

# 抑制电导检测 - 离子色谱法测定面粉中的溴酸盐

刘 军, 吴凌涛, 舒永红, 司徒伟强

(中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测重点实验室, 广东 广州 510070)

**摘 要:** 采用离子色谱 - 抑制电导检测方法分离测定面粉中的溴酸盐。采用 InPac AS19 阴离子色谱柱 (Dionex), 以 20.0 mmol/L KOH 溶液作流动相, 方法  $\text{BrO}_3^-$  检出限为 0.015 mg/L (进样体积 50  $\mu\text{L}$ ,  $S/N=3$ ), 标准曲线的线性范围为 0.04 ~ 2.0 mg/L ( $r=0.9999$ ), 相对标准偏差为 2.5% ( $n=8$ )。用本方法测定面粉样品, 加标回收率在 82% ~ 105% 之间。实验表明, 本方法准确、灵敏、重复性好, 结果令人满意。

**关键词:** 离子色谱; 面粉; 溴酸盐; 抑制电导检测

**中图分类号:** O657.75; O613.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)06-0099-03

## Determination of Bromate in Flour by Ion Chromatograph with Suppressed Conductivity Detection

LIU Jun, WU Ling-tao, SHU Yong-hong, SITU Wei-qiang

(Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, China National Analysis Center, Guangzhou 510070, China)

**Abstract:** A sensitive and accurate method for the direct determination of bromate in flour by ion chromatograph with suppressed conductivity detection was developed. Bromate was separated on an InPac AS19 column (Dionex) with 20.0 mmol/L KOH as mobile phase and was detected by suppressed conductivity detector. The linear range of the calibration curve of bromate was 0.04 - 2.0 mg/L with a correlation coefficient of 0.9999. The detection limit was 0.015 mg/L (50  $\mu\text{L}$  injected volume,  $S/N=3$ ). The relative standard deviation (RSD) for determining the bromate standard solution was 2.5% ( $n=8$ ). The developed method has been applied to determine bromate in flour with a recovery range of 82% - 105%.

**Key words:** Ion chromatograph; Flour; Bromate; Suppressed conductivity detection

日美科学家多年前实验发现面粉改良剂——溴酸钾是一种致癌物质, 过量食用会损害人的血液、中枢神经和肾脏。目前, 溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级的潜在致癌物。世界卫生组织 (WHO) 已宣布禁用溴酸钾作为面粉添加剂。中国食品添加剂协会也于 2001 年就开始呼吁在面粉行业中禁用溴酸钾, 我国卫生部于 2005 年 5 月 30 日发布的《2005 年第 9 号公告》称, 根据溴酸钾危险性评估结果, 决定自 2005 年 7 月 1 日起, 取消溴酸钾作为面粉处理剂在小麦粉中的使用。依据美国食品及药物管理局 (FDA) 对溴酸钾致癌危险性的调查, 最终确定焙烤制品中溴酸盐的安全残余含量应为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。研究表明, 当溴酸钾的起始用量适当时, 溴酸盐残余物可降至 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  或更低。为达到这一指标, 面粉中溴酸盐的添加量应降至 15 ~ 30 mg/kg。溴酸盐传统的检测方法有光度法<sup>[1,2]</sup>、滴定法<sup>[3]</sup>, 这些方法样品处理繁琐, 灵敏度较低。有报道用 ICP-AES 法<sup>[4]</sup> 和气相色谱法<sup>[5]</sup> 分别测定面粉及面包中的溴酸盐, 实际上测定的是总溴。离子色谱法已用于水中溴酸盐的测定<sup>[6-8]</sup>, 但直接用于面粉中溴酸盐的测定, 国内报道较少。最近发展起来的离子色谱 - 电感耦合等离子体 - 质谱 (IC-ICP-MS) 法<sup>[9]</sup> 具有选择性好、灵敏度高等特点, 但仪器设备昂贵, 且三溴乙酸干扰测定, 需要预先除去。

本文依据经典的离子交换 - 抑制电导检测法, 建立了面粉中溴酸盐的低成本、快速直接测定方法。本方法  $\text{BrO}_3^-$  的检出限为 0.015 mg/L ( $S/N=3$ ), 则样品中溴酸钾的含量为 1 mg/kg 左右, 完全能满足检测要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国 Dionex 公司 DX-600 型离子色谱仪, Dionex 公司色谱柱 InPac AG19 保护柱 (4  $\times$  50 mm), InPac

收稿日期: 2005-06-23; 修回日期: 2005-09-21

作者简介: 刘 军 (1971-), 男, 湖北武汉人, 工程师; 舒永红, 联系人, Tel: 020-87683282, E-mail: shuyh928@163.com

AS19 分析柱(4 × 250 mm), ED50 抑制型电导检测器, ASRS-ULTRAI 4 mm 阴离子抑制器, PeakNet 6.11 色谱工作站。上海之信仪器有限公司 DL-720A 数控超声波仪, 赛特湘仪离心仪器有限公司 TDZ5-WS 台式离心机。上海亚东核级树脂有限公司混合纤维树脂微孔滤膜(0.22 μm), Alltech C18 柱, Dionex 公司 50 μL 定量环。

实验所用水均为中国广州分析测试中心自产纯水(电阻率约为: 5 M / cm)。淋洗储备液(自配): 采用广州化学试剂二厂生产的分析纯 KOH, 准确称取 112.21 g KOH 用高纯水溶解后, 转移入 1 000 mL 容量瓶中加水定容至刻度, 作为 KOH 淋洗储备溶液(2.0 mol/L)。溴酸根标准储备液: 准确称取 1.305 7 g (经 105 °C 烘干至恒重)的溴酸钾(上海试剂二厂生产的基准试剂)用高纯水溶解完全后, 转移入 1 000 mL 容量瓶内加水定容至刻度, 作为溴酸根标准储备液(1.000 g/L), 存放于棕色玻璃标准试剂瓶中备用。

## 1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件 淋洗液浓度为 20 mmol/L KOH 溶液, 流速为 1.2 mL/min; 色谱柱为 IonPac AG19/AS19, 柱温为 30 °C; 检测器为抑制电导检测器, 抑制器为 ASRS-ULTRAI 4 mm 阴离子抑制器, 抑制电流为 100 mA; 进样体积为 50 μL。

1.2.2 样品预处理 准确称取 2 g(精确到 0.000 1 g)试样于 100 mL 锥形瓶内, 加入 25~35 mL 高纯水轻轻摇匀, 再用超声波提取 15 min 后, 转移到 50 mL 容量瓶中定容至刻度。摇匀后取 25~30 mL 试液于 50 mL 离心管内, 放入离心机以 4 000 r/min 离心 15 min, 取上清液待测。

1.2.3 试样中溴酸根的检测 用微量取样器移取 0.2 mL 溴酸根标准储备液于 100 mL 容量瓶内定容至刻度, 制成 2.00 mg/L 标准溶液; 然后以此标准溶液分别稀释成 0.040、0.080、0.10、0.50、1.00 mg/L 的标准溶液, 从低到高浓度依次进样, 绘制标准曲线。先用高纯水通过 C18 柱, 清洗 3 次后, 再用 C18 柱过滤试样, 去除试样中的有机质, 然后用带过滤头(内装 0.22 μm 滤膜)的注射器吸取 C18 柱过滤试液注入离子色谱仪中, 根据保留时间定性, 外标法定量得到溶液中溴酸根浓度, 从而计算出原样品中溴酸盐的浓度, 并换算成溴酸钾含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淋洗液流速的选择

出于对设备成本的考虑, 许多单位的离子色谱仪未配备梯度泵和淋洗液自生成单元。不采用梯度淋洗则溶液中阴离子最终洗脱主要取决于色谱柱固定相对阴离子的亲和性以及淋洗液的流速。本方法使用的色谱分离柱 IonPac AS19 用大容量树脂优化了柱子对溴酸盐的选择性, 其提供的柱分析优化条件中, 淋洗液浓度为 20 mmol/L, 流速为 1.0 mL/min。但经实验表明, F<sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等常见阴离子的标准溶液在 1.2 mL/min 流速下全部阴离子最终洗脱时间小于 18 min, 且与 Dionex 提供的 AS19 柱标准谱图出峰时间相近, 实际应用中效果良好(见图 1), 故采用 1.2 mL/min 流速。

### 2.2 样品称样量和进样体积的选择

实验最初称取 10 g 面粉样品, 定容到 200 mL, 进样体积为 25 μL, 称样量大导致面粉不易溶解, 溶液易混浊, 影响注射进样, 而且背景电导较高, 基线噪音较大, 溴酸盐的检出限偏高。后改为称取 1 g 试样, 定容到 50 mL, 进样体积仍为 25 μL, 基线平稳, 溶液中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的检出限也降低到 0.04 mg/L, 但计算样品中溴酸盐的检出量为 2 mg/kg, 换算成溴酸钾含量则有些偏高。经过反复实验对比, 最终确定称取 2 g 样品, 定容到 50 mL, 进样体积为 50 μL, 在基线平稳的情况下, 溶液中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的检出限也降低到 0.015 mg/L。采用此条件在实际检测

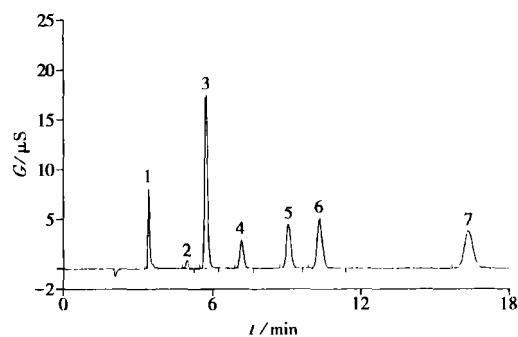


图 1 混合标准溶液离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatogram of the mixed standard solutions

1. F<sup>-</sup> (2.000 mg/L); 2. BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2.000 mg/L);
3. Cl<sup>-</sup> (10.000 mg/L); 4. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (3.286 mg/L);
5. Br<sup>-</sup> (10.000 mg/L); 6. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (10.000 mg/L);
7. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (10.000 mg/L)

试样中,  $\text{BrO}_3^-$  分离效果见图 2。

### 2.3 干扰及消除

离子色谱检测溴酸盐最大的困扰是分离柱对  $\text{BrO}_3^-$  的选择性较差, 其它保留时间接近的阴离子谱峰干扰严重。本文选用的 Dionex 公司 AS19 柱, 基本解决了这一问题。从谱图上看, 与  $\text{BrO}_3^-$  保留时间相近可能产生干扰的是  $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{Cl}^-$ , 由于称样量和定容体积取得适当, 氯离子峰始终控制在一个合理的范围, 基本不会干扰  $\text{BrO}_3^-$  的测定。 $\text{ClO}_2^-$  含量较高时会干扰  $\text{BrO}_3^-$  的分离, 通过对近百面粉样品的色谱分析, 面粉中  $\text{ClO}_2^-$  的含量通常非常低, 因此也无需特殊处理。

由于未采用梯度淋洗, 面粉中一些强保留物质的保留时间可能很长, 为避免对下一次测定产生干扰。首先在面粉试液进柱前用 C18 小柱过滤, 并用  $0.22 \mu\text{m}$  的混合纤维树脂微孔滤膜滤过进样, 以尽量去除有机杂峰; 其次第一次运行时间结束后等仪器电导平稳再第二次进针, 必要时可在相邻试样间加进一针空白; 最后经反复试验确定每次运行测定时间为 20 min, 可确保每次运行后不对下次测定产生干扰。实际运行效果如图 2。

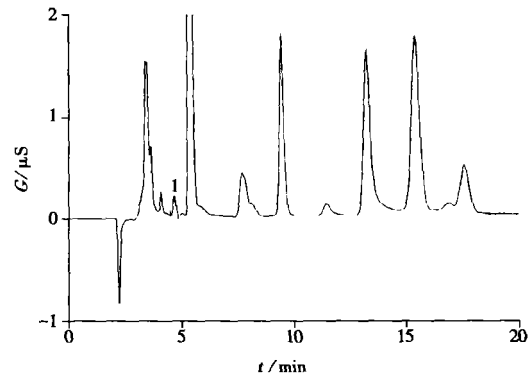


图 2 面粉样品离子色谱图

Fig. 2 Ion chromatogram of the flour sample

1.  $\text{BrO}_3^-$  (0.457 mg/L)

### 2.4 方法的检出限和线性方程

本方法  $\text{BrO}_3^-$  的检出限为  $0.015 \text{ mg/L}$  (3 $\sigma$ ), 线性范围:  $0.04 \sim 5.0 \text{ mg/L}$ , 线性回归方程为:  $y = 0.0938x$ , 其中  $y$  表示峰面积 ( $\mu\text{s} \times \text{min}$ ),  $x$  表示质量浓度值 ( $\text{mg/L}$ )。相关系数  $r = 0.9999$ 。

### 2.5 回收试验及精密度

采用空白和送检试样分别加入相应标准浓度溶液的回收率为 85% ~ 108%。见表 1。

表 1 空白及试样中  $\text{BrO}_3^-$  的加标回收率结果

Table 1 Recovery results of bromate in real samples

Sample No	Original $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $\Delta / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $F / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery ( $n = 7$ ) $R / \%$
Blank	N. D.	0.040	0.037	93
2815-1	0.493	0.500	0.998	101
3056-3	0.104	0.100	0.212	108
3637-8	0.073	0.040	0.107	85
3731	0.075	0.080	0.151	95
3904-1	0.106	0.100	0.211	105
4221-1	0.921	1.00	1.93	101

\* N. D. : Not detected

对同一样品平行处理 8 份, 求得其结果的相对标准偏差 (RSD) 为 2.5%。

## 3 结 语

本文建立了一个仅利用最基本配置的离子色谱系统测定面粉中溴酸钾含量的经济实用的方法, 结果令人满意。本方法在建立过程中吸取了一些与同行交流获得的宝贵经验, 希望本研究能为离子色谱法测定面粉中溴酸盐方法的国家标准早日出台提供一些有益的经验。

参考文献:

- [1] LUO Minghui, YI Biying, XIONG Jingfang, et al. [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition) (罗明辉, 易碧英, 熊劲芳, 等. [J]. 湖南大学学报自然科学版), 2002, 29(2): 40-42.
- [2] JIANG Hua. [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory (姜华. [J]. 分析试验室), 2001, 20(2): 89-90.
- [3] ZHANG Yun, XU Gang, JIANG Yong, et al. [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (张云, 徐刚, 江勇, 等. [J]. 分析化学), 2002, 30(5): 605-607.

(下转第 105 页)

$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ , 50 倍的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、硬脂酸镁, 10 倍的  $\text{Fe}^{3+}$ 、蔗糖、淀粉、邻苯二甲酸、山梨醇, 5 倍的 EDTA、葡萄糖、乳糖均不干扰。

## 2.5 合成样品分析

将除色氨酸和酪氨酸以外的其它 18 种蛋白质氨基酸标准溶液混合配制成合成样品 1~3 号, 使其中半胱氨酸的质量浓度分别为  $5.0 \times 10^{-8}$ 、 $2.0 \times 10^{-7}$  和  $5.0 \times 10^{-7}$  g/mL, 然后用本文建立的方法对合成样品中的半胱氨酸进行测定, 结果如表 2。

表 2 合成氨基酸样品中半胱氨酸的测定结果

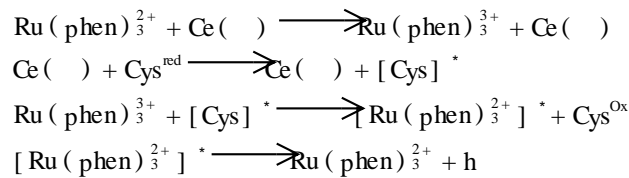
Table 2 Determination of cysteine in synthetic amino acids mixtures

Synthetic sample No.	Cysteine	Other taken	Found	Recovery	RSD
	$/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	R/ %	s/ %
1	$5.0 \times 10^{-8}$	$9.5 \times 10^{-7}$	$5.06 \times 10^{-8}$	101.2	2.7
2	$2.0 \times 10^{-7}$	$9.8 \times 10^{-6}$	$1.97 \times 10^{-7}$	98.5	3.2
3	$5.0 \times 10^{-7}$	$9.5 \times 10^{-6}$	$4.92 \times 10^{-7}$	98.4	3.8

\* Total amount of other 17 kinds of amino acid except cysteine, tryptophane and tyrosine; \*\* Average of three replicates

## 2.6 化学发光反应机理讨论

关于  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  作化学发光试剂的反应机理文献[7]已有较详细讨论, 据此推测, 半胱氨酸增强  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ - $\text{Ce}(\text{IV})$  体系化学发光的反应机理可能为:



$[\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}]^*$  为  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$  的激发态,  $[\text{Cys}]^*$  为半胱氨酸被  $\text{Ce}(\text{IV})$  氧化所生成的某种活性中间体, 但其结构尚不清楚。

### 参考文献:

- [1] LIANG S C, WANG H, ZHANG Z M, *et al.* [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, 58: 2605 - 2611.
- [2] MITJA K, DANLO D, NEKOMIR R. [J]. *Mikrochimica Acta*, 2002, 138: 23 - 27.
- [3] PAUL C W, NATHAN S L, TSAI Y C, *et al.* [J]. *Mikrochimica Acta*, 2001, 137: 87 - 91.
- [4] WHEATLEY R A, MELTEM S. [J]. *Analyst*, 2000, 125: 1902 - 1904.
- [5] NIE L H, MA H M, SUN M, *et al.* [J]. *Talanta*, 2003, 59: 959 - 964.
- [6] LIB X, ZHANG Z J, LIU M L, *et al.* [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377: 1212 - 1216.
- [7] GERARDI R D, BARNETT N W, LEWIS S W. [J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 378: 1 - 41.
- [8] TOMAS P R, CRAMEN M L. [J]. *Talanta*, 2002, 58: 987 - 994.
- [9] XIJ, AI X P, HE Z K, [J]. *Talanta*, 2003, 59: 1045 - 1049.

(上接第 101 页)

- [4] ZHANG Yanzi, SHU Yonghong, CHEN Jianping, *et al.* [J]. *Journal of Instrumental Analysis*(张燕子, 舒永红, 陈建平, 等. [J]. *分析测试学报*), 2004, 23(3): 31 - 33.
- [5] GU Jianhua, XU Aiping, YANG Lihong. [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine Literature Information*(顾建华, 徐爱萍, 杨丽红. [J]. *预防医学文献信息*), 1998, 4(2): 110 - 111.
- [6] CUI Liying, YE Xinqiang, ZHAO Zhenqiang. [J]. *PTCA(Part B: Chemical Analysis)*(崔丽英, 叶新强, 赵振强. [J]. *理化检验-化学分册*), 2004, 40(4): 215 - 216.
- [7] LIU Yongjian, LIU Jingsheng, MOU Shifen. [J]. *Chinese Journal of Environmental Chemistry*(刘勇建, 刘京生, 牟世芬. [J]. *环境化学*), 2003, 22(6): 615 - 618.
- [8] LIU Yongjian, MOU Shifen, DU Bing. [J]. *Chinese Journal of Chromatography*(刘勇建, 牟世芬, 杜兵. [J]. *色谱*), 2002, 20(2): 129 - 132.
- [9] SHEN Jincan, JING Miao, CHEN Dengyun, *et al.* [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*(沈金灿, 荆淼, 陈登云, 等. [J]. *分析化学*), 2005, 33(7): 993 - 995.