

面粉中滑石粉的现场快速检测方法及其装置研究*

金 凤, 王 冬, 许志强, 崔西勇

(国贸食品科学研究所, 北京, 100070)

摘 要 为建立面粉中滑石粉的现场快速检测方法, 并研制出便携式检测装置, 实现现场快速检测, 通过实验摸索出适合的消化剂配方, 即 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HClO}_4) : V(\text{HNO}_3) = 1 : 1 : 4$; 将样品经 1 mol/L HCl 清洗、加热消化后, 取反应液, 通过镁试剂的显色反应, 定性判断样品中是否加入滑石粉。结果表明: 用样量为 1 g 时, 此方法的检出下限为 1% , 检测时间在 40 min 左右, 重复性较好, 假阳性率 2.5% , 假阴性率 2.5% , 反应可在密闭的便携式装置内进行, 实现现场、快速、无污染检测。

关键词 消化剂, 滑石粉, 快速检测

滑石粉是一种具层状构造的含水的镁质硅酸盐矿物, 化学式为 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 硬度小、熔点高, 化学性质稳定, 抗酸、碱侵蚀, 对电和热都有良好的绝缘性, 一般作为填充剂、涂料、防粘粉剂用于造纸、化工、油漆等工业部门。近年来, 有不法分子利用滑石粉颜色白、密度大、具有干滑性、价格低廉的特性, 将滑石粉作为增白剂大量添加于面粉中。食用这种添加滑石粉的面粉, 易引起肠胃系统病变, 长期食用会加重肝脏负担, 引起记忆力下降、神经衰弱, 甚至血小板和白细胞减少, 给人体健康带来危害。

对于面粉中滑石粉的检测方法, 主要有 X 射线衍射法, 镁离子鉴定法。X 射线衍射法中, 样品经过高温灼烧, 经 X 射线衍射仪扫描, 灵敏度可达 5% ^[2], 但是实验条件要求高, 需将样品高温灼烧, 必须在实验室进行; 镁离子鉴定法中, 样品中加入多种试剂, 经加热消化后, 滴定法定性和定量检测滑石粉, 灵敏度可达 1% ^[3], 但是其操作比较繁琐, 检测时间长, 并且没有涉及到本底中原有镁离子干扰的排除, 假阳性率较高。本实验通过选择合适的消化剂及相关反应条件, 建立面粉中滑石粉的快速检测方法, 并设计密闭的、便携式反应装置, 实现面粉中滑石粉的现场快速检测。此方法检测时间短, 40 min 左右出结果, 灵敏度可达 1% , 装置轻便, 检测过程简单, 有利于加大面粉中滑石粉的检测和控制力度。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

第一作者, 学士, 助理工程师。

* 国家科技部科研院所社会公益研究专项项目 (No. 2005DIA2J175)

收稿日期: 2007-11-30, 改回日期: 2007-12-21

1.1.1 试剂

滑石粉 ($300 \sim 350$ 目)、对硝基苯偶氮间苯二酚 (分析纯); H_2SO_4 (98%)、 HClO_4 (60%)、 HNO_3 (69%)、 HCl (37%)、 H_2O_2 (30%)、 NaOH (分析纯), 国药集团; 去离子水; 市售面粉 (经检验)。

1.1.2 仪器

美国 PE300 原子吸收分光光度计, 加热板 (山东龙口先科仪器公司), 封闭反应装置; 点滴板、容量瓶 (250 mL)、移液管等。

1.2 实验方法

1.2.1 显色条件的选择

配置一系列标准浓度的 Mg^{2+} 溶液质量分数, 0.001% 对硝基苯偶氮间苯二酚溶液 (NaOH 溶液), 摸索 Mg^{2+} 溶液的显色条件和最低显色浓度。

1.2.2 消化剂的选择

取含 5% 滑石粉的面粉 1 g , 置于 50 mL 烧杯中, 分别加入不同的消化剂, 加热至反应液澄清, 冷却后取少量反应液, 加入镁试剂, 比较结果, 选择合适的消化剂。不同的消化剂 (此配比为体积比): (1) HCl (37%) : HNO_3 (69%) : H_2O_2 (30%) = $15 : 10 : 3$, (2) H_2SO_4 (98%) : HNO_3 (69%) : HClO_4 (60%) = $1 : 4 : 1$, (3) HNO_3 (69%) : HCl (37%) = $10 : 3$, (4) H_2SO_4 (98%) : HCl (37%) : HNO_3 (69%) = $1 : 3 : 3$ 。

1.2.3 反应条件的选择

取 4 份含 5% 滑石粉的样品, 每份取样量为 1 g , 分别加入消化剂为 $5, 10, 15, 20 \text{ mL}$, 加热 1 h 左右, 同时取出冷却, 通过镁试剂鉴别结果, 选择合适的消化剂用量, 同时做平行试验; 取 4 份滑石粉加标量为 5% 的样品, 每份取样量为 1 g , 加入等量消化剂, 在 $20, 30, 40, 60 \text{ min}$, 各取一个样品, 冷却, 通过镁试剂

鉴别结果,选择合适的反应时间,同时做平行试验。加热温度加热在 160℃ 左右。在消化剂用量、反应时间、加热温度为 160℃左右的反应条件下,用原子吸收分光光度计测量反应液中 Mg^{2+} 的浓度,计算面粉中滑石粉消化的程度,平行做 5 次。

1.2.4 干扰因素的排除

面粉改良剂 $MgCO_3$ 的存在、面粉本身以及加工过程中的 Mg^{2+} 会产生对实验结果产生干扰,因此,需排除干扰 Mg^{2+} 。 $MgCO_3$ 以及面粉本身的 Mg^{2+} 易溶于 HCl,而常温下滑石粉不溶于 HCl,因此选用 HCl 作为清洗剂,不会影响阳性结果的判断。

从市场上抽取 10 种面粉,每种样品取 3 份,每份 1 g,第 1 份不作任何处理,第 2 份用 10 mL 1 mol/L 的 HCl 清洗 3 次,第 3 份加入 5%的滑石粉并用 10 mL 1 mol/L 的 HCl 清洗 3 次,然后同时进行消化,检测 Mg^{2+} 浓度。

1.3 方法的检出下限

取滑石粉加标量分别为 0%、0.5%、1%、3%、5%的面粉样品,用 1.2 前处理方法进行前处理,再用镁试剂鉴定,重复 3 次,比较检测结果。

1.4 与原子吸收分光光度法对比实验

取滑石粉加标量分别为 0,1%的面粉样品,分别用原子吸收分光光度计法和上述方法进行检测,比较检测结果。

1.5 方法的重复性实验

1.5.1 批内重复性实验

对于滑石粉加标量分别为 0,1%的样品,每种样品取 20 个样,用此方法检测。

1.5.2 批间重复性实验

对于滑石粉加标量分别为 0,1%的样品,每种样品取 20 个样,在 2 周内,以 2 次/工作日的速度,连续用此方法对样品进行检测。

1.6 方法的假阳性假阴性实验

1.6.1 假阳性实验

取不同厂家产品的 40 个空白样,用此方法检测。

1.6.2 假阴性实验

取不同厂家产品的 40 个样品,其中 20 个样品滑石粉加标量为 1%,20 个样品滑石粉加标量为 5%,用此方法检测。

一般消化反应在实验室通风橱里进行,避免产生的酸雾对周围环境产生污染,然而在现场,一般没有通风橱的条件,为了消除污染,设计密闭的反应装置,

使反应在密闭环境中进行。

2 结果与分析

2.1 显色条件的选择

在碱性条件下, Mg^{2+} 显色限为 0.5 μ g,最低显色浓度为 10 mg/kg(取样量为 1 滴)。

2.2 消化剂的选择

以不同的消化剂(体积比):(1) HCl(37%) : HNO_3 (69%) : H_2O_2 (30%) = 15 : 10 : 3, (2) H_2SO_4 (98%) : HNO_3 (69%) : $HClO_4$ (60%) = 1 : 4 : 1, (3) HNO_3 (69%) : HCl(37%) = 10 : 3, (4) H_2SO_4 (98%) : HCl(37%) : HNO_3 (69%) = 1 : 3 : 3,消化滑石粉加标量为 5%的面粉质量,反应后取少量反应液,加入镁试剂,比较结果(见表 1)。

表 1 不同消化剂的消化结果

消化剂	1	2	3	4
颜色特征	+	++++	—	++
稳定时间/min	5	15	—	8

注:表 1 中“+”表示发应液颜色深浅程度,“—”表示无颜色变化(表 2、表 3 同)。

从表 1 中可以看出,在同样条件下,消化剂 2 的消化效果最好,在反应液中加入镁试剂和碱液,反应液呈现明显的天蓝色。消化剂 1、4 的效果不明显,而消化剂 3 没有产生消化作用。因此,选择 H_2SO_4 (98%) : HNO_3 (69%) : $HClO_4$ (60%) = 1 : 4 : 1 作为消化剂的配方。

2.3 反应条件的选择

取 4 份 1g 左右加标样品,加入消化剂量分别为 5、10、15、20 mL,加热 1h 左右,同时取出冷却,通过镁试剂鉴别结果,选择合适的消化剂用量;取 4 份 1g 左右加标样品,加入等量消化剂,在 20、30、40、60 min 各取 1 个样品,冷却,通过镁试剂鉴别结果,选择合适的反应时间。至于加热温度,以电炉最大加热温度为宜。消化加标量为 1%的滑石粉面粉样品,用原子吸收分光光度计测量反应液中 Mg^{2+} 的浓度,计算面粉中滑石粉消化的程度,平行做 5 次。

表 2 不同消化剂用量的消化结果

消化剂用量/mL	5	10	15	20
颜色特征	++	+++	++++	++++
稳定时间/min	5	15	15	15

表 3 不同消化时间的消化结果

时间/min	20	30	40	60
颜色特征	+	++++	++++	+++++
稳定时间/min	5	15	15	17

表 4 面粉中滑石粉的消化程度

样品	初始量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	加标量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	测得量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	消化率/%	平均消化率/%	RSD/%
1	0	10	0.772	7.72	7.80	7.87
2	0	10	0.782	7.82		
3	0	10	0.774	7.74		
4	0	10	0.792	7.92		
5	0	10	0.780	7.80		

从表 2 中可以看出,消化剂用量为 15 mL/g 样品时,反应最明显,呈明显天蓝色;用量为 20 mL/g 时,反应液显色效果不如前者,可能是消化剂用量较大,一定程度上产生了稀释作用。从表 3 中可以看出,消化时间为 60 min 时,效果最好,30 min 和 40 min 时,效果比较明显,考虑到缩短检测时间,而三者之间结果比较接近,选择反应时间为 30 min。平行试验结果良好。因此,样品的用样量为 1g 时,选择的反应条件是:消化剂用量为 15 mL、反应时间 30 min、加热温度为 160℃左右。

从表 4 可以看出,在上述反应条件下,面粉中的滑石粉只有一小部分(7.80%)被消化,此部分 Mg^{2+} 与镁试剂在碱性环境中产生明显蓝色,如果再增加消化剂用量并延长反应时间,滑石粉会进一步被消化,这样可以进一步提高方法的灵敏度。考虑到面粉中滑石粉的非法添加量一般在 5%~20%,此方法的灵敏度达到 1%,已经具有应用性,所以选择上述反应条件。

2.4 方法的检出下限

取滑石粉加标量分别为 0%、0.5%、1%、3%、5%的面粉样品,用上述前处理方法进行前处理,再用镁试剂鉴定,重复 3 次,检测结果如表 5 所示。

表 5 检出下限实验结果

加标样品/%	0	0.5	1	3	5
检测结果	阴性	阴性	阳性	阳性	阳性
检测时间/h	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

表 6 消除干扰实验结果 mg/kg

样品名称	1	2	3	4	5	6	7	8	8	10
空白样品	117.5	178.8	213.8	130.2	163.8	126.5	133.4	216.1	82.6	116.8
经盐酸清洗样品	6.51	7.20	9.43	6.96	3.83	4.87	6.08	10.96	6.36	9.40
5%加标并经过盐酸清晰样品	810.0	793.2	756.9	789.0	820.6	833.0	795.6	773.5	806.2	812.2

从表 6 中可以看出,面粉中镁离子的浓度在 80~300 mg/kg 左右,用 10 mL 的 HCl 进行清洗 3 次后,样品中镁离子大大降低,普遍在 1~10 mg/kg 之间,与上述的显色浓度 14 9mg/kg 相差距离较大,因此,在此条件下,一般情况下不会产生假阳性结果。本方法消除干扰的效果比较明显。

2.6 与原子吸收分光光度法对比

由表 5 中可以看出,此方法的灵敏度达到 1%。面粉中滑石粉的非法添加量一般在 5%~20%,此方法具有实际应用性。

在 2.1 中分析到,根据镁试剂显色最低浓度,样品中的 Mg^{2+} 最低浓度应为 30~40 mg/kg,才可能产生阳性结果。但是在此实验中,加标量为 1%的样品才产生阳性结果,0.01g 的滑石粉消化率为 7.80%,产生的镁离子为 149 μg ,即 149mg/kg,大大超过 30~40 mg/kg,原因可能是样品中未完全消化的淀粉的干扰,以及可能样品中某些基质的干扰,但是在这些干扰条件存在的情况下,此方法的灵敏度仍然达到 1%,因此这些干扰因素并不影响结果的定性判断。

2.5 干扰因素的排除

考虑到面粉的改良剂 MgCO_3 的存在、面粉本身以及加工过程中的 Mg^{2+} 会产生对实验结果产生干扰,选用盐酸作为清洗剂,排除干扰。

从市场上抽取 10 种面粉(其中 5 种为强化面粉),每种样品取 3 份,每份 1g,1 份不作任何处理,第 2 份用 10 mL 1 mol/L 的 HCl 清洗 3 次,1 份加入 5%的滑石粉并用 10 mL 1 mol/L 的 HCl 清洗 3 次,然后同时进行消化,用原子吸收分光光度计检测样品中 Mg^{2+} 浓度。

取滑石粉加标量分别为 0%、1%的面粉样品,分别用原子吸收分光光度法和快检法进行检测,比较检测结果。同时做平行实验。其中在原子吸收分光光度法中,空白样品消化后稀释 10 倍后进样,加标样品经消化后定容到 100 mL 并且稀释 20 倍后进样。

对比实验表明,该方法准确可靠。

表7 两种方法结果比较

滑石粉加标量/%	0	0	1	1
原子吸收法检测结果/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.002	0.001	0.772	0.781
原子吸收法检测时间/h	10	10	10	10
快检法检测结果	阴性	阴性	阳性	阳性
快检法检测时间/h	0.6	0.6	0.6	0.6

2.7 方法的重复性

2.7.1 批内重复性实验

取滑石粉加标量分别为0%、1%的面粉样品,每种样品取20个样,用此方法检测。空白样品的检测结果均为阴性;滑石粉加标量为1%的20个样品中,有1个样品的检测结果中,反应液的蓝色略淡,可能是样品中的淀粉未消化完全,产生一定程度的干扰,其余19个样品的检测结果中,反应液为明显蓝色。此方法的批内重复性较好。

2.7.2 批间重复性实验

对于滑石粉加标量分别为0%、1%的样品,每种样品取20个样,在2周内,以2次/工作日的速度,连续用此方法对样品进行检测。

检测结果中,空白样品的检测结果全部为阴性;滑石粉加标量为1%的20个样品中,有1个样品的检测结果为阴性,其余样品的检测结果为阳性。因此,此方法的批间重复性变异系数为5%。

2.8 方法的假阳性假阴性实验

2.8.1 假阳性实验

取不同厂家产品的40个空白样,用此方法检测。检测结果中,有1个样品出现假阳性现象,用原子吸收分光光度法复检,本样中的 Mg^{2+} 的浓度过高,达

到930 mg/kg,在前处理操作中清洗未完全,致使假阳性结果出现。因此,由此实验结果得出此方法的假阳性率为2.5%。

2.8.2 假阴性实验

取不同厂家产品的40个样品,每个样品滑石粉加标量为1%,用此方法检测。结果中,有1个样品的检测结果为阴性。因此,由此实验结果得出此方法的假阴性率为2.5%。

3 结论

面粉中滑石粉的现场快速检测方法,其检测时间为40 min,灵敏度为1%,批内重复性较好,批间重复性变异系数 $\leq 5\%$,假阳性率2.5%,假阴性率2.5%。根据此方法组建的装置成本低,轻便易携,检测时间短,准确度较高,适用于现场检测,具有较高的应用价值,有利于加大一般面粉中滑石粉的监控力度。

参考文献

- 董福祥. 面粉掺假检测方法介绍[J]. 宁夏农学院学报, 2001, 22(4): 75~76
- 王承明, 潘峰, 高澄, 等. 面粉中滑石粉的x射线衍射分析[J]. 分析科学学报, 2006, 22(6): 651~653
- 郭光美, 王云清. 面粉中掺有滑石粉的快速检测方法[J]. 食品研究与开发, 2000, 21(1): 40~42
- 向丽萍, 罗砚文. 茶叶中掺入滑石粉的定性检测方法[J]. 学术论坛, 2005, (26): 98
- 美国药典委员会. United States Pharmacopoeia XXV [K]. 1764
- GB/T 15343—1994 滑石化学分析方法[S]

Rapid Detection Method of Talc Powder in Flour

Jin Feng, Wang Dong, Xu Zhiqiang, Cui Xiyong

(Internal Trade Food Science Institute, Beijing 100070, China)

ABSTRACT A method and a set of portable equipment for rapid detection of talc powder in flour on the spot was developed. Appropriate digestant (vitrol : perchloric acid : nitric acid = 1 : 1 : 4) was selected to digest talc powder. After the sample was washed by 1mol/L HCl and digested during heating, p-nitrobenzene azoresorcinol was added into and the change of colour showed whether there was talc powder in the samples. With good repeatability, when the sample was 1g, detection limit of this method was 1% and detection time was about 40 min, false positive rate 2.5%, false negative rate 2.5%. Airtight equipment was designed according to this method. Conclusion: The method and the equipment could be practically applied for its accuracy, rapidity and briefness.

Key words digestant, talc powder, portable equipment, rapid detection, detection limit