

文章编号:2095-6002(2013)04-0023-05

引用格式:张丛兰,张美,李皓,等. 火焰原子吸收光谱法快速测定豆浆及其原料中的钙. 食品科学技术学报,2013,31(4):23-27.

ZHANG Cong-lan, ZHANG Mei, LI Hao, et al. Fast Determination of Calcium in Soybean Milk and Its Material by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Journal of Food Science and Technology, 2013,31(4):23-27.

火焰原子吸收光谱法快速测定豆浆及其原料中的钙

张丛兰¹, 张美², 李皓¹, 杜萍^{3,4}, 马小建¹, 李庆¹, 杨芳^{1,*}

(1. 湖北大学知行学院,湖北 武汉 430011; 2. 武汉工程大学 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073; 3. 昆明理工大学 分析测试研究中心,云南 昆明 650093;

4. 云南省分析测试中心,云南 昆明 650093)

摘要: 用火焰原子吸收光谱法测定豆浆及其原料中的钙. 通过单因素实验,优化了样品的稀释比例和消化酸用量. 研究了氧化镧溶液对豆浆中钙测定的影响. 结果表明,优化的豆浆与水稀释体积比为1:3;10 mL 稀释后豆浆和豆粉样品的消化酸用量分别为30 mL 和35 mL;在豆浆加工中,钙的损失率为10.4%;加氧化镧后检测灵敏度达到 $0.136 \mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\%)$,检出限低至 $0.01 \mu\text{g}/\text{mL}$,回收率为98.1%.

关键词: 豆浆; 氧化镧; 钙; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: TS214.2

文献标志码: A

钙是人体必需的元素,它可以帮助构建骨骼和保护牙齿、促进传递神经信号以及调节心脏节律等^[1-2],其含量也是衡量豆制品质量的一个重要指标. 黄豆、豆荚以及强化钙的豆浆是人们获得钙的重要来源之一^[3]. 豆浆作为乳的替代品被很多乳糖不适应症人群以及素食主义者接受^[4].

钙的测定方法主要有高锰酸钾滴定法和原子吸收法. 高锰酸钾滴定法测定钙含量一般需要2 d的时间,并且高锰酸钾标准溶液浓度易发生变化,需不断标定,既费时费力,又不易处理大批量试样. 而火焰原子吸收法测定钙含量,可以缩短检验时间,提高劳动效率,同时便于处理大批量试样^[5].

大豆加工可能会破坏和转移某些组分^[6],例如钙离子可能在浸泡磨浆过程中损失. 采用火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)测豆浆及其原料中钙,可以简便、快速地计算

出豆浆加工过程中钙离子的损失率. 但是,钙极易在空气-乙炔中形成稳定的焦磷酸钙而影响钙的原子化效率^[7].

本文采用湿法消化对豆浆及其原料进行预处理,制备样品溶液,在传统方法基础上,加入一定量氧化镧来消除这种干扰^[8],利用FAAS测定了豆浆和其原料中钙元素的含量. 对2种方法进行比较的结果显示,氧化镧溶液的加入使测定方法灵敏度更好、检出限更低、回收率更高,适合大批样品的测定,为样品预处理方法的选择提供了参考依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜大豆,购于武汉农贸市场;浓度 1.00 g/L 的钙标准液,环境保护部标准样品研究所;浓硝酸、高氯酸均为分析纯.

收稿日期:2013-01-12

基金项目:云南省科技条件平台建设计划项目(2010DH025);广东省农业攻关项目(2012B020418003);清远市产学研合作项目(2011D021113007).

作者简介:张丛兰,女,讲师,硕士,主要从事食品分析检测方面的研究;

* 杨芳,女,副教授,博士,主要从事农产品加工方面的研究. 通讯作者.

1.2 仪器与设备

TAS990 型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;钙空心阴极灯;KDN-12C 型消化炉,上海洪纪仪器设备有限公司;JY2003 型电子分析天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;FW80 型粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;JYD-P11S81 型九阳豆浆机,九阳股份有限公司;DHG-9075A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;AGX2-20-1P 型纯水机,重庆颐洋企业发展有限公司。

1.3 测定条件

原子吸收分光光度计工作参数为工作灯是钙空心阴极灯,火焰类型是空气-乙炔火焰,波长 422.7 nm,灯电流 3.0 mA,狭缝 0.50 nm,燃气流量 2 000 mL/min。

1.4 样品预处理

1.4.1 豆浆的制备及预处理

准确称取大豆 30.00 g,用 90 mL 的清水浸泡 8 h 后放入九阳豆浆机中磨浆,定容得到 300 mL 豆浆。取 10.00 mL 豆浆放入消化管中,将消化管放入消化炉中,加入适量消化酸($V(\text{浓硝酸}):V(\text{高氯酸})=4:1$),消化开始时将温度调低(约 130 ℃),然后逐步将温度调高(最终调至 250 ℃左右)进行消化,一直消化到样品冒白烟,样品溶液呈黄绿色或无色为止。消化完后,将消化管中的液体冷却,然后转移至 50 mL 容量瓶中,再用去离子水或氧化镧溶液冲洗消化管 2~3 次,定容至刻度^[9]。

1.4.2 豆粉的制备与预处理

将大豆用粉碎机粉碎,过 40 目筛,备用。准确称取 1.00 g 大豆粉放入消化管中,按照 1.4.1 方法进行消化^[10]。

1.5 钙离子浓度测定方法 1

1.5.1 标准曲线的绘制

将 1.00 g/L 的钙标准溶液用 1.00% 体积分数的稀硝酸稀释,得到 5.00,10.00,15.00,20.00 以及 25.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液,测定吸光度值,得到钙元素的标准曲线。

1.5.2 样品测定

按照 1.4 方法分别处理样品后,用 1.00% 体积分数的稀硝酸对样品进行一定的稀释,然后用火焰原子吸收分光光度计测得吸光度值,通过标准曲线得到样品浓度。

1.6 钙离子浓度测定方法 2

1.6.1 标准曲线的绘制

在 1.00% 的稀硝酸中加入氧化镧,使其终浓度

为 25.00 g/L。将 1.00 g/L 的钙标准溶液用含有 25.00 g/L 氧化镧的 1.00% 体积分数的稀硝酸稀释,得到 5.00,10.00,15.00,20.00 以及 25.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液,测定吸光度值,得到钙元素的标准曲线。

1.6.2 样品测定

按照 1.4 方法分别处理样品后,用含有 25.00 g/L 氧化镧的 1.00% 体积分数的稀硝酸对样品进行一定的稀释,然后用火焰原子吸收分光光度计测得吸光度值,通过标准曲线得到样品浓度。

1.7 灵敏度的测定

在火焰原子吸收分析中,通常习惯于用能产生 1.00% 吸收(即吸光度值为 0.004 4)时所对应的待测溶液浓度($\mu\text{g/mL}$)来表示分析的灵敏度,称为特征浓度(C_c)或特征(相对)灵敏度。特征浓度的测定方法是配制一待测元素的标准溶液(其浓度在线性范围),调节仪器最佳条件,测定标准溶液的吸光度^[11],按式(1)计算。

$$C_c = c \times 0.0044/A. \quad (1)$$

式(1)中, C_c 为特征浓度, $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \%)$; c 为被测溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$; A 为测得的溶液吸光度。对分析工作显然是特征浓度愈小愈好。

1.8 检出限的测定

检出限可用于表示能被仪器检出的元素的最小浓度或最小质量。根据 IUPAC 规定,将检出限定义为,能够给出 3 倍于标准偏差的吸光度时,所对应的待测元素的浓度或质量,用式(2)进行计算。

$$D_c = c \times 3a/A. \quad (2)$$

式(2)中, D_c 为相对检出限, $\mu\text{g/mL}$; c 为待测溶液质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; a 为空白溶液测量标准偏差,是对空白溶液或接近空白的待测组分标准溶液的吸光度进行不少于 10 次的连续测定后,由式(3)计算求得的。

$$a = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{n-1}}. \quad (3)$$

式(3)中, A_i 为空白溶液第 i 次测量的吸光度; $\bar{A}$ 为空白溶液多次平行测定的平均吸光度值; n 为测定次数(≥ 10)。检出限是仪器性能的一个重要指标^[12]。本实验中,对空白溶液的吸光度测定 10 次,根据式(2)和式(3)计算相对检出限。

1.9 回收率的测定

本文用加标法测定回收率。在给定的实验条件

下,先测定未知试样中待测元素的含量,然后在一定量的该试样中,准确加入一定量待测元素,以同样方法进行样品处理. 在同样条件下,测定其中待测元素的含量,则回收率等于加标样测定值与未加标样测定值之差与标样加入量之比,即

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标样测定值} - \text{未加标样测定值}}{\text{标样加入量}},$$

回收率愈接近 1,则方法的可靠性愈高^[13].

2 结果与分析

2.1 样品稀释倍数和消化液用量的选择

对 1.4.1 中的豆浆样品,分别按照 1:1,1:2 以

及 1:3 体积进行稀释,然后加入 30.00 mL 消化酸(浓硝酸:高氯酸=4:1)进行消化. 结果发现按照 1:1 体积稀释的样品,消化完全后,溶液呈浅棕黄色,透明度一般;按照 1:2 体积稀释的样品,消化完全后,溶液呈黄绿色,较透明;按照 1:3 体积稀释的样品,消化完全后,溶液呈淡黄绿色,透明度好,因此本实验中豆浆的稀释比例选择 1:3.

取 10.00 mL 按照 1:3 进行稀释的豆浆样品,用不同体积的消化液对稀释后的豆浆样品进行消化,消化效果见表 1.

按照 1.4.2 方法制备豆粉,取 1.000 g 豆粉,用不同体积的消化液进行消化,消化效果见表 2.

表 1 豆浆样品消化酸用量的单因素实验
Tab.1 Single-factor experiment for digestion acid amount of soybean milk

V(消化酸)/mL	V(浓硝酸)/mL	V(高氯酸)/mL	消化后现象
15.00	12.00	3.00	溶液呈棕黄色,透明度一般
20.00	16.00	4.00	溶液呈淡黄绿色,透明度好
25.00	20.00	5.00	溶液略带淡黄绿色,澄清透明
30.00	24.00	6.00	溶液呈无色澄清透亮
35.00	28.00	7.00	溶液呈淡黄绿色,澄清透明

表 2 豆粉样品消化酸用量的单因素实验
Tab.2 Single-factor experiment for digestion acid amount of soybean meal

V(消化酸)/mL	V(浓硝酸)/mL	V(高氯酸)/mL	消化后现象
20.00	16.00	4.00	溶液呈乳黄色,较浑浊
25.00	20.00	5.00	溶液呈淡黄白色,透明度一般
30.00	24.00	6.00	溶液略呈淡黄白色,透明度好
35.00	28.00	7.00	溶液呈无色澄清透亮

由表 1 和表 2 可以看出,按 1:3 体积稀释的豆浆样品,即 10.00 mL 稀释后豆浆样品消化的最佳消化酸用量为 30.00 mL($V(\text{浓硝酸}):V(\text{高氯酸})=4:1$). 而 1.00 g 黄豆粉的最佳消化酸用量为 35.00 mL($V(\text{浓硝酸}):V(\text{高氯酸})=4:1$).

2.2 钙标准曲线

测定方法 1 中钙元素的标准方程为 $A = 0.032\,3 \times c - 0.051\,4$ ($R^2 = 0.999\,0$),线性范围在

7.8~26.4 mg/L. 测定方法 2 得到钙元素的标准曲线方程为: $A = 0.039\,8 \times c - 0.110\,6$ ($R^2 = 0.999\,5$),线性范围在 7.8~22.9 mg/L.

2.3 两种方法测定钙含量的比较

用两种方法测定钙含量见表 3,由表 3 可以看出,测定方法 2 的结果比方法 1 提高了 31.7%. 说明氧化镧的加入有效的排除了干扰. 方法 2 测定结果显示,在大豆原料加工成豆浆的过程中,钙的损失率为 10.4%.

表 3 2 种方法的测定结果比较
Tab.3 Comparison of measurement results of two methods

测定指标	测定方法 1(以去离子水为溶剂)	测定方法 2(以 25 g/L 氧化镧为溶剂)
豆浆中钙质量浓度/(mg·L ⁻¹)	8.402(相当于 100 g 黄豆中含钙 126.0 mg)	11.07(相当于 100 g 黄豆中含钙 166.0 mg)
大豆原料中钙质量分数/(mg·(100 g 黄豆) ⁻¹)	14.13(相当于 100 g 黄豆中含钙 141.3 mg)	18.53(相当于 100 g 黄豆中含钙 185.3 mg)

2.4 灵敏度

测定方法 1 中未加入氧化镧溶液,取 25.00 μg/mL 钙标准工作液(去离子水配制)35.00 mL 于 50.00 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度. 用火焰原子吸收光谱法测得 A 为 0.604, c 为 20.29 μg/mL, 计算灵敏度为 0.15 μg/(mL·%). 测定方法 2 中用 25.00 g/L 氧化镧代替去离子水作为溶剂,取 25.00 μg/mL 钙标准工作液(用 25.00 g/L 氧化镧溶液配制)28.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 25.00 g/L 氧化镧溶液定容至刻度. 用火焰原子吸收光谱法测得 A 为 0.482, c 为 14.89 μg/mL, 计算灵敏度为 0.136 μg/(mL·%). 实验结果显示,氧化镧的加入提高了测定方法的灵敏度.

2.5 检出限

测定方法 1 中,对空白溶液的吸光度测定 10

次,分别为 0.084, 0.080, 0.086, 0.092, 0.094, 0.091, 0.093, 0.092, 0.093, 0.088. 计算得 $a = 0.004\ 65$,且测定方法 1 中豆浆样品的平均吸光度为 0.220,样品平均浓度为 8.402 μg/mL, $D_c = 0.533\ \mu\text{g/mL}$. 测定方法 2 中,对空白溶液的吸光度测定 10 次,分别为 0.323, 0.323, 0.345, 0.334, 0.331, 0.345, 0.336, 0.345, 0.350, 0.348, 计算得 $a = 0.000\ 1$,且测定方法 2 中豆浆样品的平均吸光度为 0.330,样品平均浓度为 11.07 μg/mL, $D_c = 0.01\ \mu\text{g/mL}$. 实验结果显示,氧化镧的加入使测定方法的检出限更低,仪器稳定性更好.

2.6 回收率

参考文献[14]和文献[15]用不同样品加入不同量的钙标准溶液测定钙含量,计算回收率,结果见表 4 和表 5.

表 4 测定方法 1(未加氧化镧)的回收率比较

Tab. 4 Recovery comparison of determination method 1 (without lanthanum oxide)										
样品号	V (未加标 样量)/ mL	ρ (未加 标样)/ (mg·L ⁻¹)	m (未加标 样测定值)/ μg	V (加钙标准 溶液量)/ mL	ρ (加钙标 准溶液)/ (mg·L ⁻¹)	m (标样 加入量)/ μg	ρ (加标样)/ (mg·L ⁻¹)	m (加标样 测定值) /μg	回收率/ %	平均 回收 率/%
1	5	8.526	42.63	10	10	100	9.362	140.4	97.8	
2	10	8.248	82.48	5	15	75	10.29	154.4	95.8	96.9
3	10	8.433	84.33	5	20	100	12.09	181.3	97.0	

表 5 测定方法 2(加氧化镧)的回收率比较

Tab. 5 Recovery comparison of determination method 2 (with lanthanum oxide)										
样品号	V (未加标 样量)/ mL	ρ (未加 标样)/ (mg·L ⁻¹)	m (未加标 样测定值)/ μg	V (加钙标准 溶液量)/ mL	ρ (加钙标 准溶液)/ (mg·L ⁻¹)	m (标样 加入量)/ μg	ρ (加标样)/ (mg·L ⁻¹)	m (加标样 测定值) /μg	回收率/ %	平均 回收 率/%
1	5	10.67	53.34	10	12.5	125	10.19	152.9	99.5	
2	10	11.72	117.2	5	15	75	12.65	155.5	96.7	98.1
3	10	10.84	108.4	5	17.5	100	12.96	194.3	98.2	

由表 4 和表 5 可以看出,氧化镧的加入使测定方法的回收率更高,可靠性更高.

3 结 论

采用火焰原子吸收光谱快速测定豆浆及其原料中的钙,方法简便、快速、准确、灵敏度为 0.150 mg/(L·%),检出限为 0.533 mg/L,回收率为 96.9%. 氧化镧是钙的释放剂,为了消除 Al、P、Si、Ti、Fe、Mn、Be 等的化学干扰,在溶液中加入 25.00 g/L 氧化镧,灵敏度为 0.136 mg/(L·%),检出限为 0.01 mg/L,回收率

提高到 98.1%. 说明采用 25.00 g/L 氧化镧排除干扰测定豆浆中钙是可行的. 通过对豆浆和豆粉中钙含量的测定可以看出,豆浆加工中钙的损失率为 10.4%.

参考文献:

[1] 徐春秀,蔡龙飞,林鑫. 原子吸收光谱法测定荸荠、莲藕、莲子中铁、锌、钙的含量[J]. 韩山师范学院学报:自然科学版,2007,28(3):70-73.
[2] Uždavinienė D, Tautkus S. Determination of calcium in mineral waters by flame atomic absorption spectrometry

- [J]. Chemija, 2007, 18(4):34-37.
- [3] Gao X, Wilde P E, Lichtenstein A H, et al. Meeting adequate intake for dietary calcium without dairy foods in adolescents aged 9 to 18 years (National Health and Nutrition Examination Survey 2001—2002) [J]. J Am Diet Assoc. 2006, 106(11):1759-65.
- [4] Tang A L, Wilcox G, Walker K Z, et al. Phytase activity from *Lactobacillus* spp. in calcium-fortified soymilk [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(6):373-376.
- [5] 陆东晓, 王晓东. 火焰原子吸收法测定饲料中的钙[J]. 中国计量, 2009(7):76.
- [6] Robert L A, Walter J W. Compositional changes in trypsin inhibitors, phytic acid, saponins and isoflavones related to soybean processing [J]. J Nutr, 1995, 125(3):581-588.
- [7] 李敏, 王美茜, 刘宁, 等. 火焰原子吸收法测定补钙制品中的钙及其干扰抑制[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(8):759-760.
- [8] 穆家鹏. 原子吸收分析方法手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1989:42.
- [9] 耿薇. 原子吸收光谱法测定废酸液中铅锌钙钠钾的含量[J]. 应用化工, 2010, 39(1):136-138.
- [10] 崔晓丽, 王亦军, 解蕾, 等. 原子吸收光谱法测定营养品中钙钾镁铁的含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(3):162-164.
- [11] 王钦德, 杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2009:344.
- [12] 周方钦, 黄玉安, 易兰花. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法快速测定强化乳粉中锌铁钙的研究[J]. 湘潭大学: 自然科学学报, 2002, 24(3):67-68.
- [13] 马琳, 潘芙蓉, 郭建琴. 原子吸收连续测定饮用水中多种金属元素方法探讨[J]. 河南预防医学杂志, 2002, 13(4):212-214.
- [14] 马永贵, 万进, 王文清, 等. 原子吸收分光光度法测定复方锌铁钙口服溶液中锌铁钙的含量[J]. 医药导报, 2010, 29(3):374-376.
- [15] 杨琳, 周凯, 姚春华, 等. 乳粉中磷和钙的快速测定[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(1):75-78.

Fast Determination of Calcium in Soybean Milk and Its Material by Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Cong-lan¹, ZHANG Mei², LI Hao¹, DU Ping^{3,4}, MA Xiao-jian¹, LI Qing, YANG Fang^{1,*}

(1. Zhixing College of Hubei University, Wuhan 430011, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute Technology, Wuhan 430073, China;

3. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

4. Analytic and Testing Research Center of Yunnan, Kunming 650093, China)

Abstract: The calcium concentrations in soybean milk and its material were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The optimal dilution ratio of soybean milk and the amount of digestion acid were discussed by single-factor experiments. Effect of Lanthanum oxide solution on the determination of calcium in soybean milk was also studied. The results showed that the optimizing dilution ratio of soybean milk was 1:3; the digestion acid consumption of soybean milk and soybean meal was 30 mL and 35 mL, respectively. The addition of lanthanum oxide resulted in the better sensitivity ($0.136 \mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\%)$), lower detection limits ($0.01 \mu\text{g}/\text{mL}$), and higher recovery (98.1%). The calcium concentration decreased 10.4% in the soybean milk processing.

Key words: soybean milk; lanthanum oxide; calcium; flame atomic absorption spectrometry