,违法添加 KBrO_3 。目前,小麦粉中 KBrO_3 的检测方法大致有滴定法、分光光度法、气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法等^[6-10]。其中,滴定法操作复杂,检出灵敏度不够,色谱法仪器昂贵,基层实验室难以普及推广。分光光度法具有仪器常见、操作简便等优点。目前,已报道的分光光度法大多为褪色光度法,不利于利用目视比色进行快速判断。本实验研究溴酸钾氧化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)显色的最佳条件,建立快速定性检测的目视比色法和定量检测的分光光度法,旨在为基层单位的执法监督提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 原料、试剂与仪器

小麦粉:市场采购。

收稿日期:2015-12-25

作者简介:刘海顺,1973年出生,男,工程师。

溴酸钾标准液:10 ug/mL;TMB 溶液:2.0 g/L;盐酸:2.0 mol/L;磷酸:0.1 mol/L;所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

722s 分光光度计:上海精密科学仪器有限公司;扫描仪:上海中晶科技有限公司;80-1 型离心机:上海手术器械厂;比色采集器:用光学玻璃自制。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

KBrO₃溶于水,不溶于有机溶剂,采用水提取。操作方法:准确称取 2.000 g 小麦粉于具塞三角瓶中,加入 50 mL 水摇匀后打开振荡器,振荡 10 min,静置 2 min,取上层溶液离心 5 min 后上清液即为待检液。

1.2.2 测定方法

取两只 5 mL 比色管,一只加入 2 mL 的 KBrO₃ 标准液或待检液,另一只做空白。首先加入 0.1 mL 磷酸,然后加入 1.5 mL 的盐酸,再加入 1.0 mL 的 TMB 溶液显色 10 min 后,用蒸馏水定容至刻度。观察溶液颜色,在 450 nm 波长下测其吸光度。

2 结果与分析

2.1 显色体系的吸收光谱

取 3 只比色管,分别加入 0、0.6、1.0 mL 的溴酸钾标准液,按照 1.2 中的方法显色后进行光谱扫描,结果如图 1 所示。

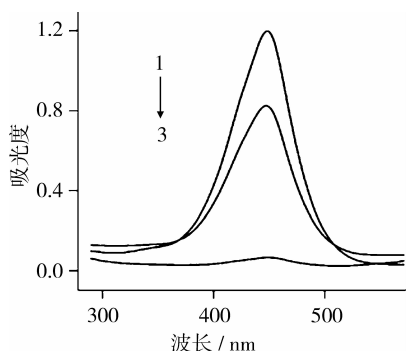


图1 光谱吸收曲线

(1. 1.0 mL KBrO₃ + 0.1 mL 磷酸 + 1.5 mL 盐酸 + 1 mL TMB; 2. 0.6 mL KBrO₃ + 0.1 mL 磷酸 + 1.5 mL 盐酸 + 1 mL TMB; 3. 0 mL KBrO₃ + 0.1 mL 磷酸 + 1.5 mL 盐酸 + 1 mL TMB)

从图 1 可以看出,显色体系在 450 nm 处均出现一个吸收峰,并在溴酸钾加入量不同时分层明显,所以,显色体系的最大吸收波长为 450 nm。

2.2 显色条件的优化

2.2.1 盐酸用量的影响

盐酸的加入可为显色反应提供必要的酸性条件,按照实验方法,改变盐酸溶液的加入量,考察盐酸用量对显色体系吸光度的影响,结果表明(图 2):

显色体系吸光度在盐酸用量 0~1.4 mL 时逐渐升高,在 1.4 mL 时达到最大,并在 1.5~2.0 mL 时趋于稳定,实验选择 1.5 mL 加入量。

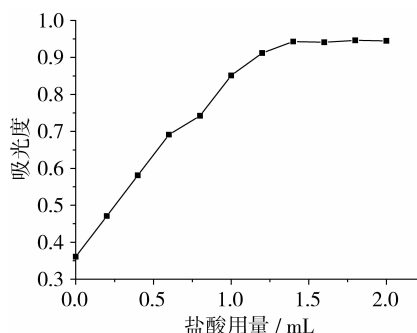


图2 盐酸用量对体系吸光度的影响

2.2.2 显色液用量的影响

按照实验方法,在盐酸用量最佳的条件下,考察 TMB 显色液用量对显色的影响,结果如图 3 所示。

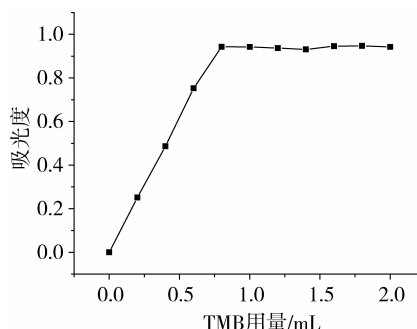


图3 TMB 用量对体系吸光度的影响

由图 3 可知,当 TMB 用量达到 0.8 mL 时,显色体系的吸光度达到最大后趋于稳定,故实验选择 1.0 mL 作为加入量。

2.2.3 反应时间的影响

按照实验方法,在盐酸和 TMB 显色液最佳用量下,考察反应时间对显色的影响。结果(图 4)表明:显色体系的吸光度在反应 9 min 后达到最大并趋于稳定,故实验选择 10 min 为反应时间。

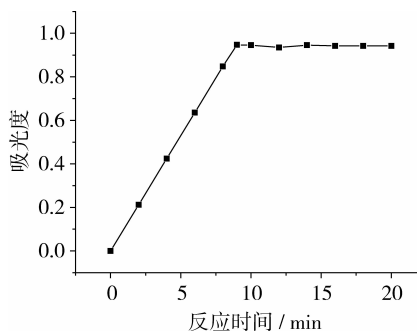


图4 反应时间对体系吸光度的影响

经过上述实验,得到的最优化显色条件为:盐酸用量 1.5 mL,TMB 显色液用量 1.0 mL,室温下反应

10 min。

2.3 分光光度法标准曲线和检出限

在最优化实验条件下,准确吸取一系列的不同浓度的 KBrO₃ 标准液于 10 mL 比色管中,在 450 nm 处测其吸光度。结果(图 5)表明,显色体系的吸光度与 KBrO₃ 含量在 0~4 mg/L 范围内符合比尔定律,线性回归方程为 $\Delta A = 0.244 C - 0.0052$, $R^2 = 0.9993$ 。11 次空白试验标准差 S 为 5.46×10^{-4} ,由 3 倍标准偏差除以工作曲线斜率,得出本法检出限为 6.71×10^{-3} mg/L。

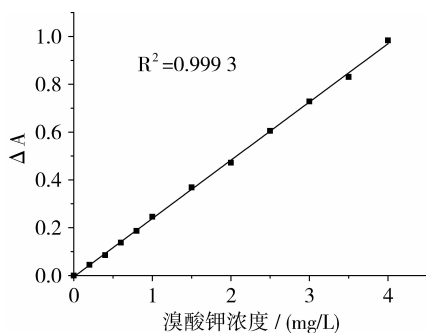


图 5 溴酸钾测定的标准曲线。

2.4 目视比色法标准比色带

取一系列不同浓度梯度的 KBrO₃ 标准液,在最优化条件下进行显色试验,取适量的显色后溶液于比色采集器中,利用扫描仪进行图像扫描,对采集到的图像按照 KBrO₃ 浓度大小显示的颜色依此排列,并按照显色体系颜色的渐变规律进行图像拟合,得到 KBrO₃ 含量的标准比色带(图 6)。

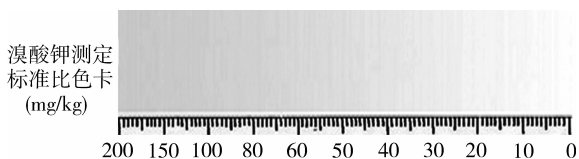


图 6 溴酸钾测定标准比色卡

根据图 6,当溴酸钾含量逐渐升高时,显色体系颜色逐渐加深,在溴酸钾含量 0~80 mg/Kg 范围内变色明显,肉眼即可分辨,所以,本实验提出以目视比色法快速测定溴酸钾含量范围的检测方法。

2.5 干扰实验

在最优化实验条件下,常见离子如:100 倍 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺、S²⁻、NO³⁻、SO₄²⁻、Vc 等均不干扰测定,10 倍的 MnO₄⁻、ClO⁻ 等氧化性阴离子不产生干扰,Fe³⁺ 会产生干扰,而在本实验中加入 0.1 mL 磷酸,正是为了掩蔽 Fe³⁺ 的干扰。

2.6 验证实验

为了验证本方法测定的准确性,在最优化实验

条件下,进行样品测定和加标回收实验,结果(表 1)表明:根据显色后溶液的颜色与标准比色带进行对比,可得出溴酸钾的大致含量范围,并与分光光度法测定的 KBrO₃ 含量对比,说明目视比色法具有一定的准确性。分光光度法测定样品的回收率为 96.51%~101.70%,RSD 为 1.79%~3.12%。

表 1 实际样品 KBrO₃ 含量测定结果(n=11)

样品编号	本底值 / (mg/kg)	加标量 / (mg/kg)	显色体系颜色显示	测定总量 / (mg/kg)	回收率 / %	RSD / %
1	0	30	—	29.56	98.53	2.31
2	0	50	—	50.85	101.70	2.85
3	0	80	—	80.26	100.33	1.96
4	26.12	30	—	54.16	96.51	3.12
5	40.63	50	—	88.76	97.94	1.79
6	68.34	80	—	149.17	100.56	2.94

3 结论

对 KBrO₃ 氧化 TMB 显色的条件进行了优化,并在最优化条件下建立了小麦粉中 KBrO₃ 定性检测的目视比色法和定量检测的分光光度法。结果表明,该法用于实际样品分析,目视比色法的定性检测具有一定的准确性,可大致确定 KBrO₃ 的含量范围,分光光度法具有较好的线性范围和准确性,其测定样品的回收率为 96.51%~101.70%,RSD 为 1.79%~3.12%。该方法操作简便,适合于基层单位根据实际需要进行快速定性或定量检测,以有效控制小麦粉中 KBrO₃ 的违法添加,保障食品安全。

参考文献:

- [1]周惠明. 面粉添加剂在专用小麦粉生产中的重要作用[J]. 中国商办工业, 2000, (7): 40-42.
- [2]李宁. 溴酸钾的安全性毒理学研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2006, 33(1): 44-46.
- [3]沈明浩, 王月娇, 李嘉, 等. 溴酸钾的毒理学研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 591-593.
- [4]李书香. 食品添加剂溴酸钾的毒性研究[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 1996, 19(1): 21-23.
- [5]GB 2760—2007, 食品添加剂使用卫生标准[S].
- [6]Wang J, Zhang H, Zhu J. Method of Potassium Bromate Determination in Wheat Flour by Ion-pair RP-HPLC [J]. Food Science, 2007, (1): 67.
- [7]王力清. 褪色分光光度法测定面粉中的溴酸钾[J]. 粮油加工与食品机械, 2005, (9): 65-66.
- [8]Wikström K, Eliasson A C. Effects of enzymes and oxidizing agents on shear stress relaxation of wheat flour dough: additions of protease, glucose oxidase, ascorbic acid, and potassium bromate[J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(3): 331-337.
- [9]顾建华. 毛细管气相色谱法测定面包中溴酸钾含量[J]. 中华预防医学杂志, 2007, 41(1): 58-59.
- [10]王骏, 张卉, 祝建华. 反相离子对液相色谱法测定小麦粉中的溴酸钾[J]. 食品科学, 2007, 28(1): 270-273. ☉