

# 微波消解-浓度直读法快速测定食品中 微量钙的含量

高向阳<sup>1,2\*</sup>, 高道竹<sup>3</sup>

(1. 郑州科技学院食品科学与工程学院, 郑州 450064; 2. 河南农业大学食品科学技术学院, 郑州 450002;  
3. 江南大学食品学院, 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 建立微波消解-浓度直读法快速测定食品中的微量钙含量。**方法** 采用硝酸-过氧化氢混合酸进行微波消解, 采用 pCa-1 钙离子选择性电极快速测定钙含量, 同时研究了钙在不同食品组织中的分布。**结果** 最佳条件为: 硼砂-硼酸缓冲剂加入量为 3.5 mL, pH 为 7.4, 1 mol/L 三乙醇胺-盐酸离子强度调节剂加入量为 5 mL。所用电极性能良好, 平行测定的相对标准偏差小于 2.3% ( $n=5$ , 干基), 回收率为 89.6%~96.0%, 所测定干基样品中钙的含量为 0.09~2.64 mg/g, 同一样品中的钙含量呈现由外至内逐渐减小的趋势。**结论** 该法快速简便、成本低廉、读数直观准确, 有利于现场即时测定。

**关键词:** 离子选择性电极; 浓度直读法; 微波消解; 微量钙; 含量分布

## Rapid determination of micro-calcium in food by microwave digestion-concentration direct reading method

GAO Xiang-Yang<sup>1,2\*</sup>, GAO Qiu-Zhu<sup>3</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China; 2. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou, 450002, China; 3. Food Science and Technology School, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the rapid determination of micro-calcium by microwave digestion-concentration direct reading method. **Methods** Nitric acid-hydrogen peroxide solution was used for microwave digestion, and calcium was determined rapidly by pCa-1 calcium selective electrode. Meanwhile the calcium distribution was studied in different food organizations. **Results** Optimal conditions were as follows: the amount of borax and boric acid buffer was 3.5 mL, pH was 7.4, and the amount of ionic strength regulator of triethanolamine and hydrochloric acid (1 mol/L) was 5 mL. The performance of electrode was good. The relative standard deviations were less than 2.3% ( $n=5$ , dry basis), recoveries were ranged from 89.6% to 96.0%, and the calcium content of samples were ranged from 0.09 mg/g to 2.64 mg/g. Calcium content in the same sample presented decreasing trend from outside to inside. **Conclusion** This method is rapid, simple, inexpensive, intuitive and accurate in reading, which is beneficial to on-site determination.

**KEY WORDS:** ion selective electrode; direct reading concentration method; microwave digestion; micro-calcium;

基金项目: 郑州市科技局新兴产业研究与开发基金项目(153PXXCY186)

**Fund:** Supported by New Industry Research and Development Fund Project by the Technology Bureau of Zhengzhou City (153PXXCY186)

\*通讯作者: 高向阳, 教授, 主要研究方向食品质量与安全检测。E-mail: ndgaoxy@163.com

\*Corresponding author: GAO Xiang-Yang, Professor, College of Food Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China. E-mail: ndgaoxy@163.com

content distribution

## 1 引言

钙是人体必需元素,是人类骨、齿的主要无机成分,是神经传递、激素释放、血液凝结、肌肉收缩和乳汁分泌等所必需的活性物质,对人体的新陈代谢、酸碱平衡和防控糖尿病<sup>[1]</sup>、高血压<sup>[2]</sup>有很重要的作用。人体中钙含量不足或过剩都会影响机体的生长发育和健康<sup>[3]</sup>,因此,研究食品中钙的含量及其分布,为消费者提供有益的参考具有积极的社会意义。

目前,测定食品中微量钙的方法有国标法<sup>[4]</sup>、火焰原子吸收法<sup>[5,6]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[7]</sup>、质谱法<sup>[8,9]</sup>、离子色谱法<sup>[10]</sup>和双波长分光光度法<sup>[11]</sup>,这些方法所用仪器昂贵,操作较为繁琐,需要作图或需进行较繁杂的计算,不利于现场快速测定。离子选择性电极浓度直读法依据能斯特方程原理进行工作,离子分析仪用2个标准溶液标定后,在完全相同的条件下测定试液,数分钟内即可直接读取测定结果,所用仪器小巧便携、价格低廉且操作简单,温度的影响可以自动校正,方法准确,读数直观<sup>[12]</sup>,大大降低了分析成本,提高了工作效率,有利于现场进行大批量样品的快速测定,在食品质量与安全检测领域得到了应用<sup>[13-15]</sup>。但浓度直读法快速测定微量钙及其在食品不同组织中的分布尚未见文献报道。

本研究将微波消解技术与离子选择性电极浓度直读法相结合,以市售土豆、香蕉和花生为样品,分别测定样品不同组织中的微量钙含量,研究钙在不同组织中的分布,拓展浓度直读法的应用范围,为食品中钙的快速测定提供新的分析技术,为钙在样品中的分布和功能性产品的开发提供科学参考,有一定的推广应用价值。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要实验材料

土豆、香蕉和花生购于郑州市,样品新鲜。样品用高纯水洗去表面杂质,晾干,将样品的不同组织分离后,用研钵研碎,按蒸馏法<sup>[14]</sup>测定样品中的水分含量。

### 2.2 仪器与试剂

DZF-6050A型真空干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司);BS 224 S型电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司);XT-9900A型智能微波消解仪(上海新拓分析仪器科技有限公司);ST-9816-II型样品前处理加热仪(新拓分析仪器科技有限公司);T-9700型冷却机(上海新拓分析仪器科技有限公司);雷磁PXSJ-216型离子分析仪(上海仪电科学仪器股份有限公司);pCa-1钙离子选择性电极(上海仪点科学

仪器股份有限公司)。

30%双氧水(分析纯,烟台市双双化工有限公司);硼砂-硼酸缓冲液、盐酸、硝酸、氢氧化钾、氯化钾、三乙醇胺等试剂(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 溶液的配制

1 mol/L三乙醇胺-盐酸离子强度调节剂和掩蔽剂:取三乙醇胺36 mL置于250 mL容量瓶中,加入4 mol/L的盐酸50 mL,用高纯水定容至250 mL。

10.00 g/L钙离子标准溶液:准确称取经过105 °C干燥、恒质量的碳酸钙2.4973 g于小烧杯中,用稀盐酸溶解后,用高纯水定容至100 mL容量瓶、混匀;

1000.00 mg/L A 标定液:吸取10.00 g/L Ca<sup>2+</sup>标准溶液5.00 mL于50 mL烧杯中,加入三乙醇胺-盐酸缓冲液5.00 mL、高纯水30 mL,混匀,用氢氧化钾溶液调pH7.4后,移至50 mL容量瓶中,加入3.50 mL缓冲液,用高纯水定容。同法配制含钙浓度为10.00 mg/L的B 标定液。

#### 2.3.2 仪器标定

按照仪器说明书操作,将离子分析仪预热15 min后,按下“模式/4”键,选浓度直读模式。按“确认”及“上下”键选择“mg/L”为浓度单位,按“校准”及“下”键,选择“两点校准”,根据仪器提示输入标定液B的浓度值,即C<sub>1</sub>=10.00 mg/L,并按“确认”键。将处理好的电极对插入B 标定液中,于磁力搅拌器上中速搅拌约15 s,停止搅拌,等数显稳定后,按2次“确认”键。将电极对清洗、处理好后插入A 标定液中,输入C<sub>2</sub>=1000.00 mg/L,同上进行A 标定液的标定,并进行“空白消解液”的校准和储存。按下“确认”键,完成仪器标定。

#### 2.3.3 样品的测定

称取样品0.25 g(准至0.001 g)于溶样杯中,加入10 mL硝酸(香蕉样品加5 mL)、双氧水1 mL,于加热仪上加热至有少量浅黄色气体冒出为止。按表1设定的参数进行微波消解后,于冷却机上进行冷却,将消解液转移至烧杯中,用高纯水多次洗涤溶样杯,合并洗涤液后,移至50 mL容量瓶中定容。吸取20.00 mL于小烧杯中,加5.00 mL三乙醇胺-盐酸溶液,加15 mL高纯水,用氢氧化钾溶液调pH 7.4,加入缓冲液3.50 mL,移入50 mL容量瓶中定容后倒入烧杯中,插入电极对,中速搅拌约15 s,等数显稳定后,直接读取试液中钙的质量浓度ρ(mg/L)。按下式计算干基样品中钙的质量分数ω,同时进行空白消解。

$$\omega(\text{mg/g})=\rho \times 50 \times 50 / 20 \times 1000 m(1-\omega_0)=\rho / 8 m(1-\omega_0)$$

式中,m为称取样品的质量,g;ω<sub>0</sub>为样品中水分的含量,%。

表 1 微波消解参数设定

Table 1 Microwave digestion parameters setting

样品	步骤	压力/MPa	时间/s
土豆	1	0.5	60
	2	1.0	150
	3	1.5	150
香蕉	1	0.5	60
	2	1.0	120
	3	1.5	120
花生	1	0.5	60
	2	1.0	180
	3	1.5	180

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品中水分的测定

按 GB 5009.3-2010《食品中水分的测定》<sup>[16]</sup>中的蒸馏法来测定样品中的水分含量, 平行测定 3 次, 检验无可疑值后取平均值。

表 2 水分测定结果( $n=3$ , 干基)Table 2 Determination results of moisture ( $n=3$ , dry basis)

样品	平行测定值/%			平均测定值/%	RSD/%
土豆皮	21.35	21.51	21.14	21.33	0.9
土豆肉	59.63	59.71	59.39	59.58	0.3
香蕉皮	42.34	42.61	42.47	42.47	0.3
香蕉肉	59.87	59.93	59.59	59.80	0.4
花生壳	6.88	7.16	7.21	7.08	2.6
花生红衣	7.32	7.25	6.99	7.19	2.5
花生仁	7.35	7.52	7.33	7.40	1.4

由表 2 可知, 香蕉肉中的含水量较多为 59.80%, 花生壳水含量较少为 7.08%, 平行测定的相对标准偏差 RSD<2.7%。

#### 3.2 电极斜率校准

钙电极在 25 °C 时的理论斜率为 29.580, 校准的钙电极实际斜率为 26.655。所用钙电极的转换系数大于 90%, 表明电极遵循能斯态响应的性能良好<sup>[17]</sup>。

#### 3.3 实验器皿的预处理

实验所用到的玻璃器皿均使用 6 mol/L 的硝酸溶液浸泡 5 h 以上, 用高纯水洗净后投入使用。

#### 3.4 消解溶剂量的确定

根据 XT-9900A 智能微波消解仪说明书的推荐, 消解

溶剂加入量和消解溶剂比按照表 3 设定的参数, 消解效果良好。

表 3 消解溶剂加入量

Table 3 Amount of digestion solvents

样品	土豆	香蕉	花生
硝酸/mL	10	5	10
双氧水/mL	1	1	1
样品消解液	清澈、透明	清澈、透明	清澈、透明

#### 3.5 酸度的影响

在 pH 4~10 的范围内, 按分析方法分别测定 100.00 mg/L 和 1000.00 mg/L 的钙标准溶液, 结果见图 1 和图 2。由图 1 和图 2 可知, 最佳测定 pH 为 6~8, 与文献<sup>[18]</sup>的报道一致。在此酸度范围内测定, 准确度较高。经综合考虑, 选择用 pH 7.4 的硼砂-硼酸缓冲液控制酸度。

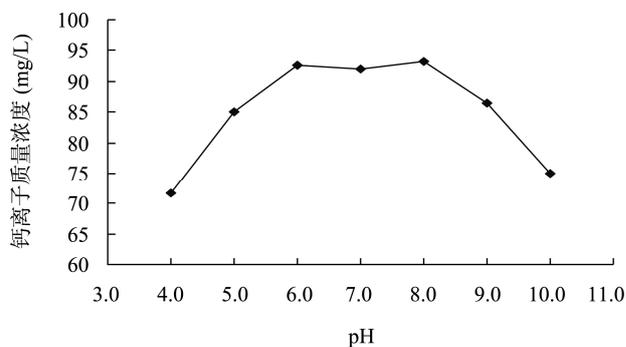


图 1 pH 值对 100.00 mg/L 钙标准溶液的影响

Fig. 1 Effect of pH on the 100.00 mg/L calcium standard solution

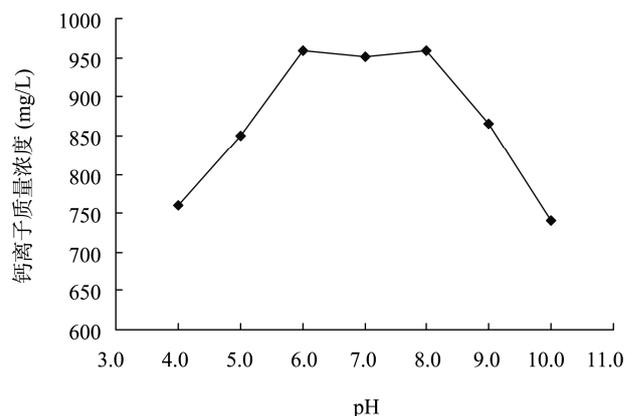


图 2 pH 值对 1000.00 mg/L 钙标准溶液的影响

Fig. 2 Effect of pH on the 1000.00 mg/L calcium standard solution

#### 3.6 pH 缓冲剂的用量

当 pH 7.4 的硼砂-硼酸缓冲剂加入量分别为 0、1.00、2.50、3.50、5.00 mL 时, 100 mg/L 钙标准液的测定结果如

图3所示。由图3可知, pH 7.4的硼砂-硼酸缓冲剂加入量为3.50~5.00 mL时, 测定的误差较小, 为减少成本和测定误差, 实验选择缓冲剂的用量为3.50 mL。

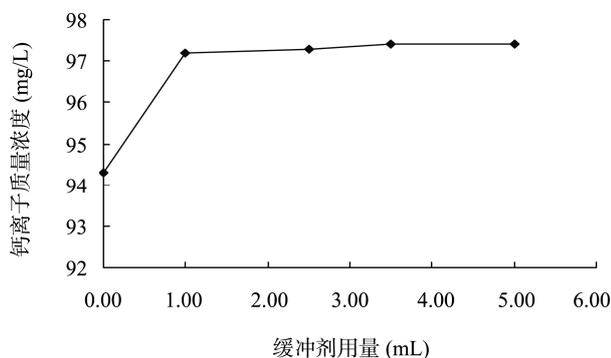


图3 缓冲剂用量对钙离子测定的影响

Fig. 3 Effect of TISAB amount on the determination of calcium ion

### 3.7 离子强度调节剂的用量

按实验方法测定 100 mg/L 钙标准液, 当 1 mol/L 三乙醇胺-盐酸加入量为 1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL 时, 测定结果如图4所示。由图4可知, 三乙醇胺-盐酸加入量为 5.00 mL 时, 测定的准确度最高, 因此, 实验选用离子强度调节剂用量为 5.00 mL。

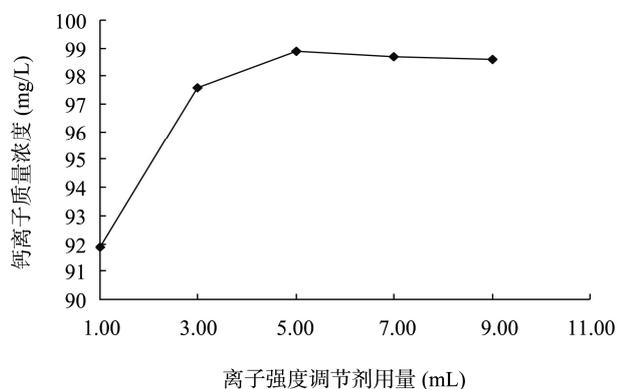


图4 离子强度调节剂用量对钙离子测定的影响

Fig. 4 Effect of the amount of ionic intensity regulator on the determination of calcium ion

### 3.8 样品测定结果

按 2.3.3 步骤对样品进行 5 次平行测定, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 干基样品中钙的含量为 0.09~2.64 mg/g, 各样品不同组织中的钙含量存在较大差异, 呈现从外向内部逐渐减小的趋势。钙含量较高的是花生壳, 为 2.64 mg/g, 含量较少的是香蕉肉, 为 0.09 mg/g, 5 次平行测定的相对标准偏差 RSD<2.3%。

### 3.9 回收率

加标回收率的测定结果如表 5 所示。由表 5 可知, 钙

加标回收率在 89.6%~96.0% 之间。

表 4 样品中钙的测定结果( $n=5$ , 干基)  
Table 4 Determination results of calcium in samples ( $n=5$ , dry basis)

样品	测定值 mg/g					平均测定值 mg/g	RSD%
土豆皮	0.80	0.77	0.80	0.77	0.78	0.78	1.9
土豆肉	0.25	0.25	0.24	0.25	0.24	0.25	2.2
香蕉皮	2.41	2.49	2.44	2.46	2.41	2.44	1.4
香蕉肉	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0
花生壳	2.61	2.66	2.64	2.70	2.60	2.64	1.5
花生红衣	1.04	1.03	1.02	1.00	1.05	1.03	1.9
花生仁	0.40	0.38	0.39	0.40	0.39	0.39	2.1

表 5 回收率结果

Table 5 Results of recoveries

样品	本底值/mg	加标量/mg	加标后测定量 /mg	回收率 /%
土豆皮	0.78	0.50	1.24	92.0
土豆肉	0.25	0.50	0.70	90.0
香蕉皮	2.44	2.50	4.68	89.6
香蕉肉	0.09	0.10	0.18	90.0
花生壳	2.64	2.50	4.96	92.8
花生皮	1.03	1.00	1.98	95.0
花生仁	0.39	0.50	0.87	96.0

## 4 结论

将微波消解技术与离子选择性电极浓度直读法相结合, 充分发挥了两者的优点, 大大提高了工作效率; 该法无需作图和进行复杂的计算, 读数直观, 所用离子分析仪小巧便携, 选择合适的选择性电极就可在仪器标定后直接读取试液的测定结果, 利于现场快速检测。本研究可为食品中微量钙的分析提供了一种成本低廉、操作简便、现场可直接快速测定的新方法, 为花生、香蕉、土豆等食品的科学利用提供参考, 有一定的推广应用价值。

### 参考文献

- [1] 郑飞飞, 范志红. 乳制品摄入与糖尿病风险防控[J]. 中国乳品工业, 2014, 42(6): 34-37.  
Zheng FF, Fan ZH. Dairy consumption and diabetes risk control [J]. China Dairy Ind, 2014, 42(6): 34-37.
- [2] 董德宽, 蔡烈麟. 牛奶有助于防控人类高血压[J]. 中国乳业, 2014, (146): 64-66.  
Dong DK, Cai LL. Milk helps human prevention and control of

- hypertension [J]. *China Dairy*, 2014, (146): 64–66.
- [3] 魏新军. 食品营养与卫生学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2001.  
Wei XJ. *Food nutrition and hygiene* [M]. Beijing: China's Agricultural Science and Technology Press, 2001.
- [4] GB/T 5009.92-2003 食品中钙的测定[S].  
GB/T 5009. 92-2003 The determination of calcium in food [S].
- [5] 朱静平, 崔涛. 火焰原子吸收法测定油橄榄叶片中的微量元素[J]. 广州化工, 2014, 42(21): 124–125.  
Zhu JP, Cui T. Determination of Ca, Mg, Fe and Zn in olive leafs by FAAS [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2014, 42(21): 124–125.
- [6] 孙琦, 刘鹭, 张书文, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定牛奶中钙含量[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 162–165.  
Sun Q, Liu L, Zhang SW, *et al.* Determination of calcium in milk by microwave digestion and flame atomic spectrometry [J]. *Food Sci*, 2012, 33(14): 162–165.
- [7] 王安亭, 王祖华, 朱再峰. ICP-AES 测定黑色食品中 12 种微量元素[J]. 食品工业, 2015, 36(10): 270–273.  
Wang AT, Wang ZH, Zhu ZF. ICP-AES determination of 12 microelement in the black food [J]. *J Food Ind*, 2015, 36(10): 270–273.
- [8] 钟涛, 杨美玲, 裴妙荣, 等. 微波等离子体炬-质谱法测定饮用水中微量钙[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(1): 26–30.  
Zhong T, Yang ML, Fei MR, *et al.* Determination of trace-amount calcium in drinking water by microwave plasma torch mass spectrometry [J]. *Chem J Chin Univ*, 2016, 37(1): 26–30.
- [9] 李梦怡, 董喆, 费丽娜, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中的 9 种元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 944–950.  
Li MY, Dong Z, Fei LN, *et al.* Determination of 9 kinds of elements in health food by microwave Digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(3): 944–950.
- [10] 巢静波, 史乃捷, 吴冰. 干灰化-离子色谱法测定木耳标准物质中的钾、钙、镁[J]. 化学分析计量, 2014, 23(4): 11–13.  
Chao JB, Shi NJ, Wu B. Determination of K, Ca and Mg in Black fungus certified reference material by dry ashing-ion chromatography [J]. *Chem Anal Meter*, 2014, 23(4): 11–13.
- [11] 姚文红, 徐香. 双波长分光光度法测定牛奶中的钙[J]. 化学分析计量, 2012, 21(4): 71–73.  
Yao WH, X X. Determination of calcium in milk by dual wavelength spectrophotometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2012, 21(4): 71–73.
- [12] 高向阳, 朱盈蕊, 高道竹, 等. 固定时间-加标浓度直读法测定小麦中铜的生物吸收比[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(4): 70–74.  
Gao XY, Zhu YR, Gao QZ, *et al.* Determination of the biological absorption ratio of copper in wheat by fixed-time and concentration direct-reading method [J]. *Sci Technol Cereals*, 2015, 23(4): 70–74.
- [13] 高向阳, 高道竹, 王长青. 加标浓度直读法快速测定椒类调味品中的微量氟[J]. 中国调味品, 2016, 41(2): 116–120.  
Gao XY, Gao QZ, Wang CQ, *et al.* Rapid determination of micro-fluorine in pepper-class condiment by direct-reading concentration method after standard addition [J]. *China Condiment*, 2016, 41(2): 116–120.
- [14] 高向阳, 魏姜勉, 张娜. 加标浓度直读法测定茶叶中不同溶解特性的铜[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 135–139.  
Gao XY, Wei JM, Zhang N. Determination of copper ions with different dissolution characteristics in tea by concentration direct-reading method after standard solution addition [J]. *Food Sci*, 2014, 35(4): 135–139.
- [15] Snezana K, Zvonimir S, Ana D, *et al.* Direct determination of calcium, sodium and potassium in fermented milk products [J]. *Acta Periodic Technol*, 2012, 1450-7118(42): 43–49.
- [16] GB 5009.3-2010 食品中水分的测定[S].  
GB 5009.3-2010 Determination of moisture in foods [S].
- [17] 高向阳. 新编仪器分析(第四版)[M]. 北京: 科学出版社, 2013.  
Gao XY. *New instrument analysis(The 4<sup>th</sup> Edition)* [M]. Beijing: Science press, 2013.
- [18] 李慧蕊, 刘焕云, 苑艳辉. 离子选择性电极法测定食品中钙的含量[J]. 食品与药品, 2005, 7(4): 57–59.  
Li HL, Liu HY, Yuan YH. Determination of the calcium content of the food with ion-selective electrode [J]. *Food Drug*, 2005, 7(4): 57–59.

(责任编辑: 姚菲)

## 作者简介



高向阳, 教授, 主要研究食品新资源开发利用、食品质量与安全快速检测。  
E-mail: ndgaoxy@163.com