

微波消解-原子吸收法测定食品中的钙含量

李卫群*, 汪涓涓, 徐玲玲, 朱 慧
(杭州娃哈哈集团有限公司, 杭州 310018)

摘要: **目的** 建立微波消解-原子吸收法测定食品中钙含量的方法。**方法** 采用微波消解法对样品进行前处理, 在检测样品中加入氯化镧(8 g/L)屏蔽剂, 用火焰原子吸收法进行检测。比较经消解后样品中不同的硝酸浓度对钙含量测定结果的影响, 探究微波消解法测定食品中钙含量时结果偏低的原因。**结果** 经微波消解后, 样品中的硝酸含量大于 0.5%时, 会导致钙含量的检测结果偏低。经湿法消解处理的样品, 其加标回收率在 97.2%~106.0%之间, 经微波消解法处理的样品, 其加标回收率在 96.8%~104.0%之间。将采用上述两种消解方法处理的样品的钙含量检测结果进行比较, 测定值间的相对误差为 1.64%~3.08%, 在可接受范围内。**结论** 微波消解-原子吸收法可以用于食品中钙含量的检测。

关键词: 微波消解法; 原子吸收法; 钙含量

Determination of calcium content in food by microwave digestion-atomic absorption spectrometry

LI Wei-Qun*, WANG Juan-Juan, XU Ling-Ling, ZHU Hui
(Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of calcium content in foods by microwave digestion-atomic absorption spectrometry. **Methods** The samples were pretreated with microwave digestion and detected by flame atomic absorption spectrometry with lanthanum chloride (8 g/L) as screening agent. The effects of different concentrations of nitric acid in sample after digestion on the determination of calcium content were compared for exploring the causes of lower calcium content detected by atomic absorption spectrometry with microwave digestion. **Results** The detection results of calcium content were lower when the concentration of nitric acid residue in samples was larger than 0.5% after microwave digestion. The recoveries of samples treated by wet digestion were between 97.2%~106.0% and the samples treated by microwave digestion were between 96.8%~104.0%. The detection results of calcium content from above methods were compared and the relative errors (RE) were between 1.64%~3.08%, which were in the acceptable range. **Conclusion** Microwave digestion-atomic absorption spectrometry can be used for the detection of calcium content in foods.

KEY WORDS: microwave digestion method; atomic absorption spectrometry; calcium content

1 引言

钙是人体的必需元素之一, 是构成骨骼与牙齿的重

要成份, 在调节细胞代谢、维持肌肉收缩和保证神经传导等方面都有重要作用。缺钙将可能导致严重的疾病, 但是过量补钙则会影响铁和锌的吸收^[1]。因此, 准确测定食品

*通讯作者: 李卫群, 高级工程师, 主要研究方向为光谱分析。E-mail: lwq@wahaha.com.cn

*Corresponding author: LI Wei-Qun, Senior Engineer, Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China. E-mail: lwq@wahaha.com.cn

中的钙含量显得尤为重要。目前测定钙含量的方法有滴定法^[2-6]、分光光度法^[7-10]、原子吸收分光光度法^[11-13]和电感耦合等离子体光谱法^[14,15]等。常用方法是原子吸收分光光度法,国家标准《食品中钙的测定》^[16]和食品安全国家标准《婴幼儿配方食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定》^[17]中规定的方法都是该方法。两个标准中样品的前处理方法分别为湿法消解法和干灰化法,然而,实际操作过程中发现,湿法消解不能处理大批量样品,且混合酸的腐蚀性强,在处理过程中易造成通风柜的腐蚀;采用处理样品时,干灰化法容易造成样品的损失,使检测回收率偏低。

目前,很多元素检测标准中样品的前处理都采用微波消解法,相比于湿法消解和干灰化法,微波消解法更适合在实验室推广。但在钙的检测过程中发现,用微波消解法对样品进行消解和赶酸处理后直接稀释检测时,检测结果明显比理论值偏低,这可能是样品消解不完全所致。针对这一问题,一方面在样品消解时加入双氧水,另一方面利用陶瓷罐在 220 °C 高温和 870 psi 高压下对样品进行消解至消解液澄清透明,赶酸稀释后检测结果还是偏低。因此,查找使用微波消解法检测钙含量时结果偏低的原因非常重要。

2 材料与方 法

2.1 材料、试剂与仪器

奶粉、乳饮料、果汁饮料和面包等均为市售。

硝酸(优级纯,美国 Sigma 公司); 500 mg/L 的钙标准溶液(GSB 07-1285-2000,环境保护部标准样品研究所); 实验用水均为超纯水。

AAS800 原子吸收分光光度仪(美国 PerkinElmer 公司); Multiwave 3000 微波消解炉(奥地利 Anton Paar 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

钙标准溶液的配制:准确吸取 500 mg/L 的钙标准溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 1%(V:V)的盐酸溶液稀释定容,得 50.0 mg/L 的钙标准储备溶液,再分别吸取此标准储备溶液 0.50、1.00、2.00、3.00 和 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 80 g/L 的氯化镧溶液 5 mL,用水稀释并定容,摇匀备用。

2.2.2 样品处理

湿法消解:分别称取 0.5 g 奶粉、5.0 g 两种饮料和 2.5 g 面包于不同的消解瓶中,分别加入混合消解液(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)10 mL,置于电炉上加热消解至溶液澄清,呈无色透明状,继续加热至消解瓶内的溶液剩余 1~2 mL,溶液冷却后,加入适量超纯水,并转移至 25 mL 容量瓶中,用超纯水定容、摇匀。吸取上述样品消解液适量于容量瓶中,用 8 g/L 的氯化镧溶液稀释并定容。同时,用超纯水代

替样品消解液做空白试验。

微波消解:称取适量样品(与湿法消解相同),分别加入 8 mL 硝酸,置于微波消解炉中消解。消解完成后,用赶酸装置对样品进行赶酸至消化管中的溶液剩余 2 mL 左右,冷却后转移至 25 mL 容量瓶中,用超纯水定容、摇匀。吸取上述样品消解液适量于容量瓶中,用 8 g/L 的氯化镧溶液稀释并定容。同时做空白试验。

3 结果与分析

3.1 不同样品稀释倍数对钙含量测定结果的影响

经过湿法消解和微波消解后,不同稀释倍数样品的钙含量测定结果见表 1 和表 2。从表中可以看出,湿法消解后,不同的样品稀释倍数对测定结果几乎没有影响,且都接近理论值。但微波消解后样品中钙含量的测定结果与消解后样品中的硝酸含量有明显的关系。稀释倍数越小,即样品中硝酸含量越高,检测值越低,越偏离理论值。

表 1 湿法消解后不同稀释倍数样品的钙含量测定结果(mg/kg)
Table 1 The calcium content of samples with different dilution ratios treated by wet digestion (mg/kg)

样品名称	2→25 ^a	1→25	1→50	理论值 ^b
奶粉	4026	4010	4021	---
乳饮料	403	408	412	415
果汁饮料	202	209	206	210
面包	514	508	520	---

注: a 表示取 2 mL 样品消解液到 25 mL 容量瓶中,用 8 g/L 氯化镧溶液稀释并定容。b 根据原料中的含量和添加量计算得到。

表 2 微波消解后不同稀释倍数样品的钙含量测定结果(mg/kg)
Table 2 The calcium content of samples with different dilution ratios treated by microwave digestion (mg/kg)

样品名称	2→25	1→25	1→50
奶粉	2215	3756	4012
乳饮料	273	408	420
果汁饮料	120	189	206
面包	306	430	512

3.2 样品中的硝酸浓度对钙含量测定的影响

为证明样品中的硝酸对测定结果的影响,取钙标准溶液进行实验:分别取 50 mg/L 的钙标准溶液 2 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中,加入 80 g/L 的氯化镧溶液 10 mL,再分别加入 0.0、0.2、0.5、1.0、2.0 和 4.0 mL 硝酸,加超纯水定容、摇匀,备用。同时,用超纯水代替钙标准溶液做空白试验。测定结果如表 3 所示。

表 3 不同硝酸含量样品的钙含量测定结果

Table 3 The calcium content of samples with different nitric acid content

加硝酸量 (mL)	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0
检测值 (mg/L)	0.992	0.989	0.785	0.562	0.462	0.457

由表 3 可知, 钙标准溶液中加入硝酸的量低于 0.2 mL/100 mL 时, 对检测结果的影响不明显, 当达到 0.5 mL/100 mL 及以上时, 钙含量的检测结果明显偏低。

3.3 实验改进

以上实验表明, 微波消解法中样品的钙含量检测结果偏低的原因是样品中硝酸含量偏高所致, 特别是对于钙含量低、稀释倍数小的样品。故对微波消解后的样品要进行彻底的赶酸处理, 即样品经过微波消解后, 应赶酸至 1 mL 以下, 再加水 5 mL 左右, 继续赶酸至 1 mL 以下, 加水

定容。其余操作跟原来相同。将采用微波消解法得到的奶粉、乳饮料、果汁饮料和面包等样品的检测结果与采用湿法消解处理的样品作比较, 两种方法检测结果的相对误差 (relative error, RE) 值均小于 5%, 如表 4 所示。

3.4 加标回收实验

称取一定量样品, 加入 50 mg/L 钙标准溶液 5 mL, 加酸消解, 按上述方法赶酸后定容。两种方法的加标回收率如表 5 和表 6 所示, 可见, 两种方法的回收率都在 96.8%~106.0% 之间, 表明该方法可行。

4 结 论

采用原子吸收法检测食品中的钙含量时, 上机溶液中的硝酸含量对检测结果有很大影响; 采用微波消解法处理样品时, 赶酸效果不及湿法消解效果好, 因此消解后样品中的硝酸含量偏高, 由此导致钙含量的检测结果偏低。控制好消解赶酸后样品中硝酸含量时, 利用微波消解-原子吸收光谱法可以准确地检测各类食品中的钙含量。

表 4 微波消解和湿法消解处理样品的钙含量检测结果比较

Table 4 Comparison of calcium content of samples treated by microwave digestion and wet digestion

样品名称	湿法消解检测结果(mg/kg)	微波消解检测结果(mg/kg)	RE(%)
奶粉	4026	4152	3.08
乳饮料	403	412	2.21
果汁饮料	202	197	2.40
面包	514	522	1.64

表 5 湿法消解处理样品中钙含量的加标回收率

Table 5 Recoveries of calcium content of samples treated by wet digestion

样品名称	样品检测值($\mu\text{g/g}$)	加标样品检测值($\mu\text{g/g}$)	实际加标量(μg)	回收率(%)
奶粉	4026	5295	250	102.0
乳饮料	403	463	250	97.2
果汁饮料	202	244	250	98.4
面包	514	639	250	106.0

表 6 微波消解法处理样品中钙含量的加标回收率

Table 6 Recoveries of calcium content of samples treated by microwave digestion

样品名称	样品检测值($\mu\text{g/g}$)	加标样品检测值($\mu\text{g/g}$)	实际加标量(μg)	回收率(%)
奶粉	4152	5378	250	104.0
乳饮料	412	474	250	102.0
果汁饮料	197	241	250	99.6
面包	522	642	250	96.8

参考文献

- [1] 洪邵毅, 薛敏波. 人体的钙营养[J]. 中国儿童保健杂志, 2001, 9(2): 105-108.
Hong SY, Xue MB. Calcium nutrition of the human body [J]. Chin J Child Health Care, 2001, 9(2): 105-108.
- [2] 张歆皓, 邓阿利, 王会东, 等. 儿童补钙剂中钙含量的测定研究[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2016, 32(4): 7-10.
Zhang XH, Deng AL, Wang HD, *et al.* Study of determination of the calcium content in children calcium supplement [J]. J Chifeng Univ (Nat Sci Ed), 2016, 32(4): 7-10.
- [3] 王喜明, 刘玉欣, 常凤启, 等. 滴定法测定保健食品中的钙[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(6): 754-755.
Wang XM, Liu YX, Chang FQ, *et al.* Determination of calcium in health food by titration method [J]. Chin J Heal Lab Technol, 2006, 16(6): 754-755.
- [4] 曹海兰. 保健食品中钙测定方法的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1): 901.
Cao HL. Improvement of method for determination of calcium in health food [J]. Chin J Health Lab Technol, 2004, 14(1): 901.
- [5] 加建斌. 高锰酸钾滴定法测定补钙制品中的钙含量[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(23): 7076-7077.
Jia JB. Determination of calcium content in calcium supplementation products by potassium permanganate titrimetric method [J]. J Anhui Agric Sci, 2007, 35(23): 7076-7077.
- [6] 王瑞斌. 乳类中钙测定方法的探讨[J]. 商场现代化, 2005, 21(7): 239-240.
Wang RB. Study on the method of determination of calcium in milk [J]. Market Mod, 2005, 21(7): 239-240.
- [7] 谭琳琳, 张楠, 张贝, 等. 食品中钙的微波消化-偶氮氯膦分光光度测定法[J]. 职业与健康, 2004, 20(3): 43.
Tan LL, Zhang N, Zhang B, *et al.* Determination of calcium in food by microwave digestion-azo-spectrophotometry [J]. Occup Health, 2004, 20(3): 43.
- [8] 李景梅, 王媛, 王巍, 等. 三溴偶氮膦分光光度法测定钙[J]. 冶金分析, 2004, 24(5): 53-55.
Li JM, Wang Y, Wang W, *et al.* Determination of calcium by bromide arsenazo spectrophotometric method [J]. Metal Anal, 2004, 24(5): 53-55.
- [9] 李琼芳, 钟智斌, 张穗娟, 等. 二溴对甲基偶氮甲磺分光光度法测定调味品中的钙[J]. 中国酿造, 2007, 174(9): 58-60.
Li QF, Zhong ZH, Zhang SJ, *et al.* Determination of calcium content in condiments using DBM-MSA spectrophotometry [J]. China Brew, 2007, 174(9): 58-60.
- [10] 胡浩斌, 郑旭东. 茶叶中钙的快速测定[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39(9): 544-545.
Hu HB, Zheng XD. Rapid determination of calcium in tea [J]. Phys Test Chem Anal-Part B: Chem Anal, 2003, 39(9): 544-545.
- [11] 邵俊. 干、湿法消解-火焰原子吸收法测定多种食品中钙元素的含量[J]. 分析测试(化学工程师), 2015, (11): 22-25.
Shao J. Determination of the calcium content in foods by dry ssh and wet digestion-flame atomic absorption spectrophotometry [J]. Assoc Instrum Anal (Chem Eng), 2015, (11): 22-25.
- [12] 王健英, 项乐源, 李俊松, 等. 大鼠骨骼肌中锌、铁、钙含量的检测方法研究[J]. 中国药业, 2010, 19(22): 23-24.
Wang JY, Xiang LY, Li JS, *et al.* Study of detection method of Zn, Fe and Ca contents in rat skeletal muscle [J]. China Pharm Res, 2010, 19(22): 23-24.
- [13] 金旭忠, 何良兴, 张瑜. 流动注射在线抑制-火焰原子吸收光谱法测定食品中钙含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(8): 1781-1782.
Jin XZ, He LX, Zhang Y. Flame atomic absorption spectrometric determination of the calcium content in foods with flow injection on-line inhibition [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(8): 1781-1782.
- [14] 叶润, 刘芳竹, 刘剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾、钠 8 种元素[J]. 食品科学, 2014, 35(06): 117-119.
Ye R, Liu FZ, Liu J, *et al.* Determination of contents of Cu, Mn, Fe, Zn, Ca, Mg, K and Na in rice using microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(06): 117-119.
- [15] Zeng YW, Wang LX, Du J. Elemental content in brown rice by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy reveals the evolution of asian cultivated rice [J]. J Integr Plant Biol, 2009, 51(5): 466-475.
- [16] GB/T 5009.92-2003 食品中钙的测定[S].
GB/T 5009.92-2003 Determination of calcium in foods [S].
- [17] GB 5413.21-2010 食品安全国家标准 婴幼儿配方食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定[S].
GB 5413.21-2010 National food safety standard Determination of calcium, iron, zinc, sodium, potassium, magnesium, copper and manganese in foods for infants and young children, milk and milk products [S].

(责任编辑: 刘丹)

作者简介



李卫群, 高级工程师, 主要研究方向为光谱学分析。

E-mail: lwq503@126.com