

离子选择性电极浓度直读法快速测定 火棘果中的微量钙

高向阳, 朱 玲, 孙灵霞
(河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 目的: 为火棘果中钙含量的测定提供一种准确、快速、简便、直观的测定方法, 并为火棘果功能性成分的开发提供科学依据。方法: 用干法灰化处理样品, 用钙离子选择性电极浓度直读法快速测定了火棘果中的钙, 实验对离子强度调节剂和掩蔽剂的用量, 缓冲剂的用量以及最佳适用 pH 范围、方法回收率、精密度、检出限及线性范围作了探讨。结果: 实验结果表明: 方法的线性范围为 0.731~4017mg/L, 检出限为 1.21×10^{-2} mg/L, 回收率为 92.36%~108.50%, 方法的 RSD% 为 1.6% (n=6)。结论: 该法用于火棘果中钙的测定快速、简便、成本低廉, 结果令人满意。

关键词: 离子选择性电极; 浓度直读; 钙; 火棘果

Determination of Micro-calcium in *Pyracantha fortuneana* Fruit by Direct-reading Method of Ca Ion Selective Electrode

GAO Xiang-yang, ZHU Ling, SUN Ling-xia
(College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Purposes: To provide a kind of accurate, fast, simple, and direct reading method for calcium content in *Pyracantha fortuneana* fruit, for its functional compositions in scientific study. Methods: To measure the calcium content in *Pyracantha fortuneana* fruit by calcium-selective electrode—direct reading concentration method. The experiment studied the TISAB (total ionic strength adjustment buffer), the optimal scope of pH and the recovery, precision, and detection limit of this method. Results: The linear range is 0.731~4017mg/L, the detection limit 1.21×10^{-2} mg/L, the recovery is 92.36%~108.50%, and the RSD% is 1.6% (n=6). Conclusions: This method is fast and simple for the determination of the calcium in *Pyracantha fortuneana* fruit. The cost is low and the result is satisfactory.

Key words ion-selective electrode; direct-reading method; calcium; *Pyracantha fortuneana* fruit

中图分类号: TS201.26

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0305-04

收稿日期: 2006-01-17

基金项目: 河南农业大学重点学科建设基金资助项目(10466-X-082301)

作者简介: 高向阳(1949-), 男, 教授, 主要从事仪器分析、食品分析方面的研究。

- (6): 2161-2166.
- [3] 韦保耀, 黄丽, 滕建文. 紫苏芳香油含量的研究[J]. 食品科技, 2004 (8): 41-43.
- [4] KOEZUKA Y, HONDA G, TABATA M. Essential oil types of the local varieties and their F1 hybrids of perilla frutescens[J]. Shoyakugaku Zasshi, 1984, 38 (3): 238-242.
- [5] HIROSHI I T O. Studies on folium perillae VI. Constituent of essential oils and evaluation of genus perilla[J]. Yakugaku Zasshi, 1970, 90 (7): 883-892.
- [6] NISHIZAWA A, HONDA G, TABATA M. Genetic control of perillene accumulation in perilla frutescens[J]. Phytochemistry, 1990, 29 (4): 2873.
- [7] HONDA G, KOEZUKA Y. Antidermatophytic compounds of perilla frutescens britton var. crispadecene. [J]. Shoyakugaku Zasshi, 1984, 38 (1): 127-130.
- [8] YAMAMOTO H, OGAWA T. Antimicrobial activity of perilla seed polyphenols against oral pathogenic bacteria[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2002, 66 (4): 921-924.
- [9] 王玉萍, 朱兆仪, 杨峻山. 紫苏叶的质量研究 I. 气相色谱法测定紫苏叶中紫苏醛的含量[J]. 药物分析杂志, 2000, 20 (5): 307-309.
- [10] 江苏新医学院. 中药大辞典: 下册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 2536.

火棘果钙是人体必需元素, 缺钙会影响骨骼的发育和结构, 表现为婴幼儿的佝偻病和成年人的骨质疏松症^[1]。测定食品中钙的国家标准方法有原子吸收法和配位滴定法^[2], 原子吸收法所用仪器较大、价格昂贵, 不适用于现场检测。配位滴定法操作较繁琐, 且不适用于微量钙的测定。火棘(*Pyracantha* spp), 又名红子、救军粮, 属蔷薇科火棘属常绿灌木野生果树^[3]。火棘果实酸甜适口、微涩、香气浓郁, 含有丰富的营养物质, 其中含有16种氨基酸、5种脂肪酸、18种无机盐及微量元素、8种维生素和糖等营养成分^[4-5]。离子选择性电极浓度直读法快速测定样品中的钙, 具有选择性好、共存离子干扰少、方法简便、直观, 所用仪器小巧便携、便宜易购、分析成本低廉、适于现场测定, 利于普及推广的显著特点^[6], 但离子选择性电极浓度直读法快速测定火棘果中的微量钙目前尚未见文献报道。本文用干法灰化处理样品, 用选择性电极浓度直读法快速测定了火棘果中的钙, 从仪器上直接读取测定值, 无需作图和进行复杂计算, 省时省力, 工作效率得以充分提高, 为火棘果中钙含量的测定提供了一种简便、快速、直观的新型分析方法, 分析结果令人满意, 为火棘果功能性产品的开发提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

火棘果样品采自河南农业大学花圃, 9成熟; PCa-1型钙离子选择性电极 上海精密科学仪器有限公司; 212型饱和甘汞电极、231pH型玻璃电极 上海恒誉水分仪器厂; PXSJ-216型离子分析仪; SYZ-B型石英亚沸高纯水蒸馏器 江苏省宜兴市勤华石英玻璃仪器厂; 电热干燥箱; 马弗炉; 电子天平等。

1.2 试剂

氢氧化钾、氯化钾 天津科密欧化学试剂开发中心; 三乙醇胺 天津市北辰方正试剂厂; 盐酸 开封开化有限公司试剂厂。以上试剂均为分析纯; 所用水为二次重蒸去离子水。

1.3 方法

1.3.1 主要试剂的配制

钙离子标准储备液: 准确称取无水碳酸钙 5.0038g (AR级, 105℃干燥至恒重) 于小烧杯中, 加10ml去离子水并滴加6mol/L盐酸至完全溶解后, 定容到100ml容量瓶中, 此为含钙 2.000×10^4 mg/L 的储备液。再逐级稀释为1000mg/L的钙标准溶液, 备用。

40.00、4000.00mg/L钙离子校准液: 吸取10.00ml 2.000×10^4 mg/L的钙离子标准溶液于小烧杯中, 用离子

计调pH8.0后移入50ml的容量瓶中, 再加入5.00ml 0.15mol/L的三乙醇胺、4.00ml 4mol/L KCl后定容, 此为4000.00mg/L的钙离子校准液, 同法配制40.00mg/L的钙离子校准液和空白校准液。

0.15mol/L三乙醇胺溶液: 取98%的三乙醇胺2.00ml于烧杯中用盐酸调节pH至8.0后, 定容于100ml的容量瓶中即得0.15mol/L的三乙醇胺溶液。

1.3.2 样品的消化

取鲜果样品用自来水冲洗干净, 再用去离子水洗三次, 于洁净无尘处自然晾干, 称取50g左右在105℃电热干燥箱中干燥至恒重, 称取10g(称准至0.0001g)干物质在电炉上炭化至无烟, 移入马弗炉中灰化至呈白色恒重为止。加入一定量的1:3的盐酸使灰分充分溶解, 加热使多余盐酸挥发, 定容于50ml容量瓶中, 混匀备用。

1.3.3 电极斜率校准

分别用40.00、4000.00mg/L校准液和空白校准液对离子分析仪和电极进行校准, 存储电极斜率和空白值。经过校准后电极的斜率为28.921, 空白校准液的空白值为1.214mg/L。

1.3.4 样液的测定

从50ml容量瓶中移取5.00ml样液并调节pH8.0后移入25ml容量瓶中, 分别加入3.00ml三乙醇胺, 3.00ml氯化钾, 定容后置于小烧杯中, 用钙电极测量, 同时测定样品空白。选用浓度直读模式直接读出钙的浓度C(mg/L), 并按以下公式计算每克样品中的钙含量。

$$X_{\text{干基}}(\text{mg/g}) = C \times 25.00 \times 10^{-3} \times 50.00 / (5.00 \times m)$$

式中, C为钙的浓度(mg/L); m为样品的质量(g)。

2 结果与分析

2.1 实验条件的选择

2.1.1 pH值范围的确定

用100mg/L钙标准溶液进行实验, 结果表明: 溶液的pH在7~9时测定误差较小且基本恒定(如图1), 本

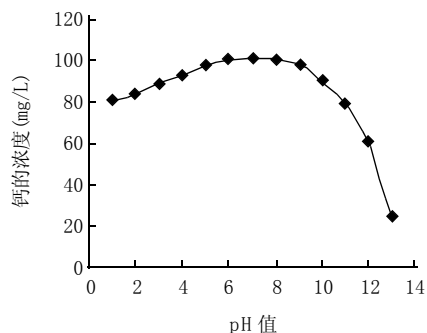


图1 pH值对钙测定的影响

Fig.1 pH value to effects of calcium assay

表1 钙含量和精密度
Table 1 Experiment of calcium content and precision

实验号	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
样品钙含量(mg/g)	7.00	7.08	6.92	7.19	6.89	7.07	7.02	0.11	1.6

实验选择在pH8.0的条件下测定。

2.1.2 离子强度调节剂用量的选择

配制KCl离子强度调节剂系列溶液：分别取5.00ml 1000mg/L的钙标准溶液于烧杯中，调节pH 8.0后分别移入7个50ml容量瓶中，各加入0.15mol/L三乙醇胺6ml，然后依次加入4mol/L KCl 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00ml，定容后即得离子强度调节剂不同用量的100mg/L钙标准溶液。在相同的条件下测定，结果如图2。当用量为6~12ml时钙的测定结果较为稳定且误差较小，为节约试剂，KCl溶液采用6ml。

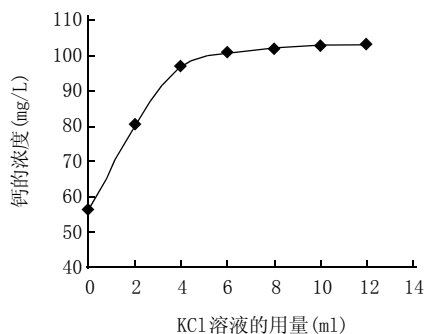


图2 离子强度调节剂对钙测定的影响
Fig.2 Ion strength regulators on effects of calcium assay

2.1.3 掩蔽剂和缓冲剂用量的选择

三乙醇胺与盐酸形成缓冲溶液，具有稳定溶液的pH值和掩蔽Fe³⁺、Al³⁺等离子作用^[7]。分别取5.00ml 1000mg/L的钙标准溶液于烧杯中，调节pH8.0后分别移入7个50ml容量瓶中，各加入4mol/L KCl 6.00ml，然后依次加入0.15mol/L三乙醇胺0.00、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00、11.00ml，定容后即得三乙醇胺不同用量的100mg/L钙标准溶液。在相同的条件下测定，结果表明三乙醇胺用量5.00~7.00ml时，测定结果较为稳定且误差较小，本文选用6.00ml三乙醇胺。

2.2 检测限

与样品相同的条件下对空白溶液进行11次平行测定，由空白溶液3倍标准偏差得出本方法的检出限为0.0121mg/L。

2.3 线性范围

分别配制0.10、0.40、4.00、40.00、400.00、2000.00、4000.00、5000.00mg/L浓度的钙系列标准溶液，用浓度直读法测出实际浓度C，并作E~lgC图，由图3测定的线性范围为0.731~4017mg/L。

2.4 测定结果和精密度

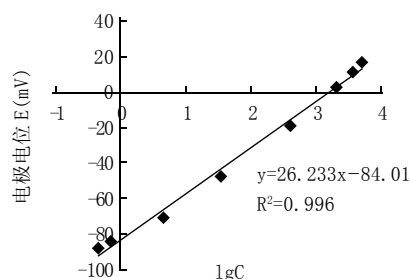


图3 浓度的对数与电位之间的关系
Fig.3 Relationship between logarithms of Calcium concentration and electric potential

取已消化并定容于50ml容量瓶中的样液5.00ml置于烧杯中调节pH值到8.0左右转移到25ml容量瓶中分别加入3ml三乙醇胺和3ml KCl，定容、混匀后测定，6次平行测定的结果如表1。火棘果样品中钙含量平均为7.02mg/g，测定的标准偏差为0.11，RSD%为1.6%。

2.5 回收率

取已消化并定容于50ml容量瓶中的样液5.00ml置于烧杯中分别加入0.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml的4000.00mg/L钙标准溶液，调节pH8.0后转移到25ml容量瓶中分别加入3.00ml三乙醇胺和3.00ml KCl，定容、测定，结果如表2所示，该方法的回收率在92.36%~108.50%之间。

表2 回收率实验
Table 2 Experiment of recovery

实验号	1	2	3	4
本底值(mg/L)	281.1	281.1	281.1	281.1
加标量(ml)	2	4	6	8
总量(mg/L)	367.9	428.9	513.1	610.2
加标回收率(%)	108.5	92.36	96.67	102.8

3 结论

钙离子选择性电极浓度直读法测定火棘果中的钙含量，用干法消化样品，在所实验的条件下，测定的线性范围为0.731~4017mg/L，检出限为 1.21×10^{-2} mg/L，回收率92.36%~108.50%，RSD%为1.6%。该法所用仪器小巧便携，重量仅有1kg左右，且具有断电保护和记忆功能，校准一次可以正常连续使用4周左右，能储存、打印50套实验数据，数分钟即可完成一个试样的测定，用于火棘果中钙的快速测定，结果令人满意，为火棘果中钙的进一步开发利用提供了一种经济简便、现场快速测定的理想方法。

火焰原子吸收分光光度法快速测定饮料中的铜

王 晖, 郝莉花, 王龙霞
(河南省产品质量监督检验院, 河南 郑州 450004)

摘 要: 本法采用火焰原子吸收法测定饮料中的铜含量, 并在此基础上用硝酸稀释法处理样品, 经过比较, 发现该法样品前处理简便、快捷, 克服了消化法繁琐、耗时以及直接进样法的易堵塞燃烧头、基线漂移等缺点, 测定结果准确。该方法样品加标回收率为 92%~103%, 相对标准偏差为 0.58%, 检出限为 0.015mg/L。

关键词: 火焰原子吸收分光光度法; 稀释法; 饮料; 铜

Fast Determination of Copper in Beverage by Flame Atomic Absorption Spectrometry

WANG Hui, HAO Li-hua, WANG Long-xia
(Henan Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: The copper concentration in beverage has been determined by the method of flame atomic absorption spectrometry and the pre-treatment of sample has been performed by the dilution method in this study. This method has produced not only satisfactory results, but also many advantages including easy pre-treatment of sample, convenience and base line drift. It has a good sample recovery rate of 93.0%~109%. Its relative standard deviation is from 0.808% to 2.62%, and the detection limit is 0.08%.

Key words flame atomic absorption spectrometry; dilution method; beverage; copper

中图分类号: TS201.26

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0308-03

铜是人体血液、脑及肝脏组织中的铜蛋白组成部分, 是人体必需的微量元素, 但摄入过量会对肝脏造成损害, 因此铜的检验是食品卫生部门的一项常规检测内容, 国标 GB/T5009.13—2003 规定食品中铜元素的测定要采用火焰原子吸收分光光度法。该法前处理要求对固体样品采用干法消化以去除有机物, 对液态样品采用直接进样法, 如其所含的固形物较多, 则采用先浓缩后消化(湿法消化)的进样方法^[1]。目前, 我国国家标准所指的饮料是指不含酒精的各种软饮料, 包括含乳饮料、植物蛋白饮料、果汁及果汁饮料、蔬菜汁及蔬菜汁饮料、茶饮料, 运动饮料, 碳酸饮料, 固体饮料、瓶

装饮用水及其它饮料等十大类^[2], 除瓶装饮用水外其它饮料的主要成份都是碳水化合物和蛋白质, 因此大多数饮料在直接进样后, 仪器的燃烧头容易积碳, 发生堵塞, 使测定基线漂移, 准确性降低, 影响测定^[3]。而消化法又存在着耗时长、易污染环境等缺点。因此快速、准确的测定铜元素在实验室检验中是非常重要的。

通过多次实验比较, 发现用稀硝酸将样品稀释到一定的体积, 无需消化直接进样测定饮料中的铜元素, 要比国标中所规定的前处理方法更快速、准确。这不但克服了消化法繁琐耗时以及直接进样法易堵塞燃烧头、基线漂移等现象, 而且得到令人满意的检出限、精密

收稿日期: 2006-03-29

作者简介: 王晖(1969-), 女, 工程师, 硕士, 主要从事食品质量与安全检验研究。

参考文献:

- [1] 魏新军. 食品营养与卫生学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2001: 43-44.
- [2] GB/T5009-92-2003. 食品中的钙的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 657-660.
- [3] 邓如福, 王三根. 火棘色素理化特性初探[J]. 中国野生植物, 1990(2): 43-46.
- [4] 牟君富, 蔡金腾, 李淑云. 红子果实生理变化与采收利用的相关性[J]. 西南农业学报, 1992, 5(3): 42-47.
- [5] 蔡金腾, 丁筑红. 贵州省火棘资源调查研究[J]. 贵州农学院学报, 1994, 13(1): 49-54.
- [6] 高向阳. 新编仪器分析[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2004: 164.
- [7] 张新爱, 张秀华. 定量掩蔽剂对测钙准确度影响的研究[J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 2002, 12(4): 34-35.