

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.

度和准确度。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

AA-240FS 型原子吸收分光光度计 美国 Varian 公司; SIPS 在线自动稀释装置 美国 Varian 公司; 电子天平; 马弗炉; 铜空心阴极灯。

1g/L 的铜标准溶液 国家标准物质中心; 蒸馏水; MITONE 制备的去离子水; 硝酸(优级纯); 高氯酸(优级纯)。

1.2 测定条件

原子吸收分光光度计工作参数: 波长 324.5 nm, EHT 为 57V, 灯电流 4.0 mA, 狭缝 0.5 nm, 空气-乙炔流量分别为 6.5 L/min 和 0.8 L/min。

1.3 样品的前处理

稀释法: 移取 5 ml 的样品于 25 ml 容量瓶中, 同时称取该样品的质量, 用 1% 的稀硝酸稀释定容。样品摇匀后上机测定。

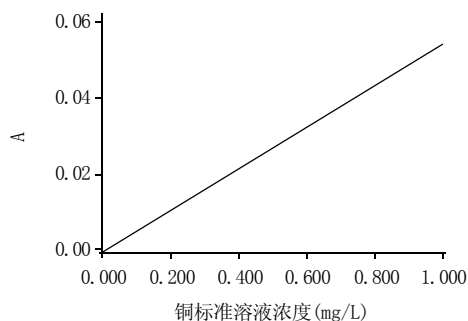
干法消化法: 称取 5.00 g 左右的样品于 50 ml 的瓷坩埚中, 用小火将样品浓缩至干, 再用大火将样品炭化, 在不冒烟后将其放入 $500 \pm 25^\circ\text{C}$ 马弗炉中 5 h, 冷却, 用 1% 的稀硝酸稀释定容至 25 ml。

湿法消化法: 称取 5.00 g 左右的样品于 250 ml 的三角瓶中, 加入混合酸 10 ml, 加盖过夜后, 放在电热板上加热消化至所产生黄烟变为白烟, 样品溶液呈无色或淡黄色。在此过程中要视情况加入混合酸, 以免溶液颜色突然变黑, 发生爆炸。最后加 25 ml 的去离子水, 大火加热, 余 2~3 ml 溶液后, 再用去离子水稀释定容至 25 ml。

1.4 标准曲线的绘制

将 1g/L 的铜标准溶液用 1% 的稀硝酸稀释得到 1mg/L 浓度的铜标准溶液, 并将其作为母液, 利用 SIPS 在线自动装置稀释后, 测定铜元素的标准曲线如下, 其方程为:

$$A = 0.0539 \times C - 0.0038 \quad (r = 1.0000)$$



2 结果与分析

2.1 稀硝酸浓度的选择

用不同的硝酸浓度配制 1mg/L 铜元素标准溶液, 测定其吸光度(见图 1)。由图 1 可以看出稀释浓度 1% 的稀硝酸最佳。

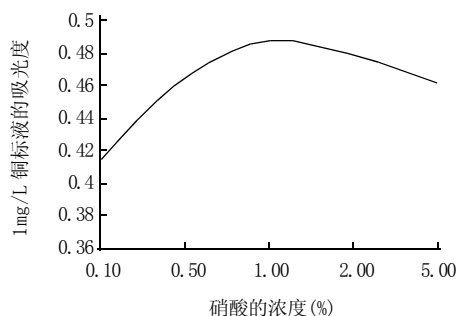


图 1 硝酸浓度与吸光度的关系

Fig.1 Relationship between nitric acid and absorbance

2.2 样品稀释倍数的选择

对优酸乳、酸牛奶、花生露这三种固形物含量较多的饮料, 分别用 1% 的稀硝酸溶液稀释 1、2.5、5 倍, 然后上机测定。结果发现稀释 1、2.5 倍的样品在进样十次左右燃烧头就开始出现积炭现象。而稀释 5 倍的样品在测定三十次后, 燃烧头仍没有积炭现象出现。

2.3 背景吸收干扰的测定

比较加氙灯扣背景与不加氙灯扣背景所测试溶液吸光度的大小, 可以确定不存在背景吸收干扰。

2.4 加标回收实验

所有样品都有进行加标回收实验, 测定结果见表 1。

表 1 各类饮料处理液及加标液的铜元素测定值及回收率
Table 1 Copper concentration and recovery rate in different beverages

样品	样品 Cu 含量测定结果 (mg/kg)	处理液测定值 (mg/L)	加标 (0.4mg/L) 测定值 (mg/L)	回收率 (%)
纯牛奶	0.11	0.020	0.404	96
酸牛奶	0.13	0.025	0.392	92
优酸乳	0.13	0.026	0.393	92
果味奶饮	0.10	0.020	0.388	92
豆奶	1.01	0.203	0.580	94
花生露	0.77	0.154	0.525	93
AD 钙奶	0.12	0.024	0.404	95
椰奶	0.56	0.112	0.485	93
冰红茶	0.10	0.021	0.417	99
绿茶	0.16	0.033	0.428	99
果味饮料	0.10	0.021	0.413	98
板栗汁饮料	0.30	0.059	0.439	95
猕猴桃汁饮料	0.17	0.034	0.446	103
山楂蜜汁饮料	0.28	0.055	0.439	96
莲子红枣露饮料	0.08	0.015	0.406	98
碳酸饮料	0.08	0.017	0.411	98
黑加仑碳酸饮料	0.06	0.011	0.391	95
鲜橙多	0.11	0.022	0.406	96
橙汁	0.27	0.054	0.462	102

由表 1 可以看出, 奶及奶制品和各类果汁饮料的回收率低一些, 在 92%~96% 之间。而茶饮料以及各类碳酸饮料其回收率相对高一些, 在 95%~103% 之间。究其原因, 可能与各类饮料中成分有关系。

2.5 各种样品处理法在回收率上的比较

表 2 稀释法、干法消化、湿法消化以及直接进样法的在回收率上的比较

Table 2 Comparison of recovery rate among four sample pre-treatment methods

样品	回收率(%)			
	稀释法	干法消化法	湿法消化法	直接进样法
纯牛奶	96	80	97	85
酸牛奶	92	120	94	82
优酸乳	92	78	94	89
果味奶饮	92	127	96	88
豆奶	94	125	95	82
花生露	93	78	94	81
AD 钙奶	95	127	97	87
椰奶	93	88	98	88
冰红茶	99	134	99	92
绿茶	99	129	100	94
果味饮料	98	119	96	90
板栗汁饮料	95	131	101	89
猕猴桃汁饮料	103	119	98	87
山楂蜜汁饮料	96	82	97	85
莲子红枣露饮料	98	118	103	88
碳酸饮料	98	116	99	109
黑加仑碳酸饮料	95	119	101	118
鲜橙多	96	124	101	90
橙汁	102	113	98	92

由表 2 可知, 稀释法(92%~103%)与湿法消化(96%~104%)的回收率比较理想, 而干法消化(122%~146%)和直接进样法(81%~118%)的回收率上下浮动较大。在实验操作过程中, 干法消化易损耗, 易受到污染, 回收率低, 精确度不高。湿法消化不易损失和受到污染, 准确度相对较高, 回收率好, 但是其操作繁琐, 耗时长, 易污染环境, 当排风效果不好时, 极易对人体产生伤害, 特别是对一些难消化的样品如豆奶、花生露、酸奶操作时要时刻留心, 避免发生爆炸。直接进样法操作简便, 但仪器的燃烧头容易积碳, 发生堵塞, 影响测定结果的准确性。相比较而言, 用硝酸稀释法对样品进行前处理测定饮料中的铜元素无论从

回收率上, 还是从操作简便程度上都是一种准确、快捷、实用的好方法。

2.6 各类饮料测定结果的分析

由表 1 可以得知, 饮料中 Cu 含量基本在 0.05~0.30mg/kg 之间, 个别样品如豆奶、花生露、椰奶等由于原材料(如黄豆、花生、椰子)中铜元素含量较高, 导致其饮料制品铜元素含量相对较高。根据 GB/T 规定, 饮料中铜元素卫生标准为 5mg/kg, 检出范围较宽, 只要不是被污染或人为地加入, 一般饮料中铜元素不会超标。

2.7 硝酸稀释法的检出限、精密度和准确度

对空白液和 1mg/L 浓度的铜标准溶液按仪器工作条件交替平行测定 10 次, 铜标准溶液吸光度均数为 0.482, 求得标准偏差 $\sigma_{n-1}=0.245\%$, 相对标准偏差 $RSD=1.2\%$ 。按 $DL=C \times 3 \sigma_{n-1}/A$ 计算得出本法测定铜元素的检出限为 0.015mg/L。

为了进一步验证该法的准确度, 对随机抽查的一种饮料中的铜元素进行测定, 共测 10 次, 结果分别为 0.110、0.117、0.119、0.106、0.121、0.118、0.105、0.120、0.116、0.117(mg/L), 平均值为 0.115mg/L, 相对标准偏差为 0.58%。

3 结 论

硝酸稀释法采用了将样品稀释定容, 无需消化直接进样的方法来测定饮料中的铜元素。该方法简便、快捷、准确、实用, 克服了以前各类消化法繁琐、耗时以及直接进样法的易堵塞燃烧头、基线漂移等现象, 得到令人满意的检出限、精密度和准确度。本方法完全满足国家食品卫生标准中对饮料中铜元素的分析检测要求。

参考文献:

- [1] GB/T5009.13—2003 食品中铜的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局产品质量监督司. 食品质量安全市场准入审查指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 2.
- [3] 李英, 王成云. 悬浮液直接进样原子吸收光谱法及其应用发展[J]. 常德师范学院学报: 自然科学版, 2001, 13(1): 60-65.

学位与研究生教育中文重要期刊