

# 牛奶中钙、钠快速检测方法的研究

常建军\*, 其其格, 高娃, 乌尼尔, 满都呼  
(内蒙古蒙牛乳业(集团)有限公司, 呼和浩特 011500)

**摘要:** **目的** 为了更好地控制原料奶及成品的产品质量, 形成一种简便的检测方法, 更快更准确地鉴别掺假牛奶。**方法** 实验选用传统的国标方法、直接进样法、标准加入-直接进样法三种不同的试验方法对几种产品进行检测, 并比对各种方法的优劣, 从而得到较理想的方法。**结果** 各试验组的钙、钠检出限分别为 0.42 mg/100 g 和 3.75 mg/100 g、0.38 mg/100 g 和 0.96 mg/100 g、0.38 mg/100 g 和 0.96 mg/100 g。**结论** 标准加入-直接进样法是一种新型的、快速且准确的检测方法。

**关键词:** 牛奶; 钙; 钠; 快速检测

## Study of method for rapid detection of calcium and sodium in milk

CHANG Jian-Jun\*, QI Qi-Ge, GAO Wa, WU Ni-Er, MAN Du-Hu

(Inner Mongolia Mengniu Industrial Group Co., Ltd., Hohhot 011500, China)

**ABSTRACT: Objective** In order to control the quality of raw milk, a simple, fast and accurate identification of mixing milk detection method was established. **Methods** National standard method, direct sampling method and standard additions- direct sampling method were applied to testing for several products and comparing the pros and cons of various methods, finally, the experimental method was obtained. **Results** For each tested method group, the calcium and sodium detection limits were 0.42 mg/100 g and 3.75 mg/100 g, 0.38 mg/100 g and 0.96 mg/100 g, 0.38 mg/100 g and 0.96 mg/100 g, respectively. **Conclusion** The standard additions-direct detection method is a novel, rapid and accurate detection method.

**KEY WORDS:** milk; calcium; sodium; rapid detection

## 1 引言

牛奶中含有丰富的矿物质和微量元素。矿物质是人体组织的重要成分, 参与人体各种代谢过程, 生理活动与组织建造, 是人体生长发育不可缺少的营养物质, 又是形成多种酶、激素、维生素的主要成分, 可以维持人体的酸碱平衡、肌肉收缩、舒张, 维持心跳规律<sup>[1-7]</sup>。

牛奶是奶业加工最重要的产品之一, 也是钙的主要来源之一。钙含量直接影响原料奶质量。一般原料奶钙含量在 105~120 mg/100 g 之间, 可作为评价原料奶天然性的一个重要参数。如果含量过高原料奶可能掺入了含钙离子的碱, 含量过低原料奶可能被掺水或被其他物质稀释, 所以牛奶钙含量可以反映牛奶的质量。

基金项目: “十二五”农村领域国家科技计划课题(2012AA10160504)

**Fund:** Supported by National Science and Technology Plan Project "Twelfth Five" in Rural Areas(2012AA10160504)

\*通讯作者: 常建军, 硕士, 主要研究方向为食品新检测方法研究。E-mail: 897396114@qq.com

\*Corresponding author: CHANG Jian-Jun, Master, Inner Mongolia Mengniu Industrial Group Co., Ltd., Hohhot 011500, China. E-mail: 897396114@qq.com

牛奶中钠含量也是一定的,在不同饲养条件下原料奶中钠含量,因产地等原因会有一些的浮动,钠含量一般在40~70 mg/100 g之间。钠含量的高低可以很好地体现原料奶是否掺假,尤其是掺入食用碱时可以通过测定钠含量检测出其掺假情况。

针对目前的市场需求发明创新一种新型的检验方法至关重要,这种方法既能满足牛奶质量控制辨别劣质奶的需求又能满足目前消费市场牛奶快速消费的需求。目前很多新方法的研究还局限在前处理方法的优化上,本方法特对牛奶检验方法进行全面改革,这不仅能快速完成掺假牛奶的检验还能将牛奶在最短的时间送到消费者的餐桌,并且此种方法还能向其他领域拓展完成更多的检验任务。

## 2 材料与方 法

### 2.1 材 料

牛奶由市场随机抽选提供;盐酸(优级纯,北京化工厂购买);硝酸(优级纯,北京化工厂购买);氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ ):高纯;超纯水:实验室自制;表面活性剂:10%曲拉通(triton-x100),按体积比配置;扩散剂:准确称取0.635 g氯化铯,用超纯水定容50 mL;洗涤用肥皂:立白超能皂;钙标准溶液:国家标物中心购买;钠标准溶液:国家标物中心购买;水:超纯水

### 2.2 仪 器

高温灰化设备:马弗炉(Applied Separations.Inc.);天平:感量为0.1 mg;原子吸收分光光度计,天美公司所生产,日立Z-2000;钙、钠空心阴极灯;分析用钢瓶乙炔气和空气压缩机;石英坩埚或瓷坩埚;50 mL、25 mL容量瓶

### 2.3 试验方法

#### 2.3.1 干灰化法试验流程

样品处理流程与GB 5413.21-2010中方法一致。

#### 2.3.2 表面活性剂的选择

为了得到元素干扰少的表面活性剂,将表面活性剂直接配置2%浓度进行检测其元素含量,具体平均检测结果见表一所示。

#### 2.3.3 样品的制备

称取2.5 g牛奶样品,置于25 mL容量瓶中,先加入2%琼脂溶液、1%曲拉通(triton-x100)2 mL、5%肥皂水,再加入0.5 mL氯化铯,再加18 mL2%盐酸,用2%盐酸定容,摇匀待检。测钙时加入氧化镧,同

表1 六种表面活性剂检测两种元素含量(mg/100 g)  
Table 1 Six kinds of surfactant content for the two detected elements (mg/100 g)

	钙	钠
琼脂粉	0.09	0.105
十六烷基三甲基溴化铵	0.251	8.94
十二烷基苯磺酸钠	0.068	7.84
丙烯磺酸钠苯磺酸钠	1.576	10.92
triton-100	0.000	0.005
四丙烯磺酸钠苯磺酸钠	2.854	6.251

样方法制备标准溶液。

#### 2.3.4 标准加入-直接进样法实验步骤

称取牛奶样品5 g于50 mL容量瓶中,先加入10 mL水,再加入表面活性剂(2%琼脂溶液、10%曲拉通(triton-x100)0.2 mL、5%肥皂水),加入5%盐酸20 mL,用水定容至刻度。再从本溶液分别吸1 mL于6个50 mL容量瓶中,加入如表2所示量加入50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,标准溶液用量及浓度如下表2。标准制备与样品检测同步进行,并且整个检测前处理及仪器检测过程只需4~5 h即可完成。

表2 所需标准溶液及其浓度  
Table 2 The required standard solution and its concentration

所需溶液 mL	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面活性剂种类的选择及浓度对检测结果的影响

表面活性剂选用曲拉通、琼脂溶液及日用肥皂水,其中10%曲拉通、琼脂溶液及十二烷基苯磺酸钠浓度及结果见下表。

从上述结果可见,加入0.2 mL的曲拉通检测结果平行性较好,2%琼脂溶液对样品起到了均值的作用,5%肥皂水可以很好地用作表面活性剂。

用上述表面活性剂进行回收率实验,实验结果见下表。

从样品检测结果和回收率情况可知,10%的曲拉通加入0.2 mL时检测结果平行性好而且回收率较理想。琼脂溶液大于5%时会有一定的结块现象,所以

表 3 不同种类、浓度表面活性剂及结果  
Table 3 Different types and concentrations of surfactant and results

表面活性剂	浓度	加入量 mL	钙含量(mg/100 g)		钠含量(mg/100 g)	
			结果 1	结果 2	结果 1	结果 2
曲拉通 triton-100	10%	0.4	115.9	108.5	56.2	50.2
		0.2	117.2	118.3	53.0	52.6
		0.1	103.5	109.2	55.0	48.3
	5%	2	100.8	108.5	49.3	56.8
		2	116.3	117.8	54.1	55.8
		2	105.3	114.5	52.8	47.1
琼脂粉溶液	10%	2	115.9	103.9	53.2	47.2
	5%	2	114.3	116.9	51.3	53.0
十二烷基苯磺酸钠	5%	2	110.8	114.5	52.2	46.2
	2%	2				

表 4 表面活性剂与回收率关系  
Table 4 Surfactants and recovery relationship

表面活性剂	浓度	加入量 mL	回收率 (钙%)	回收率 (钠%)
曲拉通	10%	0.4	87.2	89.2
		0.2	96.2	102.5
		0.1	83.6	92.1
琼脂溶液	5%	2	89.3	87.2
	2%	2	96.2	95.9
	1%	2	88.3	88.2
肥皂水	10%	2	83.9	82.3
	5%	2	100.6	99.3
	2%	2	92.6	85.2

琼脂溶液浓度不能大于 5%，在 2% 琼脂溶液对样品的检测平行性较好，回收率符合要求。肥皂水日常生产工作中较理想的表面活性剂，价格便宜且易购买，5% 肥皂水在牛奶检测中能起到很好的表面活性剂的作用。

### 3.2 盐酸浓度的选择

盐酸可以溶解元素，分别选择 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0% 盐酸溶液做实验，处理同一样品检测其吸光度，实验结果如下图。

如图 1 所示，在 2% 浓度时的盐酸浓度能得到最高的吸光度，这说明在 2% 盐酸对为处理过的样品中元素有很好的溶解性，所以可选 2% 盐酸溶解稀释样品。

### 3.3 标准曲线的绘制

配制 6 个浓度梯度，然后进行检测，根据所得数据，绘制标准曲线如图 1，相关系数可以达到 0.999 以上。具体系列浓度见表 5。

### 3.4 精密度

对同一个 50 mg/100 g 加标样品进行了 7 次测定，并计算标准偏差及 CV% 值，结果见表 6。

### 3.5 回收率实验

选用 3 种不同浓度分别进行了钙、钠的加标回收率测定。其测定结果见下表 7。

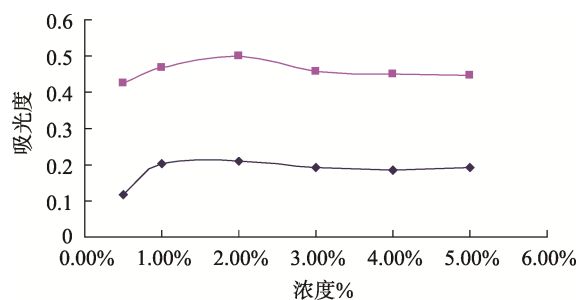


图 1 盐酸浓度与吸光度关系

Fig. 1 Hydrochloric acid concentration and absorbance relationship

表 5 配制元素标准溶液浓度(μg/mL)  
Table 5 Preparation of standard solution concentration of elements (μg/mL)

元素	所需中间溶液浓度(单位: μg/mL)				
钙、钠	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0

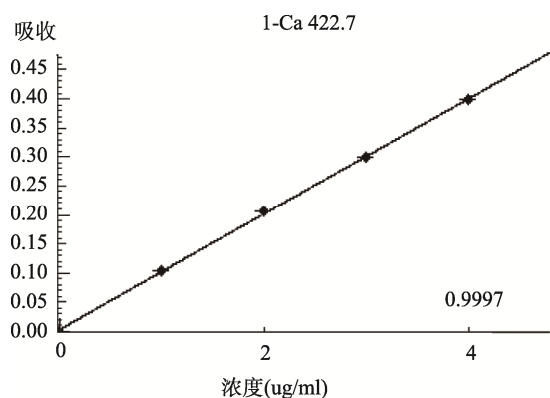


图 2 钙标准曲线绘制

Fig. 2 Standard curve of calcium

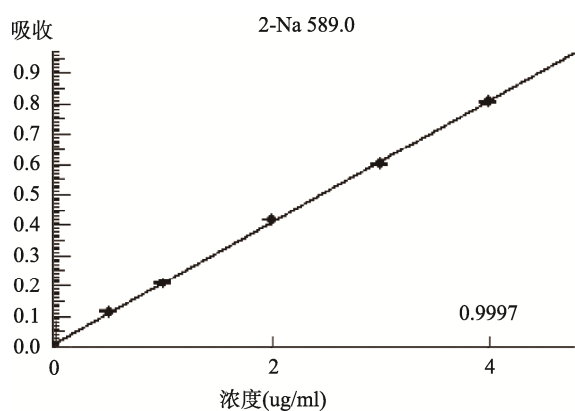


图 3 钠标准曲线绘制

Fig. 3 Standard curve of sodium

表 6 牛奶中钙、钠检测的精密度测试结果

Table 6 Precision of the test results of milk calcium and sodium detection

试验次数	钙测定值(mg/kg)	钠的测定值
1	48.25	48.69
2	49.56	49.81
3	49.96	48.35
4	51.92	50.21
5	51.90	50.91
6	51.04	51.56
7	51.09	50.84
平均值	50.5	50.1
标准偏差(SD)	1.34	1.19
相对标准偏差(RSD, %)	2.66	2.37

表 7 钙、钠回收率测试结果

Table 7 Calcium and sodium recovery test results

加入标准量 (mg/100 g)	钙回收率		钠回收率	
	加标测得量 (mg/100 g)	平均回收率 (%)	加标测得量 (mg/100 g)	平均回收率 (%)
	29.00		28.83	
30	32.52	99.8	28.80	96.0
	28.30		28.79	
	53.02		47.69	
50	52.62	103.1	47.35	95.0
	48.99		47.42	
	72.90		68.67	
70	68.29	95.6	68.43	98.0
	73.00		68.77	

通过测试牛奶中钙、钠检测的回收率在 95.6%~103.1%、95.0%~98.0%之间, 完全能满足检测的需要。

### 3.6 方法检出限

检出限根据 3 倍标准偏差计算, 测试方法为: 绘制标准曲线后将标准空白重复检测 10 次, 根据仪器计算出的标准偏差, 3 倍标准偏差所对应的浓度即为检出限。

所以, 本方法溶液中的检出限为 0.38 mg/100 g、0.96 mg/100 g。

表 8 检出限的计算

Table 8 The detection limit of the calculation

测试结果(μg/mL)	标准偏差	3 倍标准偏差对应浓度 mg/100 g
0.0008 0.0009 0.0010 0.0009 0.0011 0.0012 0.0008 0.0009 0.0009 0.0012	0.000153	0.38
0.0015 0.0011 0.0008 0.0010 0.0011 0.0016 0.0013 0.0017 0.0009 0.0018 0.0019	0.000385	0.96

## 4 结论

通过对干灰化法、直接进样法和标准加入-直接进样法对比研究后得出以下结论:

(1)传统方法检测钙、钠含量, 方法繁琐且需要很长时间, 而标准加入-直接进样法所用时间较短, 适

合现场快速检测。

(2)标准加入-直接进样法检测不仅能快速检测过程中的牛奶,且其需要的仪器设备较单一,方便在线监测。

(3)表面活性剂在牛奶检测中的运用不仅提高了工作效率还大大降低了工作成本,检测速度快,能批量性地检测在线及生产过程中的原料奶及成品检测。

#### 参考文献

- [1] 李慧玲, 张正培. 石墨炉原子吸收光谱法测定钨粉及三氧化钨中微量铅、镉[J]. 四川有色金属, 2002, (2): 23-26.  
Li HL, Zhang ZP. Determination of micro amount Pb and Cd in tungsten powder and tungsten oxide by GF-AAS [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2002, (2): 23-26.
- [2] 张万锋. 火焰原子吸收法测水的总硬度[J]. 安康学院学报, 2008, (1): 18-20.  
Zhang WF. Flame atomic absorption method to measure total water hardness[J]. Ankang College, 2008, (1): 18-20.
- [3] 吴相华, 丁红星. 汞-冷原子吸收光度法测定黄铜中的痕量汞[J]. 兵器材料科学与工程, 1992, (7): 42-44.  
Wu XH, Ding HX. Mercury-cold vapor atomic absorption spectrophotometric determination of trace mercury in brass [J]. Ordnance Mat Sci Eng, 1992, (7): 42-44.
- [4] 张丽敏. 酸对原子吸收法测定锶的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2006, (1): 15-16.  
Zhang LM. Determine the effect of acid strontium atomic absorption spectrometry [J] Glass Enamel, 2006, (1): 15-16.
- [5] 赵文甲, 司晶星. 原子发射光谱、原子吸收光谱与原子荧光光谱之仪器特点及应用比较[J]才智, 2009, (23): 25-26.  
Zhao WJ, Si JX. Atomic emission spectrometry, atomic absorption instrument characteristics and applications of atomic fluorescence spectrometry spectra Comparison [J]. Intelligence, 2009, (23): 25-26.
- [6] 毕淑云, 孙艳涛. 奶粉中钙、铁、锌的火焰原子吸收分光光度法研究[J]. 长春师范学院学报(自然科学版), 2009, (6): 30-33.  
Bi SY, Sun YT. Spectrophotometric study of milk in calcium, iron, zinc and flame atomic absorption [J]. Changchun Norm Univ (Nat Sci), 2009, (6): 30-33.
- [7] 周谐. 石墨炉原子吸收法测定大气中锡的研究[J]. 重庆环境科学, 1997, (5): 24-26.  
Zhou X. Atmospheric tin graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chongqing Environ Sci, 1997, (5): 24-26.
- [8] 薛光荣. 镉镍电池电解液中锂含量的测定[J]. 电池工业, 2000, (5): 23-24.  
Xue GR. Determination of Ni-Cd battery electrolyte lithium content [J]. Battery Ind, 2000, (5): 23-24.
- [9] 方有生. 我国奶业发展中存在的问题及应对措施[J]. 中国畜牧业通讯, 2002, 11: 14-16.  
Fang YS. Problems and countermeasures of China's dairy industry development [J]. Chin Anim Husbandry Bull, 2002, 11: 14-16.
- [10] 刘永明, 李桂芝. 电感耦合等离子体原子发射光谱法间接测定盐酸苯海索[J]. 分析化学, 2001, (01): 28-30  
Liu YM, Li GZ. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy Indirect Determination trihexyphenidyl hydrochloride [J]. Anal Chem, 2001, (1): 28-30.

(责任编辑: 白洪健)

#### 作者简介



常建军, 硕士, 主要研究方向为乳品分析检测。  
E-mail: 897396114@qq.com