

直接进样火焰原子吸收光谱法测定白酒中的钙

刘全德, 陈尚龙, 李勇, 郑毅, 黄小冬, 王锋
(徐州工程学院食品工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 建立采用标准曲线法进行定量, 火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrophotometry, FAAS)直接进样测定白酒中钙的方法。探讨反应体系、释放剂浓度、乙炔流量以及燃烧器高度对吸光度的影响, 比较两种定量方式对测定结果的影响。结果表明, 利用体积分数 50% 乙醇溶液作为标准酒样可以有效地消除因匹配而产生的误差, 因此, 实验选择标准曲线法作为定量方式。在最佳的实验条件下, 钙的线性范围为 0.2~8 $\mu\text{g/mL}$, 检出限为 0.17 $\mu\text{g/mL}$, 白酒中钙的质量浓度为 9.73 $\mu\text{g/mL}$, 精密度为 2.04%, 加标平均回收率为 101.5%, RSD 为 2.73%。该方法直接、快速、准确、稳定, 具有较高的实用价值。

关键词: 直接进样; 火焰原子吸收分光光度法(FAAS); 白酒; 钙

Determination of Calcium in Chinese Distillate Spirits Using Direct Sampling-Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

LIU Quan-de, CHEN Shang-long, LI Yong, ZHENG Yi, HUANG Xiao-dong, WANG Feng
(College of Food Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: A flame atomic absorption spectrophotometric (FAAS) method to determine calcium in Chinese distillate spirits was presented without the need for sample pretreatment. The effects of reaction system composition, releasing agent concentration, acetylene flow rate and burner height on the absorbance at 422.7 nm of the reaction system were explored. Quantification methods such as standard curve method and standard addition method were compared for their effects on calcium quantification. Our results illustrated that the error caused by incompatibility could be eliminated by using 50% aqueous ethanol as standard sample. Therefore, the standard curve method was selected for calcium quantification. Under the optimal conditions, the linear range of quantification of the method was 0.2–8 $\mu\text{g/mL}$, with a detection limit of 0.17 $\mu\text{g/mL}$. The calcium content of a certain commercial sample was determined by the method to be 9.73 $\mu\text{g/mL}$, and the precision RSD for 6 parallel determinations was 2.04%. The average spike recovery across three levels was 101.5% with a relative standard deviation of 2.73%. The method was direct, rapid, accurate and stable and had great value for practical applications.

Key words: direct sampling; flame atomic absorption spectrophotometry; Chinese distillate spirits; calcium

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)24-0224-04

钙是人体第 5 大营养元素, 对维持和调节人体骨骼、肌肉、细胞、循环、免疫等系统的生理功能有重要作用, 对人的健康具有重要意义^[1]。目前, 食品中钙的国家标准检验方法有原子吸收法和 EDTA 滴定法^[2]。近年来, 火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrophotometry, FAAS)^[3-8]以其灵敏度高、检出限低等优点已经成为测定钙的首选方法, 但其复杂的前处理^[9-12], 严重影响了其分析速度, 因此建立一种直接、快速、准确、稳定的检测钙的方法十分必要。本实验对火焰原子吸收光谱法中反应体系、释放剂浓

度、乙炔流量和燃烧器高度的条件进行研究, 同时比较两种定量方式对测定结果的影响, 最终采用标准曲线法进行定量, 火焰原子吸收光谱法直接进样测定白酒中钙, 以期能为白酒中钙含量的测定方法的建立提供一定的参考依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

白酒(产于四川, 酒精度为 50%, 为浓香型) 市售。

收稿日期: 2011-09-28

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(10KJD550004)

作者简介: 刘全德(1958—), 男, 副教授, 学士, 研究方向为食品分析。E-mail: lqd@xzit.edu.cn

浓 HNO_3 (优级纯); 乙醇 (优级纯); 硝酸镧 (分析纯); 钙标准溶液 (1mg/mL) 国家化学试剂质检中心; 实验用水皆为超纯水 (电阻率: $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 仪器与设备

TAS-990 原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司; 99.99% 氩气; Cascada™ 实验室超纯水系统; 移液器 德国 Eppendorf 公司。玻璃器皿均用 5% 硝酸溶液浸泡 24h 以上。

1.3 方法

1.3.1 仪器工作条件

火焰原子吸收分光光度计工作条件: 检测波长 422.7nm; 光谱带宽 0.4nm; 灯电流 3.0mA; 燃烧头高度 5.0mm; 乙炔流量 2000mL/min。

1.3.2 硝酸镧溶液的配制

称取 5.00g 硝酸镧溶解并转移至 50mL 容量瓶中, 用 0.05mol/L HNO_3 溶液定容至刻度, 配制成质量浓度为 100mg/mL 的硝酸镧溶液。

1.3.3 标准工作曲线的配制

用 0.05mol/L HNO_3 溶液将钙标准溶液稀释至质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钙标准使用液。

标准曲线法: 取 6 只 10mL 容量瓶, 分别加入 1mL 体积分数 50% 乙醇溶液和 0.4mL 硝酸镧溶液, 然后加入不同体积的钙标准使用液, 用 0.05mol/L HNO_3 溶液定容, 得到质量浓度为 0.2、0.5、1、2、4、8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钙标准系列溶液, 按实验方法配制空白溶液。

标准加入法: 取 7 只 10mL 容量瓶, 分别加入 1mL 样品溶液和 0.4mL 硝酸镧溶液, 然后加入不同体积的钙标准使用液, 用 0.05mol/L HNO_3 溶液定容, 得到钙的外加质量浓度为 0、0.5、1、2、4、6、8 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 按实验方法配制空白溶液。

1.3.4 样品处理

在 10mL 容量瓶中, 加入 1mL 样品溶液和 0.4mL 硝酸镧溶液, 用 0.05mol/L HNO_3 溶液定容至刻度, 摇匀待测。按实验方法配制空白溶液。

2 结果与分析

2.1 反应体系对吸光度的影响

在原子吸收分析中, 合理的反应体系可以增加测定的灵敏度。在固定其他条件下, 只改变反应体系中硝酸的浓度, 测定其吸光度, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 当反应体系中硝酸浓度为 0.05mol/L 时, 吸光度达到最大值, 此后随着硝酸浓度的增加逐渐降低。因此, 实验选择 0.05mol/L HNO_3 溶液作为反应体系。

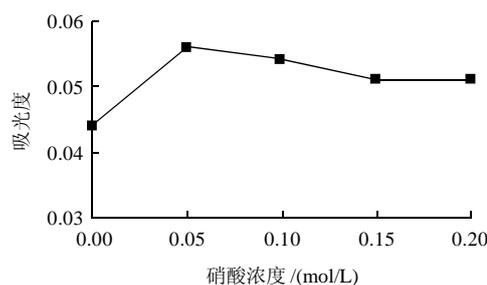


图 1 反应体系对吸光度的影响

Fig.1 Effect of nitric acid concentration on the absorbance at 422.7 nm

2.2 硝酸镧质量浓度对吸光度的影响

加入释放剂是消除干扰的方法之一。硝酸镧不仅能从钙元素有效地从与干扰元素形成的化合物中释放出来, 而且对应的空白值低, 因此实验选择硝酸镧为释放剂^[13]。在固定其他条件下, 只改变待测样品中硝酸镧的质量浓度, 测定其吸光度, 结果如图 2 所示。

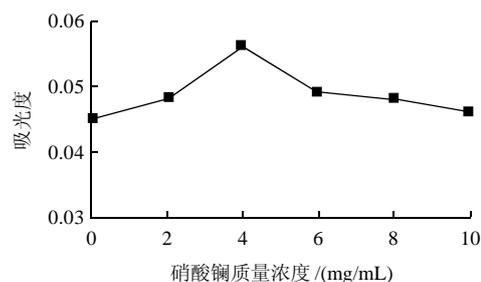


图 2 硝酸镧质量浓度对吸光度的影响

Fig.2 Effect of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ concentration on the absorbance at 422.7 nm

由图 2 可知, 当待测样品中硝酸镧质量浓度为 4.0mg/mL 时, 吸光度达到最大值, 此后随着硝酸镧浓度的增加逐渐降低。因此, 实验选择硝酸镧质量浓度为 4.0mg/mL。

2.3 乙炔流量对吸光度的影响

在火焰原子吸收光谱法测定微量元素过程中, 乙炔流量是影响测定结果比较明显的因素之一。在固定其他条件下, 只改变乙炔流量, 测定其吸光度, 结果如图 3 所示。

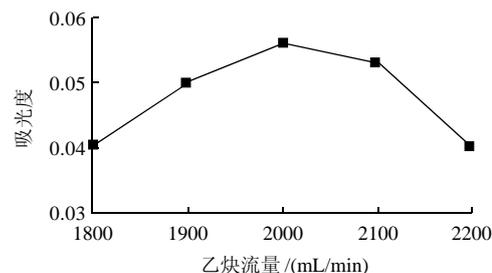


图 3 乙炔流量对吸光度的影响

Fig.3 Effect of acetylene flow rate on the absorbance at 422.7 nm

由图3可知,当乙炔流量为2000mL/min时,吸光度达到最大值,此后随着乙炔流量的增加有所降低。因此,实验选择乙炔流量为2000mL/min。

2.4 燃烧器高度对吸光度的影响

在火焰原子吸收光谱法测定微量元素过程中,燃烧器高度也是影响测定结果的因素之一。在固定其他条件下,只改变燃烧器高度,测定其吸光度,结果如图4所示。

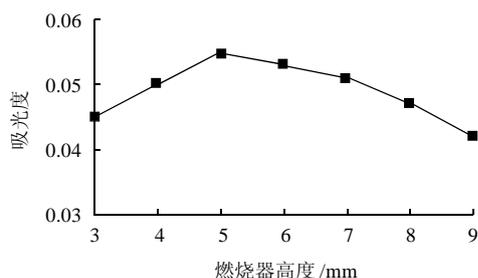


图4 燃烧器高度对吸光度的影响

Fig.4 Effect of burner height on the absorbance at 422.7 nm

由图4可知,当燃烧器高度为5.0mm时,吸光度达到最大值,此后随着燃烧器高度的增加逐渐降低。因此,实验选择燃烧器高度为5.0mm。

2.5 定量方式的选择

按最佳工作条件,测定钙标准系列溶液的吸光度,以质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线,得出标准曲线方程,计算出白酒中钙的质量浓度,结果见表1。

表1 标准工作曲线方程及钙的质量浓度

Table 1 Calibration standard curve

定量方式	线性回归方程	线性相 关系数	线性范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	钙质量浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)
标准曲线法	$A=0.0451C+0.0011$	0.9996	0.2~8	9.73
标准加入法	$A=0.0452C+0.0443$	0.9988	0.5~8	9.80

由表1可知,在确定的质量浓度范围内,钙质量浓度与吸光度呈现良好的线性关系。两种定量方式计算出的最终结果相差 $0.07\mu\text{g/mL}$,且相对误差为0.69%。但相对于标准加入法,标准曲线法更加简单、快速和实用。因此,实验选择标准曲线法作为定量方式。

2.6 仪器的检出限

对空白溶液进行连续12次测定,计算标准偏差(σ),再根据标准工作曲线的斜率(b),由 $3\sigma/b$ 可计算出仪器的检出限为 $0.17\mu\text{g/mL}$,满足测定白酒中钙的要求。

2.7 样品测定和精密度

按1.3.4节方法平行配制6个样品溶液,在最佳工作条件下测定,测定平均值为 $9.73\mu\text{g/mL}$,RSD值为2.04%,表明有较好的稳定性,满足测定的要求。

2.8 加标回收率实验^[15]

表2 加标回收率测定结果

Table 2 Average spike recovery of calcium from the real sample

样品质量浓 度/ $(\mu\text{g/mL})$	加标质量浓 度/ $(\mu\text{g/mL})$	测定质量浓 度/ $(\mu\text{g/mL})$	加标回 收率/%	平均回 收率/%	RSD/%
9.73	10	19.57	98.4		
9.73	20	30.22	102.5	101.5	2.73
9.73	40	51.21	103.7		

由表2可知,加标回收率在98.4%~103.7%之间,平均值为101.5%,RSD为2.73%,表明用本法测定白酒中的钙,结果准确可靠。

3 结论与讨论

本实验研究反应体系对灵敏度的影响,确定最佳反应体系为 0.05mol/L HNO_3 溶液。系统地分析了影响直接进样测定白酒中钙的因素,在实验的基础上,确定最佳测定条件为硝酸镧的质量浓度 4.0mg/mL 、乙炔流量 2000mL/min 、燃烧器高度 5.0mm 。在此条件下,比较两种定量方式对测定结果的影响,最终选择标准曲线法作为定量方式,同时测定白酒中钙的质量浓度为 $9.73\mu\text{g/mL}$,精密密度为2.04%,检出限为 $0.17\mu\text{g/mL}$,加标平均回收率为101.5%,RSD为2.73%。

白酒中含有的乙醇对吸光度有增敏作用,导致在同一测定条件下与水的响应差别较大,为了使定量结果准确、可靠,要求在配制标准溶液时也加入等体积不含待测元素的标准酒样,但目前还难以获得这种标准酒样,为了解决上述问题,实验采用标准加入法进行定量分析,可以有效地消除这种由于无法做到完全匹配而产生的分析误差^[1,13]。本实验同时利用体积分数50%乙醇溶液作为标准酒样,利用空白溶液消除乙醇中钙的影响,采用标准曲线法进行定量分析,结果与采用标准加入法基本一致。因此,利用50%乙醇溶液作为标准酒样也可以有效地消除因匹配而产生的误差。

参考文献:

- [1] 吴晓云, 向国强, 温圣平, 等. 微乳液进样-火焰原子吸收光谱测定食用油中的钙[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2010, 31(3): 8-11.
- [2] GB/T 5009.92—2003 食品中钙的测定[S].
- [3] 薛彦辉, 孙中国. 火焰原子吸收光谱法测定钙的样品预处理方法的应用进展[J]. 光谱实验室, 2011, 28(4): 1731-1734.

- [4] 倪萌, 陈大伟, 刘莉, 等. 微波消解试样 - 火焰原子吸收光谱法测定蛋白粉中铜和钙[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(12): 1413-1417.
- [5] 毕淑云, 孙艳涛, 刘何萍. 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, 28(3): 32-34.
- [6] 张惠秦, 袁庆华. 火焰原子吸收光谱法测定苹果生长期中的钙含量[J]. 农业科学研究, 2008, 29(4): 45-47.
- [7] ALEXANDRE J, ARIANE V Z, JANANA A, et al. Determination of calcium and magnesium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry using microemulsions as sample preparation[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(3): 2109-2112.
- [8] CUI Xiaoli, WANG Yingjun, SHE Xilin. Determination of Ca, K, Mg and Fe in four fish species by FAAS[J]. Journal of Ocean University of China, 2010, 9(3): 235-238.
- [9] 杨振萍, 边清泉. 火焰原子吸收光谱法测定海螵蛸中 15 种微量元素含量[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 190-192.
- [10] 李茵萍, 关明, 杜为军, 等. 微波消解 - 火焰原子吸收法测定新疆野蔷薇果中金属元素[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 143-145.
- [11] LUO Yang, ZHANG Bo, CHEN Ming, et al. Rapid and simultaneous determination of essential minerals and trace elements in human milk by improved flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) with microwave digestion[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 58(17): 9396-9400.
- [12] 林建原, 倪明峰. 非完全消化 - 悬浮液进样 - 火焰原子吸收光谱法测定海产品中微量元素[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 222-224.
- [13] 刘圣昔, 李斌. 原子吸收光谱分析中化学干扰的消除方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(4): 744-745.
- [14] 王北洪, 马智宏, 付伟利. 密封高压消解罐消解 - 原子吸收光谱法测定土壤重金属[J]. 农业工程学报, 2009, 24(增刊 2): 255-259.
- [15] 郭金英, 李丽, 刘开永, 等. 石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定葡萄酒中铅[J]. 食品科学, 2009, 30(18): 233-236.